SBORNÍK XX. VÝROČNÍ KONFERENCE ČESKÉ AEROSOLOVÉ SPOLEČNOSTI

30. 10. – 1. 11. 2019, Velké Bílovice

PROCEEDINGS OF 20TH ANNUAL CONFERENCE OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY

30. 10. – 1. 11. 2019, Velké Bílovice



Vydala Česká aerosolová společnost Published by the Czech Aerosol Society Editor: Lucia Vlčková ISBN: 978-80-270-6416-8

OBSAH - CONTENT
SPONZOŘI – SPONSORS
ÚVOD - INTRODUCTION
RYCHLOST RUSTU AEROSOLOVYCH CASTIC NA CTYRECH POZADOVYCH STANICICH V CESKE REPUBLICE
Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Helena PLACHÁ, Miroslav BITTER
STUDIUM MOKRÉ DEPOZICE ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU S VYUŽITÍM HORIZONTÁLNÍCH HYDROMETEORŮ
Naděžda ZÍKOVÁ, Petra POKORNÁ, Petr PEŠICE, Pavel SEDLÁK, Vladimír ŽDÍMAL
URČOVÁNÍ ZDROJŮ POLYCYKLICKÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ VE STŘEDNÍ EVROPĚ 17 Radek LHOTKA, Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ
ORIGIN OF ATMOSPHERIC AEROSOL BASED ON DATA WITH DIFFERENT TIME RESOLUTION AT THE NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE
Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Radek LHOTKA, Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Saliou MBENGUE, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL
METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER
Hana BARBOŘÍKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Jitka HEGEROVÁ, Petra POKORNÁ, Jozef KRAJČOVIČ
NMR AEROSOLOMICS AS A TOOL TO DISTINGUISH VARIOUS TYPES OF AEROSOLS
ON-LINE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF AMMONIA/AMMONIUM IN AMBIENT AIR
A 5 YEARS' SOURCE APPORTIONMENT STUDY OF BLACK CARBON FROM BIOMASS BURNING AND FOSSIL FUEL COMBUSTION AT A RURAL BACKGROUND SITE
Saliou MBENGUE, Norbert SERFOZO, Jaroslav SCHWARZ, Naděžda ZÍKOVÁ
HUMAN EXPOSURE TO CYANOBACTERIAL COMPOUNDS BY INHALATION
EMISE AEROSOLŮ PŘI TEPELNÉM OVLIVNĚNÍ PLASTŮ BĚHEM 3D TISKU A TERMOGRAVIMETRICKÉ
Radomír CHÝLEK, Libor KUDELA, Jiří POSPÍŠIL, Ladislav ŠNAJDÁREK
ČÁSTICE EMITOVANÉ PELETOVÝM KOTLEM PŘI PROMĚNLIVÝCH PROVOZNÍCH PODMÍNKÁCH 40 Jan POLÁČIK, Tomáš SITEK, Jiří POSPÍŠIL, Stela PAVLÍKOVÁ, Klaudie KÖBÖLOVÁ
KONCEPT LABORATORNÍ KALIBRACE POMOCÍ POLYDISPERZNÍCH PRACHOVÝCH ČÁSTIC
ZASTÚPENIE VYBRANÝCH PRVKOV V TUHÝCH ČÁSTICIACH PM2,5 A PM _{2,5-10} V MESTSKOM PROSTEDÍ
Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ, Daša KOVALOVÁ
ON-LINE MEASUREMENT OF VERY LOW CONCENTRATIONS OF EC/OC AEROSOLS AT A FINNISH SUB- ARCTIC BACKGROUND STATION
Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, David BRUS, Vladimír ŽDÍMAL

OBSAH – CONTENT

MEASUREMENT OF ORIENTATION OF FIBRES IN A SIMPLIFIED REPLICA OF HUMAN TRACHEA UNDER STEADY CONDITIONS
Frantisek LIZAL, Matous CABALKA, Milan MALÝ, Arpád FARKAS, Miloslav BELKA, Pavel STARHA, Jan JEDELSKY, Miroslav JICHA
VERIFICATION OF ELECTRICAL AND GRAVIMETRIC MEASUREMENT OF ELPI
Jakub ONDRÁČEK, Petr ROZTOČIL, Lucie ONDRÁČKOVÁ, Lucia VLČKOVÁ, Irena BENEŠOVÁ-ŠEVČÍKOVÁ, Věra PROCHÁZKOVÁ, Josef KUGLER, Petr OTÁHAL
ORGANICKÉ SLOUČENINY A MARKERY ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ V RŮZNÝCH TYPECH KOTLŮ POUŽÍVANÝCH PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ56
Kamil KRUMAL, Pavel MIKUSKA, Jiří HORAK, František HOPAN
METODA VÝPOČTU NÁBOJE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V ELEKTRICKÉM POLI
Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, Lenka KUBONOVÁ, František HOPAN
MEASUREMENT OF CLOUD CONDENSATION NUCLEI CONCENTRATIONS AT NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE
Pavel MORAVEC, Jakub ONDRÁČEK, Petra POKORNÁ, Vladimír ŽDÍMAL
COMPARISON OF WINTER BIOMASS BURNING SOURCE CONTRIBUTION AT NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE BASED ON AMS AND AETHALOMETER DATA
MODELLING OF BINARY NUCLEATION IN LAMINAR CO-FLOW TUBE
Tereza TRÁVNÍČKOVÁ, Jaromír HAVLICA, Jan HRUBÝ, Vladimír ŽDÍMAL
THERMODYNAMIC STUDY OF WATER ACTIVITY IN ATMOSPHERIC AEROSOL PARTICLES
INDOOR PARTICLES OF OUTDOOR ORIGIN IN DEPOSITORIES
ABSENCE DĚTÍ V MATEŘSKÉ ŠKOLCE PRO NEMOCI DÝCHACÍCH CEST A ULTRAJEMNÉ ČÁSTICE, BC, PM _{2,5} , PM ₁₀ , NO ₂ A SO ₂ V PROJEKTU ODCOM
Eva RYCHLÍKOVÁ, Jiří SKORKOVSKÝ, Helena PLACHÁ, Miroslav BITTER, David ŠUBRT, Jana MORAVCOVÁ
KONCENTRACE VYBRANÝCH PRVKŮ V PRAŠNÉM AEROSOLU PM10 V SOKOLOVĚ, LOMU U MOSTU A KOŠETICÍCH V ROCE 2018
Ivan BENES, Slavomír ADAMEC
THE MEASUREMENT OF THE HETEROGENOUS PARTICLES IN THE STEAM
STAČÍ "JEN" VYMĚNIT KOTLE, ABY BYL ČISTŠÍ VZDUCH? PILOTNÍ MĚŘENÍ MODERNÍCH KOTLŮ V DOMÁCNOSTECH
Jiří HORÁK, František HOPAN, Jiří KREMER, Kamil KRPEC, Milan DEJ, Petr KUBESA, Lenka KUBOŇOVÁ, Jiří RYŠAVÝ, Oleksandr MOLCHANOV
APPLICATION OF CROSS-SECTION FILTRATION TO DETECT AND CORRECT ERRORS CAUSED BY TECHNICAL PROBLEMS IN SMPS
Zdeněk WAGNER, Pavel KOVANIC, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL

PROGRAM

STŘEDA – WEDNESDAY 30. 11. 2019 ODPOLEDNE – AFTERNOON							
12:30 – 13:00 Registrace – Registration							
	13:00 Zahájení konference – Opening of the conference						
13:20	RYCHLOST RŮSTU AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC NA ČTYŘECH POZAĎOVÝCH STANICÍCH V ČESKÉ REPUBLICE Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Vladimír ŽDÍMAL, Helena PLACHÁ, Miroslav BITTER						
13:40	STUDIUM MOKRÉ DEPOZICE ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU S VYUŽITÍM HORIZONTÁLNÍCH HYDROMETEORŮ Naděžda ZÍKOVÁ, Petra POKORNÁ, Petr PEŠICE, Pavel SEDLÁK, Vladimír ŽDÍMAL						
14:00	URČOVÁNÍ ZDROJŮ POLYCYKLICKÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ VE STŘEDNÍ EVROPĚ Radek LHOTKA, Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ						
14:20	ORIGIN OF ATMOSPHERIC AEROSOL BASED ON DATA WITH DIFFERENT TIME RESOLUTION AT THE NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE Petra POKORNÁ, Naděžda ZÍKOVÁ, Radek LHOTKA, Petr VODIČKA, Otakar MAKEŠ, Saliou MBENGUE, Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, Jaroslav SCHWARZ, Jakub ONDRÁČEK, Vladimír ŽDÍMAL						
14:40	METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER Hana BARBOŘÍKOVÁ, Pavel MIKUŠKA, Jitka HEGROVÁ, Petra POKORNÁ, Jozef KRAJČOVIČ						
	15:00– 15:30 Přestávka na kávu – Coffee Break						
15:30	NMR AEROSOLOMICS AS A TOOL TO DISTINGUISH VARIOUS TYPES OF AEROSOLS Štěpán HORNÍK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL, Jan SÝKORA						
15:50	ON-LINE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF AMMONIA/AMMONIUM IN AMBIENT AIR Lukáš ČAPKA, Pavel MIKUŠKA						
16:10	A 5 YEAR'S SOURCE APPORTIONMENT STUDY OF BLACK CARBON FROM BIOMASS BURNING AND FOSSIL FUEL COMBUSTION AT A RURAL BACKGROUND SITE Saliou MBENGUE, Norbert SERFOZO, Jaroslav SCHWARZ, Naděžda ZÍKOVÁ						
16:30	HUMAN EXPOSURE TO CYANOBACTERIAL COMPOUNDS BY INHALATION Petra LABOHÁ, Ondřej BRÓZMAN, Eliška SYCHROVÁ, Lucie BLÁHOVÁ, Pavel BABICA						
	16:50 – 17:00 Krátká přestávka – Short Break						
	17:00 SCHŮZE VÝBORU ČAS						
	18:00 Večeře – Dinner						

ČTVRTEK – THURSDAY 31. 10. 2019 DOPOLEDNE – MORNING						
EMISE AEROSOLŮ PŘI TEPELNÉM OVLIVNĚNÍ PLASTŮ BĚHEM 3D TISKU A						
9:00	TERMOGRAVIMENTRICKÉ ANALÝZY					
	KAUOMIT CHYLER, LIDOT KUDELA, JITI PUSPISIL, LADISLAV SNAJDAREK ČÁSTICE EMITOVANÉ DEL ETOVÝM KOTI EM DŘI DROMĚNI IVÝCH DROVOZNÍCH					
9:20	PODMÍNKÁCH					
	Ján POLÁČIK, Tomáš SITEK, Jiří POSPÍŠIL, Stela PAVLÍKOVÁ, Klaudie KÖBÖLOVÁ					
0.40	KONCEPT LABORATORNÍ KALIBRACE POMOCÍ POLYDISPERZNÍCH PRACHOVÝCH					
9:40	Jiří ŠPERKA, Václav HORTVÍK, Petr KLAPETEK					
	10:00 – 10:30 Přestávka na kávu – Coffee Break					
10.00	ZASTÚPENIE VYBRANÝCH PRVKOV V TUHÝCH ČÁSTICIACH PM _{2,5} A PM _{2,5-10}					
10:30	V MESTSKOM PROSTREDI Dušan JANDAČKA, Daniela ĎURČANSKÁ, Daša KOVALOVÁ					
	ON-LINE MEASUREMENT OF VERY LOW CONCENTRATIONS OF EC/OC AEROSOLS AT					
10:50	A FINNISH SUB-ARCTIC BACKGROUND STATION					
	Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, David BRUS, Vladimír ŽDÍMAL					
	MEASUREMENT OF ORIENTATION OF FIBRES IN A SIMPLIFIED REPLICA OF HUMAN TRACHFA UNDER STEADY CONDITIONS					
11:10	Frantisek LIZAL, Matous CABALKA, Milan MALY, Arpád FARKAS, Miloslav BELKA, Pavel					
	STARHA, Jan JEDELSKY, Miroslav JICHA					
11.20	VERIFICATION OF ELECTRICAL AND GRAVIMETRIC MEASUREMENT OF ELPI					
11:50	BENEŠOVÁ-ŠEVČÍKOVÁ. Věra PROCHÁZKOVÁ. Iosef KUGLER. Petr OTÁHAL					
	11:50 – 13:30 Přestávka na oběd – Lunch Break					
	ODPOLEDNE – AFTERNOON					
12.20	ORGANICKÉ SLOUČENINY A MARKERY ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ V RŮZNÝCH TYPECH kotlů používaných pro vyté dění domácností					
13:30	KOTLU POUZIVANYCH PRO VYTAPENI DOMACNOSTI Kamil KŘŮMAL, Pavel MIKUŠKA, Jiří HORÁK, František HOPAN					
40.50	METODA VÝPOČTU NÁBOJE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V ELEKTRICKÉM POLI					
13:50	Oleksandr MOLCHANOV, Kamil KRPEC, Jiří HORÁK, Lenka KUBONOVÁ, František HOPAN					
	MEASUMENT OF CLOUD CONDENSATION NUCLEI CONCENTRATIONS AT NATIONAL					
14:10	ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOSETICE					
	14:30 – 15:00 Prestavka na kavu – Conee Break					
	NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE BASED ON AMS AND					
15:00	AETHALOMETER DATA					
	Jaroslav SCHWARZ, Petr VODIČKA, Naděžda ZÍKOVÁ, Saliou MBENGUE, Norbert					
	SERFUZU, Petra POKURNA, Utakar MAKES, Vladimir ZDIMAL MODELLING OF BINARY NUCLEATION IN LAMINAR CO-FLOW TUBE					
15:20	Tereza TRÁVNÍČKOVÁ, jaromír HAVLICA, Jan HRUBÝ, Vladimír ŽDÍMAL					
	THERMODYNAMIC STUDY OF WATER ACTIVITY IN ATMOSPHERIC AEROSOL					
15:40	PARTICLES Rohmer ASADZADELL Magdalana RENDOVÁ Vladimír ŽDÍMAL					
	INDOOD BADTICI ES OF OUTDOOD ODICIN IN DEPOSITORIES					
16:00	Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Tereza TRÁVNÍČKOVÁ, Jaromír HAVLICA, Jakub					
	ONDRÁČEK, Lucie ONDRÁČKOVÁ					
	16:20 – 16:30 Krátká přestávka – Short Break					
	16:30 ČLENSKÁ SCHŮZE ČAS, VOLBY VÝBORU ČAS					
19:00 Společenský večer – Conference dinner						

PÁTEK – FRIDAY 1. 11. 2019 DOPOLEDNE – MORNING						
9:00	ABSENCE DĚTÍ V MATEŘSKÉ ŠKOLCE PRO NEMOCI DÝCHACÍCH CEST A ULTRAJEMNÉ ČÁSTICE, BC, PM _{2,5} , PM ₁₀ , NO ₂ A SO ₂ V PROJEKTU ODCOM Eva RYCHLÍKOVÁ, Jiří SKORKOVSKÝ, Helena PLACHÁ, Miroslav BITTER, David ŠUBRT, Jana MORAVCOVÁ					
9:20	KONCENTRACE VYBRANÝCH PRVKŮ V PRAŠNÉM AEROSOLU PM10 V SOKOLOVĚ, LOMU U MOSTU A KOŠETICÍCH V ROCE 2018 Ivan BENEŠ, Slavomír ADAMEC					
9:40	THE MEASUREMENT OF THE HETEROGENOUS PARTICLES IN THE STEAM Ondřej BARTOŠ, Jan HRUBÝ, Vladimír ŽDÍMAL, Michal KOLOVRATNÍK, Ivo JIŘÍČEK, Pavel MORAVEC, Naděžda ZÍKOVÁ					
10:00	STAČÍ "JEN" VYMĚNIT KOTLE, ABY BYL ČISTŠÍ VZDUCH? PILOTNÍ MĚŘENÍ MODERNÍCH KOTLŮ V DOMÁCNOSTECH Jiří HORÁK, František HOPAN, Jiří KREMER, Kamil KRPEC, Milan DEJ, Petr KUBESA, Lenka KUBOŇOVÁ, Iiří RYŠAVÝ. Oleksandr MOLCHANOV					
10:20 – 10:50 Přestávka na kávu – Coffee Break						
10:50	APPLICATION OF CROSS-SECTION FILTRATION TO DETECT AND CORRECT ERRORS CAUSED BY TECHNICAL PROBLEMS IN SMPS Zdeněk WAGNER, Pavel KOVANIC, Naděžda ZÍKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ. Vladimír ŽDÍMAL					
11:10	NANOPARTICLES PERSONAL EXPOSURE MEASUREMENT USING A NOVEL ACTIVE PERSONAL NANOPARTICLE SAMPLER DURING MACHINING AND WELDING OF NANOMATERIALS Lucie ONDRÁČKOVÁ, Lucia VLČKOVÁ, Jakub ONDRÁČEK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL, Daniela PELCLOVÁ					
11:30	DEKATI® EDILUTER[™] WITH ACTIVE PRESSURE COMPENSATION & MAIN ACCESORIES Peter LAMBAERTS, Ľudovít BALCO					
	11:50 – 12:00 Krátká přestávka – Short Break					
	12:00 VYHLÁŠENÍ VÝSLEDKŮ SOUTĚŽE O NEJLEPŠÍ PŘEDNÁŠKU MLADÉHO VĚDCE					
	12:15 Zakončení konference – End of the conference					
12:20 Oběd – Lunch						

SPONZOŘI – SPONSORS

© ECM ECO Monitoring





Excellence in Particle Measurements

www.dekati.com

www.biowell.sk

ÚVOD – INTRODUCTION

Vážené kolegyně, vážení kolegové, členové České aerosolové společnosti,

Je mi potěšením vás letos opět oslovit v souvislosti s 20. Výroční konferencí ČAS. Ano, je těžké tomu uvěřit, ale naše společnost se v letošním roce dožívá 20 let od jejího založení. Dovoluji si proto, abych stručně shrnul základní historická fakta o ČAS a hlavní milníky její činnosti za uplynulých 20 let.

Česká aerosolová společnost vznikla z Pracovní skupiny pro výzkum aerosolů České společnosti chemického inženýrství. V této Pracovní skupině ČSCHI se utvořil přípravný výbor, který vypracoval Stanovy ČAS, a tyto stanovy byly zaregistrovány MV ČR dne 22. dubna 1999. Tímto dnem byla tady formálně zahájena činnost společnosti. V témže roce byla společnost přijata do Rady vědeckých společností zřizované Akademií věd České republiky. V roce 2002 se ČAS stala součástí Evropské aerosolové asociace EAA, přičemž předseda ČAS společně s místopředsedou jsou zároveň členy Výboru této asociace (EAA Board). V letech 2011 a 2012 zastával tehdejší předseda ČAS, Jiří Smolík, funkci předsedy EAA.

Od svého vzniku společnost každoročně organizovala svou výroční konferenci (VK ČAS), i když ve dvou případech byla tato součástí mezinárodního symposia. V roce 2002 se takto v Praze konala v rámci 1. Česko-finského sympozia o aerosolech, v roce 2006 se konala v Helsinkách v rámci sympozia Nordické aerosolové společnosti NOSA. Od roku 2007 docházelo k pravidelnému střídání místa konání VK ČAS mezi Čechami a Moravou, nicméně ve dvou případech byla VK ČAS po dohodě se slovenskými kolegy uspořádána na Slovensku, v roce 2013 v Novém Smokovci a v roce 2018 v Piešťanech.

Za 20 let své činnosti se společnost podílela na organizaci několika mezinárodních aerosolových kongresů, zde vyjmenuji jen ty nejvýznamnější:

- Evropská aerosolová konference EAC v roce 1999 v Praze. Tuto konferenci jsme pořádali společně s Německou asociací pro výzkum aerosolů GAAF, zúčastnilo se jí přes 400 účastníků a místem konference byl kampus České zemědělské university na pražském Suchdole.
- Mezinárodní konference o nukleaci a atmosférických aerosolech ICNAA v roce 2009 v Praze. Konferenci pořádala ČAS ve spolupráci s Výborem pro nukleaci a atmosférické aerosoly CNAA, konference se zůčastnilo přes 400 účastníků. Místem konání byl hotel Dlabačov.
- 3. Evropská aerosolová konference EAC v roce 2013 v Praze. Tuto konferenci jsme pořádali v hotelu Clarion ve Vysočanech, zúčastnilo se jí 997 účastníků.

Lze očekávat, že na příštím výboru EAA budeme opět osloveni, abychom začali plánovat uspořádání další EAC v České republice, termíny a místa konání jsou v tuto chvíli obsazeny do roku 2023.

Také bych rád připomněl všem členům společnosti, že se v letošním roce během Výroční konference bude konat členská schůze, která bude volit nový výbor společnosti. Děkuji Vám všem, kteří jste členům volební komise zaslali nominace kandidátů do výboru. Rád bych poděkoval všem dosluhujícím členům výboru společnosti, tedy kolegům Mikuškovi, Hovorkovi, Ondráčkovi, Schwarzovi a Moravcovi za práci ve výboru. Děkuji také všem kolegům, ochotným kandidovat do nového výboru, a těm, kteří budou zvoleni, popřeji hodně elánu do následujících let ve funkci. Všem členům ČAS bych rád poděkoval za jejich aktivní účasti jak na konferencích pořádaných společností, tak na řadě dalších konferencí, workshopů a dalších akcí, spojených s aerosolovou tématikou, na kterých jako členové naši společnost reprezentujete. Například v tomto roce se řada členů ČAS zúčastnila Evropské aerosolové konference ve švédském Gothenburgu. Skupinové foto z této konference je jako obvykle přiloženo zde ve sborníku.

V této souvislosti si dovoluji připomenout, že i v letošním roce pokračujeme s praxí, kdy ČAS finančně podporuje ty mladší kolegyně a kolegy, kteří odprezentují svůj příspěvek na nějaké mezinárodní aerosolové konferenci formou přednášky.

Ve chvíli, kdy píši tento úvodník, je na konferenci zaregistrováno 29 příspěvků. Vzhledem k delšímu času, vymezenému letos na odborný program, bude délka prezentaci 20 minut včetně dotazů (17+3). Prosím všechny prezentující, aby dodržovali časový limit prezentací, a předsedy sekcí, aby se neostýchali požadovat po prezentujících dodržování časového limitu.

Podobně jako v minulosti se budeme snažit ukončit oficiální program konference v pátek obědem, abyste se všichni mohli dostat před víkendem bezpečně domů ke svým blízkým.

Jako v minulých několika letech je i letos vypsána soutěž o nejlepší prezentaci mladého vědce, tři nejlepší budou oceněny firmou Dekati. Naše mladší kolegyně a kolegy povzbuzuji, aby si dali práci s přípravou prezentací, a nepropásli tak příležitost umístit se v trojici oceněných. K tomu bych rád doplnil, že oficiálním konferenčním jazykem je sice čeština, ale rád bych vás i letos požádal, abyste zvážili možnost prezentovat vaše práce anglicky, neboť podobně jako v minulosti očekáváme účast několika zahraničních kolegů.

Na závěr bych rád poděkoval sponzorům naší konference, již tradičně firmě ECM ECO Monitoring, slovenské firmě by Biowell zastupující finskou firmu Dekati a firmě TESTO za jejich štědrou podporu naší konference.

Těším se na setkání s vámi ve Velkých Bílovících.

Vláďa Ždímal Předseda ČAS



RYCHLOST RŮSTU AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC NA ČTYŘECH POZAĎOVÝCH STANICÍCH V ČESKÉ REPUBLICE

Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ^{1,2,3}, Naděžda ZÍKOVÁ^{2,4}, Vladimír ŽDÍMAL⁴, Helena PLACHÁ¹, Miroslav BITTER¹

¹Český hydrometeorologický ústav, Praha, Česká republika, adela.holubova@chmi.cz ²Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha, Česká republika

> ³ Ústav výzkumu globální změny, AV ČR, Brno, Česká republika ⁴ Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika

Klíčová slova: Rychlost růstu částic, Kondenzační ztráty, Pozaďová stanice, Formování nových částic

SUMMARY

Differences or similarities of growth rates and condensation sinks characteristics representing New Particle Formation events were investigated at four background stations located in different types of environments, influenced by a different mixture of emissions sources. We found out that the median growth rate is very similar at all stations and the most frequent length of growth lasted between 2 and 4 hours. On the contrary, differences were found in variables affecting growth rates.

ÚVOD

Vliv atmosférických aerosolů na klimatický systém je stále zdrojem nejistot v simulacích klimatických modelů. Jedna z těchto nejistot je způsobena tvorbou sekundárních částic a je i důsledkem tohoto procesu, který je označován jako vznik nových částic (New Particle Formation-NPF). Vznik a následný růst aerosolových částic je ovlivněn chemickým složení atmosféry a meteorologickými podmínkami (Dada et al., 2017; Ling et al., 2019; Zhao et al., 2018). I přesto, že existuje několik studií věnující se tomuto tématu (Chu et al., 2019; Hamed et al., 2007; Nie et al., 2014; Zhang et al., 2016; Zhao et al., 2018), stále není zcela jasné, jaké podmínky jsou pro události NPF klíčové.

Tato práce se zaměřuje na studium rychlostí růstu aerosolových částic a kondenzačních ztrát během událostí NPF na čtyřech pozaďových stanicích umístěných v různých typech prostředí (městské, průmyslové, venkovské a příměstské) v České republice.

METODY MĚŘENÍ

Početní distribuce aerosolových částic byla měřena na stanicích Ústí nad Labem (Ústí n/L – 50°39′39"S, 14°2′35"V, 147 m n. m.), Lom (50°35′8"S, 13°40′ 24"V, 265 m n. m.), Národní atmosférická observatoř Košetice (NAOK – 49°34′24"S, 15°4′49"V, 534 m n. m.) a Praha-Suchdol (Suchdol – 50° 7′ 35"S 14° 23′ 4"V, 277 m n. m.). Všechny čtyři stanice jsou vybaveny spektrometry SMPS (Scanning mobility particle sizer, IfT TROPOS; na stanici Suchdol je provozován model firmy TSI). Hodnocená data zahrnují časové období březen až říjen 2013–2017 (na stanici Lom pouze březen až říjen 2017). Početní distribuce aerosolových částic, měřené během událostí NPF, byly použity pro výpočet

rychlostí růstu (growth rate - GR) a kondenzačních ztrát (condensation sink - CS) (Jeong et al., 2010; Pushpawela et. al., 2018). Pro detailnější interpretaci dat byla zpracována data z kontinuálního měření kvality ovzduší (SO₂, NO₂ a PM₁₀) a základní meteorologické parametry (teplota, směr a rychlost větru, globální záření).

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Denní výskyt událostí NPF na jednotlivých stanicích kolísal v rozsahu 33–40 %, nejčastější výskyt byl na stanici Lom. Mediánová hodnota GR na všech 4 stanicích kolísala v rozpětí 3,9 \pm 0,3 nm·h⁻¹. Růst částic nejčastěji začal po 10. hodině ranní a obvykle trval 2–4 hodiny.

Denní chody CS odráží povahu stanic a s ní spojenou imisní zátěž znečišťujícími látkami. Na stanicích Ústí n/L a Suchdol reflektují denní chody CS zvýšené množství polutantů během ranních a večerních dopravních špiček. Stanice Lom a NAOK mají odlišný chod denních hodnot CS. U stanice Lom bylo zjištěno sekundární zvýšení hodnot CS v poledne, kterému předcházel velice pozvolný pokles hodnot z ranních maxim. Umístění stanice NAOK mimo velké zdroje znečištění odráží denní variabilita CS tím, že reaguje na denní vývoj výšky mezní vrstvy atmosféry. Nízké hodnoty CS během dne jsou pravděpodobně výsledkem zředění atmosféry a tedy snížení počtu existujích aerosolových částic sloužící jako kondenzační jádra (Obr. 1).



Obr 1.: Mediánový denní chod hodnot CS na stanicích Ústí n/L, Lom, NAOK, Suchdol. Horní/dolní hranice sloupců reprezentuje horní/dolní kvartil.

Výsledky z polárních grafů (Carslaw a Ropkins, 2012), které vyjadřují vztah mezi směrem, rychlostí větru a vybranou veličinou, ukazují vliv umístění zdrojů znečištění na hodnoty GR. Na všech čtyřech stanicích byly nejvyšší hodnoty GR pozorovány právě v případech, kdy vítr směřoval z lokalit, kde se nacházejí zdroje znečištění. U stanice Ústí n/L se jedná o rušnou křižovatku v SSV směru. Stanice Lom vykazuje vysoké GR při JZ a JV směrech větru. V těchto místech se nachází továrna zpracovávající petrochemické produkty a tepelná elektrárna. Na NAOK jsou vysoké GR spojeny se vzdušným prouděním z JZ a SV směru. Tyto směry korespondují s umístěním továrny zpracovávající dřevo a s dálnicí D1. GR na stanici Suchdol odráží vliv místního vytápění (SSV) a frekventované silnice (JV) (Obr. 2).



Obr. 2: Polární grafy - vztah mezi směrem, rychlostí větru a GR na stanicích Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol.

Cílem této práce bylo zjistit podobnosti nebo rozdíly v rychlostech růstu aerosolových částic na stanicích v různých typech prostředí. Nalezeny byly jak společné prvky, například nejčastější hodnota GR a začátek formování částic po 10 hodině, tak i závislosti rozdílné pro různé stanice (např. podobný denní chod CS s vývojem koncentrací SO₂). Specifická odezva hodnot GR i CS na jednotlivých stanicích je pravděpodobně výsledkem působení směsi různých emisních zdrojů i místní topografie.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu ACTRIS – účast České republiky (ACTRIS-CZ - LM2015037).

LITERATURA

Carslaw, D. C., Ropkins, K. (2012). openair -- An R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, 27--28(0), 52–61. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008

- Chu, B., Matti Kerminen, V., Bianchi, F., Yan, C., Petäjä, T., & Kulmala, M. (2019). Atmospheric new particle formation in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(1), 115–138. https://doi.org/10.5194/acp-19-115-2019
- Dada, L., Paasonen, P., Nieminen, T., Buenrostro Mazon, S., Kontkanen, J., Peräkylä, O., ... Kulmala, M. (2017). Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *17*(10), 6227–6241. https://doi.org/10.5194/acp-17-6227-2017
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., & Lehtinen, K. E. J. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*, 10, 323–336.
- Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kulmala, M., ... Laaksonen, A. (2007). Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(2), 355–376. https://doi.org/10.5194/acp-7-355-2007
- Jeong, C. H., Evans, G. J., McGuire, M. L., Y.-W. Chang, R., Abbatt, J. P. D., Zeromskiene, K., ... Leaitch, W. R. (2010). Particle formation and growth at five rural and urban sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(16), 7979–7995. https://doi.org/10.5194/acp-10-7979-2010
- Ling, Y., Wang, Y., Duan, J., Xie, X., Liu, Y., Peng, Y., ... Xing, X. (2019). Long-term aerosol size distributions and the potential role of volatile organic compounds (VOCs) in new particle formation events in Shanghai. *Atmospheric Environment*, 202(January), 345–356. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.018
- Nie, W., Ding, A., Wang, T., Kerminen, V. M., George, C., Xue, L., ... Kulmala, M. (2014). Polluted dust promotes new particle formation and growth. *Scientific Reports*, *4*, 1–7. https://doi.org/10.1038/srep06634
- Pushpawela, B., Jayaratne, R., & Morawska, L. (2018). Temporal distribution and other characteristics of new particle formation events in an urban environment. *Environmental Pollution*, 233, 552–560. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.102
- Zhang, J., Chen, Z., Lu, Y., Gui, H., Liu, J., Wang, J., ... Cheng, Y. (2016). Observations of new particle formation, subsequent growth and shrinkage during summertime in Beijing. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(7), 1591–1602. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.07.0480
- Zhao, C., Li, Y., Zhang, F., Sun, Y., & Wang, P. (2018). Growth rates of fine aerosol particles at a site near Beijing in June 2013. *Advances in Atmospheric Sciences*, *35*(2), 209– 217. https://doi.org/10.1007/s00376-017-7069-3

STUDIUM MOKRÉ DEPOZICE ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU S VYUŽITÍM HORIZONTÁLNÍCH HYDROMETEORŮ

Naděžda ZÍKOVÁ¹, Petra POKORNÁ¹, Petr PEŠICE², Pavel SEDLÁK², Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ Oddělení chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, ČR zikova@icpf.cas.cz
² Oddělení meteorologie, Ústav fyziky atmosféry AV ČR, Praha, ČR

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, Mlha, Mokrá depozice

SUMMARY

Processes between atmospheric aerosol (AA) and clouds, source of large uncertainty in weather and climate changes estimations, were described on fogs at Milešovka, meteorological observatory of the Institute of Atmospheric Physics. For the description of the AA properties, online measurement of outdoor particle number size distribution (PNSD) in the size range 10 nm – 20 μ m was conducted using SMPS and APS spectrometers. The sampling system consisted of a heated whole air inlet, and PM2.5 sampling head, being switched by an automatic valve. From the difference between PNSD sampled by whole air inlet and by PM2.5 inlet, PNSD of activated particles (aPNSD) was calculated. The aPNSDs differ with hydrometeor type and depend on air mass history, with a stronger influence on freezing fog AA.

ÚVOD

Atmosférický aerosol (AA) ovlivňuje nejen vznik oblačnosti, ale také další vlastnosti oblaků. Interakce mezi AA a oblačností může být zkoumána i u mlh, resp. nízké oblačnosti. Příkladem stanice vhodné k takovému výzkumu je stanice Milešovka, kde se mlha (nebo nízká oblačnost) nachází 55 % času (Fišák, Tesař, & Fottová, 2009). Zde proto bylo provedeno měření za účelem popisu vlivu mlh na početní velikostní distribuce AA a aktivovaných nukleačních jader.

METODY MĚŘENÍ

Měření proběhlo na stanici Milešovka (50°33'N, 13°55'E, 837 m. n. m), kde byla kompletní meteorologická měření doplněna o početní velikostní distribuce (PVD) AA ve velikostech od 10 nm do 20 µm ze spektrometrů SMPS a APS. Měřeny byly tzv. suché velikosti, tj. velikosti částic AA při kontrolované vlhkosti (pod 50 %) a teplotě (20 °C). Vzorkování probíhalo pomocí dvou inletů, odběrových hlav – tzv. whole air inletu (WAI) a PM2.5 hlavy, mezi kterými přepínal kulový kohout. První měřicí kampaň proběhla na podzim 2018, druhá na jaře 2019.

Pro vyhodnocení vlivu historie vzdušných mas byly pomocí modelu HYSPLIT (Draxler & Rolph, 2013) vypočteny 72 hodinové zpětné trajektorie (start 200 m AGL každých 6 hodin, model GDAS s rozlišením 1°).

Pomocí takzvané "activated fraction" (Asmi et al., 2012), tj. podílu aktivovaných jader z celkového počtu AA v dané velikosti, bylo odhadnuto složení nukleačních jader AA. Křivky závislosti podílu aktivovaných jader byly proloženy sigmoidální (logistickou) funkcí, z níž byl analyzován člen určující rychlost růstu funkce, tj. její strmost.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Během dvou kampaní bylo naměřeno téměř 300 hodin s mlhou a 45 hodin s mrznoucí mlhou, ze kterých byly hodnoceny vlivy hydrometeorů na PVD mezi 10 nm a 2.5 μm. PVD během výskytu hydrometeorů vykazují nižší koncentrace a posun PVD k větším částicím, s hlavním módem na 240 nm.

Z PVD byla vypočtena aktivovaná část AA v závislosti na typu hydrometeoru. Celkové počty aktivovaných jader se mezi mlhou a mrznoucí mlhou příliš neliší, nicméně aktivační křivka (AK) už jisté rozdíly ukazuje (Obr. 1). U mlhy je AK strmější než pro jiné hydrometeory, naznačující větší homogenitu v působení mezi AA a mlhou, resp. větší homogenitu ve složení nukleačních jader.



Obr. 1: Mediány aktivovaných částí PVD v závislosti na velikosti částic a na typu hydrometeoru. Body ukazují vypočtená data, čáry proložení sigmoidální funkcí a plochy označují nejistoty vypočtené jako 25. a 75. percentil.

Byla nalezena silná závislost mezi aktivovanými PVD, resp. AK pro různé vzdušné hmoty. Největší rozdíl byl mezi kontitentálními a oceánskými hmotami, kdy byl hlavní mód aktivovaného PVD u mořského AA posunut na 124 nm v porovnání s 249 nm pro kontinentální AA. Pro kontinentální aerosol už byl rozdíl mezi východními a západními směry velmi malý. Pozorovaná závislost byla výraznější pro mrznoucí mlhu než pro mlhu, pravděpodobně kvůli odlišnému působení hydrometeorů na AA.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za finanční podpory GAČR v rámci projektu P209/18/15065Y.

LITERATURA

Asmi, E., Freney, E., Hervo, M., Picard, D., Rose, C., Colomb, A., & Sellegri, K. (2012). Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-Dome high altitude site in France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(23), 11589–11607.
Draxler, R. R., & Rolph, G. D. (2013). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Retrieved from http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php
Fišák, J., Tesař, M., & Fottová, D. (2009). Pollutant concentrations in rime and fog water at the Milesovka Observatory. *Soil and Water Research*, *196*, 273–285.

URČOVÁNÍ ZDROJŮ POLYCYKLICKÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ VE STŘEDNÍ EVROPĚ

Radek LHOTKA^{1,2}, Petra POKORNÁ², Naděžda ZÍKOVÁ^{1,2}

¹ Ústav pro životní prostředí, PřF UK, Praha, Česká republika, lhotka@icpf.cas.cz ² Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika

Klíčová slova: Polycyklické aromatické uhlovodíky, Positive Matrix Factorization, Určování zdrojů, Dlouhodobý monitoring

SUMMARY

This study evaluates the trends and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) monitored at National atmospheric observatory Košetice (NAOK), a rural background site. In total, 14 PAH concentrations in particulate matter (PM₁₀) between 2006 and 2016 were evaluated. The highest concentrations of all PAH were measured at the beginning of the study period, in 2006. The positive matrix factorization (EPA PMF 5.0) was used to determine the sources of PAH at NAOK, with three factors resolved. The probable origin areas of PMF factors were identified by Conditional Bivariate Probability Function method (CBPF) and Potential Source Contribution Function method (PSCF) methods. NAOK is affected by local sources of PAH, as well as by regional and long-range transport.

ÚVOD

Zvýšené koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v ovzduší jsou dlouhodobým problémem kvality ovzduší ve Střední a Východní Evropě (EEA 2018, Guerreiro et all., 2012). Ve střední Evropě jsou hlavním zdrojem těchto látek zejména lokální topeniště (EEA 2018). Cílem této práce bylo zhodnotit dlouhodobý vývoj koncentrací vybraných PAU a jejich zdrojů sledovaných na venkovské pozaďové stanici, Národní atmosférické observatoři Košetice (NAOK – 49°34′24"N, 15°4′49"E, 534 m n. m.) v období od 1. ledna 2006 do 31. prosince 2016.

METODY MĚŘENÍ

Odběr 24-hodinových vzorků PAU probíhal každé 3 dny pomocí aktivního vzorkovače LVS3 / MVS6 (Leckel). Vzorky pro frakci PM₁₀ byly odebírány na křemenný filtr a na disk z polyuretanové pěny. Dále byly vzorky analyzovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí dle standartních postupů v Českém Hydrometeorologickém Ústavu. Hodnoceny byly koncentrace 14-ti PAU. K získání profilů jednotlivých zdrojů PAU byl použit model Positive Matrix Factorization (EPA PMF 5.0). K následnému zpracování výstupů z modelu bylo využito metody Conditional Bivariate Probability Function method (CBPF) a Potential Source Contribution Function method (PSCF). Zpracování výsledků proběhlo v programu R s využitím balíku Openair a v programu TrajStat.

VÝSLEDKY

Nejvyšší průměrné roční koncentrace většiny hodnocených PAU byly naměřeny v roce 2006. Podobný průběh koncentrací hodnocených PAU byl zaznamenán i na ostatních pozaďových lokalitách v ČR, resp. ve střední Evropě, a patrně souvisí se zhoršenými rozptylovými podmínkami v hodnoceném roce. Koncentrace jednotlivých PAU vykazovaly charakteristický roční chod. Nejvyšší průměrné měsíční hodnoty byly pravidelně zaznamenávány v chladné polovině roku (nejčastěji v lednu, prosinci a únoru), v letních měsících docházelo naopak k výraznému poklesu celkových koncentrací.

Analýza PMF byla provedena odděleně pro teplou (IV-IX) a studenou (X-III) polovinu roku. Ze zjištěných výsledků byly identifikovány celkem 3 zdroje PAU. V teplé polovině roku se jednalo o spalování pevných paliv (patrně ve velkých zdrojích), tzv. směsné emise a vytěkání PAU z půdy. Ve studené polovině roku byly převažujícími zdroji spalování fosilních paliv (patrně jak ve velkých zdrojích, tak v lokálních topeništích), směsné emise a spalování zemního plynu (Obr. 1).



Obr. 1: Podíl jednotlivých PAU na zjištěných faktorech PMF a jejich celkové koncentrace v teplém (vlevo) a studeném půlroce (vpravo). Pravá y-ová osa: Podíl jednotlivých PAU na zjištěných faktorech PMF. Levá y-ová osa: Celkové koncentrace PAU

Z výsledků analýzy CBPF bylo potvrzeno, že koncentrace jednotlivých PAU jsou na hodnocené lokalitě ovlivňovány jak místními zdroji, tak regionálním transportem. Zdrojové regiony jednotlivých PAU, identifikované z výsledků analýzy PSCF, zahrnují typické, silně znečištěné oblasti východní Evropy (např. Slezsko).

PODĚKOVÁNÍ

Tuto práci podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci grantů ACTRIS-CZ LM2015037 a ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1.01 / 0.0 / 0.0 / 16_013 / 0001315). Děkujeme také Českému hydrometeorologickému ústavu za poskytnutí meteorologických a PAU dat.

LITERATURA

Air quality in Europe — 2018 report [online]. European Environment Agency 2018, [accessed 2019-04-10]. ISSN 1977-8449. Available online:

https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2018.

Guerreiro, C. B. B.; Horálek, J.; De Leeuw, F.; Couvidat, F. Benzo (a) pyrene in Europe: Ambient air concentrations, population exposure and health effects. Enviro. poll. 2016, 214, 657-667.

ORIGIN OF ATMOSPHERIC AEROSOL BASED ON DATA WITH DIFFERENT TIME RESOLUTION AT THE NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE

Petra POKORNÁ¹, Naděžda ZÍKOVÁ¹, Radek LHOTKA¹, Petr VODIČKA¹, Otakar MAKEŠ¹, Saliou MBENGUE², Adéla HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ³, Jaroslav SCHWARZ¹, Jakub ONDRÁČEK¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹Institute of Chemical Process Fundamentals, CAS, Prague, Czech Republic, pokornap@icpf.cas.cz ²Global Change Research Institute, CAS, Brno, Czech Republic ³Czech Hydrometeorological Institute, Prague, Czech Republic

Key words: PNSD, Size resolved chemical composition, Source apportionment

INTRODUCTION

To improve the air quality the underlying causalities must be well understood, particularly when it comes to aspects such as PM concentration, sources and their origin (Minguillón et al., 2012). The aim of this work was to determine air pollution origin at NAOK based on atmospheric aerosol (AA) data of different time resolution measured during intensive summer campaing.

MEASUREMENT AND METHODS

An intensive sampling campaign was carried out in July and August 2019 at the National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK). 5-min integrals of particle number concentration (PNC) and number size distribution (PNSD) data were recorded by a Scanning Mobility Particle Sizer (size range 10 – 800 nm, SMPS, IFT TROPOS, Leipzig, with CPC 3772 (TSI USA)) and size-resolved PM chemical composition was measured by a Compact Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF-AMS, Aerodyne, USA). Also 4-h PM_{2.5} organic and elemental carbon (OC/EC) concentrations (Sunset Laboratory Inc., USA) were measured and 12-h PM₁ samples by a sequential Leckel LVS-3 (Sven Leckel Ingenieurbüro, Germany) for a subsequent chemical analysis were collected. Additionally, 1-h PM_{2.5} concentrations were measured using beta-gauge and 10-min average of SO₂, NO₂, NO_x and CO concentrations along with the values of meteorological parameters were recorded. Positive Matrix Factorization (EPA PMF 5.0) was applied on PNSD data and R Openair Package was used for a data treatment.

RESULTS AND CONCLUSIONS

In this contribution preliminary results from July 2019 are presented. The campaign was characterized by prevailing westerly winds with average wind speed of $3\pm1.5 \text{ ms}^{-1}$, temperature of $18.5\pm4.7^{\circ}$ C and 161 mm precipitation in total. The average PM concentrations were $10.9\pm6.0 \ \mu\text{gm}^{-3}$ (PM_{2.5}, beta attenuation), $9.6\pm4.5 \ \mu\text{gm}^{-3}$ (PM_{0.01-1} SMPS, particle density 1.5 gcm⁻³) and $14.6\pm6.7 \ \mu\text{gm}^{-3}$ (PM₁, filter samples). The differences in PM concentrations are caused by diverse PM fractions and uncertainties by recalculation and filters weighing since low atmospheric aerosol concentrations.

The OC/EC comprised in average $2.5\pm0.9 \ \mu gm^{-3}$ and 0.2 ± 0.1 in PM_{2.5}. There is a good agreement between organic matter (OM) calculated from OC in PM_{2.5} multiplying by a factor of 1.6 (Turpin and Lim, 2001) and Org in PM₁ by AMS, $4.0\pm1.7 \ \mu gm^{-3}$ and $3.5\pm1.7 \ \mu gm^{-3}$, respectively. The campaign average concentrations of SO₄ and NO₃ in PM₁ by AMS were $0.8\pm0.4 \ \mu gm^{-3}$ and $0.3\pm0.1 \ \mu gm^{-3}$. During the first week of the campign, period from 3.7. 12:00 to 10.7. 11:50, the average concentrations of Org, SO₄ and NO₃ were $1.3\pm0.3 \ \mu gm^{-3}$, $1.3\pm0.3 \ \mu gm^{-3}$ and $0.2 \ \mu gm^{-3}$. The Org dominated by SW-S-SE winds of 2 to 4 ms⁻¹. The period mass size distribution (MSD) of Org, SO₄ and NO₃ was at 263 nm, 336 nm and 312 nm (Figure 1). The polar plot for SO₄ shows well distributed contribution from NE-N-NW of regional origin, however the NO₃ plot points localized pollution sources of local as well regional origin.

The PMF resolved six PNSD factors linked to new particle formation (NPF), traffic related (fresh and different aged level; local and regional origin) and regional secondary aerosol. Further and more complex data analysis is needed to precisely assess the AA origin at NAOK.



Fig. 1: Particle mass size distribution for Org, SO₄ and NO₃ for period 3. – 10.7. 2019.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the GACR under grant P209/18/15065Y and by the MEYS of the Czech Republic under grant ACTRIS-CZ LM2015037.

REFERENCES

Minguillón, M.C., Querol, X., Baltensperger, U., Prévôt, A.S. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: Local or regional pollution? *Science of Total Environment* 427–428, 191-202 (2012).

METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER

Hana BARBOŘÍKOVÁ¹, Pavel MIKUŠKA², Jitka HEGROVÁ³, Petra POKORNÁ⁴, Jozef KRAJČOVIČ¹

 ¹ Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Chemistry and Technology of Environmental Protection, Brno, Czech Republic, xcbarborikovah@fch.vut.cz
 ²Institute of Analytical Chemistry of the CAS, v. v i., Brno, Czech Republic
 ³ Transport Research Center (CDV), Brno, Czech Republic
 ⁴Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. v i., Prague, Czech Republic

Keywords: Aerosol, Metals, PM₁, PM_{2.5}, Source indentification

INTRODUCTION

Atmospheric pollution is one of the most serious global enviroment problem. Atmospheric particulate matter (PM) is known as the source of several health effects. Metals constitute important class of pollutants which have received the attention of researchers all over the word. Metals have strong potential to be adsobed on PM and than enter the human body through inhalation causing several health issue (asthma, cardiovascular and respiratory diseases, lung cancer). Metals are released into the atmosphere via both natural and antropogenic (industrial activities, traffic) sources. Study metals concentration in the atmosphere is important for understanding their environmental and health impacts (Witt M. L. I., 2010; Li, 2013).

The aim of this study was to determine the total metal concentration and watersoluble metal concentration in PM_1 and $PM_{2.5}$ aerosol in winter, spring, summer and autumn period.

EXPERIMENTAL SETUP

PM₁ and PM_{2.5} aerosols were sampled in parallel using two high-volume samplers (DHA-80 and DHA-77, Digitel, air flow 30 m³/h) for 48 hours. Sampling took place in winter (12. 2. – 1. 3. 2018), spring (18. 4. – 2.5. 2018), summer (9. 7. – 23. 7. 2018) and autumn (15. 11 – 29. 11. 2018) during 2-week campaigns on nitrocellulose membrane filters (diameter 150 mm, porosity 3 μ m, Sartorius).

Aerosol mass concentration was determined gravimetrically based on the difference in weight of the filtres before and after exposure to aerosol.

The sampled aerosol filters were cut into 4 portions. The first part of the filter was decomposed in nitric acid using microwave decomposition (UltraWAVE, Milestone). After that samples were analyzed for total metal content by triple quadrupole ICP-MS (ICP-MS 8800, Agilent). The second portion of the filter was extracted in deionized water for 24 hours. The samples were used to determine the water-soluble fraction of selected metals using atomic absorption spectroscopy (AAnalyst 600, PerkinElmer).

A Positive Matrix Factorization model was used to obtain chemical profiles of metal sources and their contribution to PM_1 and $PM_{2.5}$ compositions.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The average PM₁ aerosol mass concentrations were highest in winter (21.9 μ g/m³) and autumn (15.9 μ g/m³) periods. In spring (11.5 μ g/m³) and summer (9.7 μ g/m³) periods, PM₁ aerosol mass concentrations were almost half. A similar trend was observed for PM_{2.5}: average concentration in winter period 30.4 μ g/m³, spring period 16.0 μ g/m³, summer period 12.5 μ g/m³ a autumn period 24.1 μ g/m³.

Urban aerosol particles in PM_1 and $PM_{2.5}$ fractions were analyzed for 22 elements (Cu, Pb, Cd, Mn, Fe, Cr, V, Co, Na, K, Al, Ca, Ni, Ti, Sr, As, Se, Mo, Sn, Sb, Ba, Zn). The concentration of most metals in PM_1 and $PM_{2.5}$ aerosol was higher in winter period than in other seasons.

 PM_1 and $PM_{2.5}$ aerosols were also analysed for the content of 9 elements in watersoluble aerosol fraction (Cu, Pb, Cd, Mn, Fe, Cr, V, Co, Zn). These elements have been selected due their increased ability to generate reactive oxygen species which have negative influence on human health.

Four emission sources of metals in PM_1 and $PM_{2.5}$ aerosols were identified using receptor modeling. For metals adsorbed on PM_1 particles the most important sources are industrial sources and residential heating. Metals adsorbed on $PM_{2,5}$ particles mostly come from residential heating, industry sources and biomass burning. The contribution from transport was the smallest in both cases.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the project FCH-S-19-5971 and grant of the Grand Agency of the Czech Republic under project No. 104/19/12109S. This work was also eleborated with financial support of the Ministry of Education, Youth and Sports within the National Sustainability Programme I, project of Transport R&D Centre (L01610) and on the research infrastructure acquired from the Operation Programme Research and Development for Innovations (CZ.1.05/2.1.00/03.0064).

REFERENCES

- Witt M. L. I., Meheran N., Mather T. A., de Hoog J. M. C., Pyle D. M., Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK, *Atmospheric Environment*, 44 (12), 1524-1538, (2010).
- 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).

NMR AEROSOLOMICS AS A TOOL TO DISTINGUISH VARIOUS TYPES OF AEROSOLS

Štěpán HORNÍK, Jaroslav SCHWARZ, Vladimír ŽDÍMAL, Jan SÝKORA

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

Keywords: NMR, Aerosolomics, WSOC, Organic composition

INTRODUCTION

Water-soluble organic compounds represent up to 80% of all organic compounds present in atmospheric aerosols (Duarte, 2011). Unlike composition of inorganic compounds or volatile organic compounds, which seems to be well explored, the knowledge about WSOC composition is still rather limited. The most frequently used method for WSOC analysis is GC-MS, which is a very sensitive technique (Pietrogrande, 2011). However, the analysis of polar compounds via GC-MS requires derivatization and the quantification is extremely time consuming. The second widely used technique is ion chromatography (IC). Nowadays, IC is routinely used for analysis of specific groups of organic compounds such as carboxylic acids, amines or carbohydrates (Tsai, 2008). On the other hand, there is NMR spectroscopy as a fully quantitative but rather insensitive method. NMR spectroscopy was for the purpose of aerosol chemistry employed only recently (Decesari, 2000) as this technique has undergone rapid development and sensitivity gain of late. So far, the use of NMR spectroscopy is mainly restricted to socalled Functional Group Analysis, of which main interest lies elsewhere than in identification of individual compounds.

EXPERIMENTAL SETUP



Fig. 1: Scheme of a NMR sample preparation

Aerosol samples were collected during two campaigns in years 2008 and 2009 in Prague-Suchdol. First campaign was focused on summer samples and ran from June 25^{th} , 2008 to September 5^{th} , 2008. Second campaign was conducted between November 6^{th} , 2008 and March 28^{th} , 2009 and winter samples were collected. Both PM_{2.5} and PM₁₀ samples were collected during both campaigns.

The quartz filter was cut into pieces and extracted into 15 mL of deionized water. The extraction was run for 30 minutes in an ultrasonic bath and for 2 hours on a shaker. The extract was then filtered and freeze-dried. Subsequently, the obtained matter was dissolved in deuterated water (99.96% D) containing a known amount of DSS (dimethyl-silapentane-sulfonate, 0.5 mM) as a chemical shift and line shape reference. Finally, the sample was transferred into a 5 mm NMR tube after dissolution and immediately inserted into the NMR spectrometer.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The suitability of NMR aerosolomics method was tested on summer and winter samples collected in summer 2008 and winter 2009 in Prague-Suchdol. In order to obtain sufficient amount of particulate matter, 2-3 samples had to be combined together according to similar weather conditions, which led to the formation of 21 samples (10 summer and 11 winter). The method exploits a comprehensive ¹H NMR library consisting of ca. 150 compounds present in WSOC fraction of particulate matter. Around 50 - 60 compounds were identified in each aerosol spectrum owing to the extensive database. The profile of 85 compounds identified in the samples altogether served as an input data for statistical analysis. Multivariate statistical analysis clearly discriminates between summer and winter samples. Separation of the samples based on their particle size was also tentatively performed and showed some trends in composition. Furthermore, the most significant compounds varying between seasons were determined by the means of univariate statistical analysis. These compounds were subjected to the further analysis of their possible sources. Among 85 compounds identified, eight compounds were found for the first time as part of particulate matter best to our knowledge and four compounds were predicted by the literature in theory, but have never been directly identified in ambient aerosol.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Technology Agency of the Czech Republic project (TK02010035) and by Large Research Infrastructures project of the MEYS of the Czech Republic ACTRIS-CZ, project No. LM2015037.

REFERENCES

Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., Tagliavini E., J. Geophys. Res., [Atmos.], 105, 1481– 1489, (2000).

Duarte R. M. B. O., Duarte A., Trends Anal. Chem., 30, 1659-1671, (2011).

Pietrogrande M. C., Bacco D., Anal. Chim. Acta, 689, 257-264, (2011).

Tsai Y. I., Hsieh L. Y., Weng T. H., Ma Y. C., Kuo S. C., Anal. Chim. Acta, 626, 78-88, (2008).

ON-LINE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF AMMONIA/AMMONIUM IN AMBIENT AIR

Lukáš ČAPKA¹, Pavel MIKUŠKA¹

¹ Institute of Analytical Chemistry of the Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic capka@iach.cz

Keywords: Ammonia, Ammonium, On-line analysis, CGU-ACTJU sampler, CWEDD

INTERDUCTION

Ammonia (NH₃) counts among significant gaseous pollutants present in the atmosphere being responsible for acidobasic biosphere equilibrium. As a neutralizing agent of acidic species ammonia forms particle-phase ammonium (NH₄+) and contributes to formation of secondary atmospheric aerosols (Harrison and Jones, 1995). Ammonia is an important source of soil nutrients but can pose an important threat for ecosystems and global nitrogen cycle due to its acidifying and eutrophying effects (Van Breemen et al., 1982). Finally, it can cause direct adverse effects on human health due to overexposure (Ryder-Powder, 1991).

The most important sources of emissions of ammonia are agriculture (livestock waste, nitrogen fertilizers), industrial activities (textile plastics, explosives, pulp and paper, etc.), road traffic and waste treatment (Artinano et al., 2018).

Presented paper describes methods for on-line determination of gaseous ammonia and particulate ammonium in ambient air.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurement apparatus is assembled from two independent parts: the sampling unit for NH_3 with analyser on the principle of continuous flow system (CFS) with fluorimetric (FL) detection, and sampling unit for NH_4^+ with other CFS-FL detector.

The sampling unit for NH₃ consists of cylindrical wet effluent diffusion denuder (CWEDD) where NH₃ from analysed air (1 L min⁻¹) is continuously collected into deionized water (400 μ L min⁻¹). Subsequently the collected NH₃ is detected via FL detection (Genfa et al., 1989) based on the reaction of NH₄⁺ with o-phthaldialdehyde and sulphite in alkaline solution to form isoindol-1-sulphonate that is fluorimetrically detected. The sampling unit for NH₄⁺ consists of cyclone inlet (2.5 μ m cut-off diameter, 10 L min⁻¹), annular diffusion denuder for removing NH₃, continuous aerosol sampler (CGU-ACTJU, Mikuška et al., 2018) for collecting the aerosol particles into deionized water (1 mL min⁻¹) and the second CFS-FL detector.

The measurement of NH_3/NH_4^+ in ambient air in Brno using the developed method carried out during two campaigns. The winter campaign was going on $8-16^{th}$ February 2018 and the summer campaign $17-25^{th}$ September 2018. Both of campaigns were performed on a balcony on the first floor of the Institute of Analytical Chemistry at Veveří Street. The concentrations of analytes were measured in 1s intervals. To compare the results of described method, the NH_3/NH_4^+ were in parallel sampled by reference methods.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The ultra-sensitive method for the simultaneous on-line determination of NH₃/NH₄⁺ in ambient air was developed. The calibration graph of ammonium is linear in the concentration range 5×10^{-9} to 2×10^{-6} M (y = 4.21 × 10⁹ x + 62; R = 0.998). The detection limit (signal-to-noise ratio of 3) of NH₄⁺ is 6×10^{-10} M in water solution, i.e. 0.14 ng m⁻³ (0.20 ppt) for NH₃ resp. 3.52 ng m⁻³ (5.05 ppt) for NH₄⁺ in air.



ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under project No. 104/19/12109S and by the Institute of Analytical Chemistry of the CAS, under the Institutional Research Plan No. RVO: 68081715.

REFERENCES

- Artinano, B., Pujadas, M., Alonso-Blanco, E., Becerril-Valle, M., Coz E., Gomez-Moreno, F.J., Salvador, P., Nunez, L., Palacios, M., Diaz, E., Real-time monitoring of atmospheric ammonia during a pollution episode in Madrid (Spain), *Atmos. Environ.* 189, 80-88 (2018).
- Genfa, Z., Dasgupta, P.K., Dong, S., Measurement of atmospheric ammonia, *Environ. Sci. Technol.* 23, 1467-1475 (1989).
- Harrison, R., Jones, M., The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere, *Sci. Total Environ.* 168, 195-214 (1995).
- Mikuška P., Čapka L., Večeřa Z., Aerosol sampler for analysis of fine and ultrafine aerosols, *Anal. Chim. Acta* 1020, 123-133 (2018).

Ryer-Powder, J.E., Health effects of ammonia, *Plant Oper. Progr.* 10, 228-232 (1991).

Van Breemen, N., Burrough, P.A., Velthorst, E.J., Van Dobben, H.F., De Wit, T., Ridder, T.B., Reijnders, H.F.R., Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall, *Nature* 299, 548-550 (1982).

A 5 YEAR'S SOURCE APPORTIONMENT STUDY OF BLACK CARBON FROM BIOMASS BURNING AND FOSSIL FUEL COMBUSTION AT A RURAL BACKGROUND SITE

Saliou MBENGUE^{1*}, Norbert SERFOZO¹, Jaroslav SCHWARZ², Nadezda ZIKOVA², Adéla Holubová ŠMEJKALOVÁ^{1,3,4}, Ivan HOLOUBEK⁵

¹CzechGlobe - Global Change Research Institute, CAS, Brno, 60300, Czech Republic, mbengue.s@czechglobe.cz, serfozo.n@czechglobe.cz

² Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, Prague, CAS, Prague, CZ-18000, Czech Republic,

³ Czech Hydrometeorological Institute, Košetice Observatory, Košetice, 394 22, Czech Republic,

⁴ Institute for Environmental Studies, Charles University, Prague, 128 01 Czech Republic ⁵ Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Brno, 62500, Czech Republic,

Keywords: Black carbon, Surce apportionment, Biomass burning, Fossil fuel

INTRODUCTION

The impacts of Black Carbon (BC) on adverse public health and Earth's climate system have been recognized and evidenced in recent decades (Bond et al., 2013; WHO 2012). Black carbon (BC) is a primary carbonaceous aerosol and it contributes by less than 10% to the total mass concentration of PM_{10} (particles with aerodynamic diameter smaller 10 µm) (Putaud et al., 2004). It is the most efficient light-absorbing aerosol species in the visible spectrum. The wavelength dependence of light absorption by collected aerosols has been widely used to investigate the influence of fossil fuel (e.g. traffic emissions) combustion and biomass burning in ambient air (Sandradew et al., 2008). Most of the studies on BC were conducted in urban/traffic areas. There are relatively few studies using real-time measurements of BC at rural background areas, especially in Central Europe. This study focuses on a 5-year measurement of BC at the National Atmospheric Observatory Košetice (49°35' N, 15°05' E), in central Czech Republic. We aim to identify the potential sources of EBC, especially influence of fossil fuel and biomass burning.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements of BC in PM_{10} were performed at 4 m above the ground with a 7-wavelength aethalometer (AE31, Magee Scientific). The BC data have been corrected for loading effect (Virkulla et al., 2007). Measurement of PM_{10} (radiometry – beta ray absorption), trace gases such as NO_2 and NO_x (chemiluminescence), SO_2 (UV-photometric) and CO (IR abs. Spectrometry), biomass burning tracers such as levoglucosan and mannosan (HPAE-PAD Chromatography) were performed at the station during the same period. The elementary (EC) and organic carbon (OC) concentrations in $PM_{2.5}$ were measured from March 2013 to December 2017 by a field Semi-Continuous OCEC Aerosol Analyzer (Sunset Laboratory Inc., USA). Meteorological parameters (temperature, wind speed and direction) were recorreded.

The aethalometer model, based on the wavelength dependence of light absorption (Angstrom coefficient), has been used to estimate BC_{bb} (BC from biomass

burning) and BC_{ff} (BC from traffic) (Sandradew et al., 2008). The location of sources for EBCbb and EBCff were identified using the Conditional Bivariate Probability Function (CBPF) analysis using OpenAir software upon R package (Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014). The origins and the transport patterns of the air masses affecting the receptor site have been investigated using Back Trajectory Cluster (BTC) analysis with HYSPLIT_4 model (Stein et al., 2015). The Potential Source Contribution Function (PSCF) was performed to estimate the probability of source location in a given area (Zíková et al., 2016).

RESULTS AND CONCLUSIONS

The aethalometer model (α -value) was used to estimate the contributions of fossil fuel and biomass burning on BC measured during a 5 years at a Central European rural background area (Fig. 1). Seasonal, diurnal and weekly variations of BC were observed that could be related to the sources fluctuations (ff and bb) and transport characteristic.



Fig. 1: Graphical abstract showing the Angstrom exponent, sources of BC and its seasonal, diurnal and weekly variations.

The α -value measured in summer is 1.1 ± 0.2, consistent with reported value for traffic, while in winter the highest value (1.5 ± 0.2) was observed due to increased contribution of BC_{bb} accounting for 40% of total BC. This result is in agreement with maximum Delta-C (proxy for biomass burning) measured during this season. In winter, a

strong correlation (R > 0.85) was found between BC_{bb} and levoglucosan and mannosan (organic tracers of biomass burning) and measured levoglucosan/mannosan ratio (4.8 \pm 0.7) was consistent with reported values for softwoods burning (Schmidl et al., 2008). The concentrations of BC_{bb} and Delta-C reached a maximum level during the evening due to domestic heating emissions. The increased operation of domestic heating devices leads to slightly higher BC_{bb} concentration during the weekend in comparison with working days. The BC_{ff} and combustion-related elements (NOx, NO2 and SO2) show similar behavior with a typical morning peak that could be attributed to the morning traffic rush hour. The contribution of BC_{ff} tends to decrease during the weekend due to lower commuting in the rural area. The CBFP and PSCF analysis BC_{bb} and BC_{ff} reveal a high probality of sources localed in the Czech Republic and neighboring countries.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported from European Regional Development Fund-Project "ACTRIS CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315), European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654109 and is supported by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic within project for support of national research infrastructure ACTRIS – participation of the Czech Republic (ACTRIS-CZ - LM2015037).

REFERENCES

- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey et al., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. J. Geophys. Res.: Atmos. 118, 5380–5552.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., et al, 2004. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmos. Environ. 38, 2579–2595.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S. et al., 2008. 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.
- Schmidl, C., Marra, I. L., Caseiroa et al., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. Atmos. Environ. 42, 126-141.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph et al., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. Bull. Am. Meteorol. Soc. 96, 2059–2077.
- Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D. C., 2014. Conditional bivariate probability function for source identification. Environ. Model. Softw. 59, 1-9.
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R. et al., 2007. A Simple Procedure for CorrectingLoading Effects of Aethalometer Data. J. Air Waste Manage. Assoc. 57, 1214-1222.
- WHO 2012. ISBN: 978 92 890 0265 3. Health effects of black carbon. Regional Office for Europe, http://www.euro.who.int/pubrequest.
- Zíková, N., Wang, Y., Yang et al., 2016. On the source contribution to Beijing PM2.5 concentrations. Atmospheric environment 134, 84-95.

HUMAN EXPOSURE TO CYANOBACTERIAL COMPOUNDS BY INHALATION

Petra LABOHÁ, Ondřej BRÓZMAN, Eliška SYCHROVÁ, Lucie BLÁHOVÁ, Pavel BABICA

RECETOX, Masaryk University, Brno, Czech Republic, petra.laboha@recetox.muni.cz

Keywords: Inhalation, Cyanotoxins, Cyanobacterial lipopolysaccharides, Inflammation

INTRODUCTION

Cyanobacteria (CB), also known as 'blue-green algae', can present various water quality problems and both human and animal health hazards. Recently, CB blooms occur more frequently and extensively following anthropogenic eutrophication of aquatic ecosystems and climate changes. Oral and/or dermal exposure routes to CBcontaminated water are well-recognized and associated with a variety of acute and chronic adverse human health effects (Buratti et al., 2017). Nevertheless, inhalation of aerosolized CB compounds is another exposure route, since cyanobacteria and cyanotoxins have been detected in aerosol and air samples collected nearby cvanobacteria-contaminated waterbodies (Lewandowska et al., 2017; Wood and Dietrich, 2011). Indeed, recreational activities in CB-contaminated waters have been associated with respiratory symptoms such as irrigation in the upper respiratory tract epithelium, asthma-like and flu-like symptoms, or pneumonia and toxic pneumonitis (eg. Annadotter et al., 2005; Pilotto et al., 1997). Other compounds than exotoxins originating from CB blooms, such as lipopolysaccharides (LPS) from CB and bacteria associated with CB bloom, can also present challenges for human health, especially with regard to asthma and allergic reactions (Annadotter et al., 2005; Bernstein et al., 2011; Stewart et al., 2006).

This study focused to estimate the inhalation exposure to cyanobacteria and cyanotoxins from several Czech waterbodies contaminated with CB bloom and their toxicity for human respiratory tract using Beas-2B cell line originating from normal human bronchial epithelium.

EXPERIMENTAL SETUP

The air sampling was performed at waterbodies contaminated with CB bloom (4 localities; Fig. 1) and a reference locality (reservoir for drinking water) using high volume active sampler Digitel DH77 equipped with total suspended particulates (TSP) inlet (Digitel, Switzerland). In order to mix the water during air sampling, we purchased a water mill-like equipment developed by Coconut systems (Czech Republic) that was placed in the water whilst the air sampler was standing next to the waterbody. The aerosolized air was sampled by using a rubber tube with approx. 7 cm diameter attached above the water mill-like equipment and leading to the inlet of the air sampler (Fig. 2). Air was sampled for approx. 48 hours at each locality with the average sampling rate 535-550 L/min, TSP from the air have been trapped on a quartz fibre filter (Whatman QMA 150 mm). Additionally, grab water samples were taken into rinsed PET bottles and biomass was sampled from the waterbody and concentrated in a plankton net (20 μ m) at the end of air sampling. 15 ml of each grab water and concentrated biomass sample were fixed with 4% formaldehyde and immediately sent for taxonomic

analyses (Tab. 1). Samples were stored at -70°C until the next procedures. Subsequent analyses included instrumental analysis of cyanotoxins (LC-MS/MS), endotoxin quantification, genome analysis and bioassays with human bronchial epithelial cell line Beas-2B. Different extraction methods were used to best estimate the potential exposure of human bronchial epithelium and resulting health outcomes (see scheme on Fig. 3).



Fig. 1: Map of sampling localities. MOS, Mostiště (reference locality), BD, Brno dam, OLS, Olšovec, SVR, Svratka, SYK, Sykovec.



Fig. 2: Active high volume air sampler Digitel DH77 (Digitel, Switzerland) connected by rubber tube with a water mill-like equipment (Coconut systems, Czech Republic).

Locality	Sampling dates	Sampled air volume	Cyanobacterial taxonomy (grab water sample)			
		(m ³)				
MOS	Aug	1 526	Green algae 85%			
Mostiště	27–29		Brown algae 5%			
reservoir			Cyanobacteria 10%			
(reference l.)						
BD	Sep	1 624	Cyanobacteria 100%			
Brno dam	18-20		(major: Aphanizomenon klebahnii 90%,			
			Microcystis aeruginosa 10%)			
OLS	Aug 7–9	1 538	Cyanobacteria 100% (major:			
Olšovec pond,			M. aeruginosa 70%, Dolichospermum			
Jedovnice			flos-aquae 20%)			
SVR	July 30 –	1 515	Green algae 5%			
Svratka river,	Aug 2		Brown algae 10%			
Brno,			Cyanobacteria 85%			
Veslařská			(major: <i>M. aeruginosa</i> 30%,			
			M. wesenbergii 30%, M. viridis 10%)			
SYK	Aug	1 539	Cyanobacteria 100%			
Sykovec pond,	29-31		(major: <i>M. wesenbergii</i> 99%)			
Tři studně						

Tab. 1: Characterization of sampling localities.



Fig. 3: Schematic representation of sampled matrices and performed analyses.

RESULTS AND CONCLUSIONS

In the warm summer 2018, 4 localities with CB bloom were chosen for our study. Microcystin-LR (MC-LR) and MC-RR total water concentrations (filtered water + CB biomass) were the highest out of measured cyanotoxins, ranging between 0.2–10.3 and 0.1–3.4 μ g/l, respectively (Tab. 2). MC-LA and nodularin were under the limit of detection (LOQ; 1 ng/l) at all localities, concetration of other measured cyanotoxins ranged <LOQ–0.8 μ g/l (Tab. 2). No CB bloom and very low algae cell counts were observed at the reference locality Mostiště that serves as a reservoir for drinking water supply. Accordingly, concentrations of all measured cyanotoxins were very low, ranging between <LOQ-0.1 μ g/l.

Tab. 2: Concentration range of cyanotoxins in grab water samples.

	MC-LR	MC-RR	MC-LF, - LW, -LY, -YR, -WR, ATX, CYN		
Total water	0.2-10.3	0.1-3.4	<loq-0.8< td=""></loq-0.8<>		
conc. (µg/l)*					
*LOQ = 0.001 μg/l of water sample					

Abbreviations: MC, microcystin, ATX, anatoxin, CYN, cylindrospermopsin

The waste majority of cyanotoxins was present in the biomass (intracellular fraction, IC) and only minor amounts of cyanotoxins were dissolved in water or bound to other materials (extracellular fraction, EC) as demonstrated at the locality Brno dam (Tab. 3). EC fraction of MC is typically less than 30% of total MC content in water, whereas dissolved cylindrospermopsin (CYN) concentrations are generally higher than the intracellular ones (Buratti et al., 2017) and we observed the same trend across localities. Concentration levels of cyanotoxins were comparable with those measured previously in the Czech Republic (Bláhová et al., 2009, 2008) and in lakes across Europe (Mantzouki et al., 2018).

Only the most abundant out of all measured cyanotoxins, MC-LR, was detected in the air filter in concentration 92 fg/m³ air (Tab. 3). Such concentration is not considered to represent either acute or chronic hazard to humans (Wood and Dietrich, 2011).

	MC-LR	MC-RR	MC-LF	MC-LW	MC-LY	MC-YR	MC-WR
IC (ng/l)*	10200	3253	21	65	77	743	260
EC (ng/l)*	69	150	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>9</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>9</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>9</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	9	<loq< td=""></loq<>
Total water conc. (ng/l)	10269	3403	21	65	77	752	260
Air BD $(fg/m^3)^{**}$	92	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>

Tab. 3: Concentrations of cyanotoxins in water and air samples from Brno dam (BD).

*LOQ = 1 ng/l of water sample

^{**} LOQ = 33 fg/m³ of sampled air

Abbreviations: IC, intracellular concentration, EC, extracellular concentration, MC, microcystin

Across all localities, the IC fraction of cyanotoxins and other CB compounds extracted by methanol from waterborne cyanobacteria was more cytotoxic towards Beas-2B cells than the EC fraction, whereas LPS isolated from the biomass had no effect on the viability of the bronchial epithelial cells (see Fig. 4 as an example).

Further, effects of LPS isolated from the biomass on the inflammatory response in human bronchial epithelial cells were assessed. LPS isolated from Brno dam sample was much more potent than samples from other localities, with bigger changes in IL-6 levels than IL-8 (Fig. 5). These results indicate that inhalation of aerosolized CB bloom from Brno dam may trigger inflammatory response of human respiratory tract with greater possibility than in other studied localities. Indeed, several members with diagnosed asthma that have been training rowing in Brno dam during CB bloom expansions have reported exacerbation of their asthma and irritations of the upper respiratory tract (personal communication).



Fig. 4: Viability of Beas-2B cells after exposure to concentration range of Brno dam water sample. (A) EC, extracellular fraction, (B), IC, intracellular fraction, (C) LPS. Values expressed as fraction of control (FOC) \pm SD in comparison with negative (non-exposed) control (NC; FOC = 1, indicated by the dotted line). * significantly different values from negative control (ANOVA followed by Dunnett's post-hoc test, p < 0.05).



Fig. 5: Release of interleukins IL-6 and IL-8 from Beas-2B cells after exposure to LPS from different localities. (A) IL-6, (B), IL-8. Values expressed as fraction of control (FOC) ± SD in comparison with negative (non-exposed) control (NC; FOC = 1).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation Grant No. GJ17-25279Y.

REFERENCES

- Annadotter, H., Cronberg, G., Nystrand, R., Rylander, R., 2005. Endotoxins from cyanobacteria and gram-negative bacteria as the cause of an acute influenza-like reaction after inhalation of aerosols. Ecohealth 2, 209–221.
- Bernstein, J.A., Ghosh, D., Levin, L.S., Zheng, S., Carmichael, W., Lummus, Z., Bernstein, I.L., 2011. Cyanobacteria: An unrecognized ubiquitous sensitizing allergen? Allergy Asthma Proc. 32, 106–110.
- Bláhová, L., Babica, P., Adamovský, O., Kohoutek, J., Maršálek, B., Bláha, L., 2008. Analyses of cyanobacterial toxins (microcystins, cylindrospermopsin) in the reservoirs of the Czech Republic and evaluation of health risks. Environ. Chem. Lett. 6, 223–227.
- Bláhová, L., Oravec, M., Maršálek, B., Šejnohová, L., Šimek, Z., Bláha, L., 2009. The first occurrence of the cyanobacterial alkaloid toxin cylindrospermopsin in the Czech Republic as determined by immunochemical and LC/MS methods. Toxicon 53, 519– 524.
- Buratti, F.M., Manganelli, M., Vichi, S., Stefanelli, M., Scardala, S., Testai, E., Funari, E., 2017. Cyanotoxins: producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation. Arch. Toxicol. 91, 1049–1130.
- Lewandowska, A.U., Śliwińska-Wilczewska, S., Woźniczka, D., 2017. Identification of cyanobacteria and microalgae in aerosols of various sizes in the air over the Southern Baltic Sea. Mar. Pollut. Bull. 125, 30–38.
- Mantzouki, E., Lürling, M., Fastner, J., et al., 2018. Temperature effects explain continental scale distribution of cyanobacterial toxins. Toxins (Basel). 10, 1–24.
- Pilotto, L.S., Douglas, R.M., Burch, M.D., Cameron, S., 1997. Health effects of exposure to cyanobacteria (blue-green algae) during recreational water-related activities. Aust. New Zel. J. Public Heal. 562–566.
- Stewart, I., Schluter, P.J., Shaw, G.R., 2006. Cyanobacterial lipopolysaccharides and human health a review. Environ. Health 5, 7.
- Wood, S.A., Dietrich, D.R., 2011. Quantitative assessment of aerosolized cyanobacterial toxins at two New Zealand lakes. J. Environ. Monit. 13, 1617–1624.

EMISE AEROSOLŮ PŘI TEPELNÉM OVLIVNĚNÍ PLASTŮ BĚHEM 3D TISKU A TERMOGRAVIMETRICKÉ ANALÝZY

Radomír CHÝLEK¹, Libor KUDELA¹, Jiří POSPÍŠIL, ¹ Ladislav ŠNAJDÁREK, ¹

¹ Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, radomir.chylek@vutbr.cz

Klíčová slova: Aerosoly, 3D tisk, Termogravimetrická analýza, Plasty

SUMMARY

Fused deposition modelling (FDM) is currently the most popular and available 3D printing method of thermoplastics. Emissions of aerosol particles were experimentally studied during standardized FDM printing period for commercial 3D printer with ten various printing filaments. Maximum particle number concentration varied from 10³ to 10⁶ particles/cm³, depending on the used printing material.

Secondly, thermoplastic filament samples have been exposed to their printing temperatures during thermogravimetric analysis (TGA). A correlation has been observed for the total particle emission during FDM and TGA and the study suggests that TGA of the material samples can be used to estimate the emission of aerosol particles during printing processes.

ÚVOD

Aditivní výrobní technologie si v posledních několika letech prošly významným rozvojem a rozšířily se ve svých různých formách nejen do sféry průmyslu a vědy. Nejvíce zastoupenou metodou aditivní technologie v domácnostech, školách a dílnách je tzv. Fused Deposition Modelling (FDM). Tato metoda využívá termoplastů, které jsou během tisku zahřáty na teploty okolo 160 až 300 °C. Tím je umožněno jejich tavení a extruze, která probíhá nejprve na podložku tiskárny a následně na předešle nanesenou vrstvu materiálu. Vývoj a rozšiřování materiálů dostupných pro 3D tisk probíhá velice rychle a snahou výrobců je zejména dosáhnout lepších mechanických vlastností a tepelné a chemické odolnosti výrobků.

Intenzivní expanze tohoto odvětví by na sebe však měla vázat také zvýšený zájem o vlivy procesů aditivní výroby na vnitřní prostředí budov. V roce 2013 bylo poprvé publikováno zjištění, že během FDM tiskové úlohy dochází k uvolňování ultra-jemných aerosolových částic (Stephens et al. 2013). Dále se podařilo vyšetřit větší škálu tiskových materiálů, tiskáren a podmínek, jež mohou hrát roli na emise jemných částic. Výrobci tiskáren a filamentů začali doplňovat své výrobky o informace o vyšších emisích některých materiálů a k tiskárnám nyní nabízí kryty a filtrační systémy.

Aerosoly uvolněné při tiskových úlohách byly identifikovány jako produkty polotěkavých organických sloučenin (semi-volatile organic compounds – SVOCs) (Gu et al. 2019). Většina studií také potvrdila, že největší početní zastoupení mají částice menší než 100 nm. Velikostní distribuce částic se mění během samotné tiskové úlohy. Typickým jevem je prudký nárůst koncentrace částic po zahájení tisku a následně snížení koncentrace a zvýšení velikosti částic, tzv. banana shape distribution (Vance et al. 2017).

Tento příspěvek rozšiřuje znalosti o emisích částic během standardizované FDM tiskové úlohy při použití deseti různých filamentů. Dále jsou vzorky filamentů
podrobeny termogravimetrické analýze při ohřevu na jejich doporučovanou tiskovou teplotu. Hlavním cílem poté bylo data z obou metod porovnat a ze vzniklé korelace vytvořit funkci pro odhad emisí částic během FDM a TGA.

METODY MĚŘENÍ

První metodou měření bylo vyhodnocování distribuce emitovaných částic během FDM tiskové úlohy. Použita byla tiskárna Ultimaker 3 Extended a testované materiály byly (v závorce je uveden obchodní název a producent): Polymléčná kyselina (PLA Polyplus, Polymaker), PLA Green (Ultimaker), PLA Silver (Ultimaker), Termoplastický polyuretan (Polyflex, Polymaker), Polyvinylalkohol (PVA, Ultimaker), Akrylonitrilbutadien-styren (ABS, Filamentum), Kopolyester (CPE, Ultimaker), Polykarbonát (PC, Ultimaker), Akrylonitril-styrén-akrylát (ASA, Filamentum) a Nylon (Ultimaker).

Tiskárna byla prodyšně zakrytována a pomocí ventilátoru byla zajištěna vnitřní cirkulace vzduchu. Ve vzdálenosti 10 cm od trysky extrudéru byl umístěn odvod vzduchu do jednotky SPMS a CPC. Pomocí této aparatury byla stanovována distribuce částic (16.5 nm až 583 nm) v minutových intervalech. Měření bylo vykonáváno také pro časové okamžiky před a po samotné tiskové úloze kvůli určení koncentrace částic v prostoru tiskárny na počátku experimentu a pro určení ztrátového člene během a po skončení tisku. Tisk probíhal vždy po dobu jedné hodiny a výsledným produktem byl jednoduchý válec s 30-40% materiálovou výplní v závislosti na použitém materiálu kvůli dodržení stejného časového schématu. Časové schéma tiskového procesu, viz Obr. 1.





Druhá metoda se týkala tepelného zatěžování vzorku filamentu pomocí přístroje pro TGA. Opět bylo využito aparatury SMPS a CPC pro odvod plynu z TGA. Vzorky byly zahřívány rychlostí 10 K za minutu až na jejich doporučenou teplotu tisku. Následně byly při této teplotě ponechány jednu hodinu.

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY





Obr. 2: Srovnání početní koncentrace (#/cm³) v závislosti na čase (min) pro jednotlivé filamenty během standardizované FDM tiskové úlohy

Zatímco pro pět materiálů koncentrace v tiskárně nevystoupila nad 2·10⁴ částic/cm³, pro zbylých pět byla dočasně větší než 5·10⁵ částic/cm³. Materiály, které emitovaly větší počty částic během FDM, se odlišovaly od první skupiny i během TGA měření. K emisi částic při TGA u nich docházelo během celého hodinového intervalu výdrže na tiskové teplotě. Toto v případě materiálů s nižší emisí částic při FDM neplatilo a částice byly identifikovány zejména při kratším časovém intervalu během procesu ohřevu vzorku na teplotu tisku. Také bylo potvrzeno, že maximální koncentrace je dosaženo při počátku tiskové úlohy a poté koncentrace částic výrazně klesá. Z praktického hlediska lze doporučit uživatelům nepobývat poblíž FDM tiskárny během začátku nové tiskové úlohy.

Hodnoty celkového počtu částic při standardizovaných měřeních z TGA a SMPS ukázaly korelaci, viz obr. 3. Na základě této korelace byla vytvořena odhadová funkce, která umožňuje predikovat hodnoty celkového počtu částic pro FDM (PN_{FDM,TOT,est}) na základě dat z TGA, nebo naopak (PN_{TGA,TOT,est}). TGA se ukázala jako vhodná metoda pro odhad emise materiálu při FDM a mohla by se tak v praxi využít pro efektivnější a citlivější testování nových a recyklovaných materiálů. Pomocí TGA lze navíc získat další informace o materiálu, jako např. úbytek hmotnosti filamentů a jejich tepelnou stálost.



Obr. 3: Korelace mezi celkovým počtem částic emitovaných během TGA a FDM, která umožňuje predikci celkového počtu částic z TGA nebo FDM, jestliže je druhá známá

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu č. FV 19 - 33 "Emise aerosolových částic při provozu 3D tiskárny za použití různých materiálů filamentu a různých trysek extruderu".

LITERATURA

- Gu, Jianwei, Michael Wensing, Erik Uhde, and Tunga Salthammer. 2019. "Characterization of Particulate and Gaseous Pollutants Emitted during Operation of a Desktop 3D Printer." *Environment International* 123 (January). Elsevier: 476–85. https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.014.
- Stephens, Brent, Parham Azimi, Zeineb El Orch, and Tiffanie Ramos. 2013. "Ultrafine Particle Emissions from Desktop 3D Printers." *Atmospheric Environment* 79 (November). Pergamon: 334–39. https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2013.06.050.
- Vance, Marina E, Valerie Pegues, Schuyler Van Montfrans, Weinan Leng, and Linsey C Marr. 2017. "Aerosol Emissions from Fuse-Deposition Modeling 3D Printers in a Chamber and in Real Indoor Environments." *Environmental Science & Technology* 51 (17): 9516–23. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01546.

ČÁSTICE EMITOVANÉ PELETOVÝM KOTLEM PŘI PROMĚNLIVÝCH PROVOZNÍCH PODMÍNKÁCH

Ján POLÁČIK¹, Tomáš SITEK¹, Jiří POSPÍŠIL¹, Stela Pavlíková², Klaudie Köbölová²

¹ Energy Institute, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic, pospisil.j@fme.vutbr.cz

² Institute of Forensic Engineering, Brno University of Technology, Czech Republic, stela.pavlikova@usi.vutbr.cz

Klíčová slova: Jemné částice, SMPS, Spalování biomasy, Smrkové pelety

SUMMARY

This paper presents the experimental identification of fine combustion particles emitted by domestic biomass combusting boiler. Spruce pellets with a moisture content of 11% were used as a fuel. The production of fine particles was monitored by SMPS method in four operating modes: cold start, warm start, stabilized operation and afterburning. The morphology and chemical compositions of particles were observed by SEM microscope method and analyzed with EDX. The study proved that in a heated combustion chamber a smaller number of particles are formed than in a chamber with cold walls.

ÚVOD

Při hodnocení čistoty ovzduší je pozornost obecně věnována plynným znečišťujícím látkám a částicím rozptýleným v atmosféře. Při studiu částic v atmosféře je společně s pokrokem měřicí techniky pozornost věnována stále menším a menším částicím. Ultrajemné částice vznikají nejčastěji za vysokých teplot, procesem kondenzace těkavých látek. Hlavním emitentem ultrajemných částic v přízemní části atmosféry jsou spalovací procesy realizované ve spalovacích motorech automobilů a stacionárních kotlích.

Výzkum tvorby částic ve spalovacích zařízení je nutný pro pochopení vzájemných vztahů dílčích procesů ve spalovací komoře. Z dosavadních výsledků je zřejmé, že provozní parametry jsou jedním z nejčastěji zmiňovaných faktorů významně ovlivňujících produkci jemných částic v malých spalovacích zařízeních. Pouze velmi omezené množství publikovaných studií se věnuje kvantifikaci produkce částic z malého kotle při změně a nestabilním průběhu provozních parametrů. Uvedenými skutečnostmi bylo motivováno vykonání této studie, která se věnuje studiu produkce jemných částic z automatického peletového kotle v průběhu proměnlivého provozního cyklu. V rámci studie byla detailně sledována produkce částic v průběhu čtyř konkrétních provozních stavů: studený start, teplý start, kontinuální provoz a dohořívání. Produkované jemné částice byly sledovány ve spalinovém výdechu automatického kotel spalujícího smrkové pelety.

METODY MĚŘENÍ

Pro experimentální měření byl využit automatický kotel Ekoscroll Alfa od výrobce Ekogalva, s.r.o. Tento kotel je moderním kotlem 5. emisní třídy (A+) určeným pro spalování pelet kvality A1 dle ČSN EN ISO 17225-2. Kotel je určen pro vytápění rodinných domů a malých objektů. Ke kotli je připojen zásobník pelet o objemu 330 l. Automatický podavač paliva je ovládán řídicím počítačem. Podavač odebírá pelety ze zásobníku a dle naprogramovaného algoritmu je dávkuje do hořáku pro dodržení požadovaného tepelného výkonu. V hořáku probíhá spalování pelet s řízenou dodávkou primárního a sekundárního proudu vzduchu.

Proud spalin o teplotě až 1200 °C vychází z hořáku v horizontálním směru. Proud spalin se následně obrací a stoupá do vertikálního dohořívacího kanálu. V tomto kanálu jsou umístěny vnitřní vestavby, které zásadním způsobem ovlivňují směr proudění a promíchávání spalin. Spaliny dále pokračují do chlazeného prostoru kotle. Zde spaliny předávají tepelnou energii chlazeným teplosměnným plochám zářením a konvekcí. Vnitřní teplosměnné plochy a plášť kotle jsou chlazeny vodou. Teplota povrchů teplosměnných ploch je blízká 80 °C. Teplota spalin opouštějících kotel je cca 140 °C.



Obr. 1: Schéma geometrie vnitřního prostoru kotle Ekoscroll (vlevo) a schéma odběru jemných částic (vpravo)

Měření jemných částic proběhlo pomocí přístroje SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) od společnosti TSI. Část spalin ze spalinovodu byla odebírána přibližně jeden metr nad ústím z kotle. Pomocí rotační diskové ředičky (Rotating Disk Thermodiluter) se spaliny naředily s čistým vzduchem v poměru 1:8. Následně vstoupily do zařízení SMPS, kde byly roztříděny na monodisperzní aerosol pomocí DMA (Differential Mobility Analyzer). Koncentrace částic byla určena optickou metodou pomocí zařízení CPC (Condensation Particle Counter). Schéma zapojení je zobrazeno na Obr. 1.

Elektricky ohřívaná topná tyč válcového tvaru s povrchem o teplotě 390 °C byla použita pro automatické zapalování pelet v průběhu studeného i teplého startu. Časový interval 10 minut byl nezbytný pro realizování studeného startu do plného rozhoření peletového hořáku. Měřeny byly částice v rozsahu od 18 do 550 nanometrů. Odběr částic probíhal po dobu 100 minut. Tab. 1 prezentuje hlavní charakteristiky testovaných smrkových pelet.

Palivo	Rozměr [mm]	Vlhkost [%]	Spalné	Obsah ve spalinách			
			teplo [MJ/kg]	NO [mg/m ³]	CO [mg/m ³]	02 [%]	
Smrkové pelety	8-10	11,03	16,96	350	27,3	9,3	

Tab. 1: Vlastnosti testovaných palivových pelet

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Naměřená koncentrace a velikostní distribuce částic identifikovaná měřicí aparaturou v průběhu celé testovací sekvence provozních stavů je zobrazena na Obr. 2. V počátečních okamžicích studeného startu je pozorován vznik menšího množství větších částic. Velmi rychle dochází k významnému nárůstu koncentrace částic s velikostí od 100 do 250 nm. S postupným rozhoříváním kotle (zahříváním spalovací komory) dochází k větší produkci menších velikostí částic. Současně dochází ke snižování produkce největších měřených částic. V průběhu kontinuálního chodu kotle jsou dominantně produkovány částice v rozmezí velikostí 60 až 170 nm.



Obr. 2: Průběh koncentrace a velikostní distribuce jemných částic ve spalinách, smrk (Cold start – studený start; Stabilized operation – stabilní hoření; Phase-out – dohořívaní; Warm start – teplý start).

Řízený útlum kotle se projevuje mírným nárůstem velikosti produkovaných částic při zachování maximální koncentrace částic. Fáze útlumu trvala cca 5 minut. Na konci tohoto intervalu došlo k velice rychlému poklesu koncentrace produkovaných částic a následně k ukončení jejich produkce. V 78. minutě měřící sekvence byl zahájen "teplý start", tj. zapalování paliva v horké spalovací komoře. Teplota nechlazených povrchů v blízkosti hořáku byla větší než 200 °C. V průběhu zapalovacího intervalu došlo pouze k mírnému nárůstu velikosti a koncentrace produkovaných jemných částic nad úroveň příslušnou kontinuálnímu chodu kotle. Od 88. minuty měření byla produkce

spalovacích částic stabilizována na hodnotách odpovídajících kontinuálnímu provozu kotle.

Na obrázku 3 jsou zobrazeny snímky jednoho z odebraných vzorků na polykarbonátové filtry (37 mm, 4 µm, SKC, Inc.). Provedena byla manuální analýza vzorku na vybraných částicích. Nejvyšší podíl prvkového zastoupení v procentech je u uhlíku (C), kyslíku (O), ale také křemíku (Si), sodíku (Na), draslíku (K), hořčíku (Mg), vápníku (Ca) a zinku (Zn). Při analýze vzorků metodou SEM (MIRA3, Tescan Ltd.) je důležité si zároveň uvědomit omezení sledování morfologie částic, kdy je zobrazení dvoudimenzionální.



Obr. 3: Snímek analyzovaných částic SEM s EDX (MIRA3, Ltd.)

V současné době ovšem žádné metody zobrazení vzorků ve třetí dimenzi neumožňují. Morfologie částice je jedním ze vstupních údajů pro hodnocení rizik jemných částic dle v současné době známých metod. Účinnost depozice v respiračním traktu člověka je závislá mj. právě na velikosti částic, kdy například částice o velikosti 1 – 100 nm nejvíce deponují v tracheobronchiální oblasti (průdušnice, průdušky, průdušinky, plicní sklípky), částice o velikosti 1 – 10 µm pak především extrathorakální oblasti (mimohrudní). Z provedených experimentálních měření je možné formulovat následující provozní doporučení. Pro omezení produkce jemných částic při spalování biomasy je zásadní, aby povrchová teplota stěn spalovací komory byla dostatečně vysoká. Ve vyhřáté spalovací komoře vzniká menší množství částic než v komoře s chladnými stěnami. Také v průběhu zapalování paliva ve vyhřáté komoře dochází k výrazně menší produkci jemných částic v porovnání se studeným startem. To vede k upřednostnění modulace výkonu kotle před cyklickým vypínáním a zapalováním kotle.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují za podporu grantu TA ČR TJ01000331 "Redukce koncentrace jemných částic ve spalinách malých zdrojů s využitím aktivní teplotní stabilizace" a grantu č. FSI-S-17-4531 "Zvyšování efektivity modulárních komponent energetických centrál".

LITERATURA

J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons, Combustion and Flame. 121 (2000) 122–136. doi:10.1016/s0010-2180(99)00135-2.

Leskinen, J. Tissari, J., Uski, O. et al. Fine particle emissions in three different combustion conditions of a wood chip-fired appliance – Particulate physico-chemical properties and induced cell dech. Atmospheric Environment, 86, 2014, pp. 129 – 139. doi: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.012

KONCEPT LABORATORNÍ KALIBRACE POMOCÍ POLYDISPERZNÍCH PRACHOVÝCH ČÁSTIC

Jiří ŠPERKA¹, Václav HORTVÍK¹, Petr KLAPETEK¹

¹Český metrologický institut (ČMI), Brno, Česká Republika, jsperka@cmi.cz

Klíčová slova: Prachové částice, Gravimetrie, Kalibrace, PM frakce.

SUMMARY

This contribution deals with calibration of instruments for measurement of aerosol polydisperse dust particles. Possible implementations of this calibration will be summarized. Currently performed development, construction and testing of laboratory calibration setup with gravimetry as reference measurement method will be presented.

ÚVOD

Přednáška nejprve představí možné způsoby kalibrace přístrojů měřících aerosolové polydisperzní prachové částice. Dále bude představen aktuálně prováděný vývoj, stavba a testování laboratorní kalibrační aparatury pro měření prachových částic s gravimetrií jako referenční měřící metodou.

METODY MĚŘENÍ

Prototyp měřící aparatury se skládá z kovové vertikální trubice pro homogenizaci aerosolu, který vstupuje v horní části a je měřen ve spodní části. Pro generování aerosolu byl testován generátor vlastní výroby pro suchou disperzi pevných částic a generátor výrobce TSI Small-Scale Powder Disperser 3433. Je diskutována selekce jednotlivých PM frakcí různými metodami pro referenční gravimetrii, která využívá filtrů ze skleněných mikrovláken. Navážka na filtrech je měřena v ČMI na oddělení primární etalonáže hmotnosti. Kromě vývoje aparatury bude podrobně rozebrána norma ISO 12103-1, která specifikuje rozdělení velikostí částic čtyř druhů testovacího prachu, a norma ISO 13320.

ZÁVĚRY

Kalibrace přístrojů měřících aerosolové polydisperzní prachové částice může být provedena různými způsoby, pomocí různých druhů prachových částic. Daný způsob kalibrace bývá mnohdy daný volbou výrobce měřidla či jeho operátora. Cílem je vždy získat spolehlivé, opakovatelné a porovnatelné výsledky. Tato přednáška má za cíl ukázat, kterou cestou jsme se vydali na ČMI a jakou problematiku aktuálně řešíme při stavbě a testování kalibrační aparatury.

LITERATURA

Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke K., eds. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. John Wiley & Sons, 2011.

ZASTÚPENIE VYBRANÝCH CHEMICKÝCH PRVKOV V TUHÝCH ČASTICIACH PM_{2.5} A PM_{2.5-10} V MESTSKOM PROSTREDÍ

Dušan Jandačka¹, Daniela Ďurčanská¹ a Daša Kovalová²

¹Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Žilina, Slovensko, dusan.jandacka@fstav.uniza.sk daniela.durcanska@fstav.uniza.sk ²Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum, Slovensko dasa.kovalova@rc.uniza.sk

Kľúčové slová: Znečistenie ovzdušia, Tuhé častice, Intenzita dopravy, Mestské územia, Meteorologické parametre

SUMMARY

We carried out a series of measurements at various measuring stations in Žilina, Slovakia, during different measuring seasons. The main objective was to find out the diversity of particulate matter sources in Žilina. The search for the particulate matter origin was carried out by particulate matter measurements, determination of the particulate matter fraction concentrations (PM_{10} , $PM_{2.5}$, and PM_1), chemical analyses of particulate matter, and multivariate statistical analyses. A varied behavior of the particulate matter with respect to the measurement station and the measurement season was found. Differences in the concentrations of investigated chemical elements contained in the PM were found. The coarse fraction $PM_{2.5-10}$ was mainly represented by the chemical elements Mg, Al, Si, Ca, Cr, Fe, and Ba and the fine fraction $PM_{2.5}$ was represented by the chemical elements K, S, Cd, Pb, Ni, and Zn. Road transport as a dominant source of PM_{10} was identified from all measurements in the city of Žilina by using the multivariate statistical methods of principal component analysis - PCA and factor analysis - FA.

ÚVOD

Medzi hlavné zdroje znečistenia ovzdušia v mestských oblastiach patria emisie výfukových plynov, resuspenzia cestného prachu a vykurovanie domácností drevom a uhlím. Ide o zdroje, ktoré produkujú emisie do okolitého ovzdušia vo vertikálnej výške pod 20 m, čo vedie k významnému vplyvu na úroveň koncentrácií polutantov v dýchacej zóne ľudí [Jandacka et al., 2017, Pant – Harison, 2013, Thorpe – Harison, 2008]

Predovšetkým tuhé častice (PM) sú problematickou znečisťujúcou látkou v mestách, pričom koncentrácie $PM_{2.5}$ resp. PM_{10} častokrát prekračujú limitné hodnoty pre ochranu zdravia ľudí [EEA, 2013, EEA, 2016, WHO, 2006].

Hlavným zdrojom znečistenia ovzdušia PM v mestskom prostredí sú spaľovanie pohonných hmôt, resuspenzia cestného prachu (obrus súčastí automobilov a porchu vozoviek), spaľovanie dreva a uhlia [Thorpe – Harison, 2008, Jandacka et al., 2017, Ho et al., 2003]. Emisie z cestnej dopravy priamo ovplyvňujú chodcov v mestskom prostredí.

Zdravotné riziká tuhých častíc sú hlavne predurčené ich chemickým zložením. Môžu obsahovať rôzne nebezpečné chemické prvky a zlúčeniny [Davidson et al., 2005, Mikuška et al., 2015].

METODIKA MERANIA

Merania tuhých častíc boli realizované na 6 meracích stanovištiach v meste Žilina. Na každom meracom stanovišti sa meralo 7 dní:

- meracie stanovište Námestie A. Hlinku: 22. 28. februára 2018,
- meracie stanovište Komenského ulica: 01. 07. marca 2018,
- meracie stanovište Košická ulica: 19 25. apríla 2018,
- meracie stanovište Univerzitná ulica: 14. 20. novembra 2017,
- meracie stanovište Štrková ulica: 9. 15. mája 2018,
- meracie stanovište ulica Vysokoškolákov: 9. 15. apríla 2019.

Boli merané tuhé častice rôznych frakcií PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ s použitím gravimetrickej metódy. Celkovo bolo odobraných 126 vzoriek tuhých častíc (42 vzoriek každej frakcie), ktoré boli následne podrobené chemickým analýzam.

Chemické analýzy boli realizované pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) na pracovisku Centra dopravního výzkumu, Brno. Chemické analýzy boli zamerané na stanovenie množstva vybraných kovov (Mg, Al, Si, K, Ca, S, Cr, Cu, Fe, Cd, Sb, Ba, Pb, Ni, a Zn) v tuhých časticiach.

Vyhodnotenie zastúpenia jednotlivých vybraných chemických prvkov bolo realizované pomocou viacrozmerných štatistických metód PCA, FA za účelom stanovenia profilu zdrojov znečistenia ovzdušia v meste Žilina.

VÝSLEDKY MERANÍ

Koncentrácie tuhých častíc vykazovali rôzne hodnoty vzhľadom na rôzne meracie stanovištia [Jandacka et al., 2018]

Zastúpenie chemických prvkov v jednotlivých frakciách tuhých častíc bolo vyhodnotené ako pre jednotlivé meracie stanovištia, tak pre celé mesto Žilina (priemerné koncentrácie chemických prvkov zo všetkých odobraných vzoriek) (Obr. 1, 2).



Obr. 1: Zastúpenie vybraných chemických prvkov v jemnej frakcii PM_{2,5} vyhodnotené zo všetkých meraní v meste Žilina



Obr. 2: Zastúpenie vybraných chemických prvkov v jemnej frakcii PM_{2,5-10} vyhodnotené zo všetkých meraní v meste Žilina

Skúmaním jednotlivých frakcií tuhých častíc a množstva analyzovaných chemických prvkov sa zistila výraznejšia prítomnosť niektorých chemických prvkov v jemnej frakcii PM_{2.5} (K, S, Cd, Pb, Ni, Zn) a niektorých chemických prvkov v hrubej frakcii PM_{2.5-10} (Mg, Al, Si, Ca, Cr, Cu, Fe, Sb, Ba) (Obr. 3).



Obr. 3: Vyhodnotenie pomeru koncentrácie vybraných chemických prvkov v jemnej frakcii PM_{2,5} ku frakcii PM_{2,5-10}

DISKUSIA A ZÁVERY

Monitoring znečistenia ovzdušia v meste Žilina bol zameraný tiež na tuhé znečisťujúce látky frakcií PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁. Tieto tuhé častice obsahujú rôzne chemické prvky, ktorých rozloženie v jednotlivých frakciách tuhých častíc môžu naznačovať prítomnosť a skladbu ich zdrojov. Z uskutočnených vyhodnotení zastúpenia vybraných chemických prvkov vyplynulo, že niektoré chemické prvky sa prevažne nachádzajú v jemnej frakcii PM_{2,5}: K, S, Cd, Pb, Ni, Zn a niektoré v hrubej frakcii PM_{2,5-10}: Mg, Al, Si, Ca,

Cr, Cu, Fe, Sb, Ba. V jemnej frakcii PM_{2,5} bol najvýraznejším prvkom síra, pričom prihliadnúc na charakter vzniku jemných častíc PM_{2,5}, môžeme predpokladať spaľovanie ako zdroj vstupujúci do tvorby tuhých častíc. V hrubej frakcii PM_{2,5-10} boli výraznejšie prvky vápnik, železo, pričom častice týchto veľkostí môžu vznikať predovšetkým pri obrusovaní rôznych súčastí cestnej dopravy a povrchu ciest a dostávať sa do ovzdušia resuspenziou. Tieto úvahy nám podporili aj uskutočnené viacrozmerné štatistické analýzy (PCA, FA), ktoré odhalili vnútorné prepojenia medzi jednotlivými vybranými chemickými prvkami. Chemické prvky sa rozdelili do dvoch potencionálnych zdrojov tuhých častíc PM₁₀ nasledovne: Faktor 1: Mg, Al, Si, Ca, Cr, Cu, Fe, Sb, Ba a Faktor 2: K, S, C, Pb, Zn. Vstupná matica pre viacrozmerné štatistické analýzy obsahovala všetky získané údaje o koncentráciách chemických prvkov zo všetkých meraní.

POĎAKOVANIE



Autori príspevku ďakujú za podporu projektu AIR TRITIA CE1101 Jednotný prístup k systému riadenia ochrany znečistenia ovzdušia pre funkčné mestské oblasti v regióne TRITIA. Projekt je financovaný programom Interreg CENTRAL EUROPE.

LITERATÚRA

- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2013. Air quality in Europe 2013 report [online]. Copenhagen (Denmark): EEA. 107 p.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2016. Signály EEA 2016: Smerom k čistej a inteligentnej mobilite. Doprava a životné prostredie v Európe. EEA, Kodaň, 2016. 72 p.
- JANDACKA, D., DURCANSKA, D., & BUJDOS, M., 2017. The contribution of road traffic to particulate matter and metals in air pollution in the vicinity of an urban road. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 50, 397-408.
- PANT, P., HARRISON, R. M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. Atmospheric Environment. 77, pp. 78-97
- THORPE, A., HARRISON, R. M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. Science of Total Environment. 400 (1-3), pp. 270-282
- WHO, 2006. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide Global update 2005. 20 p.
- HO, K. F., LEE, S. C., CHOW, J. C., WATSON, J. G., 2003. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. Atmospheric Environment 2003, 37 (8), pp. 1023 1032.
- DAVIDSON, C. I., PHALEN, R. F., SOLOMON, P. A., 2005. Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review. Aerosol Science and Technology 2005, 39 (8), pp. 737-749.
- MIKUSKA, P., KRUMAL, K., VECERA, Z., 2015. Characterization of organic compounds in the PM_{2.5} aerosols in winter in an industrial urban area. Atmospheric Environment 2015, 105, pp. 97-108.
- JANDAČKA, D., ĎURČANSKÁ, D., KOVALOVÁ, D. 2018. Vplyv sekundárnych faktorov na koncentráciu tuhých častíc meraných rôznymi metódami. In: Zborník XIX. Výročnej konferencie Českej aerosólovej spoločnosti, 25. – 26. október 2018, Piešťatny. Česká aerosólová spoločnosť, 2018.

ON-LINE MEASUREMENTS OF VERY LOW CONCENTRATIONS OF EC/OC AEROSOLS AT A FINNISH SUB-ARCTIC BACKGROUND STATION

Petr VODIČKA¹, Jaroslav SCHWARZ¹, David BRUS^{1,2}, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Prague, 165 02, Czech Republic, vodicka@icpf.cas.cz

² Finnish Meteorological Institute, Erik Palménin aukio 1, P. O. Box 503, Helsinki, Finland

Keywords: Carbonaceous aerosols, Elemental carbon, Organic carbon, Black carbon, Remote station, Arctic (Europe)

INTRODUCTION

Carbonaceous aerosols are routinely monitored in their basic forms - organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) - at many atmospheric stations. In such cases, accuracy of measurement is important both in terms of using these data for long-term studies and their use in various models.

In this work, we tested the possibilities of an on-line Sunset Lab. EC/OC analyser during measurements when aerosol concentrations were close to detection limits declared by the manufacturer.

EXPERIMENTAL SETUP

Two-month (Oct-Nov 2015) measurements were performed at the background subarctic station Sammaltunturi (67°58′24′′N, 24°06′58′′E), which is the part of Pallas-Sodankylä GAW station located in Lapland, the northernmost region of Finland.

For the study, data measured in 8 h time resolution on two simultaneously running on-line EC/OC analysers at total and interstitial inlets were used. Collected samples were analysed by shortened EUSAAR2 protocol and OC fractions (evolved based on different volatility/ evaporated from the sample at individual temperature steps) were also studied. In parallel to EC/OC measurements, equivalent black carbon (eBC) was measured using an aethalometer and MAAP (Fig. 1).



Fig. 1: Scheme of instrumental sampling.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Analysis of OC data showed that even though the OC concentrations were always above the analyser detection limit, up to 70% of given concentration was a contribution of the dynamic blank (gaseous phase). The concentrations of the most volatile fraction OC1 (<200°C) were usually in the range of values of an average dynamic blank. The

major part of OC aerosol phase was present in the least volatile fractions OC3 (evolving at 300-450°C) and OC4 (450-650°C).

Thermal EC concentrations were below declared detection limit during main part of the measurement period. Firstly, data were evaluated by program RTCalc (provided by Sunset Lab.) in version 526, however, the results were biased by wrong determination of automatic OC-EC split point, which usually led to an overestimation of real EC concentrations. Secondly, raw data were evaluated by newly released RTCalc703 with new option for laser-temperature correction. Results from RTCalc703 provided improved values of thermal EC even during very low aerosol concentrations. It was supported by comparison with equivalent black carbon (eBC) concentrations measured in parallel by aethalometer (Fig. 2).

Last but not least, a comparison of eBC data was carried out on laser measurement of on-line Sunset Lab. analyser (Zikova et al., 2016) together with results from other optical instruments (aethalometer and MAAP). It shows that eBC resulting from Sunset Lab. instrument also provide a reasonable alternative to EC values measured during low aerosol concentrations.



Fig. 1: Comparison of eBC from aethalometer with results of EC (from total inlet) calculated by RTCalc software versions 526 (blue) and 703 (red).

ACKNOWLEDGEMENT

This conference contribution was supported by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654109, Academy of Finland Center of Excellence program (project number 272041), and also from ERDF-Project "ACTRIS-CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315).

REFERENCES

Zíková, N., Vodička, P., Ludwig, W., Hitzenberger, R., and Schwarz, J.: On the use of the field Sunset semi-continuous analyzer to measure equivalent black carbon concentrations. Aerosol Sci. Technol. 50, 284–296, 2016.

MEASUREMENT OF ORIENTATION OF FIBRES IN A SIMPLIFIED REPLICA OF HUMAN TRACHEA UNDER STEADY CONDITIONS

Frantisek LIZAL¹, Matous CABALKA^{1,2}, Milan MALY¹, Árpád FARKAS^{1,3}, Miloslav BELKA¹, Pavel STARHA², Jan JEDELSKY¹, Miroslav JICHA¹

 ¹ Dpt. of Thermodynamics and Environmental Eng., Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Brno, the Czech Republic, lizal@fme.vutbr.cz
 ² Institute of Mathematics, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Brno, the Czech Republic, Matous.Cabalka@vutbr.cz
 ³ Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary, farkas.arpad@energia.mta.hu or farkas@fme.vutbr.cz

Keywords: Fibrous aerosols, Fibres, Fibers, Human airways

INTRODUCTION

Although inhalable fibres are mostly regarded as dangerous and harmful because they are mostly associated with asbestos, several authors have recommended the application of tubular or fibrous particles for drug delivery. Chan and Gonda (1989) were among the first who ventured to enter the unexplored realm of pharmaceutically usable fibres. They prepared fibres from cromoglycic acid which has low solubility in water and therefore should not experience significant hygroscopic growth in the airways. Johnson et al. (2000) suggested packing tubular shell particles with an active pharmaceutical ingredient (API) to maximise the per particle dose while targeting distal regions of lungs. Martin and Finlay (2008) have demonstrated the applicability of magnetic field targeting of magnetite-loaded fibres for efficient delivery to specified locations in lungs and encouraged other researchers to develop formulations with fibrous aerosol incorporating chemotherapeutic agents for the treatment of lung cancer.

Despite those courageous attempts, the application of fibres in pharmaceutical formulations remains far beyond its potential. The key reason for this unexploited opportunity grounds in the missing model for precise prediction of fibre transport in human airways. The pharmaceutical companies cannot afford to invest (expectedly) high amounts of resources in the situation when there is no reliable model, either mechanistic or computational, for accurate prediction of localized deposition of fibres. The progress in methods of fibre flow prediction in the last 30 years was slow namely because it requires significantly more effort compared to spherical particles and also because of the lack of experimental data. Our aim was to set up an experimental rig for measurement of fibre orientation in a replica of the human trachea and to use the new knowledge to improve the accuracy of computational models for prediction of fibre transport in human airways.

EXPERIMENTAL SETUP

A regular glass wool Supafil® Loft (Knauf Insulation GmbH, Simbach am Inn, Germany) intended for blown thermal insulation was used for the current experiment. The wool was crushed by a mechanical press to produce fibres. The diameter of fibres as measured by phase-contrast microscopy with Walton-Beckett graticule was $3.8\pm1.4 \mu m$

and the length was $34.1\pm19.0 \mu m$. To facilitate the dispersion and prevent agglomeration of fibres were they mixed with glass beads. The experimental rig consists of a reservoir for the mixture connected to a rotary feeder which supplies the fibres to the fluidized bed generator. The dispersed fibres were led to a glass tube with internal diameter of 15 mm serving as a model of the trachea.

A high-speed camera Photron SA-Z was used to record the fibre orientations in the glass tube. The fibres were illuminated by a pulse LED light model HPLS-36DD18B (Lightspeed Technologies, USA). The light pulse duration was 300 ns. The camera frame rate was set to 20,000 fps, the frame resolution was 1024×1024 px and the shutter speed was 1 µs. The long-range microscope lens 12X Zoom (NAVITAR, New York, USA) was used to capture a square section with dimensions of 1.5 ×1.5 mm, which consequently gave a resolution of 1.5 µm per pixel.

Six different steady flow rates were set, simulating the range of the flow Reynolds numbers from 190 to 4500, and particle Reynolds numbers ranged from 0.08 to 1.8.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The recordings were evaluated by an in-house software for automatic detection of fibres which recognized their angular position with respect to the flow streamlines. The random variable *X* describing the quantity of horizontally oriented fibres is expected to have alternative (i.e. Bernoulli) distribution, or binomial distribution Bi(1,p), respectively, where parameter *p* is probability of the horizontal fibre orientation. Hypothesis $H_0: p \ge 0.5$, therefore horizontally to vertically oriented ratio is higher than 1:1, is tested on significance level $\alpha = 0.05$. The following testing statistic is used:

$$T = \frac{\frac{X}{n} - p}{\sqrt{p(1-p)}} \sqrt{n},\tag{1}$$

where T is the value of testing statistic, X is the measured quantity of horizontally oriented fibres, and n is total amount of measured fibres.

The null hypothesis was not rejected for any of the measured cases. It means that the parallel orientation of the fibres to the streamlines seem to be likely in human airways. In other words, the fibres tend to align with the streamlines, which probably leads to efficient penetration of fibres into the distal parts of the human lungs.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under the grant GA18-25618S and by the project FSI-S-17-4444.

REFERENCES

- Chan, H. K. and Gonda, I., Aerodynamic Properties of Elongated Particles of Cromoglycic Acid, *Journal of Aerosol Science*, 20, 157-168, (1989).
- Johnson, D. L., Esmen, N. A., Carlson, K. D., Pearce, T. A., Thomas, B. N., Aerodynamic behavior of lipid microtubule aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 31, 181-188, (2000).
- Martin, A. R. and Finlay, W. H., Enhanced deposition of high aspect ratio aerosols in small airway bifurcations using magnetic field alignment. *Journal of Aerosol Science*, 39, 679-690, (2008).

VERIFICATION OF ELECTRICAL AND GRAVIMETRIC MEASUREMENT OF ELPI

Jakub ONDRÁČEK¹, Petr ROZTOČIL¹, Lucie ONDRÁČKOVÁ¹, Lucia VLČKOVÁ¹, Irena BENEŠOVÁ-ŠEVČÍKOVÁ¹, Věra PROCHÁZKOVÁ¹, Josef KUGLER¹, Petr OTÁHAL²

¹ ICPF, AS CR, v.v.i. Prague, Czech Republic, ondracek@icpf.cas.cz ² SÚJCHBO, v.v.i., Kamenná, Czech Republic, otahal@sujchbo.cz

Keywords: ELPI, Gravimetric and electrical measurement, Aerosol spectrometers

INTRODUCTION

Cascade impactors are widely used for gravimetric analysis of atmospheric aerosol with a great advantage of size resolved chemical composition. Another improvement of cascade impactor concept is represented by electrical cascade impactor – in our case Electrical Low Pressure Impactor (ELPI, Dekati). This device allows for measurements of deposits on individual impactor stages (gravimetric analysis) accompanied with high time resolution measurement of current induced by individual particles hitting the stages (electrical analysis). The idea of having highly time (up to 10 Hz) and commonly (for impactors) size resolved (14 stages) online measurement together with possibility of size resolved chemical composition is advantageous. On the other the measurement of the current induced by aerosol particles transformed into other physical quantities (such as particle number/volume/mass) is burdened with many artifact (multiple charging, image charges, etc.) and is not an easy task. This contribution compares the gravimetric and electrical measurement of ELPI impactor with traditional and very well-established aerosol spectrometers (SMPS, APS and CPC) on set of well-defined aerosols (different composition, sizes and morphology).

EXPERIMENTAL SETUP

The experiments conducted within this study included ELPI (14 stage electrical cascade impactor, 6 nm – 10 μ m), SMPS (electrical mobility + single count scattering, 64 channels per decade, 14 – 700 nm), APS (time-of-fligth aerodynamic sizing, 32 channels per decade, 0.5 – 20 μ m) and CPC (single count scattering, 4.5 nm – 3 μ m – total count). All the instruments were sampling from common dilution and homogenization sampling tubing using iso-kinetic subsampling concept (see Fig. 1, note that the horizontal/vertical arrangement in the picture is just illustrative) in order to have representative sample of generated aerosol comparable for all the instruments involved.

The particles used for testing included polydisperse aerosol: ammonium sulphate (AS, solid), sodium chloride (SC, solid), (DEHS, liquid with SC cores) and silver (Ag, solid); and monodisperse aerosol: AS with sizes selected in electrostatic classifier and polystyrene latex spheres (PSL, solid) – see the details in Tab. 1. The aerosol particles were generated using different aerosol generators (see Tab. 1 for details) and afterwards dried, cut with electrostatic classifier (only AS), and diluted before entering the aerosol sampling devices (see Fig. 1). Also a short study on RH influence on the ELPI results was conducted using SC particles with different degree of drying.

All the data were logged and the obtained results were compared emphasizing the shape of resulting size distributions.

Generator	Composition	GMD [nm, µm]	GSD	ELPI method	
AGK 2000	AS (1 g/l), S, P	50	1.7	E+G	
AGK 2000	AS (1 g/l), S, M	20, 50, 100, 200	1.2	Е	
AGK 2000	PSL, S, M	200, 1, 3	1.1	E+G	
MAG3000	DEHS, L, M	0.7, 2, 2.6, 3.3, 4.1	1.7	Е	
Sea	SC (100 g/l), S, P	approx. 70	2.3	E+G	
Furnace	Ag, S, P	30	1.5	Е	





RESULTS AND CONCLUSIONS

The results of the comparison of ELPI performance against reference aerosol spectrometers on well-defined aerosol particles will be revealed during presentation of Jakub Ondráček. If you are interested, please come, watch, listen and ask (and the one who reads up to here can invite JO for drink or be invited?).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Interior of the Czech Republic: VH20182021036 - Modern methods of detection and identification of dangerous CBRN compounds, methods for decreasing of their danger and decontamination, modern means of person's protection.

ORGANICKÉ SLOUČENINY A MARKERY ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ V RŮZNÝCH TYPECH KOTLŮ POUŽÍVANÝCH PRO VYTÁPĚNÍ DOMÁCNOSTÍ

Kamil KŘŮMAL¹, Pavel MIKUŠKA¹, Jiří HORÁK², František HOPAN²

 ¹ Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno, krumal@iach.cz
 ² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum, 17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba

Klíčová slova: Domovní vytápění, Spalování uhlí, Hopany

SUMMARY

Organic compounds (polycyclic aromatic hydrocarbons) and organic markers (hopanes) used for the identification of aerosol emission sources were measured in emissions from the combustion of hard and brown coal. Coal was combusted in different boilers used for residential heating in the Czech Republic, i.e., overfire boiler, boiler with down-draft combustion and automatic boiler. Emission factors of particles and all measured organic compounds were the highest from the combustion of fuels in the oldest overfire boiler.

ÚVOD

Jedním z hlavních zdrojů aerosolových částic v ovzduší jsou spalovací procesy. Významnými zástupci těchto zdrojů jsou malá spalovací zařízení (MSZ) používaná k vytápění domácností během zimního období. Problémem MSZ je nízká výška komínů, která způsobuje hromadění aerosolových částic v dýchací zóně obyvatel měst a obcí. Tato zařízení také nemají žádné čištění spalin (filtry) a neplatí pro ně obdobné kontrolní a regulační mechanismy jako pro velké zdroje znečišťování ovzduší. Vysoká koncentrace aerosolových částic v ovzduší ovlivňuje lidské zdraví. Škodlivost aerosolových částic souvisí s jejich depozicí v dýchacím traktu. Hlavní cestou vstupu aerosolu do organismu jsou dýchací cesty. Hrubé částice jsou zadržovány v horních cestách dýchacích, zatímco jemné částice (PM_{2.5}) pronikají hlouběji do plic, průdušek a plicních sklípků (Křůmal a kol., 2012). Bylo potvrzeno, že dlouhodobá expozice částicím snižuje obranyschopnost člověka (Brunekreef a Holgate, 2002). Aerosolové částice na sebe vážou toxické a karcinogenní sloučeniny, jako jsou například polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly a ostatní organochlorové sloučeniny, těžké kovy a další polutanty (Křůmal a kol., 2012), které se po depozici v plicích mohou z částic uvolňovat a pronikat do organismu.

Převážná část znečišťujících látek z MSZ je do ovzduší emitována během topné sezóny v zimním období. Samotná topná sezóna trvá cca 5 měsíců, takže reálný podíl MSZ na aktuálním lokálním znečištění během topné sezóny je podstatně větší než jsou uváděné průměrné roční hodnoty. Staré technologie spalování (prohořívací a odhořívací kotle) jsou velmi rozšířené hlavně ve střední a východní části Evropy, což způsobuje značné znečištění ovzduší aerosolovými částicemi během topných sezón. Moderní spalovací zařízení (automatické kotle) produkují významně méně emisí znečišťujících látek, a proto se zvyšuje tlak na výměnu starých zařízení za nové.

METODY MĚŘENÍ

Spalovací zkoušky byly provedeny s hnědým a černým uhlím, v odlišných typech spalovacích zařízení a za odlišných podmínek spalování (jmenovitý a snížený výkon). Použité spalovací zařízení představovaly jak zástupce starých konstrukčních řešení (prohořívací, odhořívací kotle), tak také moderní spalovací zařízení (automatické kotle). Spalovací zkoušky byly provedeny za použití standardizovaných postupů (EN 303-5). Spaliny byly z kotlů odvedeny izolovaným komínem (dle standardních požadavků) k ředicímu tunelu. Ředicí poměr byl stanoven dle očekávaného množství spalin. Odběr vzorků spalin pro následné analýzy byl realizován v ředicím tunelu. Spaliny (TSP frakce) byly odebírány izokineticky na křemenné filtry, které byly podrobeny analýzám organických sloučenin, včetně toxických a karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), a vybraných molekulových organických markerů (hopany), pomocí kterých lze identifikovat emisní zdroje v městském aerosolu.

Extrakce filtrů probíhaly směsí hexan/dichlormethan (1:1 v/v). Extrakty byly po frakcionaci analyzovány pomocí GC-MS (Mikuška a kol., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Emisní faktory částic (TSP) a organických sloučenin byly mnohem vyšší (Obr. 1) při spalování ve starých typech kotlů než v moderních typech pro obě spalovaná paliva, tj. hnědé uhlí a černé uhlí. Nejvyšší emise částic byly ze spalování hnědého (až 9 872 mg/kg) a černého uhlí (až 17 001 mg/kg), především v konstrukčně nejstarším kotli (prohořívacím). Naopak emisní faktory částic z automatického kotle byly nejnižší (97 – 468 mg/kg) a koncentrace mnoha organických sloučenin byly pod limitem detekce analytické metody. Důvodem tohoto rozdílu je jiný způsob přikládání paliva, odlišná konstrukce kotle a odlišný způsob spalování paliva. U automatického kotle je spalování plynulé, protože palivo je v menších dávkách přidáváno automaticky pomocí dopravníku paliva několikrát za minutu. Suma emisních faktorů pro PAU se pohybovala mezi 0,001 a 219 mg/kg v závislosti na použitém kotli a palivu. Sumy emisních faktorů hopanů (organických markerů pro spalování uhlí) byly mnohem nižší, tj. 0,001 – 7 mg/kg.

Naše pozornost byla zaměřena především na analýzu organických markerů a následné stanovení charakteristických poměrů, které slouží jako pomocné identifikátory emisních zdrojů částic v ovzduší. Charakteristické poměry pro hopany (tzv. homohopanový index) byly přibližně shodné s hodnotami uvedenými v literatuře. Charakteristické poměry pro PAU byly naopak hodně odlišné od údajů v literatuře. PAU vznikají především při nedokonalém spalování organického materiálu. Všechny poměry uváděné v literatuře jsou výsledkem spalování paliv v kamnech a krbech s dostatkem vzduchu (dokonalé hoření). Cílem našich experimentů bylo přiblížit se reálným emisím z domácností, proto bylo palivo spalováno v kotlích se jmenovitým a se dvěma sníženými výkony (cca 30-40 % a 60-70 %).







Obr. 1: Emisní faktory pro TSP, PAU a hopany (mg/kg) ze spalování pevných paliv (HU hnědé uhlí, CU černé uhlí) v kotlích při různých výkonech (%).

ZÁVĚR

Nejvyšší emisní faktory byly nalezeny při spalování v nejstarších typech kotlů pro všechna paliva. Kromě stanovení toxických PAU byla pozornost zaměřena na markery, pomocí kterých lze určit zdroj aerosolových částic na monitorované lokalitě.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporována v programu Regionální spolupráce krajů a ústavů Akademie věd ČR v roce 2019 (R200311921), v rámci projektu MŠMT "Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth" (L01403) a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (RV0:68081715).

LITERATURA

Brunekreef B., Holgate S. T., Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242, (2002). Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z., Využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů, *Chemické Listy*, 106, 95-103, (2012).

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

METODA VÝPOČTU NÁBOJE AEROSOLOVÝCH ČÁSTIC V ELEKTRICKÉM POLI

Oleksandr MOLCHANOV¹, Kamil KRPEC¹, Jiří HORÁK¹, Lenka KUBONOVÁ¹, František HOPAN¹ ¹ VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum, oleksandr.molchanov@vsb.cz

Klíčová slova: Náboj částice, Elektrostatický odlučovač, Kotel malého výkonu

SUMMARY

The this study aimed on investigating the process of particle charging in an electrostatic precipitator (ESP) applied to control the particle matters emissions (PM) from small-scale heating units with solid fuels combustion. The correct evaluating of particles' charges defines the certainty of such ESPs' modelling. In context with this, some theories of particle charging are discussed. A new simplified evaluating method is presented, discussed, and application boundaries are determined. The fair of proposed method is verified with laboratory measurements.

ÚVOD

V současné době jednotky malých výkonů se spalováním pevných paliv hrají významnou roli v globálním znečištění ovzduší emisemi prachu (TZL). Tato skupina zařízení malých výkonu je prezentována topnými jednotkami o tepelném výkonu pod 300 kW a zahrnuje domácí kotle, které používají (a po dlouhou dobu budou používat z ekonomických důvodů) pevná paliva, zejména biomasu a fosilní paliva.

K omezení emisí jsou přijaty legislativní limity dle zákona o ochraně ovzduší (zák. č. 201/2012 Sb.) koncentrací prachu a také dle požadavků na Ekodesign (Nařízení Komise EU č. 2015/1189, kterým se provádí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/125/ES). Ekodesign omezuje koncentraci částic v emisích malých kotlů pod 40 mg/m³ (suchý plyn, 0 ° C, 101,3 kPa; při referenční hodnotě O₂ = 10% obj.). Výrobci kotlů tedy čelí potřebě splnit tento přísný požadavek a elektrostatické odlučovače (EO) jsou možnou volbou.

EO se široce používají k čištění plynů z průmyslových energetických a teplárenských zařízení; procesy v těchto průmyslových odlučovačích jsou důkladně studovány a je prezentováno velké množství přesných metod pro jejich modelování.

Charakter částic z malých zdrojů se však zcela liší od charakteru částic z průmyslových zdrojů emisí, zejména ve velikostech částic, jejím chemickém složení; dispersní soustava částic produkovaných malými zdroji není konstantní, ale se mění podle fáze spalovaní. Tyto specifické částice patří do submikronového spektra a ve většině případů se pohybují od 50 nm až 1000 nm. Podmínky spalování mají významný vliv nejen na rozměry částic, ale také na chemické složení: obsah nedopalu (uhlíku) je relevantně vyšší a pohybuje od 35 do 60 % hmotnostních.

EO používají elektrické pole pro nabíjení částic a další jejich odstraňování z proudících plynů. Obvyklý ESP je vybaven sršícími a usazovacími elektrodami. Připojením vysokého napětí mezi těmito elektrodami, vytváří se elektrické pole, vzniká korónový výboj a ionizuje se plynné médium. Jakmile se spaliny se suspendovanými částicemi dostávají do tohoto pole, částice se nabíjí kolizemi s ionty. Po nabití částice, pole ovlivňuje její chování - pohyb částic se přesměruje do elektrod. Takto se částice odstraňují z plynů a vyčištěný plyn opouští zařízení. Je zřejmé, že hodnota náboje významně ovlivňuje chování částice a následně i účinnost odlučování. Proto hraje přesnost hodnocení nabití částic zásadní roli při modelování účinnosti EO.

Implementace klasických metod modelování průmyslových EO může způsobit značnou nesprávnost v predikci chování částic v případě elektrostatického odlučování částic prachu od jednotek malých spalovacích zařízení. Proto vyvstává vysoká potřeba přesnosti výpočtu náboje částic emitovaných z malých spalovacích zařízení spalujících pevná paliva.

ZÁKLADY NABÍJENÍ A ZAMĚRENÍ VÝZKUMŮ

V poli korónového výboje ionty nejsou statickými, ale se pohybují chaoticky (v důsledku teplotního gradientu a gradientu koncentrace iontů) a taky směrově (pod vlivem vnějšního elektrického pole). Ionty se dostanou na povrch částic díky těmto chaotickým a směrovým složkám; přesto dva nabíjecí mechanismy jsou rozhozeny: difúzní a polní mechanismus.

Proces nabíjení částic lze popsat pomocí parametrů, jako je síla elektrického pole (*E*), doba nabíjení (*t*), průměr částice (*d*), pohyblivost iontů (u_i), relativní permitivita částicového materiálu (ε), náboj elektronu (*e*), koncentrace iontů (*N*), teploty plynů (*T*), průměrná rychlost molekul (*v*) a Boltzmannové konstanty (k_b).

Mechanismus polního nabíjení (Pauthenier and Moreaur-Hanot, 1932) předpokládá, že částice se nabíjí jen ionty, které pohybují v souladu s sílovými čarami aplikovaného pole a překročují částicový průřez. Role chaoticky pohybujících iontů je přitom zanedbávána. Množství takových nábojů je určeno tuto rovnicí

$$n_f(t) = \frac{\pi \varepsilon_0}{\varepsilon} \cdot \left(1 + 2\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right) E d^2 \frac{\varepsilon u_i N t}{4\varepsilon_0 + \varepsilon u_i N t} \tag{1}$$

Tato klasická rovnice polního nabíjení je správná s nejistotou 1–2% pro částice s průměry nad 2 μm, což se prokázalo pozdějšími praktickými verifikacemi.

Na druhé straně je role aplikovaného vnějšího pole zanedbatelně slabá pro částice s malými průměry. V takovém případě se částice nabije difúzním mechanismem. Během toho je předpokládáno, že dosáhnou povrchu částice pouze chaotický pochybující ionty, protože jich kinetická energie je dostatečně vysoká k překonání odcizovacího pole již nabité částice.

Počet elementárních nábojů shromážděných na povrchu částice difúzním mechanismem lze tedy vyhodnotit díky rovnici definované Whitem (White, 1951), která má následující podobu:

$$n_W^{dif}(t) = 2\pi\varepsilon_0 \frac{d}{e^2} k_b T ln \left(1 + \frac{\overline{v}e^2 dNt}{8\varepsilon_0 k_b T}\right)$$
(2)

V případě, že pole je slabým tento způsob docela přesně popisuje nabíjení jemných částic o průměrech porovnatelných s volnou cestou iontů, a pro částice větší než 0,1 µm vyhodnocení náboje pomocí difúzního mechanismu svou přesnost ztrácí.

Takové dělení hranic využití popsaných nabíjecích mechanismů podle velikosti částic je potvrzené rozsáhlým seznamem studií.

Distribuce velikosti částic z kotlů malých výkonů je nestabilní a silně závisí na fázích spalovacího procesu jak je to vidět z Obr. 1. Křivka (A) na tomto obrázku tedy odpovídá rozložení velikostí částic za nominálních podmínek, (C) - vzhledem k procesu doutnání, (B) - na přechodné podmínky. Přes tuto nestabilitu je evidentním, že emise

z kotlů malých výkonů obsahují málo částic, které by se mohly nabít čistě pomocí polního nebo difúzního mechanismu.



Obr. 1.: Velikostní distribuce částic

Klasická metoda hodnocení náboje je popsaná v praci (White, 1963), která tvrdí, že hodnota náboje částice se může přibližně určit jako součet jednotlivých nábojů podle polního (1) a difúzního (2) mechanismu. Z důvodu jednoduchosti je tato metoda výpočtu široce využívána v inženýrských výpočtech při modelování elektrostatického odlučování. Ale v případě modelovaní EO pro kotle malých výkonů s použitím této metody mohou vzniknout nepřesnosti. Existuje několik teorií snažících se popsat nabíjení částic o velikosti cca 100-1000 nm v poli koronového výboje (viz**Obr. 1**).

Za účelem rozšíření polního mechanismu na proces nabíjení jemných částic o průměrech srovnatelných s volnou drahou iontů, Cochet upravil Pauthenierovou rovnici a prezentoval to ve své práci (Cochet, 1961). Tato teorie je založená na předpokladu, že částice se nabije nárazy se zrychlenými ionty v poli, které prochází řezem částice, a také ionty, které tuto částici těsně minou ve vzdálenosti o velikosti střední volné dráhy iontů (λ). Pak množství náboje na částici (n_{ct}(t)) se vyjadřuje:

$$n_{Ct}(t) = \frac{\pi \varepsilon_0}{e} \left[\left(1 + \frac{2\lambda}{d} \right)^2 + \frac{2}{1 + \frac{2\lambda}{d}} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right] E d^2 \frac{e u_i N t}{4\varepsilon_0 + e u_i N t}$$
(3)

Pauthenier vysvětluje nabíjení částic na základě jiného principu. Ve své práci (Pauthenier, 1955) upřesňuje teorii difúzního nabíjení vlivem vnějšího pole na iontovou energii. Tento postoj umožnil vyhodnocení náboje části ($cn_{pt}(t)$) jako

$$n_{Pt}(t) = 2\pi\varepsilon_0 \frac{d}{\sigma} k_b T \cdot ln\left(\frac{\sqrt{8\pi}}{3} \cdot \frac{\overline{\langle v \rangle} e^2 dNt}{8\varepsilon_0 k_b T} \cdot \frac{\sinh\left(\frac{deE}{2k_b T}\right)}{\frac{deE}{2k_b T}} + 1\right)$$
(4)

Autoři příspěvku zjednodušili tuto rovnici (4) na mnohem pohodlnější metodu hodnocení náboje částic $(n_{pr}(t))$. Tato metoda vyžaduje menší počet vstupů a snižuje náročnost výpočtu:

$$n_{pr}(t) = 3 \cdot 10^4 \cdot d \cdot T \cdot \left(16.22 + \ln\left(\frac{\sqrt{T} \cdot t}{E}\right) + 5.78 \cdot 10^3 \cdot \frac{E \cdot d}{T}\right)$$
(5)

Další práce je zaměřena na predikcí účinnosti EO s použitím uvedených metod výpočtu nábojů a porovnává jejich přesnost s výsledky praktických měření provedených na konkrétním EO, který slouží k čištění spalin konkrétního kotle s použitím různých typů paliva. Přitom proces elektrostatického modelovaní je proveden s uvažováním uvedených metod a s ohledem na další podmínky:

1. Proces nabíjení je unipolární a probíhá v korónovém výbojovém poli EO.

2. Doba nabíjení odpovídá rezidenčnímu času strávenému spalinami v elektrickém poli.

3. Průměrná intenzita pole se pohybuje od 2×10^5 V/m až do 5×10^5 V/m, což odpovídá hodnotám intenzity poli rozvinutého korónového výboje.

4. Teploty spalin tolerují kolem 100°C a 170°C pro režimy sníženého a jmenovitého výkonu resp., přitom avšak nepřesahují 200 °C.

5. Nabíjení se zvažuje pro částice s distribucí velikostí podobné těm, které jsou uvedeny na Obr. 1.

METODY MĚŘENÍ A VÝPOČTŮ

Elektrostatické odlučovaní částic TZL ze spalin je zkoumáno na experimentálním uspořádání znázorněném na Obr. 2. Instalovaný automatický kotel o tepelném výkonu 100 kW byl při zkouškách najížděn na jmenovitý a snížený (30%) tepelný výkon. Jako palivo bylo použito hnědé uhlí a dřevěné pelety.



Obr. 2:Uspořádaní měřicího zařízení

K čistění kotlových spalin se používal vertikální voštinový EO s nerezovými dráty (o průměru 0,6 mm) jako sršící elektrod. Usazovací elektrody jsou tvořené množstvím 20ti hexagonů s délkou hrany 35 mm. Aktivní délka elektrod je 1000 mm. K vygenerování vysokého napětí s požadovanými parametry je vyvinuta výkonová jednotka v podobě násobiče napětí - Greinacherového multiplikátoru. Tato jednotka umožňuje napájení ESP s napětím až 15 kV a proudem až 15 mA. Překročení hodnoty HV vede k průrazu v mezielektrodové mezeře EO.

Uvedená experimentální instalace s ředicím tunelem zajišťuje implementaci vzorkování a početní koncentraci TZL, měření kterých je prováděno ve všech experimentech současně dvěma způsoby: čítačem kondenzovaných částic CPC a elektrickým nízkotlakým impaktorem ELPI.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Parametr	Unit	Hnědé uhlí nominální/snížený výkon	Pelety nominální/snížený výkon
Výkon kotle	kW	100/31	95/29
Teplota spalin	°C	160/105	170/100
Množství spalin	m ³ /h	266.4/126.9	295/128
koncentrace O ₂	‰ _{obj.}	6.8/12.8	9.6/13,2
CO *	mg/m ³	238/270	159/290
NO _X *	mg/m ³	287/274	152/120
SO ₂ *	mg/m ³	1412/1404	-/-
CO ₂ *	mg/m ³	194/192	209/207
TZL (EO vypnutý/zapnutý)*	mg/m ³	37(8)/42(11)	20(5.5)/26(6.5)

Informace o provádění experimentů a podmínkách jsou stručně uvedeny v Tab.č. 1. Tab. 1: Podmínky experimentů

Suché spaliny (0°C, 101.3 kPa); referenční $O_2 = 10 \%_{ob.}$

Výsledky predikcí účinnosti ESP jsou uvedeny na **Obr. 3** spolu s naměřenými výsledky ELPI +.



Obr. 3: Účinnosti EO

Vypočítané výsledky se ne vždy shodují s naměřenými údaji z důvodu tolerance pro metodu vzorkování, ale také kvůli obtížně uvažovanému účinku mechanických procesů v plynném médiu, jako je elektrický vítr, turbulence toku, atd. Kromě toho je driftová rychlost - základní součást rovnice účinnosti ESP - získána bez uvažování procesů mezi částicemi suspendovanými v plynném médiu. Posledně jmenovaný jev ovlivňuje nukleaci částic 18 nm. Koagulace byla pozorována pro částice nad 7 um.

Uvedené výsledky měření ELPI+ jsou potvrzeny paralelními měřeními CPC: hodnoty celkové numerické koncentrace měřené pomocí ELPI + a CPC se lišily o méně

než 20%. Je třeba zdůraznit, že měření frakcí nad 600 nm jsou ignorovány z důvodu zanedbatelnosti jejich původních koncentrací - asi 1 částice/cm³.

Navrhovaná metoda prokazuje uspokojivou konvergenci do Pauthenierové metody vyjma částic o průměrech pod 50 nm. Vzniká nutnost hodnocení hranic využití navrhované metody ve smyslu velikosti částic a času jich nabití.

Relativní tolerance navrhované metody k Pauthenierové metodě uvedené na Chyba! Nenalezen zdroj odkazů. je vyhodnocená takto:

$$\delta = \frac{n_{Pt}(t) - n_{pr}(t)}{n_{Pt}(t)} \tag{6}$$

Hodnoty nábojů částic definované podle metody autorů a Pauthenierové metody jsou velmi podobné, kromě částic pod 40 mn a doby nabíjení kratší než 0,08 s. U větších částic a delšího nabíjení byl rozdíl zanedbatelný.

Jde vidět, že navržená metoda v polích korónového výboje má omezenou hranici své aplikace dobou nabíjeni víc než 0,08 sec.



Obr. 4: Tolerance navrhované metody výpočtu vůči teorii (Pauthenier, 1955)

Závěrem je konstatování, že vyhodnocení náboje částic pomocí součtu nábojů vyžadovaných podle polního a difúzního mechanismu vede k nepřijatelnému zkreslení při modelování elektrostatického odlučování TZL z kotlů malých výkonů. K modelování takových EO metoda (Pauthenier, 1955) je uznaná jednou z nejvhodnějších kvůli nejsilnější podobnosti do výsledků laboratorních měření. Podle názoru autorů je toto zdůvodněno nejširším respektováním podmínek procesu nabíjení.

Autoři navrhli zjednodušený způsob hodnocení nábojů částic o velikosti 2...100 nm v poli korónového výboje s intenzitou 2...5×10⁵ V/m v době nabíjení od 0,1 sekundy. Přesnost navrhované metody je přijatelnou pro praktické technické výpočty, pak může tahle metoda být užitečnou v praktickém inženýrství elektrostatických odlučovačů.

Budoucí výzkum se musí zaměřit na přesné modelování částic vysrážených se zahrnutím sekundárních procesů v elektrickém poli EO.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena v rámci projektu MŠMT "Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth" (LO1403, projektu "Výzkum identifikace spalování nežádoucích látek a systémů autodiagnostiky kotlů na tuhá paliva pro vytápění domácností", reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/0010049 financovaného z ERDF a poroectu MPO v programu TRIO "Nízkoemisní ostrovní zdroje tepla na tuhá paliva do 500 kW" (FV20623).

LITERATURA

- Cochet, R., 1961. Collogie international -Colloque International sur la Physique des Forces Electrostatiques et Leurs Applications.
- Pauthenier, M., 1955. THEORIE DE LA VITESSE DE PRECIPITATION DES PARTICULES SUBMICRONIQUES DANS LES CHAMPS ELECTRIQUES IONISES. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences 240(15), 1610-1611.
- Pauthenier, M.M., Moreaur-Hanot, M., 1932. La chargé les partikules sferiques dan sun champ ionise J. Phys. Radium 3(12).
- White, H.J., 1951. Particle Charging in Electrostatic Precipitation. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers 70(2).
- White, H.J., 1963. Industrial Electrostatic Precipitation. Addison-Wesley Pub Co, U.S.A.

MEASUREMENT OF CLOUD CONDENSATION NUCLEI CONCENTRATIONS AT NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE

Pavel MORAVEC, Jakub ONDRÁČEK, Petra POKORNÁ, Vladimír ŽDÍMAL

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

Keywords: ACTRIS-CZ RI, Atmospheric aerosols, Cloud condensation nuclei, Cloud condensation nuclei counter, PM_{2.5}

INTRODUCTION

Atmospheric aerosol particles that allow condensation of slightly supersaturated water vapor on their surface and form cloud droplets are called Cloud Condensation Nuclei (CCN). Elevated concentrations of CCN tend to increase concentration and decrease size of droplets in a cloud. This may lead to suppression of precipitation in shallow and short-lived clouds and enhancement of precipitation in deep convective clouds. An important task is therefore to determine the ability of aerosol particles to act as CCN under relevant atmospheric conditions (Rose et al., 2010). In order to incorporate the effects of CCN in meteorological models, knowledge of their spatial and temporal distribution in the atmosphere is essential (Huang *at al.*, 2007). Observations are typically presented as number concentration of CCN as a function of water vapor supersaturation (Roberts and Nenes, 2005). Long-term CCN measurements are performed at aerosol monitoring sites such as those forming ACTRIS (Aerosols, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure) network. In this presentation, we report first experience and results of CCN measurements using Dual Column Cloud Condensation Nuclei Counter at the National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK), a rural background site in the Czech Republic.

EXPERIMENTAL SETUP

Measurements of cloud condensation nuclei concentrations are most often carried out using a Cloud Condensation Nuclei Counter (CCNC). Some research groups have developed their own CCNC instruments based on various operation principles. However, the continuous-flow streamwise thermal gradient CCNC (Roberts and Nenes, 2005) from Droplet Measurement Technology (DMT, Boulder, USA), is the only commercially available instrument for this purpose. The DMT CCNC operates on the principle that heat conduction in air is slower than diffusion of water vapor (Roberts and Nenes, 2005). The CCNC operates by maintaining a positive temperature difference between the top of the column and its bottom. Inside the column, supersaturated water vapor condition is caused by diffusion of water vapor from the warm wet column wall toward the centerline at faster rate than the heat.

To provide homogeneous data sets of high-quality CCN measurements to the EBAS database, a standardized operation procedure (SOP) was defined within the ACTRIS-2 project (WP3-NA3). The SOPs are defined for both polydisperse and monodisperse measurements. Dual column CCN counter we are using provides us with two simultaneous measurements of CCN concentrations. There can be used different combinations of supersaturations (SS) on time in each column, so that during one

measuring cycle, data for more SSs can be collected. Another possibility is to perform polydisperse CCN measurement in one column and monodisperse in the other. The advantage of monodisperse CCN concentration measurement is that one can obtain fractions of activated aerosol particles for several sizes of particles at each SS, so that two-dimensional CCN concentration spectra can be obtained during one measuring cycle. Possible experimental setups for polydisperse and monodisperse measurements are shown in Figure 1. For monodisperse measurements, besides CCNC also aerosol dryer, aerosol neutralizer and DMA are necessary to select the particle size to enter the CCNC column.



Fig. 1: Experimental setup for polydisperse (a) and monodisperse (b) CCN mesurements. Reprinted from SOP (WP3-NA3).

In the beginning, we decided to start with direct measurement of the CCN number concentration of the whole polydisperse aerosol sample in both columns in parallel. We used 45 minutes duration of a complete measuring cycle with six values of supersaturation and time intervals as follows:

Tab. 1: Supersaturations and time intervals for polydisperse CCN measurement cycle

SS	0.1	0.15	0.2	0.3	0.5	1.0
Time [min]	10	6	6	7	8	8



Fig. 2: Temperature gradients and SSs during polydisperse CCN measurement cycle.

Temperature differences necessary to achieve defined SSs for one measurement cycle are shown in Figure 1, where T_1 denotes temperature in the upper end of the column (inlet), T_2 in the middle, T_3 in the lower end (outlet) of the column and T_{Sample} is temperature of sample air in the CCNC manifold. Noticeable is slow decrease of temperatures T_2 and T_3 during the transition from SS=1% to SS=0.1%, which takes about six minutes of the time interval for SS=0.1%. Measurements are performed at National Atmospheric Observatory Košetice (http://portal.chmi.cz/o-nas/organizacni-struktura/usek-kvality-ovzdusi/oddeleni-observator-Kosetice/zakladni-informace). The aerosol sample for CCNC is extracted from a flow splitter connected to a PM_{2.5} sampling head.

RESULTS AND CONCLUSIONS

An example of CCN number concentration during measuring cycle is shown in Figure 3. The cycle was measured during very stable outdoor particle concentration (N_{CPC}) at about $13 \times 10^3 \text{ #/cm}^3$, detected by CPC (TSI model 3775). Time dependence of CCN number concentration (N_{CCN}) is characterized by overshoots of actual concentration during transient periods from one SS to another. Nevertheless, there are at least three minutes of steady state CCN concentrations (N_{CCN}, mean) for each SS, which is enough for collection of statistically significant samples of the data. It can be seen that only part of aerosol particles is activated even at SS=1%. This is possibly caused by presence of high number of very small particles (< 50 nm) in the air sample, meaning that they can not be detected by the photometric method used in the CCNC. The other explanation would be that rather high percentage of these aerosol particles were freshly formed and hydrophobic.



Fig. 3 Time course of CCN (N_{CCN}) and CPC (N_{CPC}) number concentrations and mean steady state CCN number concentrations ($N_{CCN, mean}$) and SSs during one measuring cycle.

The measured particle number concentration $13x10^3 \text{ #/cm}^3$ is rather high for a rural background station as NAOK and means that the site was either influenced by a new particle formation event or that some local pollution affected the site.

In the next step we plan to submit the results of our ambient CCN measurements to the EBAS database and subsequently to the World data centre for aerosols (WDCA; http://www.gaw-wdca.org/). Afterwards we plan to perform simultaneous measurements of polydisperse and monodisperse CCN concentrations using dual column cloud condensation nuclei counter.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported from European Regional Development Fund-Project "ACTRIS-CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315) and by the infrastructure projet of the MEYS of the Czech Republic ACTRIS-CZ – LM2015037.

REFERENCES

- 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, doi:10.1029/2006JD007114 (2007).
- 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).
- WP3- NA3: In-situ chemical, physical and optical properties of aerosols. Deliverable D3.13: Standardized protocol for CCN measurements, http://fp7.actris.eu/Portals/97/deliverables/PU/WP3_D3.13_M24.pdf

COMPARISON OF WINTER BIOMASS BURNING SOURCE CONTRIBUTION AT NATIONAL ATMOSPHERIC OBSERVATORY KOŠETICE BASED ON AMS AND AETHALOMETER DATA

Jaroslav SCHWARZ¹, Petr VODIČKA¹, Naděžda ZÍKOVÁ¹, Saliou MBENGUE², Norbert SERFOZO², Petra POKORNÁ¹, Otakar MAKEŠ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals, CAS, Prague, Czech Republic, schwarz@icpf.cas.cz
² CzechGlobe, CAS, Brno, Czech Republic

Keywords: Atmospheric aerosols, Chemical composition, AMS, NR-PM1, PMF-ME2, Aethalometer model

INTRODUCTION

Although atmospheric aerosol concentrations exhibit decreasing trend in last decades, the contribution of aerosol emitted by biomass combustion is opposite due to increasing wood combustion used for residential heating (Pokorná et al. 2018). Previous works (Schwarz et. al. 2016) determined that the share of aerosol of biomass burning origin was up to 50 % in winter. In this work, the data from aerosol mass spectrometer (AMS) and Positive Matrix Factorization (PMF) are used to elucidate biomass combustion aerosol impact at National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK) and the results are compared with simple aethalometer model approach.

Fig. 1: Scatter plot of mass concentrations of biomass burning factor (x-axis) and black carbon from biomass burning of 10 min time resolution data (y-axis).

EXPERIMENTAL SETUP

The non-refractive PM1 (NR-PM1) aerosol was sampled and analyzed using a Compact Time of Fight Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF-AMS, Aerodyne research,

USA) at NAOK from November 2018 till June 2019 in parallel with PM10 sampled by Aethalometer AE33 (Maggee Scientific, USA) both with 1 min integration time, averaged to 10 min. This work concentrates on winter period from 08/01 - 06/03 2019.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Fig. 1 shows scatter plot of BC_{bb} and factor 1 from PMF solution identified as biomass burning factor based on organic m/z 60 content. However, mass concentration of BC_{bb} is much higher even if we take into account AMS data uncorrected for collection efficiency. Diurnal cycles of biomass burning factor, BC_{bb} and organic m/z 60 shown in Fig. 2 suggest that factor 1 does not contain aerosol transported to NAOK from longer distances as it has the highest midday decrease in comparison with the other quantities.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by MEYS of the Czech Republic under INTER-EXCELENCE INTERCOST program under grant agreement No. LTC18068 and under the grant ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315).

REFERENCES

- Pokorná, P., Schwarz, J., Krejčí, R., Swietlicki, E., Havránek, V., Ždímal, V., *Environ. Poll.* 241, 841-851, (2018).
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J., Ždímal, V., *Atmos. Res* 176, 108-120, (2016).

MODELLING OF BINARY NUCLEATION IN LAMINAR CO-FLOW TUBE

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

¹Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká Republika, travnickovat@icpf.cas.cz ²Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústínad Labem, ČeskáRepublika ³Ústav termomechaniky, AV ČR, Praha, Česká Republika, hruby@it.cas.cz

Klíčová slova: Binární nukleace, H2SO4, H2O, Laminární souproudá komora, Simulace

SUMMARY

Particle nucleation is one of the important phenomena encountered in both chemical engineering and environmental studies. The Laminar Co-Flow Tube (LCFT) was designed for experimental measurement of binary and ternary nucleation of mixtures of atmospheric aerosols at laboratory conditions, most often $H_2SO_4 + H_2O +$ amines (MEA, TEA)/terpenes (α -pinene, limonene). Two models were used for mathematical modeling of momentum and mass transfer in the LFDC; 2D axisymmetric CFD model and simplified 1D analytical model. A parametric study was carried out using both models and the influence of the individual simplifications of analytical model on overall behavior of the system was discussed.

ÚVOD

Nukleace částic je jedním z důležitých jevů, se kterým se setkáváme jak v chemickém inženýrství, tak při studiu životního prostředí. Laminární souproudá komora (Laminar Co-Flow Tube (LCFT)) byla navržena pro experimentální měření binární a ternární nukleace směsí atmosférických aerosolů v laboratorních podmínkách, nejčastěji $H_2SO_4 + H_2O + aminy$ (MEA, TEA) / terpeny (α -pinen, limonen). Jsou-li nukleační složky vedeny v souproudu s H_2SO_4 v axiálním toku, může v axiální oblasti komory vzniknout jasně definovaná nukleační zóna. V důsledku toho jsou ztráty vznikajících částic na stěnách zařízení minimalizovány. Laminární tok umožňuje matematické modelování profilů rychlosti a parciálního tlaku v komoře. Z nich je pak možné předpovídat tvar a velikost nukleační zóny a následně rychlost nukleace. Pro matematické modelování přestupu hybnosti a hmoty v LFDC byly použity dva modely; 2D axisymetrický CFD model a zjednodušený 1D analytický model. Byla provedena parametrická studie s využitím obou modelů a byl diskutován vliv jednotlivých zjednodušení analytického modelu na celkové chování systému.

METODY MĚŘENÍ

Měření nukleace H₂SO₄ s vodní parou pomocí LCFT je podrobně popsáno v publikaci [1]. Zařízení LCFT se skládá ze dvou souosých trubic. Směs dusíku (inertního plynu) s kyselinou sírovou je přiváděna do vnitřní trubice. Směs dusíku s vodní parou proudí souběžně uvnitř pláště vnitřní a vnější trubice. Po ustálení laminárních profilů se axiální proud spojí s proudem v plášti. Velikost a poměr průtoků jsou nastaveny tak, aby proudění zůstalo laminární po otevření vnitřní trubice a obě směsi byly v difúzním kontaktu. Pokud jsou koncentrace par H₂SO₄ a vody dostatečně vysoké, začnou se v nukleační zóně nukleační rychlostí J vytvářet stabilní zárodky. Vzniklé částice, které dosáhly detekovatelné velikosti, jsou počítány pomocí čítače částic PSM (Particle Size Magnifier). Pro získání nukleačních izoterem byla experimentální měření doplněna numerickými CFD simulacemi. 2D axisymetrický CFD model řeší Navier-Stokesovy
rovnice s rovnicí kontinuity a hmotnostní bilancí složek. Zjednodušený analytický 1D model předpokládá konstantní profil rychlosti toku (plug flow) a zanedbatelnou difúzi v axiálním směru. Pro modelování rychlosti nukleace, byl použit model Wyslouzil et al. [2]. Všechny výsledky byly normalizovány pro relativní vlhkost *Rh* = 0.38. VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Výsledné nukleační izotermy získané experimentem a následným modelováním pomocí numerického modelu ($v_z=v_z(r)$) a analytického modelu se třemi různými volbami rychlosti pístového toku: $v_z=v_{avg}$ (prům. hodnota laminárního rychl. profilu), $v_z=v_{max}$ (maximální hodnota rychl. profilu v oblasti souproudu), $v_z=v_{i,max}$ (maximální hodnota rychl. profilu v nitřní trubky) jsou znázorněny na obrázku 1.



Obr. 1: Srovnání nukleačních izoterem pro 15 and 27°C počítané pomocí CFD numerického modelu $v_z=v_z(r)$ a analytického modelu s různými rychlostmi pístového toku: $v_z=v_{avg}$, $v_z=v_{max}$ a $v_z=v_{i,max}$.

Odchylky v maximální experimentální nukleační rychlosti jsou způsobeny odlišným modelováním toku plynu v oblasti nukleační zóny. Vhodným výběrem hodnoty rychlosti pístového toku v analytickém modelu je možné dosáhnout toho, že umístění a tvar nukleační zóny bude podobné a také výsledné rychlosti nukleace budou odhadnuty s dostatečnou přesností. Použití analytického modelu je vhodné pro tento typ nukleačních experimentů s výhodou značné úspory času na zpracování.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři práce děkují grantu Grantové Agentury České Republiky 17-19798S

LITERATURA

- T. Travnickova, L. Skrabalova, J. Havlica, P. Krejci, J. Hruby, V. Zdimal, Tellus B, 70 (2018).
- [2] B.E. Wyslouzil, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, K. Okuyama, J. Chem. Phys., 94 (1991) 6842-6850.

THERMODYNAMIC STUDY OF WATER ACTIVITY IN ATMOSPHERIC AEROSOL PARTICLES

Behnaz ASADZADEH¹, Magdalena BENDOVÁ¹, Vladimir ŽDÍMAL¹

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Department of Aerosols Chemistry and Physics, AS CR, Prague, Czech Republic, asadzadeh@icpf.cas.cz

Keywords: Atmospheric aerosols, Hygroscopicity, Thermodynamics, Activity coefficient

INTRODUCTION

Atmospheric aerosols are complex mixtures of various inorganic-organic compounds and play significant roles in atmospheric chemistry, earth's climate, and global radiation budget as well as in human health. Hygroscopicity is the ability of the particle to uptake water from surrounding environment. Hygroscopicity can directly control the size distribution, chemical reactivity, and phase state of aerosol particles and thus contribute to radiative forcing on the climate system, including both the direct forcing by absorbing or scattering light and indirect forcing through activation of cloud condensation nuclei (CCN) (Jing et al., 2016). Interactions between inorganic-organic may have a crucial impact on the hygroscopic behaviour of aerosol droplets and lead to discrepancies from ideal thermodynamic behavior. The non-ideality of mixtures in aerosol particles influences the gas-particle partitioning and affects the physical state of the condensed phase, potentially leading to liquid-liquid phase separation (Zuend et al., 2008). Thermodynamic models are key tools to gain insight into the non-ideal behavior of organic-inorganic mixtures. By means of activity coefficients, non-ideal behaviour can be taken into account. In this study we developed a thermodynamic segment-based local composition model named NRTL (Non Random Two Liquid) to describe the activity coefficients of organic and inorganic aerosol particles.

RESULTS AND CONCLUSIONS

Hygroscopic growth and activation to cloud droplets depend on particle size and chemical composition and are described by the Kohler theory. The equation combines both the Raoult and Kelvin effect and has the following form (Köhler, 1936):

$$RH = a_{w}. S_{kelvin,}$$
(1)

Raoult's law can be modified for non-ideal solutions by introducing the activity coefficient of water γ_w . Deviations from ideal behaviour and the modified Raoult's law can be expressed as: $a_w = \gamma_w X_w$, (2)

In equation (2), activity coefficient of water γ_w as a function of mole fraction (X_w) could be empirically known or obtained from thermodynamic models.

A thermodynamic description has to provide activity coefficients to account for solution non-idealities of mixtures with varying water content. To this end the thermodynamic segment-based local composition model has been developed for the calculation of activity coefficients of different chemical species in inorganic and organic atmospheric aerosol particles. This models consists of the (Pitzer-Debye-Hückel) PDH term, for long-range (LR) part, and (Non Random Two Liquid) NRTL term for short-range (SR) part. The long-range interaction term accounts for the electrostatic interactions between ions, and the short-range interaction term considers the non-electrostatic interactions between all species.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{SR}, \qquad (3)$$

The Pitzer-Debye-Hückel equation for long-range interaction term is described as:

$$\ln \gamma_m^{*PDH} = \frac{2A_{\phi}I_x^{1.5}}{M_m^{0.5}(1+\rho I_x^{0.5})},$$
(4)

where the Debye-Hückel constant for osmotic coefficient (A_{ϕ}) is represented as:

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_m)^{1/2} (\frac{e^2}{4\pi a D_m kT})^{3/2}, \qquad (4a)$$

These equations can be found in detail in (Simonson et al., 1986). The NRTL model which assumes that all components are in a liquid solution is given by:

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\sum_{j}^{n} x_{j} G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{l}^{n} x_{l} G_{li}} + \sum_{j}^{n} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{l}^{n} x_{l} G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r}^{n} x_{r} G_{rj} \tau_{rj}}{\sum_{l}^{n} x_{l} G_{lj}} \right) ,$$
(5)

where $G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij})$ and α , τ_{ij} are the model parameters of this equation.

Using the obtained interaction parameters from solid–liquid (SLE) equilibrium measurements, the unsymmetrical activity coefficients and water activity data for some organic and inorganic aerosol particles were calculated. For example in Table 1, the experimental water activities for ammonium nitrate are compared with the predicted values from NRTL model.

Tab. 1: Experimental water activity data of Ammonium Nitrate along with those predicted from NRTL model at *T*=298.15.

$a_{\rm w}^{\rm exp}$	0.045	0.096	0.194	0.293	0.391	0.533	0.641	Sd
a_{w}^{NRTL}	0.037	0.078	0.156	0.232	0.308	0.418	0.505	
$a_{\rm w}^{\rm exp}$	0.739	0.763	0.785	0.807	0.829	0.849	0.873	0.116
a_{w}^{NRTL}	0.593	0.617	0.640	0.664	0.690	0.716	0.749	

Sd = 1/NP

 $\sum |(a_w^{exp} - a_w^{cal})| / a_w^{exp} = 0.116$, NP is the number of experimental data points. As can be seen from Table 1, there is relatively good agreement between experimental and predicted water activity data

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the ERDF project "ACTRIS-CZ RI" (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315) and ACTRIS-CZ -LM2015037.

REFERENCES

- Jing, B., Tong, S., Liu, Q., Li, K., Wang, W., Zhang, Y., and Ge, M.: Hygroscopic behavior of multicomponent organic aerosols and their internal mixtures with ammonium sulfate, Atmos. Chem. Phys., 16, 4101–4118, (2016).
- Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B.P., Peter, T.: A thermodynamic model of mixed organic-Inorganic aerosols to predict activity coefficients, Atmos. Chem. Phys., 8, 4559– 4593, 2008.
- Kohler. H.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets, T. Faraday Soc. 32, 1152–1161, (1936).
- Simonson, J.M., Pitzer, K.S., Thermodynamics of multicomponent, miscible ionic systems: the system lithium nitrate-potassium nitrate-water, J. Phys. Chem. 90, 3009–3013, (1986).

INDOOR PARTICLES OF OUTDOOR ORIGIN IN DEPOSITORIES

Ludmila MAŠKOVÁ, Jiří SMOLÍK, Tereza TRÁVNÍČKOVÁ, Jaromír HAVLICA, Jakub ONDRÁČEK, Lucie ONDRÁČKOVÁ

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

Keywords: Indoor air quality, Indoor/outdoor ratio, Infiltration factor

INTRODUCTION

Pollution in indoor environment can cause irreversible degradation of materials stored there. The air quality in depositories housed in historical buildings depends mainly on outdoor pollution infiltrated through the building envelope. There are several strategies to control the indoor air pollution. However, most of them including reconstruction, which is problematic in historical monuments. Thus detailed information about indoor air quality and factors influencing it is needed.

METHODOLOGY

The measurements were carried out in five historic depositories representing different outdoor environments: (1) the Baroque Libary Hall of the National Library in Prague (urban area with traffic), (2) the State Regional Archives in Třebon (residential area with tourism), (3) the Depository of the Research Library of South Bohemia at Zlata Koruna (rural area), (4) the Library in the Regional Museum in Teplice (industrial area), and (5) the Central Depository of the National Museum in Terezin (residential area).

Indoor and outdoor particle number concentrations were measured by a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, model 3934C, TSI, USA) and an Aerodynamic Particle Sizer (APS, model 3320, TSI, USA). Alternatively, Ultrafine Particle Monitor (UFPM, model 3031, TSI, USA) was used insteated of the SMPS. Both instruments sampled from both inside and outside simultaneusly using an electrically actuated three-way ball valve connected to a common programmable controller. The SMPS/UFPM and APS number-based concentrations were converted to mass concentrations with aerodynamic diameter using an algorithm described by Sioutas et al. (1999).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Temporal variation of size resolved indoor and outdoor PM showed that in the most depositories the main source of indoor fine and coarse PM is the infiltration from the outdoor environment. Seasonal averaged mass size distributions were bimodal in all cases, with peaks in the size range $0.1 - 1 \mu m$ and $1 - 10 \mu m$ and minimum between fine and coarse particles at around $1 \mu m$. Indoor concentrations were lower than the outdoor ones, with dominant fine particles, accouting for more than 70% of outdoor and 90% of indoor PM10. Following the bimodal mass size distributions we split fine and coarse particles into two fractions PM1 and PM10-1.

The I/O relationship was described by the infiltration factor (Finf). At steadystate conditions and no particles generated indoors it simply equals to I/O concentrations. As can be seen from Fig. 1 a) infiltration factors of fine particles are higher compared to coarse particles, b) both factors show relative low seasonal variability, and c) factors show marked differences among depositories. Thus yearly averaged values were calculated representing site specific infiltration factors parameter for each location.





To asses the effect of outdoor air pollution on indoor air quality during different periods e.g. to estimate the dose of pollutants, collections were exposed in past or could be exposed in future the site specific factors need to be combined with data on local air pollution. We used long-term (about 20-years) air quality data provided by the monitoring network of the Czech hydrometeorogical institute (CHMI). For every location the closest CHMI station was selected and daily outdoor concentrations were compared by the linear regresion. The results showed that the data strongly correlated.

For the assessment long-term outdoor PM10 concentration was estimeted using CHMI average and the regression. Than the concentration was split into average contribution of PM1 and PM10-1 fractions. In the next step the contribution of outdoor PM10 was estimated using site specific PM1 and PM10-1 infiltration factors. The resulted estimated long-term PM1 and PM10-1 (Table 1) revealed that the recommended limits are exceeded in all depositories (ASHRAE, 2011, Tétreault, 2003).

Tab. 1: Estima	ated long-term in	ndoor concentrations	of PM1 and P	M10-1 (µg·n	n-3).
----------------	-------------------	----------------------	--------------	-------------	-------

	Prague	Trebon	Zlata Koruna	Teplice	Terezin
PM1	13.2	9.2	6.0	8.7	4.0
PM10-1	1.8	0.7	0.4	0.5	0.2

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic under grant DG18P02OVV048.

REFERENCES

ASHRAE, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Applications SI Edition, Part 23. Museums, Galleries, Archives, and Libraries, Atlanta, (2011).

Sioutas, C. Evaluation of the Measurement Performance of the Scanning Mobility Particle Sizer and Aerodynamic Particle Sizer. *Aerosol Sci. Technol.* 30(1), 84-92, (1999).

Tétreault, J. Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: Risk assessment, control strategies, and preservation management. Ottawa: *Canadian Conservation Institute*, (2003).

ABSENCE DĚTÍ V MATEŘSKÉ ŠKOLCE PRO NEMOCI DÝCHACÍCH CEST A ULTRAJEMNÉ ČÁSTICE, BC, PM_{2,5}, PM₁₀, NO₂ A SO₂ V PROJEKTU ODCOM

Eva RYCHLÍKOVÁ¹, Jiří SKORKOVSKÝ¹, Helena PLACHÁ², Miroslav BITTER², David ŠUBRT¹, Jana MORAVCOVÁ¹ ¹Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem, Ústí nad Labem, Česká Republika, eva.rychlikova@zuusti.cz ²Český hydrometeorologický ústav, Praha, Česká republika, helena.placha@chmi.cz

Klíčová slova: Atmosférické aerosoly, UFP, Děti, Nemocnost

SUMMARY

In this study we measured absence for respiratory disease in kindergarten children together with the level of SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁(BC), UFP. Strongest relation we found for PM₁(BC) (RR=1,219 (CI 1,096; 1,382).

ÚVOD

Znečištění ovzduší má vliv na zdraví (Dostál et al., 2009) a to i v oblasti Podkrušnohoří (Kotěšovec, 2011). Spolu se zlepšením měřící techniky je možné sledovat i zřejmý efekt jemnějších částic (Ibald-Mulli et al., 2002). Studie vychází z hypotézy, že znečištění ovzduší vede ke zvýšeným absencím ve školce z důvodu onemocnění dýchacích cest s možnými důsledky, které mohou přinést problémy v dalším životě. Časné dětství představuje kritické expoziční období pro respirační zdraví (Schwarz, 1999).

METODY MĚŘENÍ

V projektu jsme se zaměřili i na sledování zdraví dětské populace na české straně Krušných hor v Litvínově. Po souhlasu rodičů a při dodržení podmínek GDPR jsme ve dvou obdobích - lednu - březnu 2017 a listopadu 2017 - březnu 2018 sledovali nepřítomnost dětí ve školce pro nemoci dýchacích cest. Sledovaným obdobím byl ledenbřezen 2017, listopad 2017-březen 2018. Evidence probíhala denně ráno a sledovaným prvkem byl den nepřítomnosti ve školce pro respirační onemocnění. Nezávisle proměnné představovaly koncentrace znečištění ovzduší SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}, monitorované na měřící stanici Lom u Mostu (ULOMA, ULOMX), která byla v rámci projektu OdCom vybavena monitoringem PM₁(BC) a měřením počtu ultrajemných částic SMPS, frakce o velikosti 20-100 nm a 20 - 800. Zohlednili jsme i teplotu a vlhkost vzduchu. Ke statistickému zpracování bylo využito software R+ a generalizovaného aditivního modelu. Aby bylo možné znázornit časový průběh asociace mezi škodlivými látkami v ovzduší a zdravotními parametry, byly v modelu použity lagy (1;2;3;4;5) a pro kumulaci efektů lagy 0-1;2-5; 0-5. Byl vypočítán vzestup relativního rizika (RR) v procentech. Jedná se o pravděpodobnost rizika výskytu zdravotního parametru při zvýšení znečištění ovzduší o jedno mezikvartilové rozpětí koncentrací škodliviny vypočtené podle vzorce RR=exp(ß+IQR). Beta (ß) odpovídá regresnímu koeficientu odhadu efektu.

VÝSLEDKY, DISKUZE



Obr. 1: Vliv black carbon (BC) – PM1 a percentuální nárůst absence dětí v mateřské škole včetně opoždění efektu (lag)

Absence v mateřské školce pro expozici PM1(BC)- se zvýšila v týž den o 18,2 %, a s odložením jednoho dne (lag 1) 15%. Risk Ratio odpovídalo v týž den RR=1,182 (CI 1,042; 1,340) a s lag 1 RR=1,155 (CI 1,038; 1,285). Pro oba dva dny bylo p-0,010 a pro lag 1 p-0,004. Nejvyšší statisticky významná vazba byla nalezena pro interval lag 0-1den s nejvyšší hodnotou rizika RR = 1,219 (CI 1,076; 1,382) p- 0,002. IQR pro aerosol BC byl pro 0-5 dní 2,1 ug/m³.

ZÁVĚR

Prioritou v ovzduší a nejvyšší zdravotní efekt přinesly koncentrace PM1 (BC) (medián 1,4, maximum 7,2 ug/m³), dále pak ultrajemné aerosolové částice. Onemocnění dýchacích cest jsou většinou zánětlivá, úlohu hraje složení aerosolů, oxidační potenciál, kovy.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují všem partnerům projektu, kteří byli nápomocni při jeho řešení.

LITERATURA

- Dostal M., Nozicka Jiří, Rychlikova Eva., Sram, RJ.: The Health of Children and Outdoor, Epidemiology, <u>(20) 6 S138</u>, (2009).
- Kotěšovec F., Skorkovský J., Porovnání úmrtnosti v Severních Čechách ve dvou obdobích vysokého a nízkého znečištění ovzduší: Ochrana ovzduší, (5-6): 19-23,(2011).
- Ibald-Mulli A., Wichmann A., Kreyling EW., Peters A.: Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles, Journal of Aerosol Medicine, 15, (2), 189-201 (2000).

Schwartz J.: Air pollution and children's health, Pediatrics, 113, 1037-1043 (2004).

KONCENTRACE VYBRANÝCH PRVKŮ V PRAŠNÉM AEROSOLU PM₁₀ V SOKOLOVĚ, LOMU U MOSTU A KOŠETICÍCH V ROCE 2018

Ivan BENEŠ¹, Slavomír ADAMEC¹

¹Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem, Ústí nad Labem, Česká Republika, ivan.benes@zuusti.cz

Klíčová slova: Prašný aerosol, PM10, Sokolov, Lom u Mostu, Košetice, Těžké kovy

SUMMARY

In project financed by Czech Science Foundation (GACR) comparison of concentrations of selected elements in particulate matter PM_{10} on project sites and background station Košetice was done. Monthly average concentrations were compared.

ÚVOD

V rámci projektu GAČR financovaného Grantovou agenturou České republiky jsme provedli porovnání koncentrací prvků analyzovaných v roce 2018 pro tento projekt s koncentracemi zjištěnými v témže roce v pozaďové stanici Košetice. Jsou porovnávány průměrné měsíční koncentrace.

METODY MĚŘENÍ

Protože pro ISKO a pro náš projekt bylo sledováno poněkud jiné složení prašného aerosolu PM₁₀, byly pro tuto studii vybrány prvky analyzované na všech třech místech, tedy Sokolov, Lom u Mostu a Košetice. Odběry byly prováděny ve všech případech stejným způsobem a na stejné filtry. Po odběru byly filtry dopraveny k analýze do laboratoře. Analýza filtrů byla prováděna po gravimetrickém stanovení ICP-MS. Pro analýzu byly filtry spojovány, a to harmonizovaně ve stejném rytmu. Sledované prvky: As (arzen), Cd (kadmium), Cr (chrom), Cu (měď), Mn (mangan), Ni (nikl), Pb (olovo), Se (selen), V (vanad) a Zn (zinek).

VÝSLEDKY, DISKUSE, ZÁVĚRY

Budou diskutovány koncentrace těchto prvků v jednotlivých měsících roku 2018 a diskutovány možné příčiny zjištěných rozdílů. Z průměrných ročních koncentrací v roce 2018 je patrno, že zdaleka nejvyšší koncentrace sledovaných prvků jsou nacházeny ve stanici Lom u Mostu, zatímco koncentrace sledovaných prvků v obou dalších stanicích jsou nižší, nejnižší jsou pak v pozaďové stanici Košetice (Obr. 1).



Obr. 1: Průměrné roční koncentrace vybraných prvků na stanicích Lom u Mostu, Sokolov a Košetice v roce 2018.

LITERATURA

Data z Lomu u Mostu:

http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2018_enh/pollution_ month/month_ULOM0_R_TK_CZ.html (07.10.2019 19:00)

Data z Košetic:

http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2018_enh/pollution_ month/month_JKOS0_R_TK_CZ.html (07.10.2019 19:03)

THE MEASUREMENT OF THE HETEROGENEOUS PARTICLES IN THE STEAM

Ondřej BARTOŠ^{1,2}, Jan HRUBÝ¹, Vladimír ŽDÍMAL³, Michal KOLOVRATNÍK², Ivo JIŘÍČEK⁴, Pavel MORAVEC³, Naděžda ZÍKOVÁ³

¹ Institute of Thermomechanics AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic
 ² Department of Energy Engineering, CTU in Prague, Prague, Czech Republic
 ³ Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic
 ⁴ Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic

Keywords: Heterogeneous nucleation, Steam turbine, Ultrafine aerosol particles

INTRODUCTION

The aim of this extended abstract is to reveal the work done as cooperation between several institutions which was presented and published in recent years (Kolovratník, 2014). The formation of droplets in low-pressure steam turbines has a significant impact on the efficiency of energy conversion due to the strongly nonequilibrium nature of this process. The condensed water also erodes the turbine blades. A very important question is to what extent heterogeneous nucleation contributes to the phase transition process. In the case of heterogeneous nucleation, the number of droplets depends only on the number of heterogeneous particles in the system, whereas in the case of homogeneous nucleation, the number of created droplets is determined rather by the expansion rate – in a faster expansion, greater supersaturation and more droplets are formed until the released condensation enthalpy quenches the nucleation.

The specific number of droplets (number of droplets per unit mass of steam) formed in the turbine can be determined by optical probes, developed first by Walters and later in the Czech Republic improved by Petr and Kolovratník. Until recently, no information was available on the relative importance of heterogeneous nucleation in forming these droplets.

EXPERIMENTAL SETUP

The measurements reported here were performed at Power Plant Prunéřov II (PRUII). The superheated steam was sampled at two ports connected to steam extraction pipes, one at 0.133 MPa, 174 °C, and the second at a higher pressure level of 0.27 MPa, 250 °C. The sampling system schema is shown in Fig. 1.

The sample flows into the sampling head which is mounted in the sampled space. A rod-shaped sampling head is inserted into the test space. The sampling head is provided with a short capillary tube which serves as the particle inlet. The inlet capillary tube used in the measurements had an internal diameter of 0.4 mm and length of 20 mm. The pressure drop across the capillary is extremely small (~20 mm of water column). In order to maintain this low pressure difference, a special flow-control unit was developed, controlling the flow rate and pressure of the nitrogen. The flow through the capillary tube is laminar.



Fig. 1: Schematic diagram of the steam sampling system.

Besides the particle inlet, the sampling head also contains a large inlet for bulk steam sampling. This is used for chemical analysis of the steam and as a pressure reference for the flow-control unit. The bulk steam sampling line also helps to maintain a high temperature in the sampling head.

After exiting the capillary, the sample is mixed with nitrogen taken from a standard cylinder. An in-line ultrafine particulate filter is used to avoid a sampling artifact from the gas line. The flow rate is typically up to 10 normal litres per minute. The nitrogen is further heated in an electric pre-heater to a temperature close to that of the sampled steam.

The pressure of the moist nitrogen containing particles is reduced in the metering valve V1 and the temperature is further reduced in a water-cooled heat exchanger. The resulting relative humidity is then measured using an electronic humidity sensor and the reading is used to adjust the flow-control unit. The humidity was controlled at various levels between 30 and 90%. No effect of relative humidity of the sample on the evaluated specific numbers of particles in the steam was observed.

The condensation particle counter is equipped with an internal suction pump and it samples part of the moist nitrogen (about 0.3 normal litres per minute). The bulk steam sample is condensed in a water-cooled condenser and collected in a jar for chemical analysis. All internal walls in contact with the sample are made of 316 or 316L stainless steel. The tubing and valves were cleaned by hot steam to remove vaporising material such as grease and particles.

The main experimental data is the time-variation of the concentration of particles in the steam-nitrogen mixture determined after reducing the temperature and pressure to ambient values. The specific number of particles is determined using the measured humidity of the mixture. Figure 2 shows signals by two CPC's. Both were of type 3025, manufactured by TSI Inc., USA. The CPC denoted 'Lamb' continuously sampled the particle concentrations. The CPC 'Parrot' was connected in parallel. The stream to Parrot passed through a variable number of screens forming a diffusion battery. A schematic diagram of the diffusion battery is shown in Fig.3. By Brownian motion, the ultra-fine particles diffuse to the wires while passing the screens and by van der Waals' forces, they adhere to the screen wires. In this way, small particles are separated more efficiently than large ones. Figure 2 shows the traces of both measured concentrations. The figure shows intervals in which the Parrot was connected through a diffusion battery with the indicated number n of screens. The figure also shows quasi-periodic modulation of both signals. This modulation was in phase with an observed slight fluctuation of the pressure in the steam turbine.



Fig. 2: Concentration of particles in the mixture of sampled steam and nitrogen. CP is the concentration measured by CPC 'Parrot' after passing through the diffusion battery and CL is the concentration measured by CPC 'Lamb' which is connected directly.



Fig. 3: Schematic diagram of the diffusion battery.

EVALUATION OF THE MEASUREMENT WITH THE DIFFUSION BATTERY

We assume a true particle concentration C_p in the steam nitrogen mixture with a distribution function f_p of particle diameters d_p and the corresponding cumulative distribution function F_p

$$F_p(d_p) = \int_{0}^{d_p} f_p \, \mathrm{d}d_p \, , \quad F_p(\infty) = 1$$
 (1)

The particle concentration indicated by the CPC depends on the penetration P_{in} through the inlet tubing and the counting efficiency η_c of the CPC. These quantities depend on the particle diameter d_p . Therefore, the CPC indicated particle concentration C_0 without the diffusion battery can be expressed as an integral

$$C_0 = C_p \int_0^\infty f_p P_{in} \eta_c \, \mathrm{d}d_p \tag{2}$$

By inserting the diffusion battery which contains a number n_i of identical screens with penetration P_s of a single screen, the indicated particle concentration is reduced to

$$C_i = C_p \int_0^\infty f_p P_{in} P_i \eta_c \, \mathrm{d}d_p \tag{3}$$

Here, P_{in} stands for the inlet penetration (assumed unity for all particle sizes) and P_i is the penetration through the diffusion battery with n_i screens. It is possible to assume that the probability that a particle passing a screen is independent of the number of screens in the diffusion battery, so that

$$P_i = P_s^{n_i} \tag{4}$$

The penetration P_s through a single screen is given by Cheng, 1980

$$P_s = \exp(-A \operatorname{Pe}^{-2/3})$$
 (5)

where A = 4.52 is a geometrical constant of the screen and the Peclet number Pe depends on the undisturbed flow velocity U_0 in front of the screen, the screen wire diameter d_w and the particle diffusion coefficient D,

$$Pe = \frac{d_w U_0}{D} \tag{6}$$

The particle diffusion coefficient is given by the Stokes-Einstein equation (Hinds, 1999) as

$$D = \frac{k_B T C_c}{3\pi \eta d_p} \tag{7}$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, C_C is the Cunningham factor accounting for velocity slip, and η is the dynamic viscosity of the medium given by Melling, 1997. The viscosity of nitrogen was computed according to Lemmon and Jacobsen 2004.

The counting efficiency η_c of the condensation particle counter TSI 3025 as determined by Kesten et al. is expressed as a product of the sampling efficiency η_s (taking into account losses inside the CPC) and the activation efficiency η_a of the particles. A log-normal distribution function of particle diameters is assumed

$$f_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \ln GSD} \exp\left[-\frac{\left(\ln d_p - \ln CMD\right)^2}{2\left(\ln GSD\right)^2}\right]$$
(10)

where CMD is the Count Mean Diameter (geometric mean diameter) and GSD is the Geometric Square Deviation. As a basis for comparison of the model with experimental data we chose ratios,

$$u_i = \frac{C_i}{C_0} \tag{11}$$

which are independent of the (unknown) sampled particle concentration C_p . The experimental ratios are shown in Fig. 3. The values of ui are given by the ratios of the right-hand sides of eqs. (11) and (10), and the values of vi are given by the ratios of the corresponding experimental concentrations.

The parameters CMD and GSD in eq. (10) were determined as minimisers of the sum of squares,

$$S = \sum_{i} (u_i - v_i)^2$$
 (12)

RESULTS OF THE PARTICLE MEASUREMENTS

Specific numbers of heterogeneous particles were determined at both pressure levels. At the lower pressure level, the number fluctuated between 1.0×10^9 and 2.0×10^9 particles per kg of steam. At the higher pressure level, the number of particles per kg of steam varied between 1.0×10^9 and 4.0×10^9 . This large temporal variation of the detected numbers of particles was not observed in the previous measurements. The fluctuations of the detected particle numbers correlated with a slight variation in pressure of the sampled steam. Due to experimental difficulties at the higher pressure level, the measurements with the diffusion battery were performed only at the lower pressure level.

The counting efficiency ηc was modelled according to Kesten, by minimizing the sum of squares, eq. (12), we obtained the following values for the parameters of the lognormal distribution eq. (10): count-mean diameter CMD = 13 nm, geometrical square deviation GSD = 3.0. The Sauter mean diameter corresponding to this distribution is $d_{32} = 253$ nm.

To assess the effect of the counting efficiency of the CPC, the evaluation was performed also for an ideal counting efficiency of $\eta_c = 1$. This resulted in CMD = 16 nm, GSD = 2.7, $d_{32} = 177$ nm. The difference shows a significant effect of the lower cut-off of the CPC.

The contours of the sum of squares, eq. (12), are shown in Fig. 4 for both the estimated counting efficiency η_c (Kesten, 1991) and for the ideal case of $\eta_c = 1$.



Fig. 4: Left: Contours of sum of squares, eq. (12), normalised by $S_{min} = 8.23 \times 10^{-4}$. Contours are shown for S/S_{min} = 2, 3, ..., 10. The minimum of the sum of squares is denoted by the circle. Right: same as left but the counting efficiency η_c is set to unity resulting in different contours, $S_{min} = 9.54 \times 10^{-4}$.

CONCLUSIONS

Unique measurements of the concentration of heterogeneous particles in power station superheated steam have been reported. The size distribution was assumed to be in the shape of a log-normal distribution, which is commonly used to characterise experimental aerosol distributions from a single source. While the count-mean diameter of about 13 nm characterises the typical size of the heterogeneous particles, the large value of the Sauter diameter of about 250 nm appears as an artefact of the assumed lognormal distribution.

With regard to the final goal of this research to distinguish the role of the heterogeneous condensation process in steam turbines, the present results are not yet conclusive. Further research is needed to test the hypothesis that a very large number of particles in the range from 1 to 3 nm exists in steam which, albeit invisible to the present instrumentation, may serve as efficient heterogeneous nuclei for steam condensation.

ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully acknowledge the support by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, Grant No. SGS 13/18, the grant of National Centre for Energy TN01000007 and the grant GA101/09/1633 of the Grant Agency of the Czech Republic.

REFERENCES

- Kolovratník, M., Hrubý, J, Ždímal,V.,BARTOŠ O., Jiříček I., at al. Nanoparticles found in superheated steam – A quantitative analysis of possible heterogeneous condensation nuclei. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A - Journal of Power and Energy. 2014, ISSN 0957-6509.
- Walters PT. Optical measurement of water droplets in wet steam flows. In: Heat and fluid Flow in Steam and Gas Turbine Plant, 1973, p.216.
- Petr V and Kolovratník M. Contribution to the wet steam flow problems in LP steam turbines. In: 2nd European conference on turbomachinery fluid dynamics and thermodynamics, Antwerp, 1997, pp.65–72.
- Petr V, Kolovratník M and Hanzal V. Instrumentation and tests on droplet nucleation in LP steam turbines. Power Plant Chem 2003; 7: 389–395.
- Hanzal V and Petr V. Measurement of heterogeneous condensation seeds in the steam phase transition zone. In: Proceedings of 15th international conference on the properties of water and steam, VDI, Berlin, 2008.
- Hrubý J, Kolovratník M, Ždímal V, et al. Determination of the heterogeneous nuclei in the superheated steam using a new sampling technique. In: Seventh European conference on turbomachinery fluid dynamics and thermodynamics, Athens, Greece, 2007, pp.861–866.
- Kolovratník M, Hrubý J, Ždímal V, et al. Measurements of heterogeneous particles in superheated steam in turbines of coal-fired power plants. In: Proceedings of the 8th European conference on turbomachinery, TU-Graz, Graz, Austria, 2009, pp.1115–1124.

Hinds W.C. Aerosol technology. 2nd ed. New York: Wiley, 1999.

- Cheng Y.S and Yeh HC. Theory of a screen-type diffusion battery. J Aerosol Sci 1980; 11(3): 313–320.
- Melling A, Noppenberger S, Still M, et al. Interpolation correlations for fluid properties of humid air in the temperature range 100 °C to 200 °C. J Phys Chem Ref Data 1997; 26: 1111–1123.
- Lemmon E.W and Jacobsen RT. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon, and air. Int J Thermophys 2004; 25(1): 21–69.

Seinfeld J.H and Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics. New York: Wiley, 1998.

Kesten J, Reineking A and Porstendörfer J. Calibration of a TSI model 3025 ultrafine condensation particle counter. Aerosol Sci Technol 1991; 15(2): 107–111.

STAČÍ "JEN" VYMĚNIT KOTLE, ABY BYL ČIŠTŠÍ VZDUCH? PILOTNÍ MĚŘENÍ MODERNÍCH KOTLŮ V DOMÁCNOSTECH

Jiří HORÁK¹, František HOPAN¹, Jiří KREMER¹, Kamil KRPEC¹, Milan DEJ¹, Petr KUBESA¹, Lenka KUBOŇOVÁ¹, Jiří RYŠAVÝ¹, Oleksandr MOLCHANOV¹

> ¹VŠB - Technická univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum, smokeman@vsb.cz

Klíčová slova: Emise znečišťujících látek z vytápění domácností, Kotle, Pevná paliva, Prach, Ekodesign pro kotle

SUMMARY

Measurements were carried out on eight modern boilers meeting the requirements for Ecodesign in real operation. Their achieved emission and operating parameters are presented in this paper.

ÚVOD

Jedním z nejvýznamnějších antropogenních zdrojů znečišťování ovzduší (mimo jiné také aerosolem) je vytápění domácností pevnými palivy. Vláda ČR se prostřednictvím MŽP snaží o zlepšení kvality životního prostředí mimo jiné i ovzduší. Pozitivní aktivitou je dotovaná výměna starých a nevyhovujících kotlů za moderní kotle na pevná paliva (automatické, zplyňovací kotle) nebo přechod na jiné šetrné způsoby vytápění (tepelná čerpadla, plynové kondenzační kotle). Předmětem tohoto příspěvku je prezentace výsledků pilotního projektu měření osmi moderních kotlů pořízených z kotlíkových dotací. Všechny měřené kotle splňují požadavky na Ekodesign pro uvádění výrobků na trh (Nařízení Komise EU č. 2015/1189), jejich skutečně dosahované emisní parametry při reálném provozu v domácnostech jsou prezentovány v tomto příspěvku.

METODY MĚŘENÍ

Bylo změřeno osm moderních teplovodních kotlů na pevná paliva, přičemž se nejedná o reprezentativní, náhodný vzorek a prezentované výsledky není možno extrapolovat na celou Českou republiku. Jmenovitý výkon měřených kotlů byl v rozsahu 20 až 30 kW. Jedná se o tři zplyňovací kotle na kusové dříví, dva automatické kotle na hnědé uhlí a dva automatické kotle na dřevní pelety. Kotle byly, mimo dvě vyjímky (1A, 2A) okomentované dále v textu, provozovány majitelem dle jeho zvyklostí. Výkon byl u automatických kotlů dán aktuální spotřebou domů, u zplyňovacích kotlů bylo přebytečné teplo ukládáno do vybitých akumulačních nádrží (počáteční teplota cca 20 °C), takže kotle měly být provozovány při jmenovitém výkonu.

Byly měřeny parametry spalin ve spalinové cestě cca 100 až 500 mm za kotlem a) kontinuální měření teploty termočlánkovým čidlem, b) kontinuální měření tahu elektronickým tlakoměrem, c) kontinuální měření objemového podílu kyslíku v suchých spalinách paramagnetickou metodou, d) kontinuální měření objemového podílu oxidu uhelnatého v suchých spalinách NDIR metodou, e) jednorázový gravimetrický odběr podílu prachu v suchých spalinách, přičemž nebyly striktně dodrženy požadavky izokinetického vzorkování. Dále byly nepřímou metodou vyhodnoceny energetické

účinnosti spalovacích zařízení. Byly provedeny rozbory paliv, stanoveny ztráty citelným teplem spalin, ztráty plynným a mechanickým nedopalem, ztráty sdílením tepla do okolí nebyly stanovovány (pro výpočet byla uvažována konstantní hodonota 3,5 %, dle zkušeností s podobnými zařízeními při provozu na snížený výkon). Tepelný výkon kotle byl stanoven na základě měření teplotního spádu (přiložná čidla Pt100) a průtoku otopné vody (příložný ultrazvukový průtokoměr).

Stanovené koncentrace CO a prachu (přepočítané na mg.m⁻³ při 0 °C, 101,3 kPa a referenční obsah $O_2=10$ %) a energetické účinnosti (stanovené v % příkonu kotle) byly porovnány s limitními hodnotami pro třídy kotlů dle ČSN EN 303-5 (viz Obr. 1 až 3).

VÝSLEDKY A DISKUSE

Zplyňovací kotle na dřevo s ručním přikládáním

Pro tento typ kotlů je nezbytné, aby byly provozovány na jmenovitý výkon. Proto je použití těchto kotlů, včetně podmínek pro udělení dotace, podmíněno instalací dostatečné kapacity akumulačních nádob. Byli měřeni tři zástupci těchto kotlů.

Kotel s označením **1A** byl provozován na jmenovitý výkon přímo výrobcem zařízení, který byl měření přítomen a provozoval kotel optimálním způsobem. Přítomnost výrobce u měření si vyžádal provozovatel kotle. Během provozu bylo do kotle poměrně často zasahováno kvůli zabránění klenbování paliva nad hořákem, což by způsobovalo snížení kvality spalování a částečné snížení výkonu. Správně nastavený zplyňovací kotel, který je provozován téměř při jmenovitém výkonu a bez klenbování, může v reálném provozu běžně dosahovat kvalitu spalování i emisí prachu na úrovni třídy kotle 5 (CO pod 700, prach pod 60 mg.m⁻³ při 0 °C, 101,3 kPa a 10 % O₂, viz Tab. 1 a Obr. 1, kotel **1A**). Tento fakt dokládá kvalitu těchto konstrukcí kotlů, ale chybné nastavení kotle (nevhodně nastavená řídící jednotka, zanedbání údržby) nebo otopné soustavy (nevhodné zapojení, provoz bez akumulačních nádrží nebo při nabitých akumulačních nádržích) způsobí provoz na snížený výkon. V praxi to znamená provoz s nedostatkem vzduchu se sníženými otáčkami nebo dokonce vypnutým odsávacím ventilátorem spalin.

Kotel s označením **2A** byl nevhodně nastaven, což způsobovalo trvalý provoz na snížený výkon kolem 30 % jmenovitého výkonu. Majitel byl s nově pořízeným kotlem nespokojen. Asi měsíc před měřením došlo k nahromadění dehtů za kotlem a v komíně a následnému vyhoření komínu. Sledováním provozu kotle bylo zjištěno, že se po krátké době provozu snižují otáčky spalinového ventilátoru, což způsobuje provoz na snížený výkon i při vybitých akumulačních nádržích. Problém byl identifikován v nastavení maximální teploty spalin za kotlem na nízké úrovni 185 °C, po zvýšení této hodnoty na 250 °C se spalinový ventilátor roztočil na plné otáčky a následně se podstatně zvýšil i výkon kotle. Měření bylo provedeno až po tomto zásahu a kotel byl provozován po většinu doby provozu bez zásahů obsluhy (cca 1 x za hodinu odstranění klenbování), přesto kotel dosáhl pouze přibližně poloviny jmenovitého výkonu (viz Tab. 1). Při provozu se projevoval efekt klenbování paliva nad hořákem, což způsobovalo kolísání kvality spalování a také snížení výkonu.

Kotel s označením **3A** byl majitelem provozován obvyklým způsobem, ale byl nevhodně nastaven, to způsobovalo trvalý provoz na snížený výkon. Měření tohoto kotle bylo provedeno při tomto sníženém výkonu. Kotel vykazoval emisní parametry horší než staré prohořívací kotle (viz Tab. 1 a Obr. 1 až 3.). Příčinou sníženého výkonu bylo nastavení vysoké teploty vratné otopné vody na 75 °C (pravděpodobně z důvodů zabránění koroze kotle), v kombinaci s nízkou požadovanou teplotou výstupní otopné

vody nastavené na 80 °C. Tento stav způsobil, že při daném průtoku otopné vody bylo možno dosáhnout maximální teplotní diferenci pouze 5 °C a bylo dosaženo výkonu pouze cca 11 kW.

Automatické kotle na hnědé uhlí

Z hlediska kvality spalování všechny tři měřené automatické kotle na uhlí (kotle označené **4B**, **5B** a **6B**) plnily limity CO pro třídu kotle 4 (1000 mg.m⁻³ při 0 °C, 101,3 kPa a 10 % O₂) viz Tab. 1 a Obr. 1. Dva majitelé uhelných kotlů si stězovali na kvalitu dodávaného uhlí, která podstatně ovlivňuje množství produkovaného prachu. Kotel s označením **6B** byl montážní firmou dodán bez turbulátorů. Pravděpodobně díky tomu a nekvalitnímu palivu (s vyšším podílem jemných frakcí) koncentrace prachu nedosáhla ani na limit třídy 1 (180 mg.m⁻³ při 0 °C, 101,3 kPa a 10 % O₂, viz Tab. 1 a Obr. 2). U dalších dvou kotlů (**4B** a **5B**) koncentrace prachu splňovaly limit pro kotle třídy 3 (150 mg.m⁻³ při 0 °C, 101,3 kPa a 10 % O₂, viz Tab. 1 a Obr. 2).

Automatické kotle na dřevní pelety

Třetří skupinou byly automatické kotle na dřevní pelety. Tyto kotle pracovaly z hlediska kvality spalování (koncentrace CO viz Tab. 1 a Obr. 1, kotle s označením **7C** a **8C**) nejlépe ze všech měřených kotlů. Oba zástupci plnili limit CO pro třídu kotle 5 (500 mg.m⁻³ při 0 °C, 101,3 kPa a 10 % O₂). U obou měřených kotlů byly shledány drobné potíže se zaneseným výměníkem. Majitel kotle označeného **7C** dokonce netušil, že i tato konstrukce kotlů potřebuje jednou za čas vyčistit. Po následném vyčištění vyměníku se teplota spalin za výměníkem, dle vyjádření majitele, snížila cca o 50 °C, což znamenalo změnu účinnosti ze stanovených 83,8 % na cca 87,4 %. Tato hodnota účinnosti se již velmi přibližuje k limitu pro třídu 5, která požaduje účinnost minimálně 88,3 % (viz Obr. 3). Během měření dosáhly tyto kotle třídy 3 a 4 (při současném hodnocení limitních hodnot CO, prachu a účinnosti viz Tab. 1 a Obr. 1. až 3.).

označení kotle ^{a)}	CO [mg.m ⁻³] ^{b)c)}	prach [mg.m ⁻³] ^{b) c)}	Účinnost [%] ^{c)}	stanovený výkon [kW]	jmenovitý výkon [kW]	komínový tah [Pa]
1A	449 (5)	35 (5)	84,9 (4)	16,8	22	34
2A	3 347 (3)	69 (4)	77,7 (3)	15,7	30	34
3A	21 643 (1)	558 (-)	76,7 (3)	10,9	25	19
4B	997 (4)	107 (3)	85,9 (4)	10,2	25	23
5B	903 (4)	96 (3)	78,8 (3)	11,2	25	28
6B	746 (4)	196 (-)	84,5 (4)	11,4	25	15
7C	62 (5)	31 (5)	83,8 (4)	12,4	20	21
8C	191 (5)	63 (3)	85,0 (4)	17,5	30	4

Tab. 1: Výsledky měření moderních kotlů na pevná paliva

 a) písmeno v označení kotle označuje konstrukci a palivo: A - zplyňovací kotel, kusové dřevo, B - automatický kotel, hnědé uhlí, C - automatický kotel, dřevní pelety

^{b)} suchý plyn, 0°C, 101,3 kPa a obsah $O_2=10$ %

 hodnota uvedená v závorce je dosažená třída kotle dle ČSN EN 303-5 pro uvedený parameter



Obr. 1 Srovnání naměřených hodnot koncentrace CO s limitními hodnotami dle ČSN EN 303-5 (mg.m⁻³ při 0 °C, 101 kPa, 10 % O_2 , suchý plyn)



Obr. 2 Srovnání naměřených hodnot koncentrace prachu s limitními hodnotami dle ČSN EN 303-5 (mg.m⁻³ při 0 °C, 101 kPa, 10 % O_2 , suchý plyn)



Obr. 3 Srovnání naměřených hodnot účinnosti s limitními hodnotami dle ČSN EN 303-5 (% příkonu)

ZÁVĚR

Prezentované výsledky není možno extrapolovat jako dopad kotlíkových dotací a rozhodně je není možno interpretovat jako selhání kotlíkových dotací. Naopak, pobídka k pořízení nového kotle s pomocí dotace výrazným způsobem urychlila rozšíření moderních kotlů na pevná paliva v České republice. Také je nutné na tomto místě zdůraznit, že prezentované výsledky není možno považovat jako reprezentativní parametry určité konstrukce kotlů. Pro takové zhodnocení je nutné provést větší počet měření na reálně provozovaných zařízeních všech hlavních výrobců kotlů používaných v České republice.

Reálné provozní hodnoty jsou výsledkem kombinace těchto čtyř faktorů a) kvalita konstrukce kotle, b) kvalita paliva, c) kvalita obsluhy, d) kvalita údržby. Vliv konstrukce konkrétního kotle je tedy pouze jedním ze čtyř faktorů ovlivňující kvalitu výsledného procesu. V případě, že selže optimalizace jednoho nebo více z dalších tří faktorů, tak dochází ke zhoršení emisních nebo provozních parametrů. U moderních kotlů je selhání téměř vždy vinou lidského faktoru, ať již v podobě servisního technika nebo provozovatele.

Provedená měření je nutno chápat jako pilotní aktivitu pro potvrzení či vyvrácení hypotézy, že reálné moderní kotle mohou být výrazně zatíženy chybami způsobenými nedostatečnou důsledností 1) při instalaci a uvádění kotle do provozu, 2) nekvalitními dodávkami paliva, 3) nedostatečným proškolením uživatelů a 4) také určitými nesprávně vyloženými fakty (vytržení dobrých rad a principů z kontextu) (Horák, 2016). Například případ, kdy byla snížena požadována maximální teplota za kotlem, s pravděpodobným cílem zvýšení účinnosti kotle, tímto zásahem však došlo také k nechtěnému omezení výkonu zplyňovacího kotle. Nebo ve druhém případě, kdy někdo nastavil vysokou teplotu vratné vody do kotle, pravděpodobně pro zabránění koroze kotle, kde tímto zásahem došlo taktéž k omezení výkonu zplyňovacího kotle a následnému dramatickému zhoršení emisních parametrů kotle. Samostatnou otázkou je zavedení požadavku na realizaci měření při uvedení zařízení do provozu u zákazníka, které má prokázat splnění požadovaných parametrů – v Rakousku je to podmínka pro vyplacení dotace.

Ukazuje se, že citlivou oblastí u automatických uhelných kotlů je granulometrie paliva (zvýšený podíl jemné frakce navyšuje emise prachu). Jako dobrou lze považovat skutečnost, že při správném nastavení automatického kotle je značně omezen vliv obsluhy, neboť je minimalizován "pouze" na přikládání paliva, vynášení popele a čištění výměníku a spalinových cest. Pro majitele nových zplyňovacích kotlů není vůbec snadné opustit jejich zažité návyky z provozu již zlikvidovaných starých kotlů. Je nutné si uvědomit, že každý typ spalovacího zařízení vyžaduje trochu jiný přístup. Spravná edukace těchto uživatelů se jeví jako důležitý faktor pro optimalizaci provozu kotlů.

Cílem příspěvku je upozornit odbornou veřejnost na zjištěné chyby při uvádění instalovaných zařízení do provozu a nedostatky v zaškolování obsluhy kotlů. Pokud budou tyto skutečnosti správně pojmenovány, pak je možno najít nástroje pro jejich účinnou eliminaci. Našim společným cílem je totiž to, aby se emise znečišťujících látek snižovaly.

Splnění přísných emisních a provozních parametrů kotle při certifikaci není zárukou, že kotel bude takto pracovat i při skutečném provozu v domácnostech. Pro optimální provoz kotlů je potřeba kromě kvalitního kotle splnit ještě další tři podmínky. Tedy použití vhodného paliva, správná obsluha kotle a pečlivá údržba. Potom je zaručeno, že kotel bude pracovat optimálně s minimálním množstvím produkovaných znečišťujících látek a s vysokou účinností. Samotná výměna kotlů tedy nemusí být zárukou pro výrazné snížení emisí znečišťujících látek, ale je podmínkou první a nezbytnou. Proto autoři považují "kotlíkovou dotaci" za správný počin, který by ovšem měl být doprovázen dalšími aktivitami.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla v rámci projektu "Realizace pilotního kontrolního měření emisí znečišťujících látek na spalovacích zařízeních pořízených v rámci kotlíkových dotací MSK" podpořeného Moravskoslezským krajem, za podpory projektu "Výzkum identifikace spalování nežádoucích látek a systémů autodiagnostiky kotlů na tuhá paliva pro vytápění domácností", reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/0010049 financovaného z ERDF, a v rámci projektu "Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth", identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I.



Tento příspěvek byl publikován v říjnu 2019 na serveru tzb-info.cz.

LITERATURA

- ČSN EN 303-5 Kotle pro ústřední vytápění Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční nebo samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvýše 300 kW Terminologie, požadavky, zkoušení a značení.
- Nařízení Komise EU č. 2015/1189, kterým se provádí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/125/ES, pokud jde o požadavky na ekodesign kotlů na tuhá paliva.
- Horák, J.: Kotlíkgate Opravdu nové kotle pořízené z dotace budou produkovat méně emisí znečišť ujících látek?, *TZB-info* (2016)

APPLICATION OF CROSS-SECTION FILTRATION TO DETECT AND CORRECT ERRORS CAUSED BY TECHNICAL PROBLEMS IN SMPS

Zdeněk WAGNER¹, Pavel KOVANIC², Naděžda ZÍKOVÁ¹, Jakub ONDRÁČEK¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹

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

² Retired from Institute of Information Theory and Automation of the CAS, v. v. i., Prague, Czech Republic

Keywords: Scanning mobility particle sizer, Particle size distribution, Cross-section filtration, Mathematical gnostics, Residual entropy

INTRODUCTION

The scanning mobility particle sizer (SMPS) is one of the instruments used for measurement of particle size distribution function in atmospheric aerosols. The particles are classified according to their mobilities in a flow of a gas (usually air) and an electric field. The particles are then counted. At a constant gas flow and voltage the particles at the output of the classifier have equal electrical mobility. Certain percentage of particles bear a single elementary charge but a known portion of larger particles bear two or more elementary charges. Such particles exit the classifier at the same voltage of the electric field as smaller particles bearing a single charge. In order to estimate the particle size distribution, correction to multiple charges has to be applied. However, this correction can have a negative impact to the estimated distribution. A technical problem can occur in a particular size bin. If measurement of large particles is affected by such a problem, the error propagates to the corrected number of smaller particles yielding in an extreme but not so rare case to a negative count of particles. Our idea is that the errors caused by the technical problems should have a character differing from the properties of common experimental errors. The aim of the work is thus development of a robust algorithm for detection of such errors and their fully automatic correction. The algorithm should be fast so that it could be applied in real time.

DATA

In this work data from two SMPS instruments were used, namely the one located in National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK), station code CZ0003R, GAW-ID KOS, instrument name SMPS_KOS, measurement started on May 1, 2008, and the one located in Prague Suchdol, station code CZ0004B, GAW-ID PRG, instrument name SMPS_Suchdol, measurement started on April 6, 2012. Time resolution of measurement is 5 min in both instruments. With the exception of data presented in Fig. 2, raw mobility size distributions, extended version, were used to calculate inverted values by TROPinv v. 2.13 (2013-09-19) described in TROPinv (2019). We are interested in analysis of errors propagation during the multiple charge correction, therefore corrections for particle losses and CPC (condensation particle counter) efficiency were not applied. The instruments have different sheath flows that was taken into account for the evaluation of the DMA transfer function area.

Distributions with negative concentrations were identified in the *.*inv* files by the standard UNIX utility *grep*. Afterwards the instrument logbooks were consulted. Such events often occur during switching between measurement and calibration. These distributions are always flagged as invalid data and were therefore discarded from further analysis. Only data considered as valid were used.

STATE OF THE ART

According to the specification issued jointly by EBAS and GAW WDCA (2019), the data are submitted to the international databases in three forms derived from the NASA Ames 1001 format (ESPO Data Archive, 2019). Level 0 file contains the raw data and technical variables without any corrections. Level 1 file contains inverted data which are in case of SMPS corrected to multiple charges, particle losses and CPC efficiency. Level 2 file contains hourly means of data converted to the standard pressure and temperature. A set of standard flags is defined for marking distributions affected by various types of atmospheric and technical conditions which may reduce the reliability of the data but the data are considered valid as well as flags which invalidate the data and provide the reason of invalidation. So far there is no established method for automatic detection and/or correction of errors caused by the technical problems. Such data cannot be easily spotted by human eye of a person responsible for QA/QC. It is therefore highly probable that such data are considered valid by the data originators and submitters.

It could be anticipated that averaging can reduce the impact of distributions damaged by technical problem. However, Fig. 1 shows that this is not the case. Here two distributions were affected by technical problems. The magenta line displays the mean calculated from all data. If the physically impossible negative values are replaced with zeros prior to averaging, the resulting mean distribution is at least physically meaningful but still incorrect. The red line shows the average of distributions corrected by the algorithm explained later in the article.



Fig. 1: Sample hourly mean distribution with a detailed view

In our automatic system the algorithms described by Ždímal *et al.* (2008) are used. Fig. 2 shows that even in case where filtration in the time domain is used prior to estimation of the particle size distribution false modes located at large diameters are found.



Fig. 2: Modes locations (left) and concentrations (right) estimated from inverted data filtered in the time domain

METHOD

Both SMPS instruments used in our stations measure size distributions in two scans, an upscan with increasing voltage and hence increasing particle diameter, followed by a downscan with decreasing voltage. The particles are counted in predefined size bins forming a geometric series. The instruments are equiped with software provided by TROPOS (TROPinv, 2013) which calculates arithmetic averages from the two scans (upscan and downscan) for each size bins and then makes use of these averages for inversion (multiple charges correction etc.). If particle count in one of the scans for a particular size bin cannot be obtained, only the count from the other scan is used.

We have found that if a technical problem occurs, only one of the scans is affected. We can therefore omit this number from averaging. This means that we do not insert any artificial artifact, we thus do what the software would do by itself if instead of measuring the wrong value the particle count in the corresponding scan were not obtained.

Particle counts in the scans can differ for various reasons: a common measurement error, a change of the aerosol during the time between the scans, a technical problem of the instrument. The aim of the additional data processing is to detect and correct instrument problems only while leaving the other differences intact. We thus have to distinguish technical problems from other sources of differences in particle counts between the scans. The algorithm must be adaptive because the aerosol can change considerably in time. Statistical methods cannot be used because the type of the distribution of the particle count differences between the scans is unknown and there is no theoretical background which could be used. In addition, the number of size bins affected by technical problems is always small, hence statistically insignificant. Useful methodology in such cases is offered by mathematical gnostics (Kovanic *et al.*, 1995).

Mathematical gnostics is a nonstatistical paradigm of uncertainty rooted in the theory of measurement. The condition of measurability implies that the measured values and uncertainties must be modelled by Abelian groups with neutral and inverse elements. A value is not considered a number. Instead, an isomorphism to an Abelian group of real numbers is only one of numerous isomorphisms. Abstract analysis of possible models of uncertainty allows us to find analogies with the special theory of relativity and with thermodynamics. We can thus assign entropy to each individual datum. Making use of equations derived in the information theory we can further calculate information and probability of each individual measured value. The equations including the derivations are given in the above cited book. The book also explains what the ideal gnostic cycle is. It consists of two different paths, quantification and estimation. The entropy is related to their lengths which is measured in different geometries, namely in the Euclidean and Minkowskian geometry. The difference between these two entropies is called *residual entropy* which should not be confused with the same term used in thermodynamics.

Detection of errors caused by the technical problems is based on analysis of dependence of the residual entropy on the value of an added datum. We evaluate the first two derivatives which enables us to split the set of entropies to kernels. It was found that data representing the differences caused by technical problems have their own kernel which can easily be identified. In the size bins identified by this algorithm as subject to technical problems of the instrument we accept the count which is closer to the previous corrected distribution and the count measured in the other scan is discarded. In all remaining size bins we preserve the counts measured in both scans and the inversion software will use their arithmetic means.

RESULTS

The proposed algorithm was tested on 2880 distributions from NAOK and 2016 distributions from the Prague-Suchdol station. The data from the whole days were selected in such a way that they contained negative concentrations in the uncorrected inverted data and there was no comment in the logbook for the corresponding day meaning that there was no apparent reason to flag the data as invalid. Since the data from whole days were analyzed, the test set contained both distribution that were subject to technical problems and undisturbed distributions where corrections should not be applied, as the technical problems typically affects only some distributions during the day. Calculation was performed by a preliminary version of the gnostic software which can only run in a single thread and a distribution was typically processed within 6 seconds. The algorithm can thus be applied in real time even on the same computer which is used for controlling the measurement device.

Two types of technical problems were observed. Both types can occur simultaneously in the same distribution but such case is not frequent. In the first type a particle count in one of the scans for a smaller particle size is missing but the acquisition software replaces it as a valid zero. The arithmetic mean of these scans thus yields a small value and after multiple charge correction the resulting concentration in the size bin can be negative. The error caused by the second type of a technical problem is more pronounced. The measured count of large particles is too high, sometimes even several orders of magnitude higher than the real number. After application of multiple charge correction the error propagates to particle concentrations in the lower size bin. Fig. 3 shows that several consecutive distributions can be affected by such technical problems.

This explains why neither averaging nor filtration in the time domain helps in obtaining reasonable particle size distribution as demonstrated in Figs. 1 and 2.

Fig. 4 Displays the event caused most probably by a car running nearby. As the car approaches, the downscan measures higher concentration, afterward the larger concentrations are observed in the upscan. The proposed algorithm properly recognizes this effect as a real process and does not correct the data.



Fig. 3: Original and corrected distributions



Fig. 4: Fast change of the particle concentration due to a mobile source (traffic), no correction will be applied before inversion

CONCLUSION

This work proves that utilization of knowledge of physical principles of the process leads to better results than application of purely mathematical solution based on abstract assumptions that cannot be verified. The recent results are based on data from a rural background and an urban background station. Analysis of data of other types of stations are needed before they can be reliably generalized.

We also agree that even such mathematical method is a tool which should be used but not abused. We must not try to play tricks with poor quality measurement. However, we often need to carry out measurement at the very limits. In such cases we can achieve our goal using a combination of correct experimental techniques with advanced data analysis.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Czech Science Foundation under grant number 17-19798S and grant EU H2020, ACTRIS-2, number 654109.

REFERENCES

- ESPO Data Archive: Ames Format Specification (v2.0). Available only online at https://espoarchive.nasa.gov/content/Ames_Format_Specification_v20 [cit. 2019-09-12]
- GAW WDCA: WMO Global Atmosphere Watch, World Data Centro for Aerosols. Available only online at https://www.gaw-wdca.org/Submit-Data [cit. 2019-09-12].
- Kovanic P., Humber M. B.: The Economics of Information—Mathematical Gnostics for Data Analysis, book, TXu001594192, 717 pp., 2015. Available only online at https://www.math-gnostics.eu/books/ [cit. 2019-09-11].
- TROPinv (2013). Available only online at http://wiki.tropos.de/index.php/TROPinv [cit. 2019-09-11].
- Ždímal V., Brabec M., Wagner Z.: Comparison of Two Approaches to Modeling Atmospheric Aerosol Particle Size Distributions. (Eng) Aerosol Air Quality Res. 8(4), 392-410 (2008).

NANOPARTICLES PERSONAL EXPOSURE MEASUREMENT USING A NOVEL ACTIVE PERSONAL NANOPARTICLE SAMPLER DURING MACHINING AND WELDING OF NANOMATERIALS

Lucie ONDRÁČKOVÁ¹, Lucia VLČKOVÁ¹, Jakub ONDRÁČEK¹, Jaroslav SCHWARZ¹, Vladimír ŽDÍMAL¹, Daniela PELCLOVÁ²

¹Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Department of Aerosols Chemistry and Physics, Prague, Czech Republic, ondrackova@icpf.cas.cz
²Charles University in Prague and General University Hospital in Prague, First Faculty of Medicine, Department of Occupational Medicine, Prague, Czech Republic

Keywords: Personal nanoparticle sampler (PENS), Workplace exposure, Mass concentration

INTRODUCTION

Development of nanotechnology has grown very rapidly in past decades. Therefore, it has become increasingly important to monitor the exposure of workers in nanoparticle-based manufacturing operations. In order to determine real personal exposure, it is advisable to take a sample within the worker's breathing zone. To perform this task, there is not much of a choice yet, since experimental methods are still under development. Recently, a novel active personal nanoparticle sampler (PENS) has been developed, collecting both respirable mass fraction (RPM) and nanoparticles (NPs) simultaneously (Tsai *et al.*, 2012).

EXPERIMENTAL SETUP

Measurements of personal exposure to nanoparticles took place at the Technical University of Liberec, where researchers attempt to develop a new thermoplastic or reactoplastic (thermoset) composite material exhibiting comparable performance characteristics with steel, with regard to its low thermal expansion, hardness, and resistance to surface scratching. The researchers were divided into four groups that worked in two different workshops. Two groups were exposed to particles from machining (milling and grinding), the other two groups to welding particles, each group for approximately 180 minutes. In the "machining" group there was always one miller and one grinder, in the "welding" group there was always one welder, and the rest of workers was 2-10 meters from the particle source. Each worker was equipped with a personal sampling system consisting of one PENS, a battery and a personal pump. The measurement of exposure was carried out using the PENS, which consists of three main parts (Figure 1). The first part is a respirable cyclone, cutting off particles larger than 4 µm in aerodynamic diameter. The second part is a microorifice uniform deposit area impactor (MOUDI) with the cut-point of 100 nm. Particles ranging from 100 nm to 4 µm in diameter are collected on the impaction plate covered with a 13 mm Teflon filter (PTU021350, Sterlitech Corp., USA) coated with Apiezon L to avoid particle bounce and supported by 25 mm aluminium foil. NPs are collected in a filter cassette containing a 37 mm PTFE filter with PMP support ring (225-1709, SKC Inc., USA). To achieve uniform particle deposition and suppress particle bounce, a stepper motor was used to rotate the

impaction plate at 1rpm. Sampling flow rate was 2 l/min. Both RPM and NPs filters were analyzed gravimetrically on a M5P balance (Sartorius, Germany, 1 μ g resolution).





RESULTS AND CONCLUSIONS

The results (Table 1) showed that workers operating the machines emitting particles (operators) were exposed to substantially higher personal doses of both RPM and NPs in comparison to their peers present in the same workspace but being farther from the emission source. The differences between exposures of operators and other workers in the case of milling and grinding were rather moderate (2x-3x) both to RPM and NPs. On the other hand, in both shifts with welding the operators were exposed to 4x - 10x higher doses of RPM, while in the case of NPs the doses were only 2x-4x higher.

	Machinis	t/welder	Others (average)		
	RPM	NPs	RPM	NPs	
Grinding	31	114	22	27	
Milling	38	58	22	37	
Welding I	895	144	232	98	
Welding II	2671	267	272	66	

Tab. 1: Mass concentration of RPM and NPs during machining and welding ($\mu g/m^3$).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by GA CR grant 18-02079S and Progres Q25/LF1 and 29/LF1.

REFERENCES

Tsai, Ch.-J., Liu, Ch.-N., Hung, S.-M., Chen, S.-Ch., Uang S.-N., Cheng Y.-S., Zhou Y., Novel active personal nanoparticle sampler for the exposure assessment of nanoparticles in workplaces, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4546-45521, (2012).

DEKATI® EDILUTER[™] WITH ACTIVE PRESSURE COMPENSATION & MAIN ACCESORIES

Peter Lambaerts¹, Ľudovít Balco²,

¹Dekati Ltd., Kangasala, Finland, peter.lambaerts@dekati.fi, www.dekati.com ²BioWell s.r.o., Bratislava, Slovakia, biowell@biowell.sk, www.biowell.sk

Keywords: Diluter, Engine emissions, General aerosol sampling, Active pressure Compensation dilution, High pressure sampling, High temperature sampling up to 1200°C

PROLOG

Dekati® eDiluter[™] Pro is a portable dilution system that allows easy sample conditioning for a wide range of particle measurement application. Its compact structure includes a two-stage dilution system with an adjustable dilution factor ranging from 1:25 to 1:225 and adjustable dilution temperature max 400°C. The high sample output of the Dekati® eDiluter[™] Pro allows the system to be fully integrated with all Dekati® Instruments and is also compatible with all other commercially available measurement instruments.



Fig. 1: Dekati® eDiluter™

OPERATING PRINCIPES

The operating principle of the Dekati \mathbb{B} eDiluter^M Pro is based on two-stage dilution. The first dilution stage is heated while the second dilution stage operates at room temperature where the aerosol sample is also cooled in a controlled manner. Each dilution stage consists of an ejector diluter with additional sheath air flow. The use of a large ejector nozzle and sheath air reduced the need for cleaning, and also minimizes particle losses within the system.



Fig. 2: Operating principle of the Dekati® eDiluter[™] Pro

Dekati® eDiluter[™] Pro ensures stability of dilution factor under varying conditions (sample temperature, pressure), accuracy and repeatability of measurement by integrated set-up (less risk of variations in set-up configuration), minimizes particle losses.

Active Pressure Compensation: diluter operation is adjusted based on inlet pressure measurement, constant dilution factor even when sample pressure changes (within 900 – 1200 mbar range), can be combined with DEED-300 for higher pressures or the probe for sampling from temperature up to 1200°C.



Fig. 2: Dilution factor of standard diluter vs eDiluter Pro (left)

Fig. 3: Dekati DEED-300 – high pressure diluter can be used as a prediluter with Dekati eDiluter (right)



Fig. 4: Dekati eDiluter with high temperature probe up to 1200°C for burning process or boiler corrosion studies.