

# Atmosférické aerosoly

Pavel Mikuška

Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno

mikuska@iach.cz

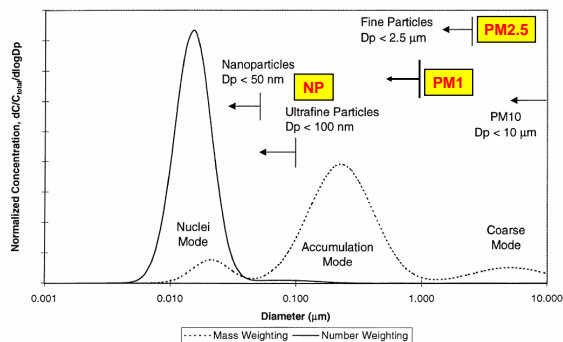
31.10.2013



## Atmosférický AEROSOL

- „aerosol“ poprvé použit 1920: "aero-" "air" + solution
- soubor tuhých, kapalných nebo směsných částic suspendovaných ve vzduchu po dobu dostatečně dlouhou pro měření nebo detekci
- velikost aerosolů: 1 nm – 100 μm
- atmospheric aerosol, particulate matter (**PM**), particle (P), droplet
- jednotky: **průměr**: μm, nm  
**koncentrace** – hmotnostní: μg/m<sup>3</sup>  
– početní: #/cm<sup>3</sup> (P/cm<sup>3</sup>)
- dělení dle velikosti částic:
 

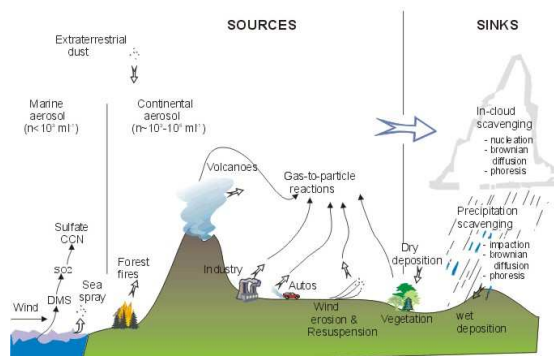
total suspended particles:	Σ částic	(TSP)
hrubé částice:	Da > 2,5 μm	(coarse particle)
jemné částice:	Da < 2,5 μm	(PM2.5, fine particle)
submikrometrové částice:	Da < 1 μm	(PM1, submicrometer P)
ultrajemné částice:	Da < 100 nm	(UFP, ultrafine P)
nano částice:	Da < 50 nm	(NP)



- **Alternativní názvy:** prachové částice, prašný aerosol, pevný prach, polévatý prach, tuhé znečišťující látky (TZL), suspendované částice
- **Specifické druhy aerosolů:**

- **prach** (dust): soubor hrubých částic (> 0,5 μm) vzniklých působením mechanických sil na původní pevnou hmotu
- **dým** (fume): aerosol z tuhých částic (< 0,05 μm) tvořených aglomerací částic vzniklých kondenzací par generovaných při vysokoteplotních procesech
- **kouř** (smoke): „visible“ aerosol vzniklý nedokonalým spalováním, obsahuje tuhé a kapalně částice
- **mlha** (fog): aerosol z kapalných částic vzniklý kondenzací přesycených vodních par
- **sprej, tříšť** (mist): aerosol z kapalných částic vzniklý působením mechanických sil na kapalinu
- **smog**: aerosol obsahující fotochemické reakční produkty (< 1 μm) obvykle v kombinaci s vodní parou
- **bioaerosol**: biologický původ (viry, pily, bakterie, plísně, spory, ...)
- **nanočástice**: částice s průměrem ≤ 100 nm

## ATMOSPHERIC AEROSOL



## Zdroje aerosolů v atmosféře: dělení dle různých kritérií

### 1) Způsob vzniku:

- **primární:** přímá emise z přírodních a antropogenních zdrojů
- **sekundární:** vznik ve vzduchu (in situ) sekundárními reakcemi plynných prekurzorů (gas to particle conversion)

### 2) Typ zdroje:

- **přírodní zdroje:** vulkanická činnost, mořský aerosol, lesní požáry, minerální zdroje (eroze půdy, písek z pouští), produkty rostlin (pyl), bioaerosol
- **antropogenní zdroje:**
  - spalovací procesy: fosilní paliva (biomasa, uhlí, ...), doprava, elektrárny, ...
  - průmyslová činnost: výroba cementu, metalurgie (tavení rud a kovů), ...
  - odnos částic větrem ze stavebních ploch nebo v důsledku odstranění vegetačního pokryvu z půdy, ...
  - zemědělská činnost
  - těžební činnost (lomy, ...)

### 3) Velikost částic aerosolu:

- **jemný aerosol:** spalování, reakce plynných prekurzorů, kondenzační reakce
- **hrubý aerosol:** materiál zemské kůry (částice půd, zvětraných hornin a minerálů, resuspenze, bioaerosol, emise prachu z průmyslu a stavebnictví (cement, dopravníky, ...), vulkanická činnost, mořský aerosol

## Atmosférické aerosoly: vliv na ŽP, zdraví, ...

### 1) Vliv na životní prostředí:

- globální klima  $\Rightarrow$  změna radiční bilance atmosféry
- snížení dohlednosti (visibility reduction)
- okyselování a eutrofizace půdy a vodních zdrojů
- povrch pro chemické reakce v atmosféře
- destrukce stratosférického ozónu
- produkce smogu

### 2) Vliv na zdraví:

## Dohlednost: schopnost očí rozlišit objekt od okolního pozadí

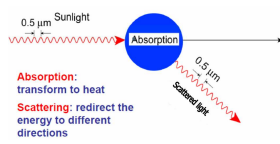
- limitována rozptylem slunečního záření na částicích PM a molekulách vzduchu
- teoreticky ( $PM = 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\Rightarrow$  340 km ( $\rightarrow$  rozptyl záření molekulami vzduchu)
- $PM = 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\Rightarrow$  dohlednost 30 - 40 km

Křikonoše z Hradce Králové (7.3.2011 po přehledu řeky, 20 km, J. Strouhal)



## Vliv aerosolů na globální klima $\Rightarrow$ změna radiční bilance atmosféry

### 1) Přímý efekt $\Rightarrow$ absorpce a rozptyl slunečního záření aerosoly



- rozptyl slunečního záření aerosoly  $\Rightarrow$  **ochlazení povrchu Země** (zvyšuje albedo Země)
- účinnost rozptylu závisí na velikosti PM: maximální rozptyl:  $D_a \approx \lambda$  záření

### 2) Nepřímý efekt $\Rightarrow$ interakce aerosol – mraky

Aerosoly - kondenzační jádra pro tvorbu mraků (kondenzace  $\text{H}_2\text{O}$  na PM), odraz slunečního záření na mracích, zvyšování albeda  $\Rightarrow$  **ochlazení Z.**

přímý + nepřímý efekt  $\Rightarrow$  ochlazení Země („whitehouse effect“)

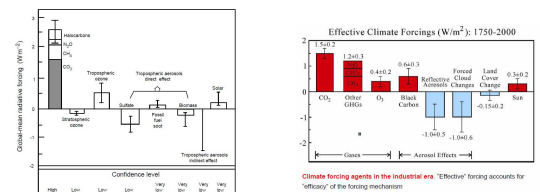


Figure 1 Global mean radiative forcing (1950-1998) of various trace gases and aerosols. Both the direct and indirect effect of the aerosols in the atmospheric radiative budget are considered. The uncertainties are indicated in error bars and confidence levels are also provided. The contribution of the indirect effects (enhancement of the radiative effect of the cloud properties) is associated with the highest uncertainties. (adapted by IPCC, 2007)

Climate forcing agents in the industrial era. "Effective" forcing accounts for "efficiency" of the forcing mechanism. Source: Hansen et al., JGR, 110, D18104, 2005.

## Atmosférické aerosoly a zdraví:

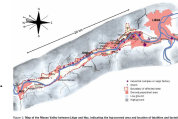
- pozitivní závislost mezi koncentrací aerosolů (+  $\text{O}_3$ ) a škodlivými dopady na zdraví člověka
- vysoké koncentrace aerosolů  $\Rightarrow$  astma, respirační a plicní choroby, choroby srdce a cév, zvýšená úmrtnost, ...
- v roce 2000 zemřelo v Evropě na znečištění ovzduší aerosolovými částicemi  $\approx$  370 000 obyvatel (= cca 10x více než úmrtí následkem dopravních nehod)
- v ČR způsobilo znečištění ovzduší  $\text{PM}_{2.5}$  v roce 2000 snížení očekávané délky lidského života o téměř 12 měsíců

### Katastrofy za účasti PM:

- Meuse, Belgie, prosinec 1930
  - Donora, USA, říjen 1948
  - Londýn, prosinec 1952
  - Los Angeles, 50.- 60. léta 20. stol. - **fotochemický smog**
  - ...
  - v ČR: Ostravsko + severočeská oblast v 80. letech 20. stol.
- „Londýnský“ smog - zimní období, mlha, inverze, nízká teplota

### 1) údolí Meuse : 1.-5.12.1930

- 5-denní mlha, T-inverze
- vysoké konc.  $\text{SO}_2$  ze spalování uhlí
- vysoké konc. PM obsahující  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ...
- 63 mrtvých, 6 000 nemocných



katedrála Sv. Pavla, 1903

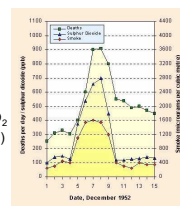


### 2) Donora (Pennsylvanie): 26.-31.říjen 1948

- mlha, T-inverze
- vysoké konc  $\text{SO}_2$  a HF (ocelárny, keramický průmysl)  $\Rightarrow$  PM s obsahem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a F
- 20 mrtvých, 7000 nemocných

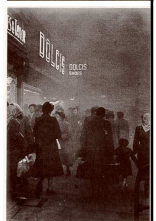
### 3) Londýn: prosinec 1952

- mlha, nízká T (cca 0°C)
- T-inverze (od 5.11.)  $\Rightarrow$  akumulace  $\text{SO}_2$  (spalování uhlí - domácnosti, průmysl)
- 7. prosince: dohlednost  $< 0.5 \text{ m}$ !
- $> 12\,000$  mrtvých



SMOG = SMOke (kouř) a foG (mlha)

Londýn, smog 1952



## Zdravotní účinky aerosolů:

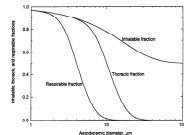
- velikost částice
- tvar částice (koule, vlákno, nepravidelný)
- chemické složení částice (rizikové organické a anorganické komponenty)
- rozpustnost částice (=> biodostupnost)
- depozice v dýchacích cestách (=> aby částice mohla uplatnit svůj biologický účinek, musí v organismu zůstat)

### Dělení PM:

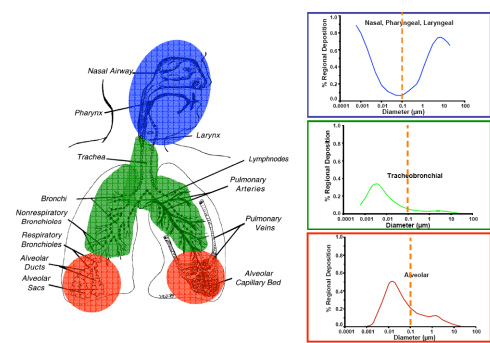
- **Vdechovatelná (inhalable) frakce:** hmotnostní frakce aerosolových částic, která je vdechnutelná nosem a ústy
- **Thorakální (thoracic) frakce:** hmotnostní frakce vdechovaných částic pronikajících přes hrtan do dolních dýchacích cest (=> **PM10**)
- **Respirabilní (respirable) frakce:** hmotnostní frakce vdechovaných částic, které pronikají do dýchacích cest, kde není řasinkový epitel (=> **PM4**)

### Častější dělení PM:

- **PM10** => Da < 10 µm
- **PM2.5** => Da < 2.5 µm
- **PM1** => Da < 1 µm



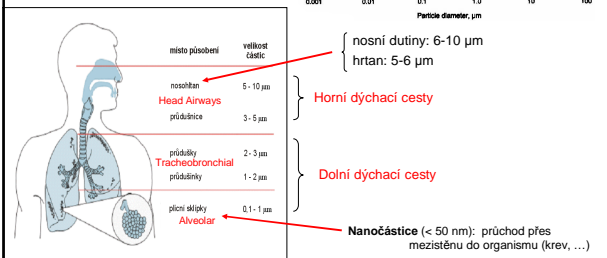
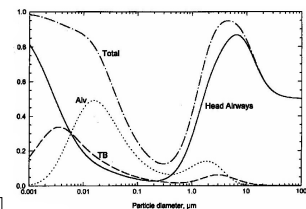
## Frakční depozice inhalovaných částic:



A. Mayer, 12th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, 2008

## Depozice částic v dýchacích cestách:

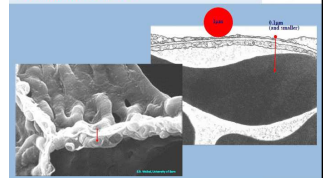
- impakce
- usazování
- difúze (Brown)
- intercepce
- elektrostatické síly



## Nanočástice (NPs): původní def.: D < 50 nm

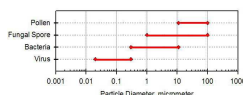
- **nanočástice** - minim. 1 rozměr menší než 100 nm
- **nanoklastry** - minim. 1 rozměr menší než 10 nm
- odlišné vlastnosti ve srovnání se stejným materiálem většího rozměru
- závažné zdravotní efekty:
  - průnik mezibuněčnými prostory do organismu, transport krví, akumulace v orgánech (**mozek**, ledviny, játra)
  - kardiiovaskulární, neurodegenerativní a karcinogenní účinky
  - chronické dýchací problémy
- **cesty vstupu NPs do organismu:**
  - inhalace (=> plicce, hlavní cesta)
  - čichový nerv (přímo do mozku)
  - požití
  - kůže (poškozená !!!)

### TRANSLOCATION FROM AIR INTO BLOOD



## Bioaerosoly:

- částice biologického původu: **viry**, **bakterie**, houby, plísňe, řasy, kvasinky, části jejich těl, rostlinné a živočišné produkty (**spóry**, **pyl**)
- význam: nepříznivé zdravotní dopady (alergie, ..., smrt) nepříznivé sociální dopady (poškození úrody, škody na dobytku)
- velikost: 0,02 – 100 µm
- charakteristické vlastnosti: velikost, životaschopnost, infekčnost, alergenicita, toxicita, farmakologická aktivita
- základní dělení:



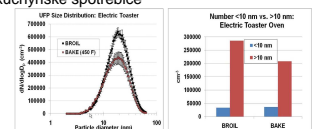
- 1) **Živé (viable):** rozmnožují se
  - živé organismy s mikrobiologickou aktivitou
  - bakterie, houby, plísňe, kvasinky, řasy, ...
- 2) **Neživé (non-viable):** nerozmnožují se
  - spóry, části těl zvířat (chlupy, kůže, peří) a hmyzu
  - alergie, toxické reakce, ...
- 3) **Viry:**

## Aerosoly ve vnitřním prostředí (Indoor aerosol):

- 68 % času trávíme ve vnitřních prostorech

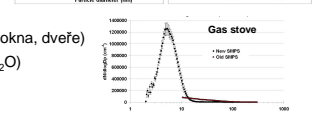
### □ Vnitřní zdroje aerosolů:

- **vaření (hlavní zdroj)** plynový i elektrický sporák): 90% částic < 10 nm
- spalování: plynový sporák, krb, svíčky, vonné tyčinky, ...
- spotřebiče s topným elementem: elektrické sporáky, fén
- elektrická zařízení: elektrické nářadí, kuchyňské spotřebiče
- kouření: cigarety, dýmky
- laserové tiskárny
- domácí zvířata, rostliny
- stavební materiál: azbest



### □ Vnější zdroje: => infiltrace dovnitř

- výfukové plyny z aut (penetrace přes okna, dveře)
- nukleární události (→ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O)



## Pohyb částice:

Aerosol = částice suspendovaná ve vzduchu ⇒

pohyb částice: 1) závisí na okolním plynu a na velikosti částice  
2) setrvačné a třecí síly

- **oblast volného pohybu** (free molecular flow regime),  $D < 1 \mu\text{m}$  ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ):  
pohyb částice ovlivněn pohybem jednotlivých molekul vzduchu
- **spojitá oblast** (continuum flow regime),  $D > 10 \mu\text{m}$ :  
pohyb částice v kontinuálním plynném prostředí
- **přechodová oblast** (transition (slip) flow regime),  $10 \mu\text{m} > D > 1 \mu\text{m}$ :  
pohyb částice charakterizovaný stejnými rovnicemi jako ve spojité oblasti,  
korekce na „skluz“ ⇒  $C_c$

## Rychlost sedimentace v gravitačním poli:

### Stokesův zákon:

- rovnováha gravitace a vznosu
- $\rho_p \gg \rho_g$
- rychlost sedimentace kulové částice:  $V_{TS} = \frac{\rho_p D^2 g C_c}{18\eta}$ ;  $Re < 1$

### Cunninghamův korekční faktor: $C_c$ - korekce na skluz ( $D_p \approx \lambda$ )

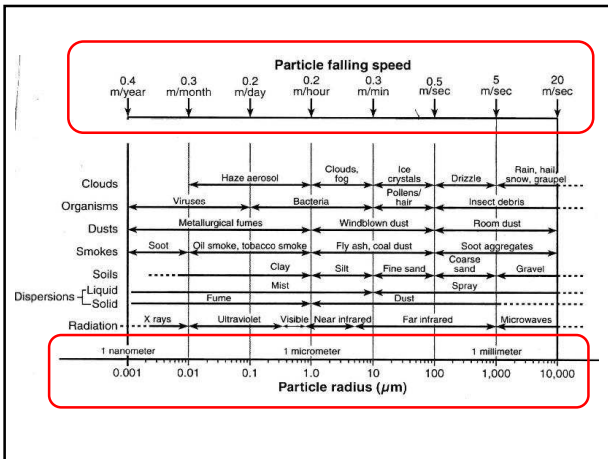
- částice s  $D < 1 \mu\text{m}$  sedimentují rychleji než dle Stokesova z.

- spojité oblasti ( $D > 10 \mu\text{m}$ ):  $C_c = 1$

- přechodová oblast:  $C_c > 1$  (10  $\mu\text{m}$ :  $C_c = 1,02$ ; 1  $\mu\text{m}$ :  $C_c = 1,15$ ; 0,1  $\mu\text{m}$ :  $C_c = 2,9$ )

$$0,1 < D < 10 \mu\text{m}: C_c = 1 + \frac{2,52\lambda}{D} \quad \lambda - \text{střední volná dráha (vzduch} = 0,0665 \mu\text{m)}$$

$$D < 0,1 \mu\text{m}: C_c = 1 + \frac{\lambda}{D} \left[ 2,34 + 1,05 \exp\left(-0,39 \frac{D}{\lambda}\right) \right]$$



### Diffusní koeficient: $D_{df} = \frac{kT}{3\pi\eta d}$

$k$  - Boltzmannova konstanta

### Reynoldsovo číslo toku: $Re_t$

- charakterizace pohybu tekutiny v trubici

- laminární tok ( $< 2000$ ), turbulentní tok ( $> 4000$ )

$d$  - průměr trubky (kanálu)

$V$  - rychlost tekutiny

$\eta$  - dynamická viskozita plynu

$$Re_t = \frac{\rho_p V d}{\eta}$$

### Reynoldsovo číslo částice: $Re_p$

- charakterizace pohybu plynu kolem částice

- laminární pohyb částice:  $Re_p < 1$  (tzv. Stokesova oblast)

$D_a$  - průměr částice

$V_{TS}$  - rychlost sedimentace

$\eta$  - dynamická viskozita plynu

$$Re_p = \frac{\rho_p V_{TS} D_a}{\eta}$$

### Stokesovo číslo: $Stk = S / d_c$

$S$  - brzdná dráha částice

- charakterizace pohybu částice po zakřivené dráze

$d_c$  - charakteristický rozměr překážky

- indikátor podobnosti chování částic při obtékání překážek (impaktor, cyklon)

### Relaxační čas: $\tau$

- čas potřebný ke změně rychlosti částice na novou hodnotu  
(63%  $V_{TS}$  pro  $t = \tau$ , 95%  $V_{TS}$  pro  $t = 3\tau$ )

$$\tau = \frac{\rho_p D_a^2 C_c}{18\eta}$$

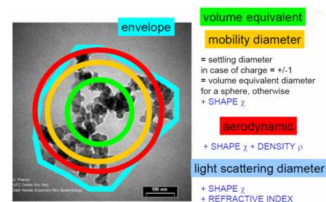
## Charakterizace atmosférických aerosolů:

- **velikost** ⇒ určuje chování částice a vlastnosti
- **tvar**
- **hustota**
- **koncentrace**: hmotnostní × početní  
integrální × velikostně-rozlišená (size-resolved)
- chemické složení
- index lomu
- povrch
- toxikologická analýza ⇒ hodnocení / odhad zdravotních rizik

velikost + koncentrace ⇒ **velikostní distribuce (size distribution)**

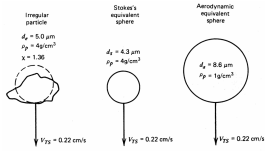
## Velikost částice aerosolu ⇒ průměr (D)

- jednoznačná definice  $D$ : kulová částice
- částice nepravidelného tvaru: → průměr ekvivalentní koule
- **ekvivalentní průměr**: průměr koule se stejnou hodnotou specifické fyzikální vlastnosti jako měřená částice nepravidelného tvaru
- definice průměru částice dle měřicí techniky  
⇒ aerodynamický, elektromobilní, Stokesův, optický, ...



### Důležité ekvivalentní průměry:

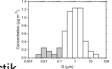
- Aerodynamický průměr (Da):** průměr koule s jednotkovou hustotou a se stejnou rychlostí sedimentace jako studovaná částice  
Da určuje chování částice ve vzduchu (sedimentace, depozice v plicích, ...)
- Stokesův průměr (Ds):** průměr koule se stejnou hustotou a stejnou rychlostí sedimentace jako studovaná částice



- Objemový ekvivalentní průměr:** průměr kulové částice, která má stejný objem jako studovaná částice  
Dynamický tvarový faktor  $\chi$ : koule 1,00; krychle 1,08, křemen 1,36  
vlákno: (5:1) 1,35; (10:1) 1,68
- Ekvivalentní průměr pohyblivosti:** průměr koule, která má stejnou pohyblivost ...
- Hmotnostní ekvivalentní průměr:** průměr koule, která má stejnou hmotnost ...

### Velikostní rozdělení částic aerosolu:

- současná charakterizace velikosti a koncentrace jednotlivých částic aerosolu
- v reálných situacích je praktické charakterizovat rozdělení velikostí částic úspěšněji a nepopisovat každou částici zvlášť
- distribuce částic ⇒ **velikostní distribuční křivka**
  - počet (objem, hmotnost, povrch) částic ve vybraném intervalu velikostí
  - charakterizace pomocí polohových (D, ...) nebo intervalových charakteristik



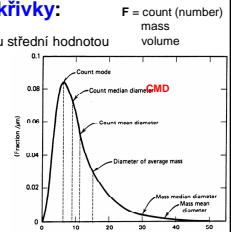
### Polohové charakteristiky distribuční křivky:

- Aritmetický průměr (Mean,  $D_p$ ):** D částice s aritmetickou střední hodnotou
- Mód:** D částice s nejvyšší četností výskytu v souboru
- Medián:** D částice v polovině souboru částic
- Geometrický střední průměr (Geometric mean,  $D_g$ )**

$$d_g = \left( \prod_{i=1}^N d_i \right)^{1/N} = (d_1 d_2 \dots d_N)^{1/N}$$

$$\bar{d}_g = \frac{\sum d_i}{N} = \frac{\sum n_i d_i}{N}$$

$$\ln d_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i \ln d_i$$



### Monodisperzní aerosol: částice ve velmi úzkém rozmezí velikostí

### Polydisperzní aerosol: široké rozmezí velikostí částic

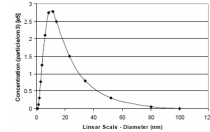
#### 1) lineární stupnice velikostí ⇒ Normální rozdělení

- nesymetrické

$$f(d_p) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\sigma = \left( \frac{\sum n_i (d_i - \bar{d}_p)^2}{N-1} \right)^{1/2}$$

$\sigma$  - standardní směrodatná odchylka



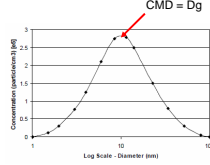
#### 2) logaritmická stupnice velikostí ⇒ Log-normální rozdělení

- normální distribuce pro log D (symetrický tvar)
- CMD =  $D_g$

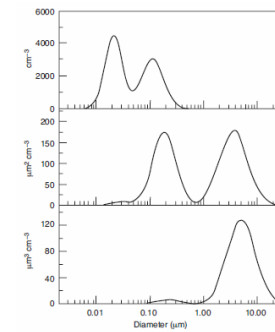
$$f(d_p) = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right)$$

$$\ln \sigma_g = \left( \frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln d_p)^2}{N-1} \right)^{1/2}$$

- $\sigma_g$  - geometrická standardní odchylka
- monodisperzní aerosoly:  $\sigma_g \leq 1,25$
- polydisperzní aerosoly:  $\sigma_g \geq 1,25$



### Log-normal distribuční křivky: vážené počtem, povrchem a objemem

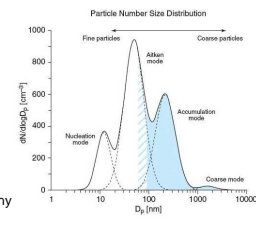


- Number distribution
- Surface area distribution
- Volume / Mass distribution

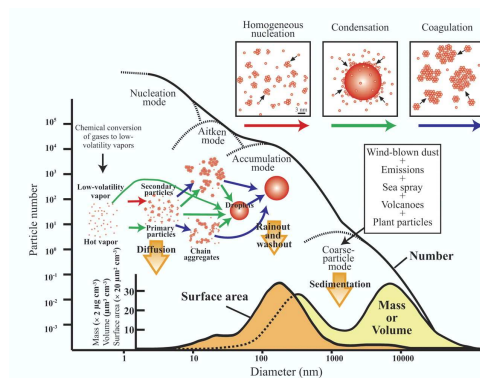
### 4 - modální distribuce atmosférického aerosolu:

→ odlišné zdroje a složení částic aerosolu

- Nukleační mód:**  $D_p < 0,01 \mu\text{m}$ , „životnost“  $\approx 1$  hod  
- nukleace za účasti plynů → vznik nových částic  
- ionty, organické sloučeniny
- Aitken mód:**  $0,01 < D_p < 0,1 \mu\text{m}$  (UFP)  
- přímá emise ze spalovacích procesů, kondenzace ochlazených plynů po emisi, koagulace částic nukleačního módu  
- elementární uhlík, organické sloučeniny, kovy
- Akumulační mód:**  $0,1 < D_p < 1 \mu\text{m}$ , „životnost“  $\approx$  týdny  
- koagulace menších částic, kondenzace těkavých sloučenin, reakce plynů  
- sirany, dusičnany,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , OC, EC, kov
- Hrubý aerosol:**  $D_p > 2,5 \mu\text{m}$ , „životnost“  $\approx$  dny  
- mechanický rozklad materiálu zemského povrchu, resuspenze, emise ze staveb a dopravy, mořská voda, ...  
- materiál zemské kůry (částice pūd, zvětráných hornin a minerálů, prach), bioaerosol, produkty mechanických operací (mletí, kamenolomy, ...), dopravy (oděrky pneumatik, aut, vozovek, ...), pouštní písek, mořský aerosol, ...

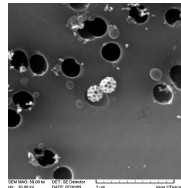


### 4 - modální velikostní distribuce aerosolu:

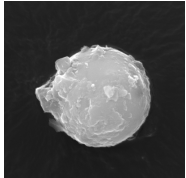


## Tvar částic:

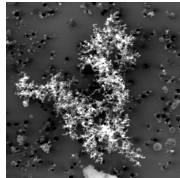
- krátkodobý odběr na filtry (polykarbonátové f.)
- analýza jednotlivých částic elektronovým mikroskopem  
→ současně i velikost a chemické složení
- identifikace emisních zdrojů



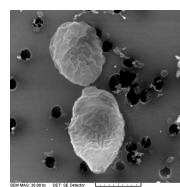
popílek (Ostrava)



agregáty z dopravy



částice biologického původu



## Velikost částic:

- široké rozmezí velikostí (5 řádů)
- neexistuje univerzální metoda pro celé rozmezí velikostí
- různé měřicí principy → odlišné velikosti pro tutéž částici

Průměr	Závisí na:	Instrumentace
1) aerodynamický	tvar, hustota, velikost	APS, impaktor
2) elektromobilitní	tvar, velikost	SMPS, FMPS
3) optický	index lomu, tvar, velikost	OPC (LAS, Welas, ...)
4) geometrický	velikost	elektronová mikroskopie

**APS, SMPS, OPC:** kromě velikosti určí i početní koncentraci  
⇒ velikostní distribuce (početní)

## 1) Průměr elektrické mobility ( $D_{EM}$ ):

SMPS Spectrometer = Scanning Mobility Particle Sizer

SMPS = impaktor + neutralizér + DMA + CPC

1) **Impaktor:** odstranění částic s  $D_p > 1 \mu m$

2) **Neutralizér:** nabíjení částic ( $^{85}Kr$ ,  $^{210}Po$ ,  $^{241}Am$ )

3) **DMA – Differential Mobility Analyzer**

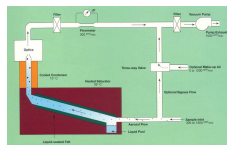
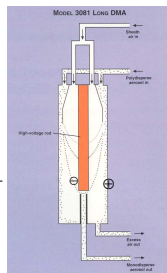
- klasifikace částic dle elektrické mobility ( $Z$ ) do úzkých intervalů velikostí v závislosti na rozdílu napětí mezi vnitřní a vnější elektrodou → monodisperzní aerosol na výstupu z DMA

-  $D_{EM} = f$  (tvar a geometrická velikost částice)

4) **CPC – Condensation Particle Counter**

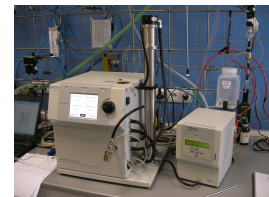
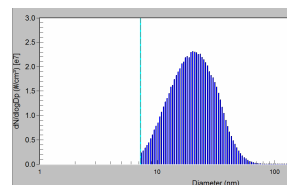
- detekce klasifikovaných monodisperzních částic  
- nasycení parami n-BuOH ( $H_2O$ , isoPrOH) při zvýšené teplotě, následná kondenzace na částicích při nízké teplotě, růst částic nad  $1 \mu m$ , optická detekce (rozptyl laserového záření)

$$Z = \frac{neC_e}{3\pi\eta D_p}$$



## SMPS = Scanning Mobility Particle Sizer

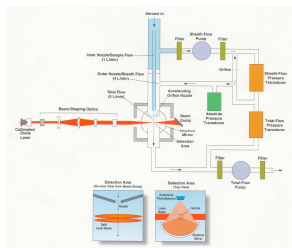
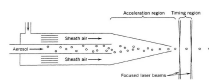
- rozmezí  $D_p$ : 2,5 - 1000 nm
- rozmezí konc.: max.  $2 \times 10^9 \# / cm^3$
- rozlišení: až 167 kanálů
- CPC:  $H_2O$ , n-BuOH, isopropanol
- elektrometr – CPC alternativa nižší citlivost
- firmy: TSI, Grimm, Palas



## 2) Aerodynamický průměr:

APS Spectrometer = Aerodynamic Particle Sizer

- měření doby letu mezi paprsky 2 laserů
- $D_a = f$  (hustota, tvar, velikost částice)
- přímé využití pro studium depozice (plíce) a chování částic ve vzduchu (sedimentace)



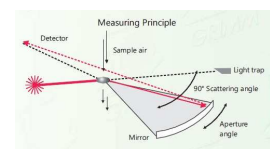
- „single-particle“ detection
- rozmezí  $D_a$ : 0,5 - 20  $\mu m$
- rozmezí konc.: max.  $1 \times 10^3 \# / cm^3$
- rozlišení: 52 kanálů
- firmy: TSI



## 3) Optický průměr:

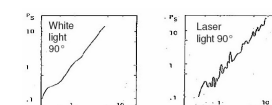
OPC = Optical Particle Counter

- rozptyl záření na částicích
- „single particle“ detekce
- $D = f$  (velikost, tvar, index lomu částice)
- úhel rozptylu → velikost částice
- scattered pulse (count) → koncentrace
- zdroj: laser, bílé světlo (Palas)
- rozmezí  $D_p$ : 0,1 - 40  $\mu m$
- rozmezí konc.: max.  $1 \times 10^5 \# / cm^3$
- rozlišení: 52 kanálů
- firmy: TSI, Grimm, Palas, Topas, PMS, ...



$$\text{Index lomu: } m_p = \frac{v_{\text{diff}}}{v_p} = x - iy$$

$x$  – rozptyl,  $y$  – absorpce



### Měření hmotnostní koncentrace aerosolů:

- většinou v definované velikostní frakci (PM10, PM2.5, PM1)

1) **diskontinuální:** vážení filtrů (integrální) nebo fólií z impaktorů (velikostní frakce)

- rozdíl hmotnosti filtrů před a po expozici
  - hygroskopické filtry  $\Rightarrow$  1-denní ekvilibrace filtrů ve speciálních váhových (50%, 20°C)
  - statický náboj na filtru/PM  $\Rightarrow$  odstraňovač náboje
  - zvážení filtru na mikrováhách ( $\pm 1 \mu\text{g}$ )
- lze použít pro všechny typy filtrů
- referenční metoda (nitrátcelulózoové filtry)
- nízké časové rozlišení (větš. 24-hod průměry)



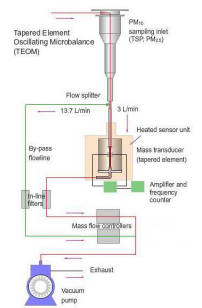
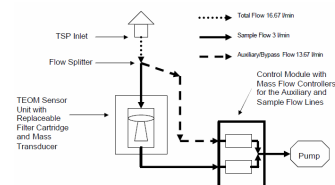
2) **kontinuální:** on-line instrumentace

- vysoké časové rozlišení (1-min a více)
  - oscilační mikrováhy (TEOM)
  - $\beta$ -prachoměry
  - optické spektrometry (GRIMM, PALAS, ...)  $\rightarrow$  paralelně 3 frakce
- } jen 1 hmotnostní frakce dle separátoru na vstupu

### Měření hmotnostní koncentrace pomocí TEOMu:

**TEOM** = Tapered Element Oscillating Microbalance

- kontinuální on-line měření hmotnostní koncentrace
- záchyt PM na filtr umístěný na oscilující trubici  $\Rightarrow$
- $\Rightarrow$  s nárůstem hmotnosti filtru klesá frekvence oscilací
- rozlišení:  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (5 min)



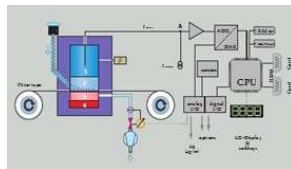
### Měření hmotnostní koncentrace pomocí optických spektrometrů:

- kontinuální on-line měření hmotnostní koncentrace
- stanovení početní distribuce
- dle hustoty přepočít na hmotnost PM v jednotlivých frakcích (PM10, PM2.5, PM1)
  - number  $\times$  (velikost + hustota)  $\rightarrow$  mass
- rozlišení:  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$



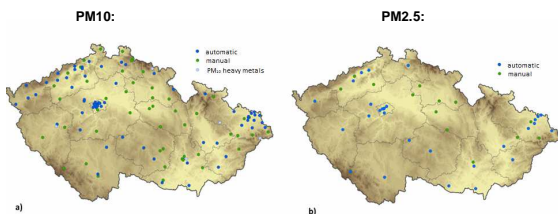
### Radiometrická metoda měření hmotnostní koncentrace:

- **$\beta$ -prachoměry** („beta attenuation“)
- detekce hmotnosti aerosolů zachycených na filtru ze skelné tkaniny na základě zeslabení  $\beta$  záření ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ), měřeného Geiger-Müllerovým čítačem
- volba analyzované frakce PM pomocí vstupního separátoru
- rozlišení:  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (24 h)
  - $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (1 h)
- užití v imisní síti ČHMÚ pro PM10 a PM2.5



### AIM – monitorovací síť ČHMÚ:

- měření PM10 - od r. 1996
- měření PM2.5 - od r. 2005



klasifikace podle typu: traffic, urban, suburban, rural and regional  
agglomerations: Praha, Brno, NE region (Ostravsko), NW region (severní Čechy)

Váňa, konf ČAS 2013, Nový Smokovec

### Analýza chemického složení aerosolů:

- Aerosoly – komplikovaná směs obsahující velké množství anorganických a organických komponent v rozdílných koncentracích
- Analýza: 1. odběr vzorku (vzorkování)
  - 2. analýza vzorku
- **Kontinuální metody:**
  - časové rozlišení: sekundy - min
  - in-situ
- **Semi-kontinuální metody:**
  - časové rozlišení: min - hod
  - kontinuální vzorkování
  - on-line analýza (in-situ)
  - omezeno větš. na sloučeniny rozpustné v  $\text{H}_2\text{O}$  (ionty, DCA, kovy)
- **Diskontinuální metody:**
  - časové rozlišení: 12-24 hod
  - odběr aerosolů na vhodné medium (filtry, fólie v impaktorech)
  - off-line analýza v laboratoři

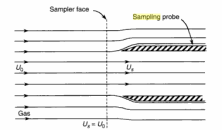
## Vzorkování aerosolů:

### získání reprezentativního vzorku PM

- nutno zabránit ztrátám a depozicím PM
- nemění se distribuce částic ve vzorku

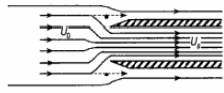
### isokinetický odběr:

- $U_{inlet} = U_{streamline}$
- stejná rychlost vzorku aerosolu a vzduchu



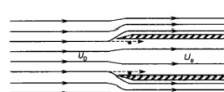
### superisokinetický odběr:

- $U_{inlet} > U_{streamline}$



### subisokinetický odběr:

- $U_{inlet} < U_{streamline}$

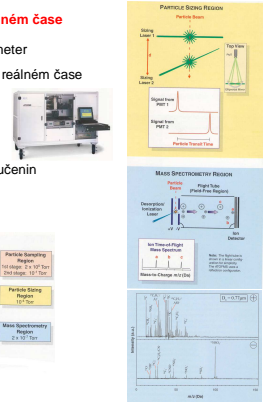


## Kontinuální analýza chemického složení aerosolů:

### kontinuální vzorkování + on-line analýza v reálném čase

#### ATOFMS = Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer

- velikost a chemické složení jednotlivých částic v reálném čase
- rozmezí  $D_p$ : 30 – 1000 (3000) nm
- kvalitativní analýza:
  - dostatečná pro anorganické ionty
  - nedostatečná pro identifikaci organických sloučenin
- kvantitativní analýza: nedostatečná
- problematická terénní aplikace



## Diskontinuální analýza chemického složení aerosolů:

### vzorkování aerosolů na filtry / fólie v impaktorech + off-line analýza v laboratoři

#### nejčastější metoda při určení chemického složení aerosolů

#### vzorkovací medium:

- filtry → pouze 1 velikostní frakce aerosolů (PM1, PM2.5, ...)
- selektivní preseparator na vstupu (inlet): impaktor, cyklon
- fólie v kaskádových impaktorech → několik velikostních frakcí PM současně (size resolved chemical composition)

#### výhody:

- odběr dostatečného množství vzorku → analýza několika tříd analytů (→ rozstřihání filtru na několik částí: OC-EC, MAS, PAHs, hopany, alkyany, kyseliny, ...)

#### nevýhody:

- dlouhá doba odběru
- transport vzorků na zpracování (laboratoř)
- výsledky zprůměrované v čase
- odběrové artefakty
- možnost kontaminace při manuálním zpracování
- off-line analýza
- zkreslování velikosti aerosolů při použití inletů (odrazy částic v inletu nebo na patrech kaskádního impaktoru)

## Velikostně selektivní preseparatory (inlety):

- určují velikostní frakci, která je vzorkována s 50% účinností (PMX)

- **PMX** ⇒ částice s  $D_a = X \mu m$  vzorkovány s 50% účinností (PM10, PM2.5, PM1, ...)

- $X =$  tzv. „cut-point“ diameter ( $D_{p50}$ )

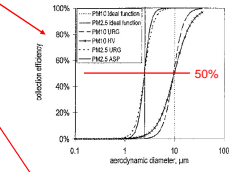
- $PMx = f$  (průtoková rychlost vzorku)

#### impaktor

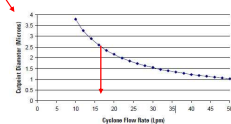


inlet PM2.5 a PM10

#### cyklon



50%

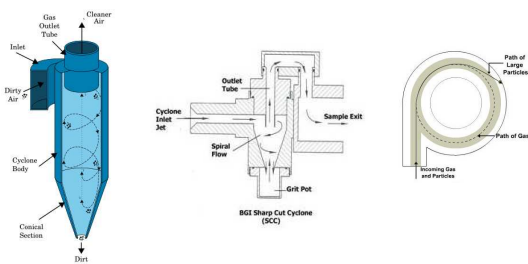


## Selektivní preseparator: 1. Cyklon

- odstranění částic s větším  $D_p > D_{p50}$

- separace na principu odstředivé síly

- u cyklonů neexistuje spolehlivá teorie pro výpočet  $d_{p50}$



## Selektivní preseparator: 1. impaktor

- separace částic dle aerodynamického průměru

- účinnost zachytu →  $Stk$

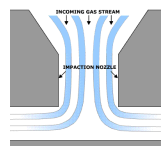
- cut-off ( $d_{p50}$ ):  $\sqrt{Stk}$

$$Stk_{50} = 0.24 \text{ (kruhová tryska)}$$

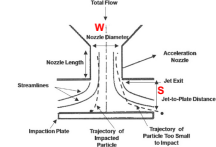
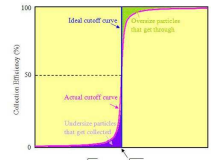
$$= 0.59 \text{ (obdélníková tryska)}$$

$$Stk = \frac{\rho_p d_p^2 U C_c}{9\eta W} = \frac{S}{W}$$

- S – stopping distance
- $C_c$  – slip korekční faktor
- W – průměr (šířka) trysky
- U – rychlost



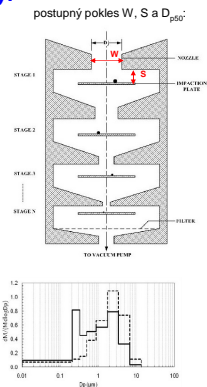
#### actual and ideal impactor cutoff curves





## Vzorkování PM na kaskádové impaktory:

- klasifikace dle aerodynamického průměru
- záchyt na principu inerciální impakce:
  - hmotnostní koncentrace a chemické složení v několika velikostních frakcích současně (size resolved composition)
  - početní koncentrace PM → „elektrický“ impaktor (ELPI, Dekati; dN/dD; elektrické impulsy)
- separace částic v rozmezí  $D_p$  10 nm - 18  $\mu$ m
- kaskádový impaktor: 3 - 13 pater + „back-up“ filtr
- na nižších paterách malé množství vzorku
- vzorkovací médium: 1. fólie (Al, Tedlar)  
2. filtry (Nucleopore)
- fólie potěny inertní „vazelínou“ (Apiezon, silikon) k zabránění „odrazů a přeskoků“ na následující patro (tzv. „bounce effect“)



## Kaskádové impaktory:

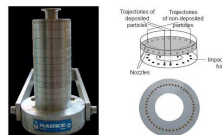
- Berner low pressure: 10 stupňů, 25 LPM, 26 nm - 6,8  $\mu$ m
- Moudí (rotující): 13 stupňů, 30 LPM, 10 nm - 18  $\mu$ m
- Dekati low pressure (13 st.)
- Andersen (8 st.)
- Dekati ELPI (Electric Low Pressure I., elektric. impulsy)
- Sioutas personal (3 st.)



### parametry Berner LPI:

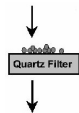
Stage	$D_{p50}$ (mm)	$N_0$ (mm <sup>2</sup> )	$S$ (mm)	$Re_{max}$ (mm)	$Re_{min}$ (mm)	$P_{av}$ (kPa)	$Stk_{50}$	$D_{p50}$ ( $\mu$ m)
1	0.289	262	0.99	463	17.74	0.198	0.026	
2	0.315	127	0.95	872	29.90	0.213	0.062	
3	0.343	65	0.74	1565	47.34	0.234	0.110	
4	0.426	25	1.01	3275	77.19	0.235	0.173	
5	0.531	16	1.24	4106	95.23	0.204	0.262	
6	0.686	16	1.70	3178	100.47	0.194	0.460	
7	0.711	46	2.28	1066	101.11	0.190	0.890	
8	1.210	33	2.86	874	101.26	0.202	1.770	
9	2.180	20	3.48	800	101.30	0.202	3.400	
10	5.150	6	5.98	1129	101.32	0.190	6.800	
preimpaktor	14.60	1	-	-	101.32	0.200	13.70	

### NÍZKOTLAKÝ KASKÁDNÍ IMPAKTOR

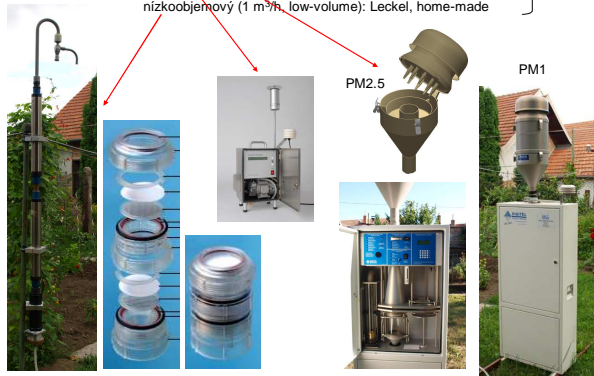


## Vzorkování aerosolů na filtry:

- nejčastější metoda pro určení chemického složení aerosolů
- použitelné pouze pro 1 velikostní frakci určenou použitým pre-separátorem (PM1, PM2.5, PM10, TSP)
- odběr dostatečného množství vzorku pro analýzu několika tříd analytů → rozstříhání filtru na několik částí: OC-EC, MAS, PAHs + hopany, kyseliny, markery spalování dřeva, sacharidy, ...
- nevýhody: dlouhá doba odběru, diskontinuální vzorkování, vzorkovací artefakty, pracné, možnost kontaminace, ...
- vzorkovací artefakty ⇒ pod- / nad-hodnocení koncentrace aerosolových sloučenin
  - pozitivní: adsorpce plynů, organických par a SVOC na zachycených PM / filtru
  - negativní: ztráty tékáním ze zachycených PM ( $NH_4NO_3$ , PAHs, ...)
  - změna složení PM: reakce s reaktivními plyny ( $O_3$ ,  $NO_2$ , ...)

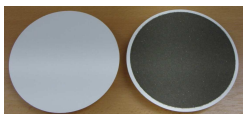


## Vzorkovače: velkoobjemový (30-60 m<sup>3</sup>/h, high-volume): Digital (150 mm), Andersen středněobjemový (3-6 m<sup>3</sup>/h, medium-volume): Leckel, Derenda } 47 mm nizkoobjemový (1 m<sup>3</sup>/h, low-volume): Leckel, home-made

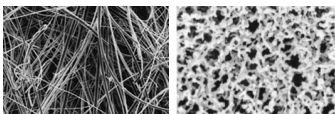


## Filtry:

- 100 % účinnost záchytu ( $D_p = 0,3 \mu$ m)
- výběr typu filtru dle analyzované sloučeniny:
  - vláknité (křemenné, skleněné) - malý odpor, porozita 70-99%,  $\varnothing$  vláken 1-100  $\mu$ m - analýza organiky v zachycených PM
  - membránové: větší odpor, porozita 50-90%
    - estery celulózy (nitrát-/acetát-celulóza) → analýza kovů
    - teflonové → analýza iontů
    - polykarbonátové → určení tvaru částice (SEM, TEM)
- tvar a velikost filtrů: kruhové (25; 37; 47; 150 mm), obdélníkové (250 x 200 mm)
- závislost hmotnosti filtrů na vlhkosti → ekvilibrace na konst t/RH před vážením



čistý a exponovaný QMA (PM2.5, 24 h, 720 m<sup>3</sup>)



křemenný a membránový filtr pod mikroskopem

## Zpracování filtrů:

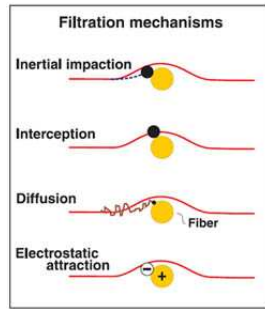
- mnoho manuálních operací → nebezpečí kontaminace



- Příprava filtru před vzorkováním:
  - výběr filtru dle analytu
  - vyčištění filtru (křemenné filtry - 500°C, min 10 h)
  - 24 h ekvilibrace filtru při konst. T a RH (speciální váhova, 20°C, 50%)
  - zvážení filtru na mikrováhách ( $\pm 1 \mu$ g), odstranění statického náboje
  - zabalení do fólie, uložení do držáku filtrů, ...
- Zpracování exponovaných filtrů po vzorkování aerosolů:
  - 24 h ekvilibrace filtru při konst T a RH (20°C, 50%)
  - zvážení filtru na mikrováhách ( $\pm 1 \mu$ g), odstranění statického náboje
  - rozstříhání filtru (→ analýza více skupin sloučenin, hlavně u QMA)
  - extrakce (voda, organ. rozpouštědla), rozklad (kyseliny)

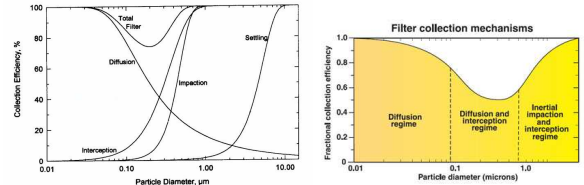
## Mechanismus záchytu PM na filtrech a depozice (v plicích):

- inerciální impakce
- intercepce (zachycení)
- difúze
- elektrostatická depozice
- gravitační usazování (sedimentace)



## Účinnost filtrů:

- $f$ : > typ filtru (tloušťka filtru, průměr pórů nebo vláken, ...)
- > průměr částice
- > průtoková rychlost vzorku
- > mechanismus působení
- nejmenší účinnost filtrace pro PM s  $D_p \approx 50-500$  nm



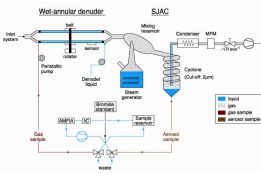
## Semi-kontinuální analýza chemického složení aerosolů:

- kontinuální vzorkování PM do kapaliny (větš. voda) a následná „semi“-kontinuální on-line detekce on-line analýza (FIA, LC, IC, ...)
- **výhody:**
  - přímý záchyt PM ze vzduchu do kapaliny
  - eliminace chyb v důsledku manuálního zpracování filtrů
  - v případě rychlé detekce (CL, FL) → krátká doba rozlišení (s – min)
- **nevýhody:**
  - omezeno jen na ve vodě rozpustné aerosolové sloučeniny: ionty, kyseliny, kovy, ..., organika
  - **interference:** pozitivní ⇒ záchyt plynných polutantů ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , PAHs, ...) → **denuder** negativní ⇒ ztráty VOC vypařováním v přehřáté páře (PAHs,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
  - on-line detekce vyžaduje rychlou a citlivou instrumentaci
- kontinuální vzorkovače → 2 principy:
  - „kondenzace přehřáté vodní páry“
  - Venturi scrubber

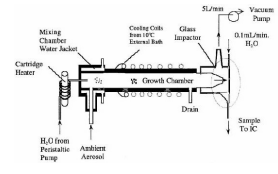
## Kontinuální vzorkovače: 1) kondenzační typ

- > „kondenzace přehřáté vodní páry“ na částicích aerosolů
- > turbulentní míchání analyzovaného vzduchu s proudem vodní páry ( $100^\circ\text{C}$ ) → adiabatické ochlazení → supersaturace vodní páry → **kondenzace páry** → **růst velikosti částic** → záchyt do  $\text{H}_2\text{O}$  → separace v cyklonu
- > 100 % CE pro  $D_p > 10$  nm
- > nevýhoda: ztráty SVOC, interference  $\text{NO}_2$

### SJAC: Steam-Jet Aerosol Collector



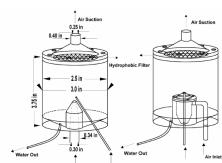
### PILS: Particle-Into-Liquid Sampler



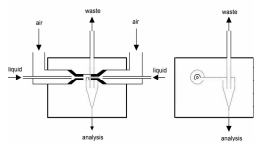
## Kontinuální vzorkovače: 2) Venturi scrubber

- > Venturi skrubr: účinná metoda odstraňování částic z proudu plynu
- > turbulentní míchání absorpční kapaliny a plynu ve Venturiho ústí, růst rychlosti vzduchu, atomizace vody v ústí, vzájemné srážky částic PM a kapek kapaliny, záchyt částic kapičkami kapaliny
- > 100 % CE pro  $D_p > 0,3$   $\mu\text{m}$

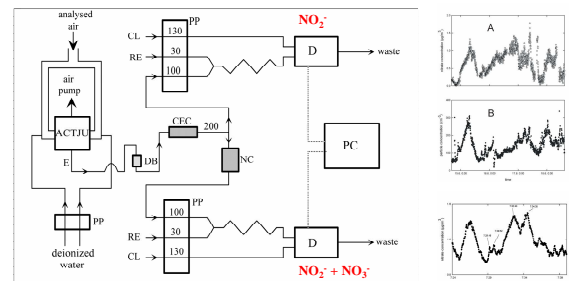
### VPC: Venturi Particle Collector



### ACTJU: Aerosol Counterflow Two-Jets Unit

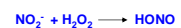


## Semikontinuální stanovení $\text{NO}_3^-$ a $\text{NO}_2^-$ v PM:

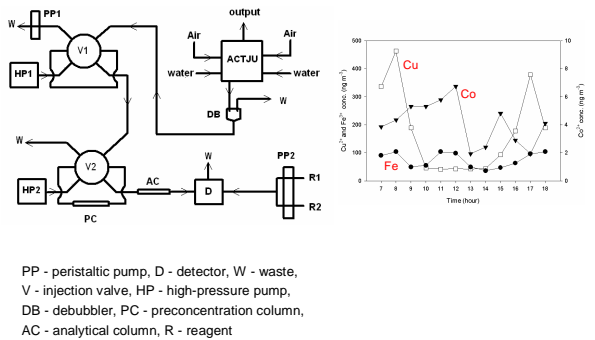


ACTJU, sampler; E, effluent; PP, peristaltická pumpa; RE, reakční roztok; PC, počítač; CL, chemiluminiscenční roztok; D, detektor; CEC, kateks; NC, fotolytický konvertor dusičnanu; DB, debubbler

CL: luminol/KOH; RE:  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$



### Semikontinuální stanovení kovů v PM:



### Analýza chemického složení PM zachycených na filtrech:

- přímá analýza filtru: OC/EC (BC), kovy
- extrakce filtru + analýza extraktu: organické sloučeniny, kovy, ionty

#### a) Organické sloučeniny:

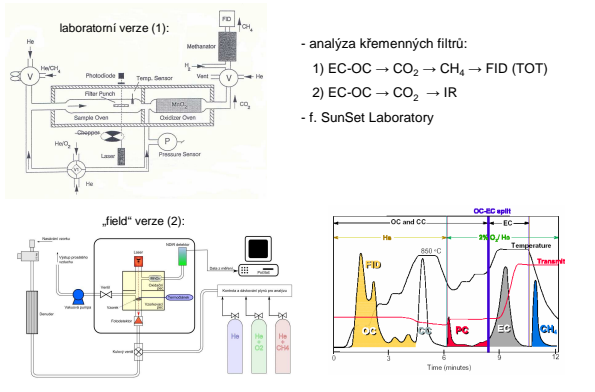
- extrakce filtru organickým rozpouštědlem (Soxhlet, UZV, PSE, ...)
- úpravy: frakcionace extraktu (rozpuštědla se vzrůstající polaritou)  
derivatizace extraktu (málo těkavé, teplotně labilní sloučeniny)
- GC-MS, LC-MS, HPLC, ...

#### b) Kovy: rozklad filtrů v kyselinách (⇒ ICP-MS, AAS)

přímá analýza filtrů: PIXE, RTG, NAA, ...

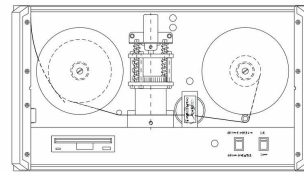
#### c) Ionty: extrakce vodou ⇒ IC, CZE, FIA, HPLC, ...

### EC-OC analyzátor: thermal-optical transmission method (TOT)



### Analýzátor BC: Aethalometer

- optická metoda kontinuální detekce hmotnostní koncentrace **Black Carbon** (BC/EC)
- BC → produkt spalování (uhlí, dřevo, nafta)
- kontinuální záchyt PM na spot křemenného filtru
- zeslabení IR (880 nm) přes filtr je úměrné koncentraci BC
- UV (370 nm) pro detekci aromatických sloučenin



Magee Scientific

### Chemické složení atmosférických aerosolů:

- závisí na: 1. zdroji aerosolů  
2. velikosti částic
- proměnlivé, mění se s velikostí, časem a místem vzorkování (⇒ **pozařovký, městský, venkovský, horský, ... aerosol**)
- chemické složení aerosolů:  
⇒ identifikace emisních zdrojů PM (spalování dřeva, uhlí a olejů, benzínové / naftové motory, průmysl, ...)  
⇒ odhad zdravotních rizik PM
- hlavní složky atmosférických aerosolů (obecně):
  - anorganické sloučeniny:**
    - primární: kovy, nerozpustné minerály,
    - sekundární: dusičnany, sírany, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
  - organické sloučeniny:**
    - primární: EC, polární (kyseliny) a nepolární (PAHs, alkyly, ...) sloučeniny
    - sekundární: polární (multifunkční) sloučeniny
  - voda:** hlavní PM<sub>2,5</sub> částice jsou většinou hygroscopické, frakce vody roste s rostoucím RH, při RH > 80% tvoří H<sub>2</sub>O obvykle víc než 1/2 hmoty PM<sub>2,5</sub>

- **mořský aerosol** („sea salt“): NaCl, hořčík, síran, vápník, draslík
- **primární aerosol:** přímá emise PM ze zdroje
- **sekundární aerosol:** sloučeniny vzniklé oxidací primárních plynných prekurzorů (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, VOCs) → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, organické oxosloučeniny (ketony, aldehydy, chinony, ...)
- **SIA:** v přítomnosti NH<sub>3</sub> → NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ...
- **SOA:** sekundární organický aerosol
- **„carbonaceous fraction of aerosols“:** EC + organické sloučeniny v PM
  - **OC:** organický uhlík, Σ C v organických sloučeninách v PM } OC + EC tvoří
  - **EC:** elementární uhlík (BC, saze), EC tvoří 10-40 % TC } 25-75 % hmoty PM
  - **TC:** total carbon, TC = OC + EC
  - **WSOC:** water soluble organic compounds

### Hlavní součásti aerosolu:

☐ síran, dusičnan, amonium, organické sloučeniny, EC, mořská sůl, minerální prach, voda

### Chemické složení aerosolu – vliv velikosti:

☐ **jemný aerosol** (< 2,5 µm): nukleace, kondenzace, koagulace, emise ze spalování

1) **Nukleační + Aitken mód** (JFP, < 0,1 µm):

- OC, EC, organické sloučeniny, kovy

2) **Akumulační mód** (< 2,5 µm):

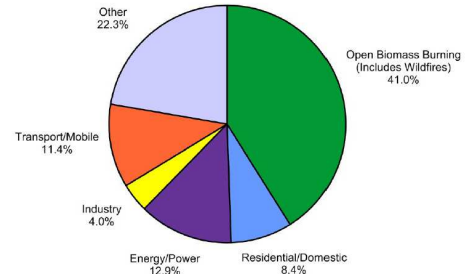
- sírany, dusičnany, amonné ionty, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, OC, EC, kovy (Pb, Fe, Ni, Cu, Cd, Zn, K)

☐ **hrubý aerosol** (> 2,5 µm): mechanická desintegrace, resuspenze, emise ze staveb, dopravy a ...

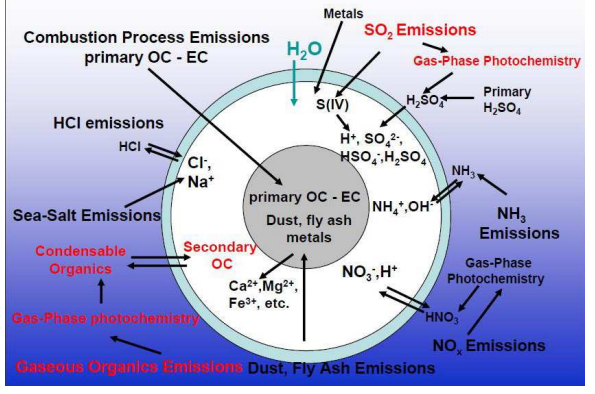
- materiál zemské kůry (částice půd, zvětraných hornin a minerálů, prach), bioaerosol (pyl, spóry), produkty mechanických operací (mletí, kamenolomy, ...) a dopravy (oděry pneumatik, aut, vozovek, ...) a popílek, kovy (Si, Ca, Al, Mg, Fe, Ti, K), pouštní písek, mořský aerosol, ...

### Příspěvek emisních zdrojů k chemickému složení aerosolu PM2.5:

U.S. PM<sub>2.5</sub> Emissions in 2005 (5.5 Million Tons)

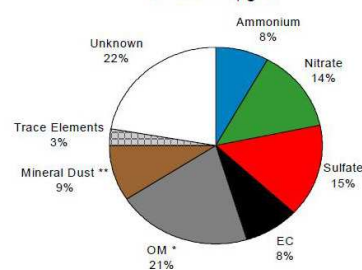


### Chemical composition



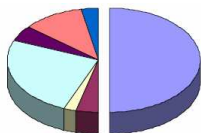
### The chemical composition of the Zurich aerosol

PM<sub>10</sub> mean: 25.0 µg/m



### Složení „městského aerosolu“: vliv velikosti částic

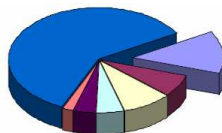
„jemné“ částice < 2,5 µm



☐ spalovací procesy  
☐ chlorky  
☐ dusičnany  
☐ nerozpustné složky

☐ Na, K, Mg, Ca  
☐ sírany  
☐ amonné soli

„hrubé“ částice > 2,5 µm



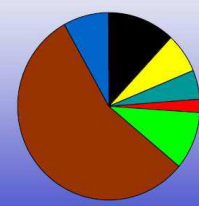
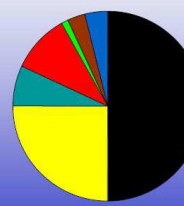
☐ spalovací procesy  
☐ chlorky  
☐ dusičnany  
☐ nerozpustné složky

☐ Na, K, Mg, Ca  
☐ sírany  
☐ amonné soli

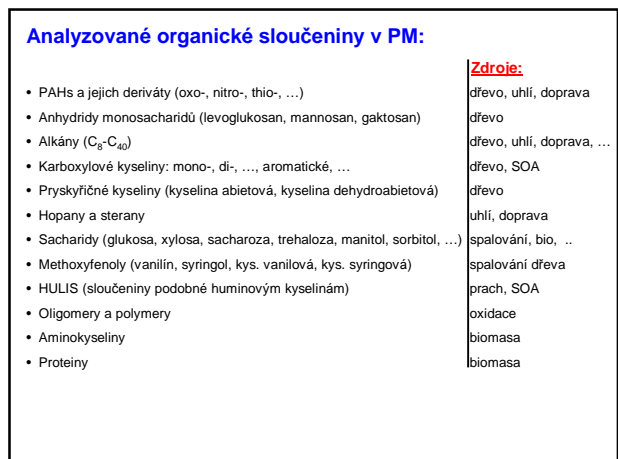
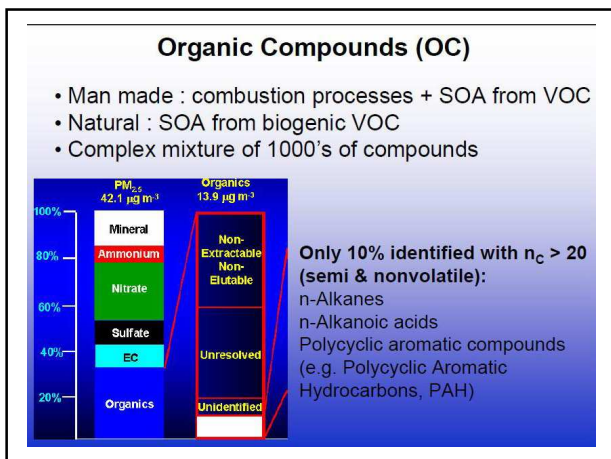
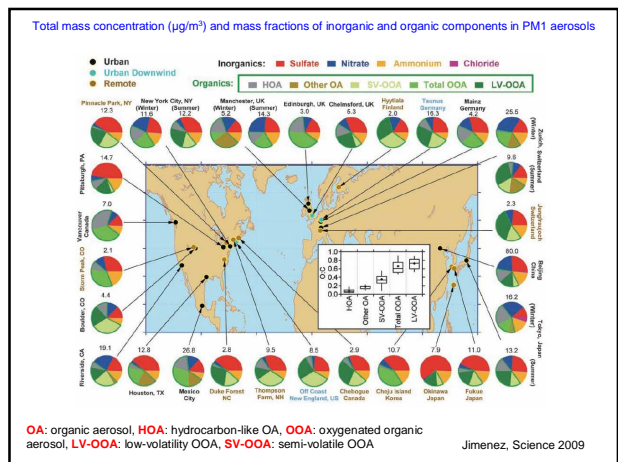
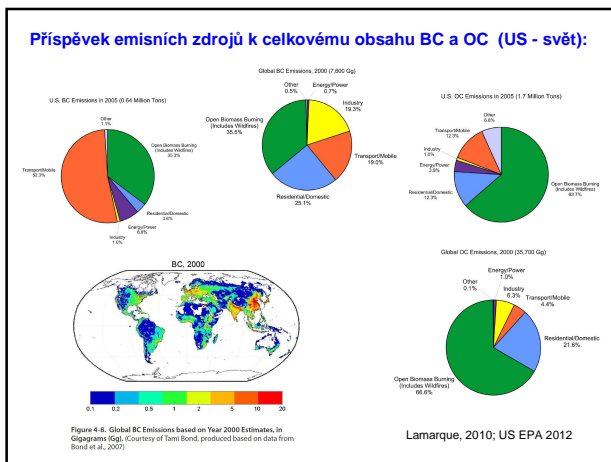
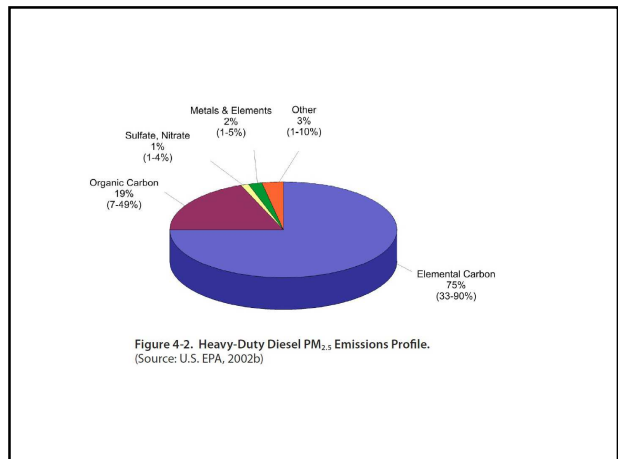
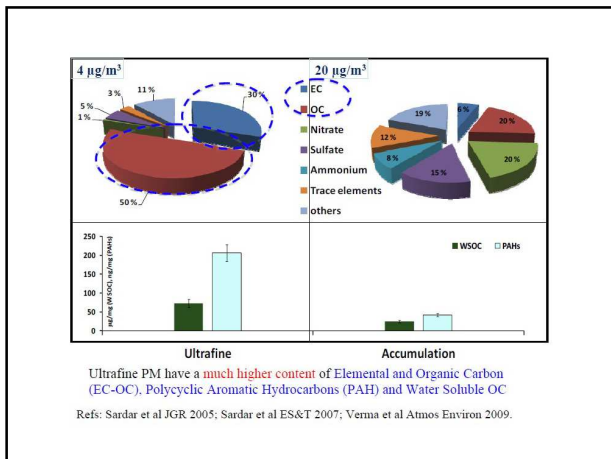
### Chemical composition : an example of its dependence on aerosol size

Fine fraction (PM<sub>2.5</sub>)

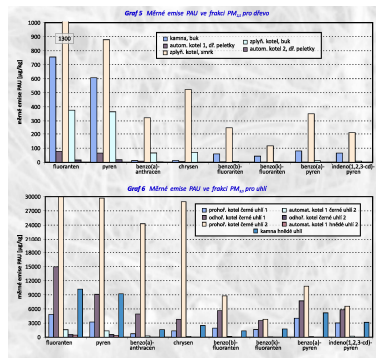
Coarse fraction (PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>10</sub>)



Field campaign in UK, 1997



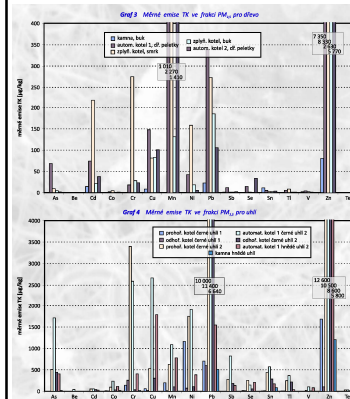
### Koncentrace PAHs v PM2.5 emisích ze spalování dřeva a uhlí:



Branc, Horák – VŠB Ostrava (Ochrana ovzdušia 2010)

srovnatelné znečištění pro emise 12 domácností ≈ emise 400 MW tepelné elektrárny !!!

### Koncentrace kovů v PM2.5 emisích ze spalování dřeva a uhlí:



Branc, Horák – VŠB Ostrava (Ochrana ovzdušia 2010)

**dřevo:**

Zn, Mn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni + K

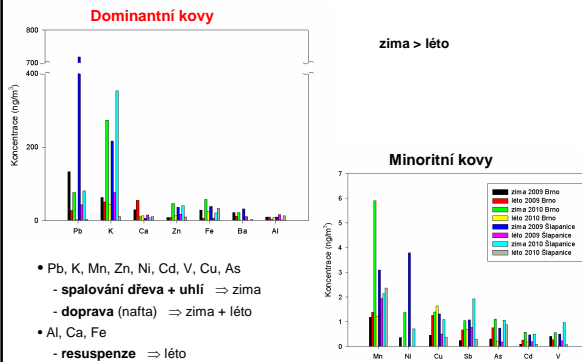
**uhlí:**

Zn, Pb, Cu, Mn, Cr, As, Sb, Ni

**nafta:**

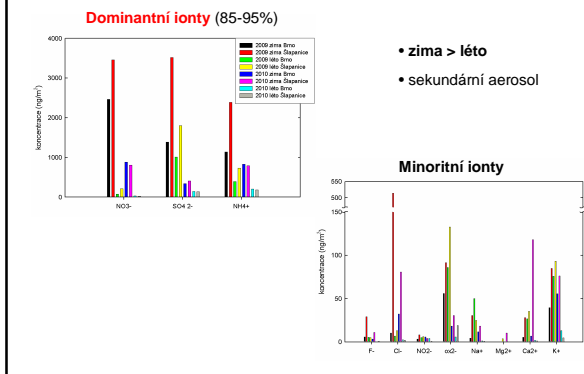
Ni, V, K, Zn, Pb, Ba, Fe, Cu

### Kovy v PM1 aerosolu: sezónní průběh (7-denní Ø), 2009 a 2010



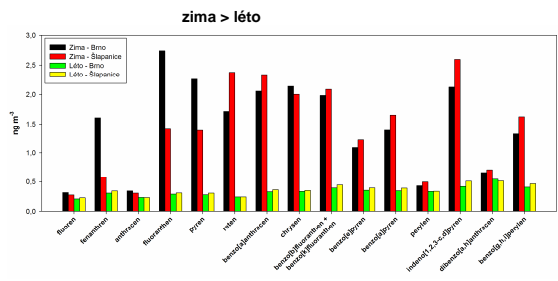
- Pb, K, Mn, Zn, Ni, Cd, V, Cu, As
  - spalování dřeva + uhlí ⇒ zima
  - doprava (nafta) ⇒ zima + léto
- Al, Ca, Fe
  - resuspenze ⇒ léto

### Ionty v PM1 aerosolu: sezónní průběh (7-denní Ø), 2009 a 2010



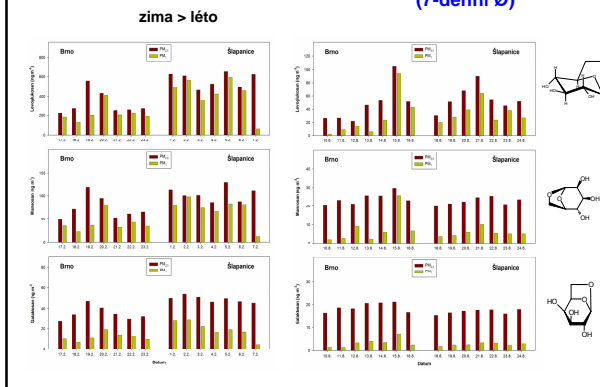
- zima > léto
- sekundární aerosol

### PAHs v PM1 aerosolu: sezónní průběh 2009 (7-denní Ø)



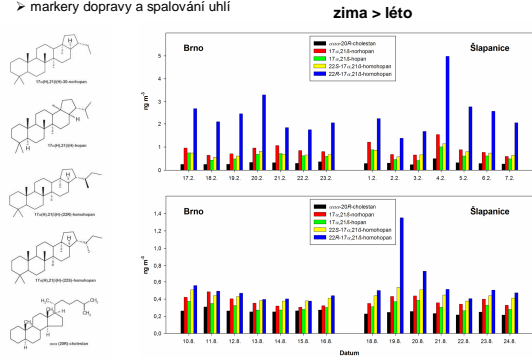
- spalování jehličnatého dřeva ⇒ reten
- benzinové motory ⇒ vyšší PAHs (indeno[1,2,3-c,d]pyren, benzo[ghi]perylen, koronen)
- naftové motory ⇒ lehčí PAHs (fluoranthen, pyren, alkylované fenanthreny)

### Anhydridy monosacharidů v PM1 aerosolu: sezónní průběh 2009 (7-denní Ø)



### Hopany a sterany v PM1 aerosolu: sezónní průběh 2009 (7-denní Ø)

- > pentacyklické triterpany
- > markery dopravy a spalování uhlí



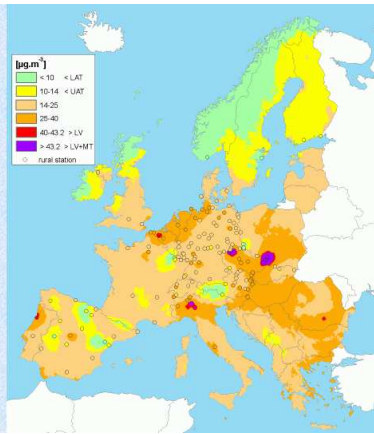
### Imisní limity pro ochranu zdraví v ČR (2005)

	Průměr pro	Hodnota imisního limitu ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Maximální povolený počet překročení za rok	
PM10	½ h	150		vnitřní prostředí
	24h	50	35	venkovní prostředí
	1 rok	40		venkovní prostředí
PM2.5	½ h	80		vnitřní prostředí
	24h	-----		venkovní prostředí
	1 rok	25		venkovní prostředí
BaP	1 rok	0,001		venkovní prostředí
Pb	1 rok	0,5		venkovní prostředí
As	1 rok	0,006		venkovní prostředí
Cd	1 rok	0,005		venkovní prostředí
Hg	1 rok	0,05		venkovní prostředí
Ni	1 rok	0,02		venkovní prostředí

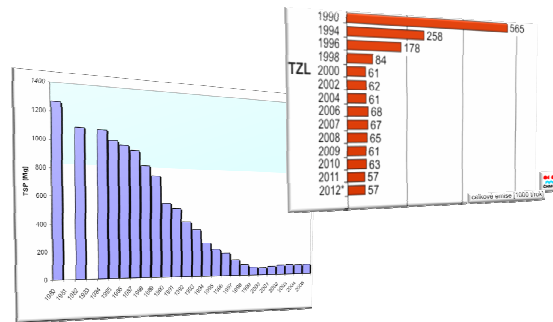
### Roční průměrné koncentrace PM10 v roce 2003

PM10 roční limit:  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$

(zdroj: <http://air-climate.eionet.eu.int>)

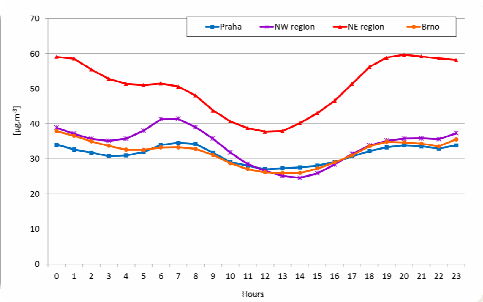


### TSP + emise TZL: trend v ČR



Váňa, konf ČAS 2013, Nový Smokovec

### PM10 denní chod v aglomeracích:



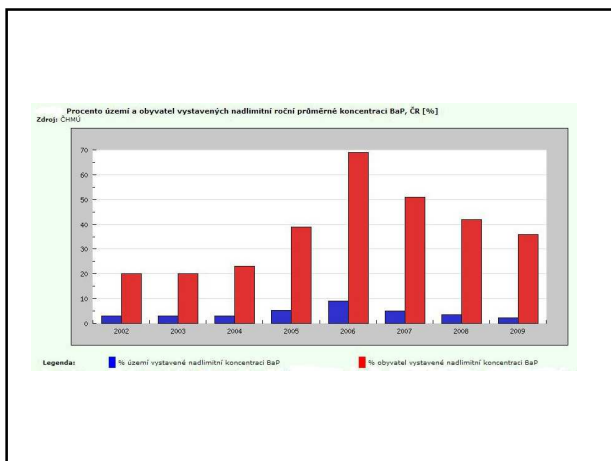
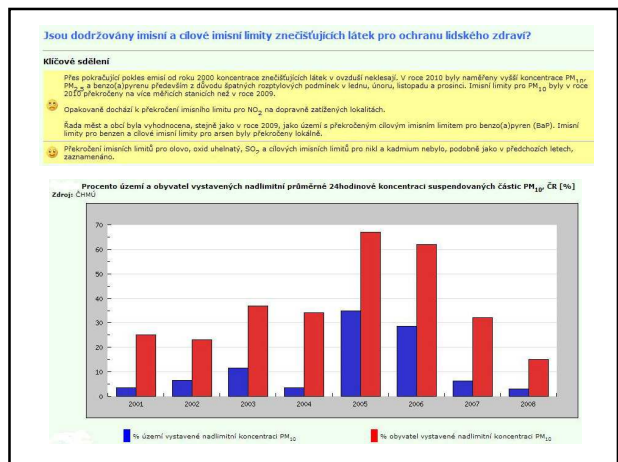
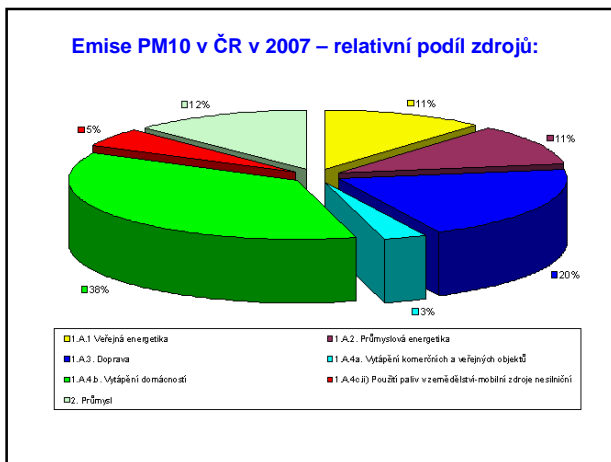
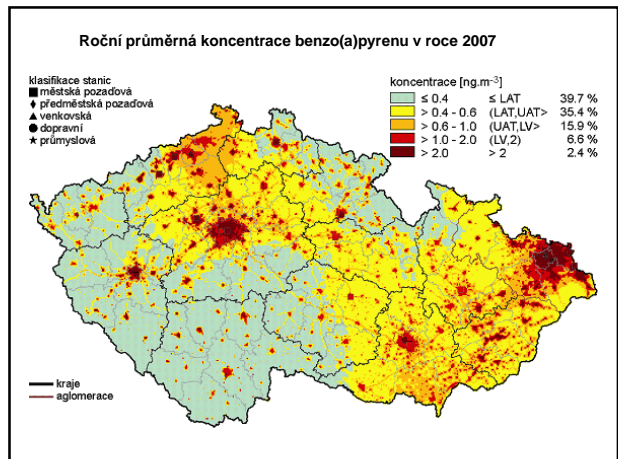
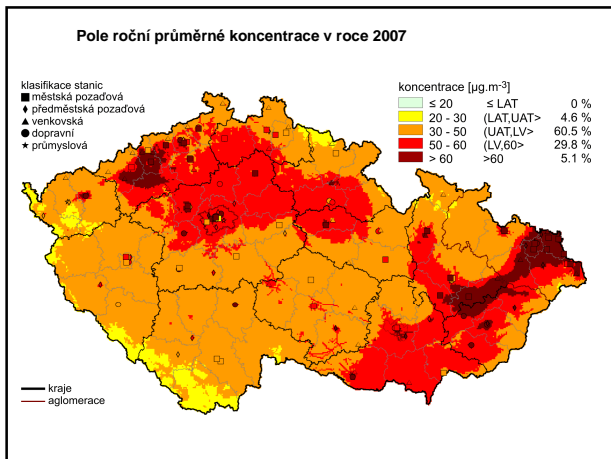
(1996–2012)

Váňa, konf ČAS 2013, Nový Smokovec

### PM10 - Suspendované částice frakce PM10



Denní limit PM10:  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$



### Pozitivní využití aerosolů:

- mnoho různých aplikací aerosolů (průmysl, inhalace, ...)

- **Speleoterapie** ⇒ inhalace speleo-aerosolů ve vybraných jeskyních (Sloupsko-šošůvské j.), specifické klima s konstantní teplotou a vysokou vlhkostí, inhalace jeskynních aerosolů (Ca, Mg, K, Na, Cl, Fe, ...)
- **Inhalace aerosolů:**
  - aplikace terapeutických aerosolů pro cílené dávkování aerosolů do plic pacientů → aerosoly nosičem léčiva → léčba alergií
  - léčba cystické fibrózy (porucha transportu chloridu z buněk): transport genové upraveného viru do plic
- **Eliminace nárůstu  $\text{CO}_2$  v atmosféře:** transport aerosolů  $\text{SO}_2$  do nízké stratosféry (5% přídavek síry do paliva dopravních letadel)



**Literatura o aerosolech:** ⇒ žádná česká literatura není !!!!!

- 1) W.C. Hinds: Aerosol Technology, Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles (Wiley, 1982)
- 2) K. Willeke, P.A. Baron: Aerosol Measurement, Principles, Techniques, and Applications (Nostrand Reinhold, 1993)
- 3) P.C. Reist: Aerosol Science and Technology (McGraw-Hill, 1993)
- 4) C.N. Davies: Aerosol Science (Academic Press, 1966)
- 5) I. Colbeck: Environmental Chemistry of Aerosols (Blackwell Publishing, 2008)
- 6) K.R. Spurný: Analytical Chemistry of Aerosols (CRC Pres, 1999)

**Aerosoly v ČR:**

- 1) **ústavy AV ČR:** Ústav chemických procesů Praha, Ústav analytické chemie Brno, Fyzikální ústav Praha, ...
- 2) **univerzity:** UK Praha, VŠB Ostrava, ČVUT Praha, ..., TU Liberec
- 3) Státní zdravotní ústav Praha, ČHMÚ, CDV Brno, ...
- 3) **Česká aerosolová společnost** ⇒ každoroční konference