

Atmosférické aerosoly

Pavel Mikuška

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

mikuska@iach.cz

4.11.2015



Atmosférický AEROSOL

- „aerosol“ poprvé použit 1920: "aero-" "air" + solution
- Def.: **soubor tuhých, kapalných nebo směsných částic suspendovaných ve vzduchu po dobu dostatečně dlouhou pro měření nebo detekci**
- velikost aerosolů: 1 nm – 100 μm
- jednotky: **průměr:** μm, nm
koncentrace – hmotnostní: μg/m³, ng/m³
– početní: #/cm³ (P/cm³)
- **specifické názvy dle velikosti částic:**

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

Program:

1. Atmosférický aerosol – definice, zdroje, depozice
2. Vliv aerosolů na ŽP a zdraví člověka
3. Specifické typy aerosolů (nano-, bio-, indoor-aerosol)
4. Fyzikální vlastnosti (pohyb, rychlost sedimentace, ...)
5. Charakterizace aerosolů (velikost, tvar, definice průměrů, distribuce částic)
6. Měření základních parametrů PM (tvar, velikost, hmotnostní/početní koncentrace)
7. Analýza chemického složení aerosolů (vzorkování, analýza)
8. Chemické složení aerosolů (organika, kovy, ionty)
9. Znečištění ovzduší v ČR aerosolovými částicemi, limity znečištění
10. Pozitivní využití aerosolů
11. Literatura

□ Alternativní názvy:

- **angl:** atmospheric aerosols, particulate matter (**PM**), particles
- **CZ:**
 - prachové částice
 - prašný aerosol
 - pevný prach
 - poléťavý 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 kapalné částice
- **míha** (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

Hlavní znečišťující sloučeniny v atmosféře:

- **SO₂**: 60.-80. léta, tepelné elektrárny (hnědé uhlí)
- **NO_x**: 60.-80. léta, tepelné elektrárny (hnědé uhlí), dnes - doprava
- **PM**: 60.-80. léta, tepelné elektrárny, průmysl + velké zdroje, v 90. letech pokles, dnes pozvolný zpětný nárůst
- **O₃**: sekundární polutant, s PAN hlavní součástí fotochemického smogu

Dnes: O₃ + PM

Jsou aerosoly škodlivé ?

1) Vliv na životní prostředí:

- globální klima ⇒ změna radiční bilance atmosféry
- snížení dohlednosti (visibility)
- 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 ($PM \approx 0 \mu g/m^3$) \Rightarrow 340 km (\rightarrow rozptyl záření molekulami vzduchu)
- $PM \approx 10 \mu g/m^3 \Rightarrow$ dohlednost 30 - 40 km

Kirkonoše z Hradce Králové (7.3.2011 po přechodu řeky, 63 km. J. Strouhal)



Atmosférické aerosoly a zdraví:

- pozitivní závislost mezi koncentrací aerosolů (+ O₃) a škodlivými dopady na zdraví člověka
- škodlivost PM: depozice v organismu (plíce)
- 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 PM_{2.5} v roce 2000 snížení očekávané délky lidského života o téměř 12 měsíců

Katastrofy za účasti PM:

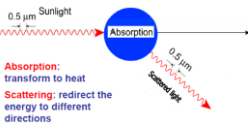
- Meuse, Belgie, prosinec 1930
- Donora, USA, říjen 1948
- Londýn, prosinec 1952
- Los Angeles, 50.- 60. léta 20. stol. - **fotochemický smog**
- dnes: Peking, ...
- v ČR: Ostravsko + severočeská oblast v 80. letech 20. stol.

„Londýnský“ smog } zimní období, nízká teplota, mlha, inverze, emise průmyslového znečištění (SO₂, PM, ...)

Vliv aerosolů na globální klima:

\Rightarrow změna radiční bilance atmosféry

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

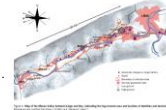


- rozptyl slunečního záření aerosoly \Rightarrow **ochlazení povrchu Země** (\Rightarrow zvyšuje albedo Země)
- účinnost rozptylu závisí na velikosti PM
- maximální rozptyl: $D_p \approx \lambda$ záření

Albedo = frakce slunečního záření odraženého ze Země zpět do vesmíru
Zemské albedo \approx 36 %, závisí na typu povrchu (led, sníh, voda, půda, ...)

1) **údolí Meuse : 1.-5.12.1930**

- 5-denní mlha, T-inverze
- vysoké konc. SO₂ ze spalování uhlí
- vysoké konc. PM obsahující H₂SO₄, ...
- 63 mrtvých, 6 000 nemocných

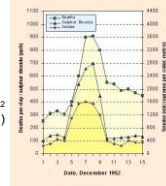


katedrála Sv. Pavla, 1903



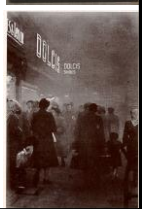
2) **Donora (Pennsylvanie): 26.-31.říjen 1948**

- mlha, T-inverze
- vysoké konc SO₂ a HF (ocelárny, keramický průmysl) \Rightarrow PM s obsahem H₂SO₄ a F
- 20 mrtvých, 7 000 nemocných



3) **Londýn: prosinec 1952**

- mlha, nízká T (cca 0°C)
- T-inverze (od 5.11.) \Rightarrow akumulace SO₂ (spalování uhlí - domácnosti, průmysl)
- 7. prosince: dohlednost $<$ 0.5 m !
- $>$ 12 000 mrtvých



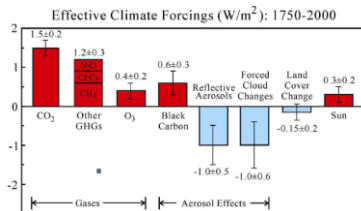
SMOG = SMOKE (kouř) a foG (mlha)

Londýn, smog 1952

2) **Nepřímý efekt** \Rightarrow interakce aerosol – mraky

Aerosoly - kondenzační jádra pro tvorbu mraků (kondenzace H₂O na PM), odraz slunečního záření na mracích, zvyšování albeda \Rightarrow **ochlazení Z.**
CCN = Cloud Condensation Nucleus

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



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

Zdravotní účinky aerosolů:

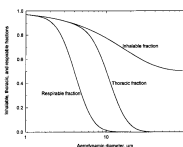
- velikost částice
- tvar částice (koule, vláknó, nepravidelný)
- chemické složení částice (\Rightarrow rizikové organické a anorganické komponenty)
- rozpustnost částice v tělních tekutinách (\Rightarrow biodostupnost)
- depozice v dýchacích cestách (\Rightarrow aby částice mohla uplatnit svůj biologický účinek, musí v organismu zůstat)

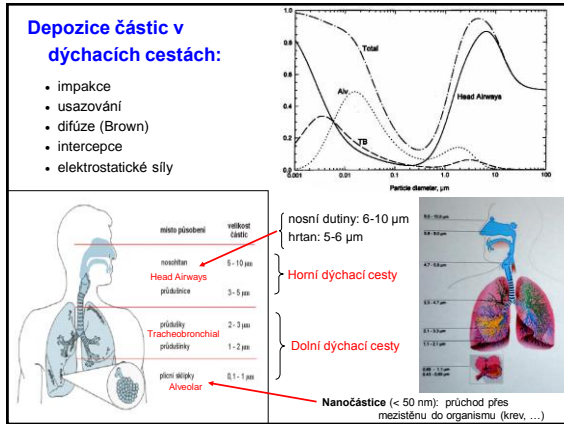
Dělení PM dle depozice v plicích:

Vdechovatelná (inhalable) frakce: hmotnostní frakce aerosolových částic, která je vdechnutelná nosem a ústí

Thorakální (thoracic) frakce: hmotnostní frakce vdechovaných částic pronikajících přes hrtan do dolních dýchacích cest (\Rightarrow Da $<$ 10 μ m, **PM10**)

Respirabilní (respirable) frakce: hmotnostní frakce vdechovaných částic, které pronikají do dýchacích cest, kde není řasinkový epitel (\Rightarrow Da $<$ 4 μ m, **PM4**)

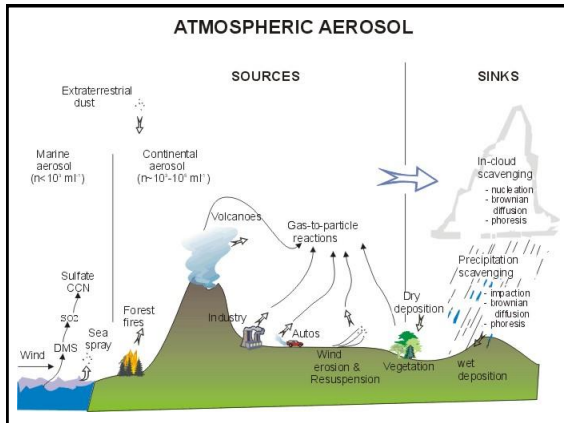
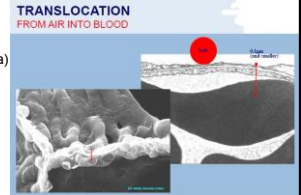




Nanočástice (NPs):

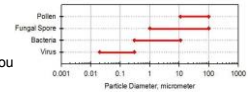
původní def.: $D < 50 \text{ nm}$

- **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 (\Rightarrow povrch)
- závažné zdravotní efekty:
 - průnik mezibuněčnými prostory do organismu, transport krví, akumulace v orgánech (**mozek**, ledviny, játra, ...)
 - kardiovaskulární, neurodegenerativní a karcinogenní účinky
 - chronické dýchací problémy
- **cesty vstupu NPs do organismu:**
 - **inhalace** (\Rightarrow nos/plice, hlavní cesta)
 - čichový nerv (přimo do mozku)
 - požití
 - kůže (poškozená !!!)



Bioaerosoly:

- částice biologického původu: **viry, bakterie, houby, plísňe, řasy, kvasinky, části jejich těl, rostlinné a živočišné produkty (spóry, pyl)**
- význam: nepříznivé zdravotní dopady (alergie, nemoci, ..., 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), hmyzu a rostlin
 - alergie, toxické reakce, ...
 - 3) **Viry:**



Dělení atmosférických aerosolů: různá kritéria ...

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, secondary oxidation)

2) Typ zdroje:

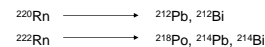
- **přírodní zdroje:** vulkanická činnost, mořský aerosol, lesní požáry, minerální zdroje (eroze půdy, písek z pouští), produkty rostlin (pyl), bioaerosol
- **antropogenní zdroje:**
 - spalovací procesy; fosilní paliva (biomasa, uhlí, ...), doprava, ...
 - průmyslová činnost: výroba cementu, metalurgie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

3) Velikost částic:

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

Radioaerosoly:

- měření přírodní aktivity: radiční ochrana
mechanismus transportu
distribuce radionuklidů v ŽP
- přírodní radioaktivita: předešlým Rn (^{220}Rn , ^{222}Rn) - plyn
krátkodobé produkty přeměny Rn – vázané na PM
- prosávání vzduchu přes filtr, měření aktivity krátkodobých produktů přeměny Rn (α)



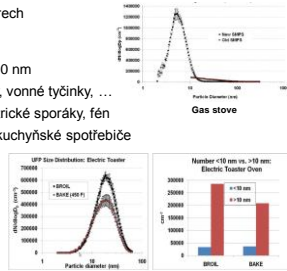
- rozdílné poločasy rozpadu jednotlivých produktů přeměny

Aerosoly ve vnitřním prostředí (Indoor aerosol):

- 68 % času trávíme ve vnitřních prostorech

Vnitřní zdroje aerosolů:

- vaření (hlavní zdroj):** 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

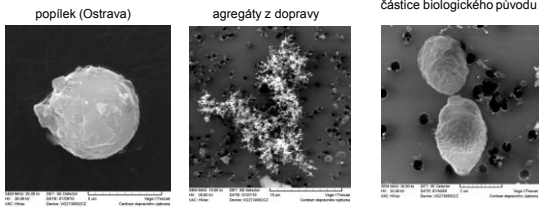
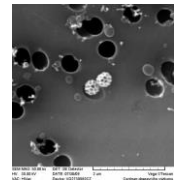


Vnější zdroje: ⇒ infiltrace dovnitř

- výfukové plyny z aut (penetrace přes okna, dveře)
- nukleární události (→ H₂SO₄, NH₃, H₂O)

Tvar částic:

- krátkodobý odběr na filtry (polykarbonátové f.)
- analýza jednotlivých částic elektronovým mikroskopem ⇒ současně i velikost a chemické složení
- využití: identifikace emisních zdrojů zdravotní rizika (vlákna)



Charakterizace atmosférických aerosolů:

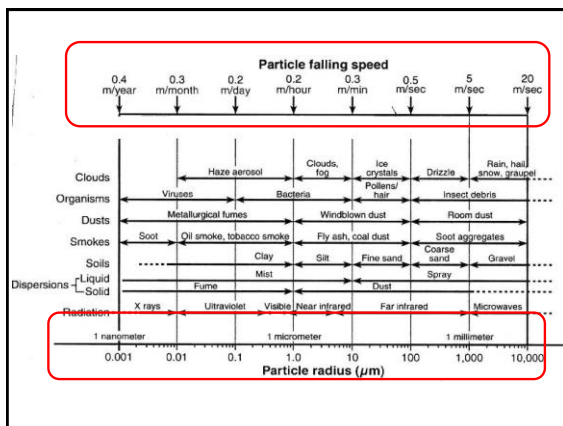
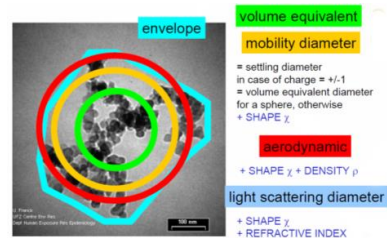
- velikost** ⇒ určuje chování částice a vlastnosti
- tvar**
- hustota**
- koncentrace:** hmotnostní × početní integrální × velikostně-rozlišená (size-resolved)
- chemické složení**
- toxikologická analýza**
- index lomu
- povrch

hacenoec / oahad zdravotníc rizic

velikost + koncentrace ⇒ velikostní distribuce (size distribution)

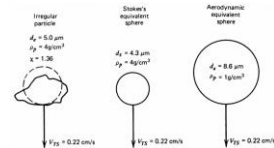
Velikost částice aerosolu ⇒ průměr (D_p)

- jednoznačná definice D_p: 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, elektromobilitní, optický, objemový, geometrický, ...



Důležité ekvivalentní průměry:

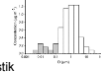
- Aerodynamický průměr (D_a):** průměr koule s jednotkovou hustotou a se stejnou rychlostí sedimentace jako studovaná částice
Da určuje chování částice ve vzduchu (sedimentace, depozice v plicích, ...)
- Stokesův průměr (D_s):** průměr koule se stejnou hustotou a stejnou rychlostí sedimentace jako studovaná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



- Objemový ekvivalentní průměr:** průměr kulové částice, která má stejný objem jako studovaná částice; pro jiné tvary se zavádí χ
Dynamický tvarový faktor χ : 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 velikosti částic úsporněji 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



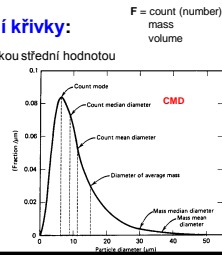
Polohové charakteristiky distribuční křivky:

- **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)**

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

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

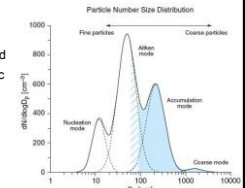
$$\ln \bar{d}_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln d_i$$



Atmosférický aerosol: 4 - modální distribuce

→ **odlišné zdroje a složení částic aerosolu**

- **Nukleární mód:** D_p < 0,02 µm, „životnost“ ≈ 1 hod
 - vznik: nukleace za účasti plynů → vznik nových částic
 - složení: ionty, organické sloučeniny
- **Aitken mód:** 0,02 < D_p < 0,1 µm (UFP)
 - vznik: přímá emise ze spalovacích procesů, kondenzace ochlazených plynů po emisi, koagulace částic nukleárního módu
 - složení: EC, organické sloučeniny, kovy, ionty
- **Akumulační mód:** 0,1 < D_p < 2,5 µm, „životnost“ = týdny
 - vznik: koagulace menších částic, kondenzace těkavých sloučenin, reakce plynů
 - složení: sírany, dusičnany, NH₄⁺, organické sloučeniny, EC, kovy
- **Hrubý aerosol:** D_p > 2,5 µm, „životnost“ = hodiny - dny
 - vznik: resuspenze, mechanický rozklad/eroze materiálu zemského povrchu, emise ze staveb a dopravy, mořská voda, ...
 - složení: materiál zemské kůry (částice půd, zvětrávaných hornin a minerálů, prach), bioaerosol, produkty mechanických operací (mletí, kamenolomy, ...) a dopravy (oděry pneumatik, aut, vozovek, ...), pouštní písek, mořský aerosol, ...



Jemný aerosol = Nukleární + Aitken + Akumulační mód

Monodisperzní aerosol: částice ve velmi úzkém rozmezí velikostí

Polydisperzní aerosol: široké rozmezí velikostí částic

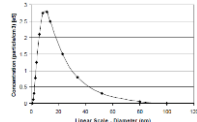
1) **lineární stupnice velikostí ⇒ Normální rozdělení**

- nesymetrické

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

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

σ - standardní směrodatná odchylka



2) **logaritmická stupnice ⇒ Log-normální rozdělení**

- normální distribuce pro log D (symetrický tvar)

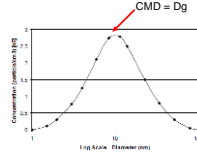
- CMD = D_g

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

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

σ_g - geometrická standardní odchylka

- monodisperzní aerosoly: σ_g ≤ 1,25
- polydisperzní aerosoly: σ_g ≥ 1,25

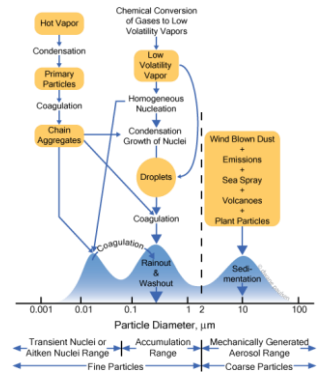


3 - modální velikostní distribuce aerosolu:

Σ Aitken + nukleární mód

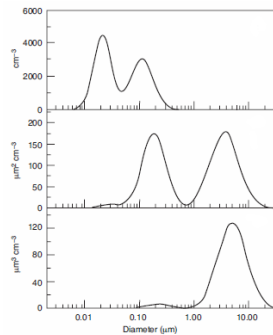
nukleární mód

3-modální distribuce



Log-normal distribuční křivky:

vážené počtem, povrchem a objemem/hmotou



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

Velikost částic: závislost Ø částice na měřicí technice

- široké rozmezí (5 řádů): 1 nm – 100 µm
- neexistuje univerzální metoda pro celé rozmezí velikostí
- různé měřicí principy ⇒ odlišné velikosti pro tutéž částici

Průměr	Závisí na:	Instrumentace
1) aerodynamický	velikost, tvar, hustota	APS, impaktor
2) elektromobilní	velikost, tvar	SMPS, FMPS, EEPS
3) optický	velikost, tvar, index lomu	OPC
4) geometrický	velikost	elektronová mikroskopie
5) ...		

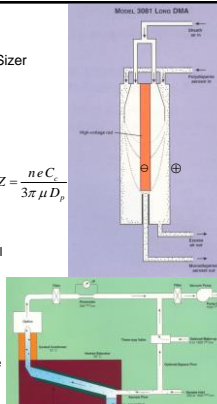
APS, SMPS, OPC: kromě velikosti určí současně i početní koncentraci ⇒ **velikostní distribuce** (početní)

Přůměr elektrické mobility (D_{EM}):

SMPS Spectrometer = Scanning Mobility Particle Sizer

SMPS = imfaktor + neutralizér + DMA + CPC

- 1) Imfaktor:** odstranění částic s $D_p > 1 \mu m$
- 2) Neutralizér:** přerozdělení elektrické náboje částic dle Boltzmannna ($^{85}Kr, ^{210}Po, ^{241}Am$)
- 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
 - $D_{EM} = f(\text{tvar, geometrická velikost částice})$
- 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)

$$Z = \frac{neC_p}{3\pi\mu D_p}$$


Optický přůměr:

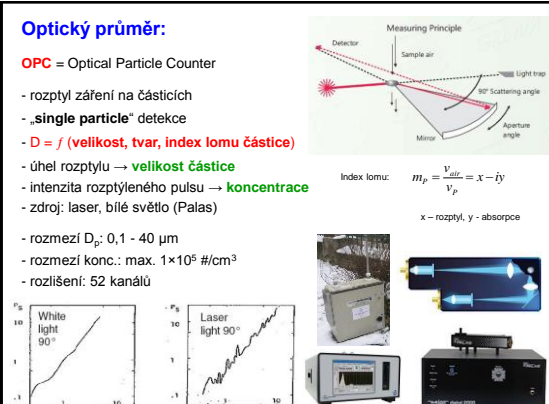
OPC = Optical Particle Counter

- rozptyl záření na částicích
- „single particle“ detekce
- $D = f(\text{velikost, tvar, index lomu částice})$
- úhel rozptylu → velikost částice
- intenzita rozptýleného pulsu → koncentrace
- zdroj: laser, bílé světlo (Palas)
- rozmezí D_p : 0,1 - 40 μm
- rozmezí konc.: max. $1 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$
- rozlišení: 52 kanálů

Measuring Principle: Sample air, Light trap, 90° Scattering angle, Aperture angle, Mirror, Detector.


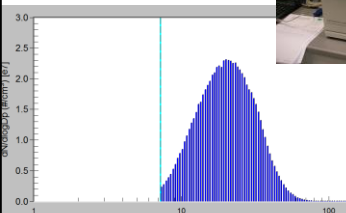
Index lomu: $m_p = \frac{V_{diff}}{V_p} = x - iy$

x – rozptyl, y – absorpce



SMPS = Scanning Mobility Particle Sizer


- rozmezí D_p : 2,5 - 1000 nm
- rozmezí konc.: max. $2 \times 10^8 \text{ \#/cm}^3$
- rozlišení: až 167 kanálů
- CPC: n-BuOH, isopropanol, H_2O
- elektrometr – alternativa CPC nižší citlivost

Hmotnostní koncentrace aerosolů:

- většinou pro definovanou velikostní frakci (PM10, PM2,5, PM1)

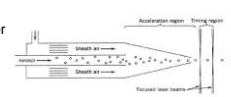

- 1) diskontinuální:**
 - vážení filtrů (jen 1 velikostní frakce) nebo fólií z imfaktorů (současné více frakcí)
 - integrální metoda
 - rozdíl hmotnosti filtrů/fólií před a po expozici
 - hyroskopické filtry → 1-2 denní ekvibrace filtrů ve speciálních váhových nádobách (50%, 20°C)
 - statický náboj na filtru/PM ⇒ odstraňovač náboje
 - zvážení filtru na mikrováhách ($\pm 1 \mu g$)
 - lze použít pro všechny typy filtrů
 - referenční metoda (nitratcelulózyové filtry)
 - nízké časové rozlišení (~ 24-hod průměry)
- 2) kontinuální: on-line instrumentace**
 - vysoké časové rozlišení (1-min a více)
 - oscilační mikrováhy (TEOM)
 - radiometrická metoda
 - optické spektrometry → paralelně 3 velikostní frakce



Aerodynamický přůměr:

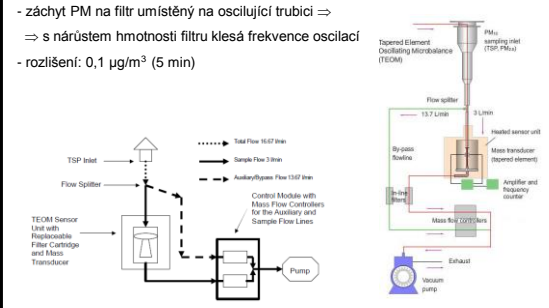
APS Spectrometer = Aerodynamic Particle Sizer

- měření doby letu mezi paprsky 2 laserů
- $D_a = f(\text{velikost částice, hustota, tvar})$
- přímé využití pro studium depozice (plíce) a chování částic ve vzduchu (sedimentace)
- „single-particle“ detection
- rozmezí D_a : 0,5 - 20 μm
- rozmezí konc.: max. $1 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$
- rozlišení: 52 kanálů

TEOM = Tapered Element Oscillating Microbalance

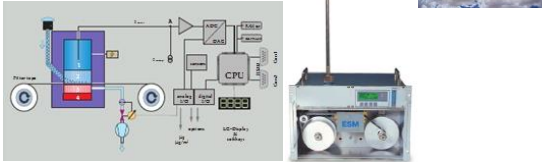
- kontinuální on-line měření hmotnostní koncentrace
- záchyt PM na filtru umístěný na oscilující trubici ⇒ s nárůstem hmotnosti filtru klesá frekvence oscilací
- rozlišení: 0,1 $\mu g/m^3$ (5 min)



Radiometrická metoda měření hmotnostní koncentrace:

β-prachoměry („beta attenuation“)

- detekce hmotnosti aerosolů zachycených na filtru ze skelné tkaniny na základě zeslabení β záření (^{14}C , ^{85}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)
- měření PM10 a PM2.5 v imisní síti ČHMÚ



Toxicita aerosolů:

1. velikost částic PM: $D_p < 10 \mu\text{m}$ \Rightarrow vstup do dýchacího systému
2. tvar částic PM: vláknité \times kulovité částice
vláknité částice (azbest) – **kancerogenní účinky**
3. sloučeniny vázané na PM škodlivé pro organismus: kovy, organika

Depozice PM v plicích a následné uvolnění vázaných škodlivých sloučenin:

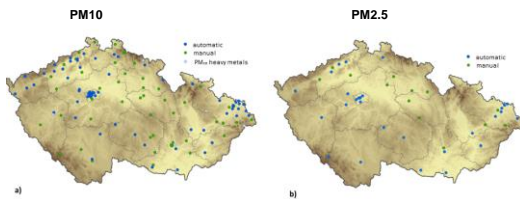
a) organické sloučeniny:

- PAHs: BaP – karcinogen/mutagen (WHO), odhad zdravotních rizik cPAHs
cPAHs – karcinogenní PAHs (7 PAHs): benz[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, dibenz[*a,h*]anthracene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene
- nitroPAHs
- PCBs
- PCDD/PCDFs, ...

b) kovy: Pb, Ni, Cr^{VI}, As, Cd, (Be, Ti, Ba, Pt, ...)

AIM – monitorovací síť ČHMÚ:

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



Klasifikace dle typu: dopravní, městská, venkovská, regionální, pozadová
aglomerace: Praha, Brno, Ostravsko, severní Čechy

Váňa, konf ČAS 2013, Nový Smokovec

Chemické složení atmosférických aerosolů:

- proměnlivé, mění se s velikostí částic, časem a místem vzorkování
- chemické složení aerosolů:
 \Rightarrow identifikace emisních zdrojů PM (spalování dřeva/uhlí/olejů, doprava, průmysl)
 \Rightarrow odhad zdravotních rizik PM
- závisí na: 1. zdrojích aerosolů
2. velikosti částic

- jemný aerosol** ($< 2,5 \mu\text{m}$, **PM2,5**): nukleace, kondenzace, koagulace, emise ze spalování, emise z dopravy

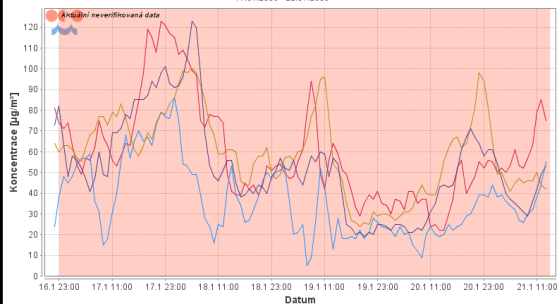
- organické sloučeniny, EC, kovy, ionty

- hrubý aerosol** ($> 2,5 \mu\text{m}$): resuspenze, mechanická desintegrace, emise ze staveb, dopravy a průmyslu

- materiál zemské kůry (částice půd, zvětraných hornin a minerálů, prach), bioaerosol (pyl, spóry), produkty mechanických operací (mletí, kamenolomy, ...) a dopravy (oděrky pneumatik, aut, vozovek, ...), popílek, pouštní písek, mořský aerosol

PM10 - Suspended particulate matter fraction PM10

17.01.2009 - 22.01.2009



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

Analýza chemického složení aerosolů:

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 na sloučeniny rozpustné v H_2O (ionty, DCA, kovy)

Diskontinuální metody:

- časové rozlišení: 12-24 hod
- odběr aerosolů na vhodné medium (filtry, fólie)
- off-line analýza v laboratoři

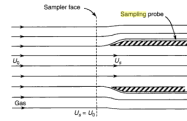
Vzorkování aerosolů:

❑ **získání reprezentativního vzorku PM**

- chemické složení se nezmění (eliminace ztrát a depozicí PM)
- nemění se distribuce částic ve vzorku

❑ **isokinetický odběr:**

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



❑ **superisokinetický odběr:**

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

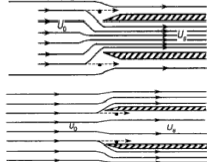
depozice,

❑ **subisokinetický odběr:**

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

turbulence,

ztráty

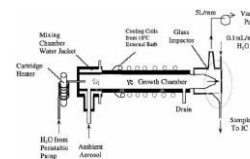
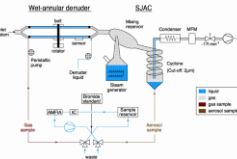


Kontinuální vzorkovače: 1) kondenzační typ

- „kondenzace přehřáté vodní páry“ na částicích aerosolu
- turbulentní míchání analyzovaného vzduchu s proudem vodní páry (100° C) → adiabatické ochlazení → supersaturace vodní páry → **kondenzace páry** → **růst velikosti částic** → záchyt do H₂O → separace v cyklonu
- 100 % CE pro D_p > 10 nm
- nevýhoda: ztráty SVOC, interference NO₂

SJAC: Steam-Jet Aerosol Collector

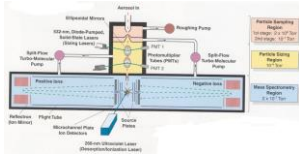
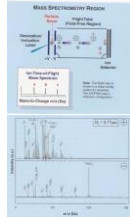
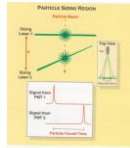
PILS: Particle-Into-Liquid Sampler



Kontinuální analýza chemického složení aerosolů:

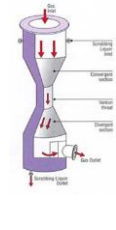
❑ **kontinuální vzorkování + on-line analýza v reálném čase**

- ❑ 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
- problematické terénní aplikace

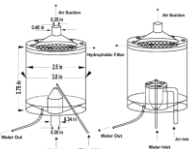


Kontinuální vzorkovače: 2) Venturi scrubber

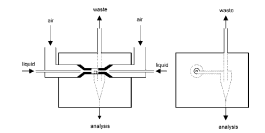
- Venturi skrubr: účinná metoda odstraňování částic z proudu plynu
- turbulentní míchání absorpční kapaliny a plynu ve Venturiho ústí, růst rychlosti vzduchu, atomizace vody v ústí, vzájemné srážky částic PM a kapek kapaliny, záchyt částic kapičkami kapaliny
- 100 % CE pro D_p > 0,3 μm



VPC: Venturi Particle Collector



ACTJU: Aerosol Counterflow Two-Jets Unit



Semi-kontinuální analýza chemického složení aerosolů:

❑ **kontinuální vzorkování PM do kapaliny (H₂O) a následná „semi“-kontinuální 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)

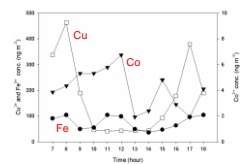
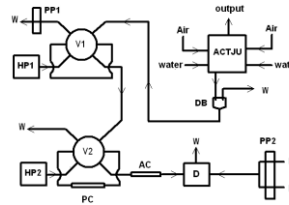
❑ **nevýhody:**

- omezeno jen na ve vodě rozpustné aerosolové sloučeniny: **ionty, kovy, organické sloučeniny (kyseliny, sacharidy)**
- **interference:** pozitivní ⇒ záchyt plyných polutantů (HNO₃, NO₂, NH₃, PAHs, ...) → **difúzní denuder**
- negativní ⇒ ztráty těkavých sloučenin vypařováním v přehřáté páře (PAHs, NH₄NO₃)
- on-line detekce vyžaduje rychlou a citlivou instrumentaci

❑ **kontinuální vzorkovače** → 2 principy:

- „kondenzace přehřáté vodní páry“
- Venturiho skrubr

Semikontinuální stanovení kovů v PM:



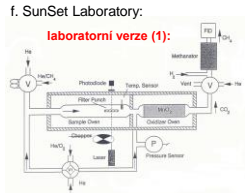
časové rozlišení - 30 min

PP - peristaltic pump, D - detector, W - waste, V - injection valve, HP - high-pressure pump, DB - debubbler, PC - preconcentration column, AC - analytical column, R - reagent

EC-OC analyzátor: thermal-optical transmission method (TOT)
→ přímá analýza bez předchozí derivatizace

f. SunSet Laboratory:

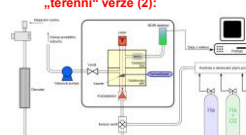
laboratorní verze (1):



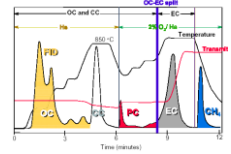
- analýza křemenných filtrů:

- 1) EC-OC → CO₂ → CH₄ → FID (1)
- 2) EC-OC → CO₂ → IR (2)

„terénní“ verze (2):




CC – uhlíčitán
PC – pyrolytický uhlík



Velikostně selektivní preseparátory (inlety):


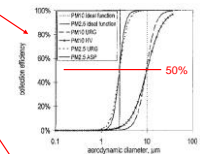
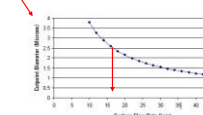
- určují velikostní frakci, která je vzorkována s 50% účinností (PM_X)
- **PM_X** ⇒ částice s D_a = X μm vzorkovány s 50% účinností (PM10, PM2.5, PM1, ...)
- X = tzv. „cut-point“ diameter (D_{p50})
- PM_X = f (průtoková rychlost vzorku)

- impaktor



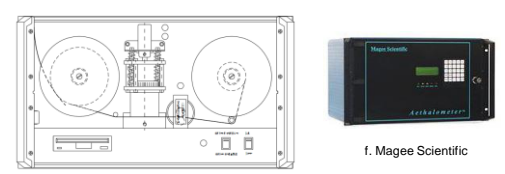
inlet PM2.5 a PM10

- cyklon

BC analyzátor: Aethalometer

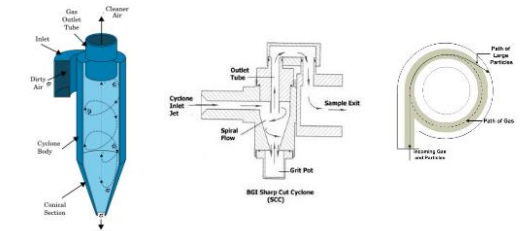
- optická metoda kontinuální detekce hmotnostní koncentrace **Black Carbon** (BC = EC)
- BC → produkt spalování (uhlí, dřevo, nafta)
- kontinuální záchyt PM na spot křemenného filtru
- zeslabení IR (880 nm) přes filtr je úměrné koncentraci BC
- UV (370 nm) pro detekci aromatických sloučenin



f. Magee Scientific

Selektivní preseparátor: cyklon

- odstranění částic s větším D_p > D_{p50}
- separace na principu odstředivé síly
- neexistuje spolehlivá teorie pro výpočet d_{p50}



Diskontinuální analýza chemického složení aerosolů:

- vzorkování aerosolů na filtry / fólie + off-line analýza v laboratoři
- nejčastější metoda při určení chemického složení aerosolů
- vzorkovací medium:
 - filtry → pouze 1 velikostní frakce aerosolů (PM1, PM2.5, ...)
 - selektivní preseparátor na vstupu (inlet): impaktor, cyklon
 - fólie v kaskádových impaktorech → několik velikostních frakcí PM současně (size resolved chemical composition)
- **výhody:**
 - odběr dostatečného množství vzorku → analýza různých skupin analytů
- **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)

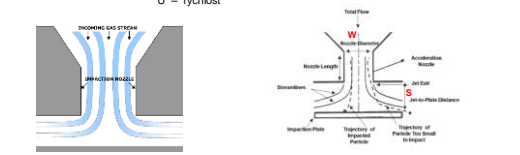
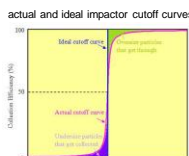
Selektivní preseparátor: impaktor

- separace částic dle aerodynamického průměru
- účinnost záchytu → Stk
- cut-off (d_{p50}): \sqrt{Stk}

Stk₅₀ = 0,24 (kruhová tryska)
= 0,59 (obdélníková tryska)

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

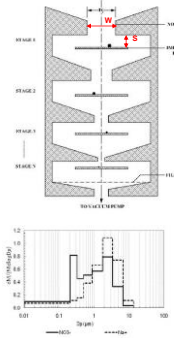
S – stopping distance
C_c – slip korekční faktor
W – průměr (šířka) trysky
U – rychlost

Vzorkování PM na kaskádové impakty:

- 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 μ m
- kaskádový impaktor: 3 - 13 pater + „back-up“ filtr
- na nižších patrech malé množství vzorku
- vzorkovací medium: 1. fólie (Al, Tedlar)
2. filtry (Nucleopore, Zefluor)
- fólie potěny inertní „vazelinou“ (Apiezon, silikon) k zabránění „odrazu a přeskoku“ na následující patro (tzv. „bounce effect“)

postupný pokles W , S a D_{p50}



Vzorkovače:

- velkoobjemový (30-60 m³/h, high-volume): Digital (150 mm), Andersen
- středněobjemový (3-6 m³/h, medium-volume): Leckel, Derenda
- nízkoobjemový (1 m³/h, low-volume): Leckel, home-made



Kaskádové impakty:

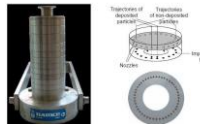
- Berner low pressure: 10 stupňů, 25 LPM, 26 nm - 6,8 μ m
- Moudi (rotující): 13 stupňů, 30 LPM, 10 nm - 18 μ m
- Dekati low pressure (13 st.)
- Andersen (8 st.)
- Dekati ELPI (Electric Low Pressure I., elektric. impulsy)
- Sioutas personal (3 st.)



parametry Berner LPI:

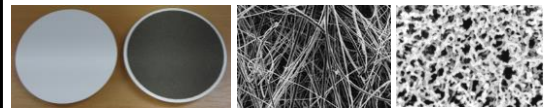
Stage	D_{50} (mm)	$N_{0.5}$	$S_{0.5}$ (mm)	Re_{max}	$P_{0.5}$ (kPa)	Stk_{50}	D_{50} (μ m)
1	0.289	262	0.99	461	17.74	0.198	0.026
2	0.315	127	0.95	872	29.90	0.213	0.062
3	0.343	65	0.74	1565	47.34	0.234	0.110
4	0.426	25	1.01	3275	77.19	0.235	0.173
5	0.531	16	1.24	4166	95.23	0.204	0.262
6	0.686	16	1.70	3178	100.47	0.194	0.460
7	0.711	46	2.28	1066	101.11	0.190	0.890
8	1.210	33	2.96	874	101.26	0.202	1.710
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



Filtry:

- 100 % účinnost záchytu ($D_p = 0,3 \mu$ m)
- výběr typu filtru dle analyzované sloučeniny:
 - vláknité (křemenné) - malý odpor, porozita 70-99%, \varnothing vláken 1-100 μ m
 - analýza organiky v zachycených PM
 - membránové: větší odpor, porozita 50-90%
 - estery celulózy (nitrat-/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 (24-48 hod)



čistý a exponovaný QMA (PM2.5, 24 h, 720 m³)

křemenný a membránový filtr pod mikroskopem

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 skupin sloučenin → rozstřihání filtru na několik částí: OC-EC, MAs, PAHs, hopany, kyseliny, methoxyfenoly, sacharidy, alkyany, ...
- 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 (NH₄NO₃, PAHs, ...)
 - změna složení PM: reakce s reaktivními plyny (O₃, NO₂, ...)



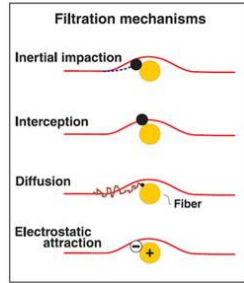
Zpracování filtrů:

- mnoho manuálních operací → nebezpečí kontaminace
- časově náročné
- A) 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 folie, uložení do držáku filtrů, ...
- B) 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
 - rozstřihání 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 (setrvačnost)
- intercepce (zachycení)
- difúze
- elektrostatická depozice
- gravitační usazování (sedimentace)



Analýza chemického složení aerosolů zachycených na filtrech a fóliích:

1. přímá analýza filtru: OC/EC, BC, kovy
2. extrakce filtru + analýza extraktu: organické sloučeniny, kovy, ionty

a) organické sloučeniny:

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

b) kovy: rozklad filtrů v kyselinách (⇒ ICP-MS, AAS, RTG)

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

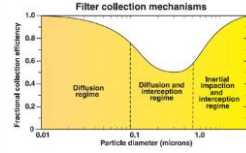
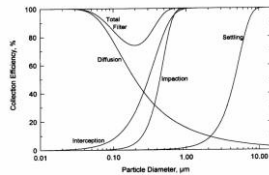
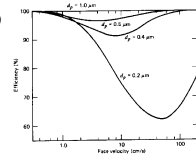
c) ionty: extrakce vodou (UZV) ⇒ IC, CZE, FIA, HPLC, ...

Účinnost filtrů pro záchyt částic:

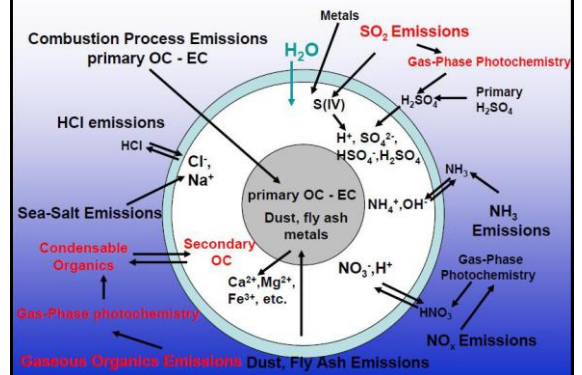
- f : typ filtru (tloušťka filtru, průměr pórů nebo vláken, ...)

- > průměr částice
- > průtoková rychlost vzorku
- > mechanismus působení

- nejmenší účinnost filtrace pro PM s $D_p \approx 50-500$ nm



Chemical composition



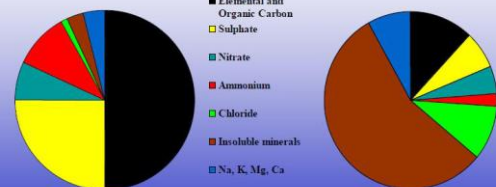
Hlavní složky atmosférických aerosolů:

- 1) **anorganické sloučeniny:**
 - ♦ primární: kovy, nerozpustné minerály, ...
 - ♦ sekundární: dusičnany, sírany, chloridy, NH₄⁺, ...
 - 2) **organické sloučeniny:**
 - ♦ primární: EC, polární (kyseliny, sacharidy...) a nepolární (PAHs, alky, ...) sloučeniny
 - ♦ sekundární: polární (multifunkční) sloučeniny (oxo-, nitro-, ...)
 - 3) **voda:** hlavně PM_{2,5} částice jsou většinou hygroskopické, frakce vody roste s RH, při RH > 80% tvoří H₂O obvykle víc než ½ hmoty PM_{2,5}
- **primární aerosol:** přímá emise PM ze zdroje (kovy, PAHs, ...)
 - **sekundární aerosol:** sloučeniny vzniklé oxidací primárních plynných prekurzorů (SO₂, NO₂, VOCs) → H₂SO₄, HNO₃, organické sloučeniny (oxo, ...)
 - **SIA:** v přítomnosti NH₃ → NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, ...
 - **SOA:** sekundární organický aerosol (DCA, oxoderiváty, ...)
 - **uhlík v PM:** „carbonaceous fraction of aerosols“: EC + OC (+ uhlíčitaný)
 - **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:** celkový uhlík, TC = OC + EC
 - **WSOC:** water soluble organic compounds } WSOC + WNSOC = OC
 - **WNSOC:** water non-soluble organic compounds
 - **mořský aerosol** („sea salt“): NaCl, hořčík, vápník, draslík, síran

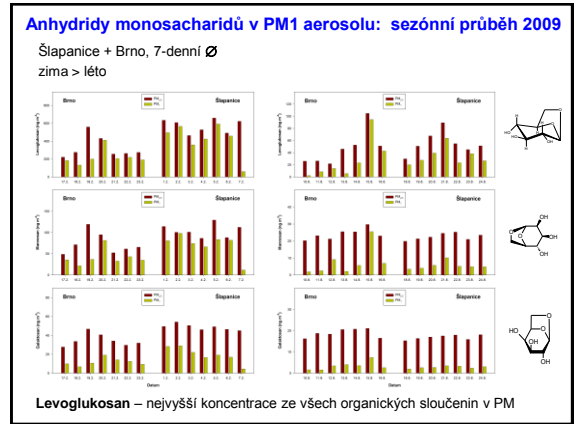
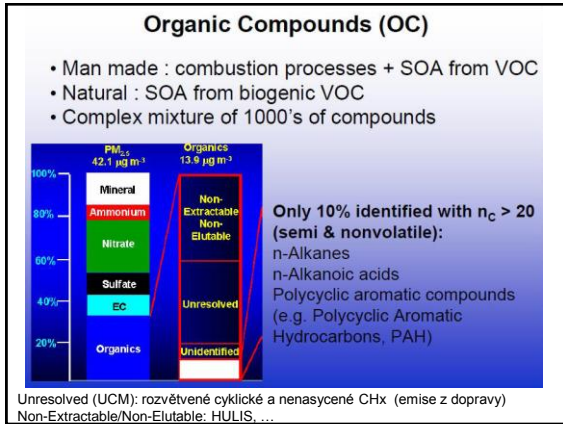
Chemical composition : an example of its dependence on aerosol size

Fine fraction (PM_{2,5})

Coarse fraction (PM_{2,5}-PM₁₀)

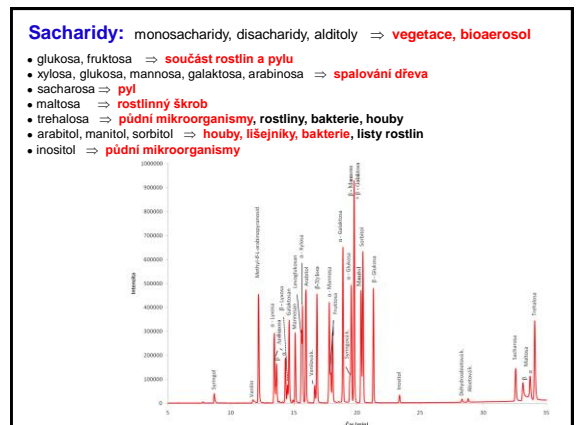
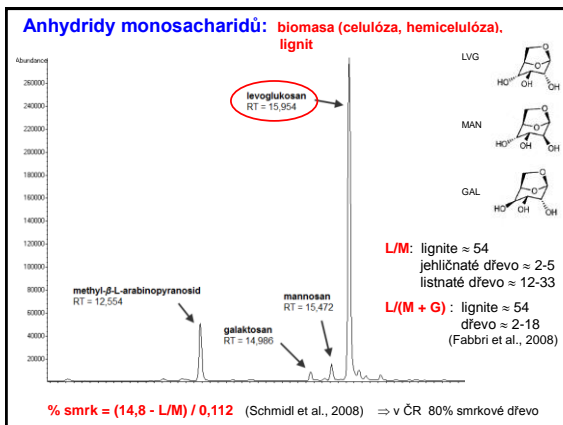


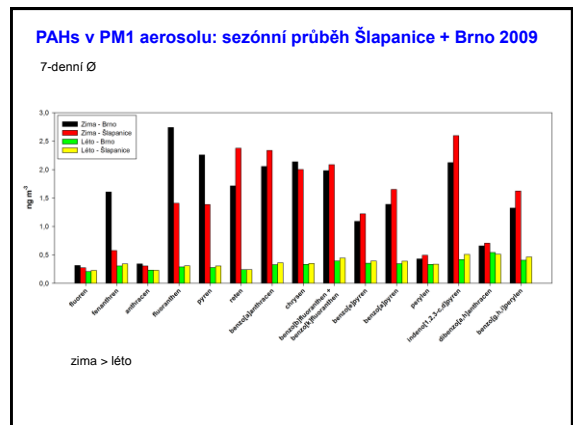
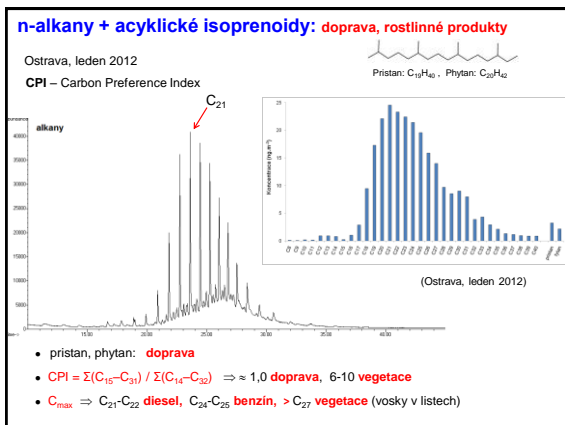
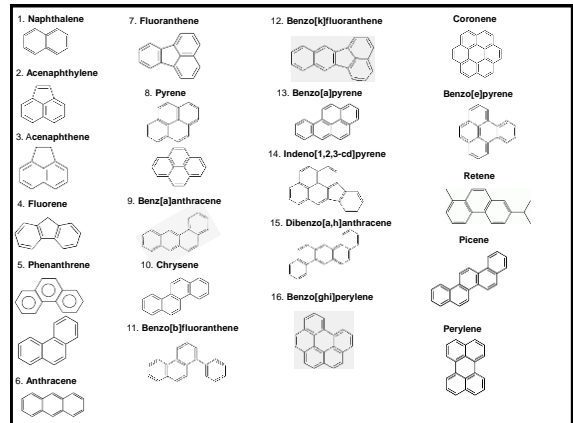
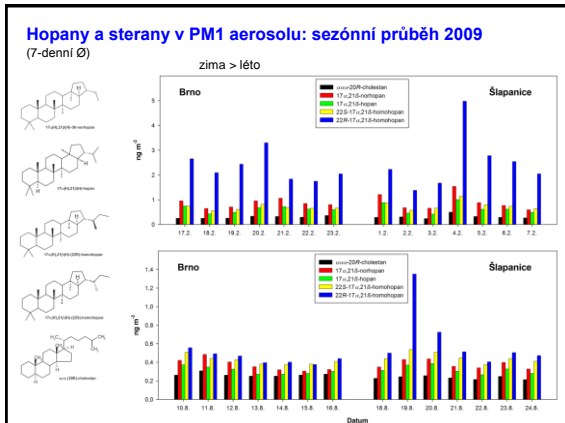
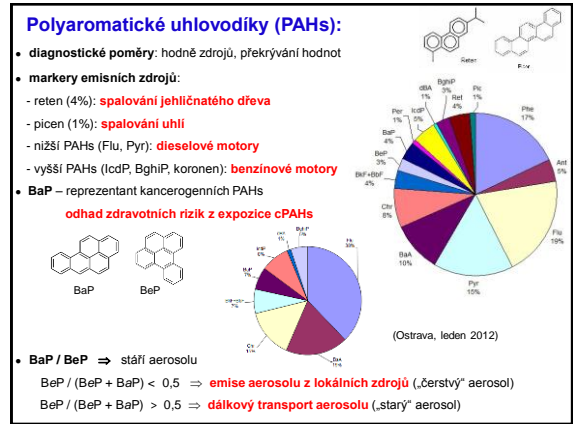
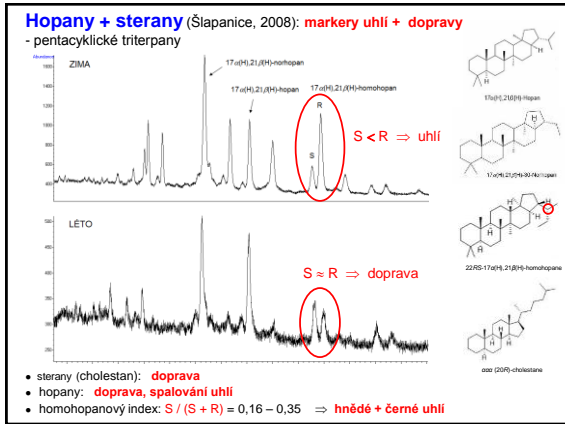
Field campaign in UK, 1997



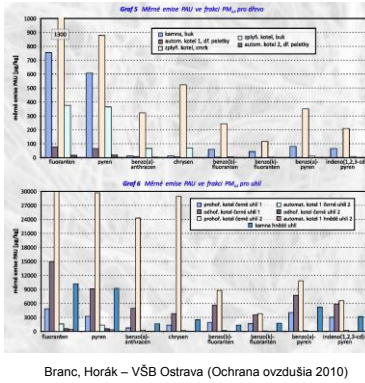
- ### Organické sloučeniny analyzované v aerosolech:
- sloučeniny důležité ze zdravotního hlediska ⇒ odhad zdravotních rizik (PAHs, nitroPAHs, PCBs, ...)
 - **molekulární markery** ⇒ identifikace emisních zdrojů
 - Anhydridy monosacharidů: biomasa (dřevo)
 - Alkany: spalování uhlí, doprava, rostlinné metabolity
 - Acyklické isoprenoidy: doprava
 - Pryskyřičné kyseliny: jehličnaté dřevo
 - Methoxyfenoly: jehličnaté a listnaté dřevo
 - Hopany a sterany: uhlí, doprava
 - Vyšší monokarboxylové kyseliny (C_{16} , C_{18}) + cholesterol: vaření
 - Sacharidy: dřevo, rostlinné metabolity, bakterie, houby, půdní mikroorganismy, ...
 - Dikarboxylové kyseliny: doprava, SOA
 - PAHs: nedokonalé spalování vč. dopravy
 - + pícen: uhlí
 - + reten: jehličnaté dřevo
 - nitroPAHs: 1-nitropyren - diesel

- ### Pryskyřičné kyseliny a methoxyfenoly: markery spalování dřeva
- pryskyřičné kyseliny: **jehličnaté dřevo**
-
- methoxyfenoly: **listnaté x jehličnaté dřevo**
-



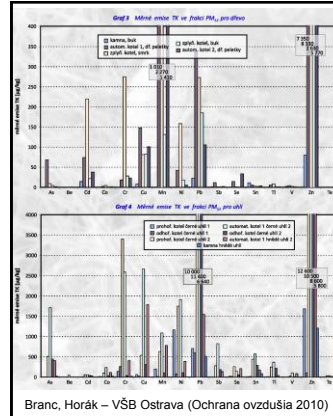


Koncentrace PAHs v PM2.5 emisích ze spalování dřeva a uhlí:



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

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



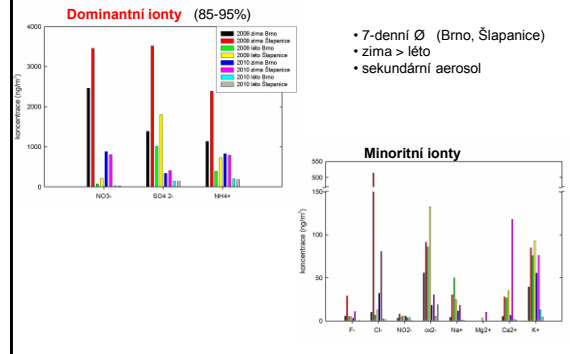
- dřevo:**
Zn, Mn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni + K
- uhlí:**
Zn, Pb, Cu, Mn, Cr, As, Sb, Ni
- nafta:**
Ni, V, K, Zn, Pb, Ba, Fe, Cu

Organické sloučeniny: většinou ve frakci PM2.5 (PM1) ⇒ produkty spalování

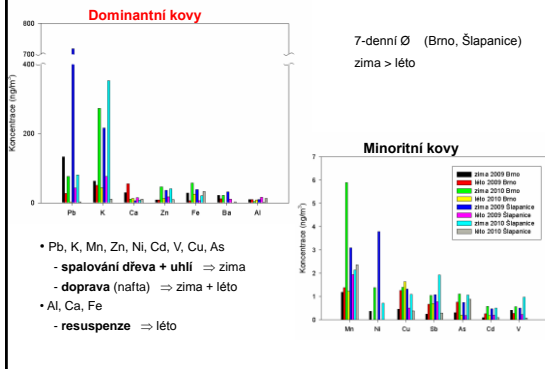
Kovy: PM1, PM2.5 ⇒ produkty spalování (dřevo, uhlí, doprava, spalovny, průmysl)
> PM2.5 ⇒ mechanické abraze (doprava, lomy, stavební práce), eroze, resuspenze, mořský aerosol, ...

Ionty: PM1, PM2.5 ⇒ nukleace/kondenzace, produkty spalování, SOA
> PM2.5 ⇒ mechanické abraze, resuspenze, mořský aerosol, ...

Ionty v PM1 aerosolu: sezónní průběh 2009 a 2010



Kovy v PM1 aerosolu: sezónní průběh 2009 a 2010



Identifikace zdrojů aerosolů:

- ☐ receptorové modely (PCA, PMF, CMB, ...) - účinné, velké množství vzorků
- ☐ diagnostické poměry (organické sloučeniny, prvky) – nejednoznačné, překryvy
- ☐ organické markery (specifické, selektivní)
- ☐ anorganické markery (selektivní)

⇒ kombinace modelů, diagnostických poměrů a markerů

Hlavní zdroje aerosolů:

- ☐ spalování (uhlí, dřevo, benzin/diesel, ropa, plyn, ...) – domácnosti, doprava, průmysl/spalovny, lesní požáry
- ☐ mechanické abraze, eroze (stavebnictví, doprava, ...), resuspenze
- ☐ sekundární reakce v atmosféře
- ☐ nukleace

Diagnostické poměry: poměr koncentrací 2 sloučenin

- ☐ nejednoznačné
- ☐ závislost na mnoha faktorech (rozptylové podmínky, teplota, UV, ...)
- ☐ změna koncentrace sloučenin (fotochemický rozklad, degradace reakcí s oxidanty, změna distribuce mezi plynnou a aerosolovou fází)
- ☐ časté překrývání poměrů pro odlišné zdroje

PAHs

- ☐ poměr koncentrací dvou nebo více PAHs
- ☐ nejsou příliš přesné pro města s mnoha zdroji PAHs
- ☐ reaktivita PAHs v atmosféře
- ☐ vliv teploty na distribuci nižších a středních PAHs

hopany

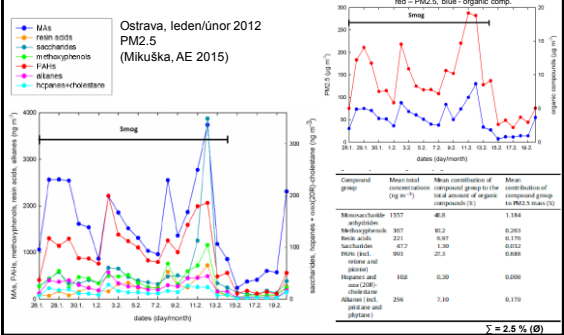
- ☐ homohopanový index [S/(S+R)]: isomery 17 α (H),21 β (H)-homohopanu
- ☐ hopan / R-homohopan
- ☐ odlišná konfigurace C₁₇ a C₂₁ (deriváty hopanu)

anhydridy monosacharidů

- ☐ poměr levoglukosan / mannosan → listnaté nebo jehličnaté dřevo
- ☐ % smrk = (14,8 - R_{levoglukosan / mannosan}) / 0,112

Aplikace molekulových markerů + diagnostických poměrů:

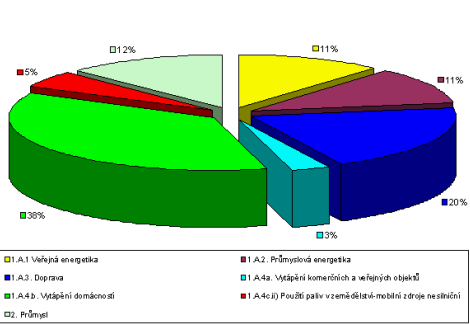
- diagnostické poměry: PAHs, MAs, alkyly, hopany
- markery: PAHs, hopany, alkyly, MAs, RAs, methoxyfenoly, sacharidy



Diagnostické poměry PAHs

Diagnostický poměr	Hodnota	Zdroj emisí
IcdP / (IcdP+BghiP)	0,18 0,56 0,62 0,35 – 0,70 0,36 – 0,57	Benzinové motory Spalování uhlí Spalování dřeva Naftové motory Průmysl Výroba cementu
Fluoren / (fluoren+Pyr)	> 0,5 < 0,5	Naftové motory Benzinové motory
BbF / BbF	> 0,5	Naftové motory
Flu / (Flu+Pyr)	0,6 – 0,7 0,4 0,42	Naftové motory Benzinové motory Silniční prach
Pyren / BaP	0,21 – 0,26 0,25	Průmysl Výroba cementu
BaP / (BaP+chrysen)	~ 10 ~ 1	Naftové motory Benzinové motory
BaP / (BaP+BaA)	0,5 0,73 0,7	Naftové motory Benzinové motory Naftové motory
	0,6 – 0,8 0,34 0,54	Benzinové motory Spalování dřeva Silniční prach
	0,90 – 0,99	Výroba hněv

Emise PM10 v ČR v 2007 – relativní podíl zdrojů:

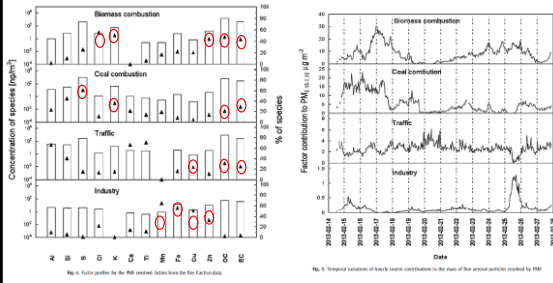


Aplikace receptorového modelování:

Model PMF – Positive Matrix Factorization

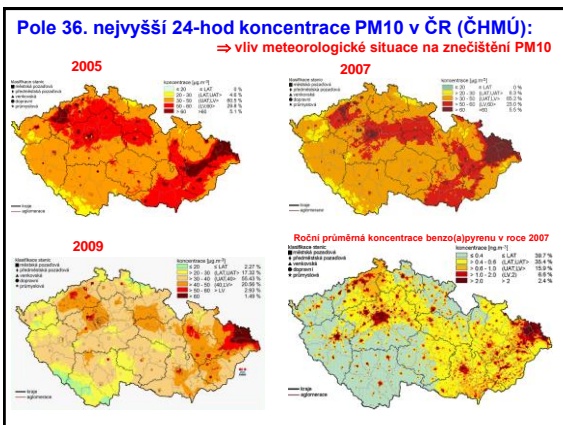
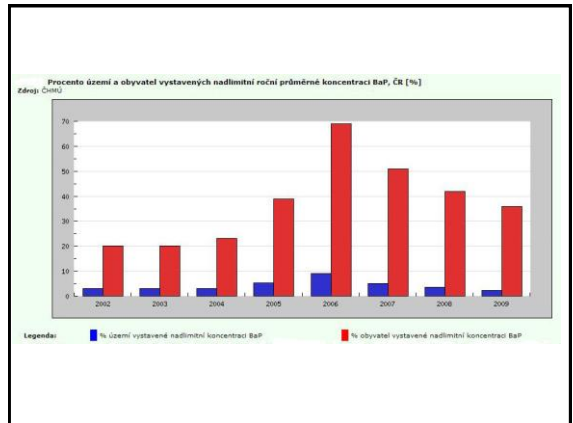
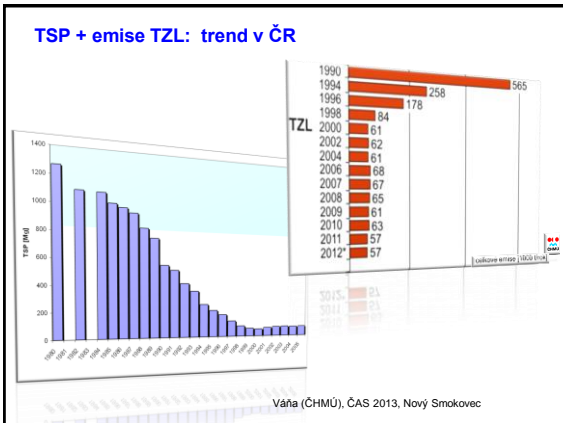
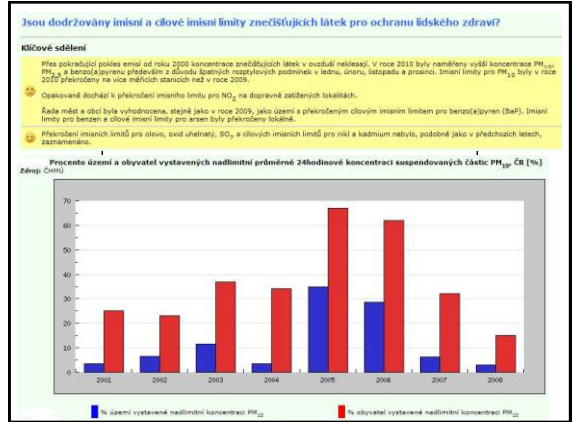
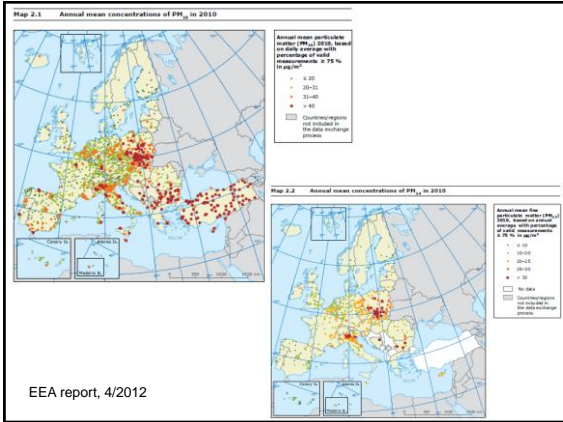
- prvky - PMF
- markery: piceň, reten, levoglukosan, homohopan

Mladá Boleslav, únor 2013
PM10
(Hovorka, AE 2015)



Imisní limity pro ochranu zdraví v ČR

	Průměr pro	Hodnota imisního limitu (ug/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



Pozitivní využití aerosolů:

- mnoho různých aplikací aerosolů (průmysl, inhalace, ...)
- **Speleoterapie** => inhalace speleo-aerosolů ve vybraných jeskyních (Sloupsko-šošovské j.), specifické klima s konstantní teplotou a vysokou vlhkostí, inhalace jeskynních aerosolů (Ca, Mg, K, Na, Cl, Fe, ...) – léčba astmatu, ...
- **Inhalace aerosolů:**
 - aplikace terapeutických aerosolů pro cilené 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 CO_2 v atmosféře:** transport aerosolů SO_4^{2-} do nízké stratosféry (5% přídavek síry do paliva dopravních letadel)

Literatura o aerosolech: ⇒ specializovaná česká literatura ???

- 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, MU Brno, TU Liberec, ...
- 3) Státní zdravotní ústav Praha, ČHMÚ, CDV Brno, Zdravotní ústav (Ostrava + Ústí n. L), ...
- 4) **Česká aerosolová společnost** ⇒ každoroční konference