

# Složení polétavého prachu v průmyslové aglomeraci

Kubíček, P., Vinš, M., Drápala, J., Klupák, V.: Composition of Air-Borne Dust in an Industrial Agglomeration. *Životné prostredie*, 2017, 51, 3, p. 149 – 151.

*This paper presents a summary of results from literature research on the Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) methodology used in analysis of air-borne dust in Europe, Asia, Africa and America. Application of INAA in the Ostrava locality in the Czech Republic determined 32 elements present in airborne dust. The degree of reliability in determining these elements is defined herein; with results plotted in Figure 1 and 2 graphs. The highest concentration in percentage order of magnitude was established for Fe + Mn, and while these were dominant in 80 % of samples, the presence of Zn, Sc, Cr and Sb was also noted. Toxic Sb and As elements were identified in  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  % order of magnitude in all Ostrava samples, and this range has generally remained unchanged throughout the years. In addition, Na, K, Ti, Cr, Zn, Zr and Ba concentrations ranged from  $10^{-2}$  –  $10^{-1}$  %. Our Czech Republic research also highlighted that the concentrations of nine elements in Hostýn Hills airborne dust were one to two orders of magnitude lower than those recorded for Ostrava, while Sb, Se and Rb concentrations were approximately the same and other elements including As were absent. Radionuclides with decay half-lives in the order of magnitude of minutes were not determined because this was outside the scope of the present paper.*

**Key words:** air-borne dust, surrounding air, Instrumental Neutron Activation Analysis

V polétavém prachu je značné množství nanočástic, tj. částic o velikosti jednotek až stovek milióntin mm. Tyto částice snadno pronikají do buněk organismů, také do bakterií a virů a mohou být pro člověka velice nebezpečné. V běžném prostředí (místnosti) se vyskytuje  $10^3$  až  $10^6$  nanočástic (Hošek, 2011), v průmyslové aglomeraci při vdechu a výdechu migruje cca 25 miliónů nanočástic (Barabaszová, 2006). Vzhledem k tomu, že v polétavém prachu je velmi vysoká koncentrace železa (Fe) a manganu (Mn) v řádu %, mohou se oxidy těchto částic, např. magnetitu ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dostat do mozku a potenciálním následkem je Alzheimerova choroba.

V této práci byla použita pro analýzu prvků v polétavém prachu nukleární metoda INAA (instrumentální neutronová aktivační analýza), která umožňuje u velkého množství prvků určit i jejich extrémně malé hmotnosti. Pomocí této metody lze také sledovat migraci prachu v ovzduší. Analýza INAA již byla použita v lékařských klinických studiích, které naznačují například, že výskyt některých stopových prvků v nehtech na nohou lze využít při predikci chronických onemocnění, jako jsou rakovina nebo kardiovaskulární onemocnění. Bylo zjištěno, že kadmium způsobuje rakovinu prostaty, skandium infarkt myokardu, arsen cévní recese (He, 2011), nanočástice stříbra (Ag) mají, naopak, antibakteriální účinky (Hošek, 2011; Barabaszová, 2006).

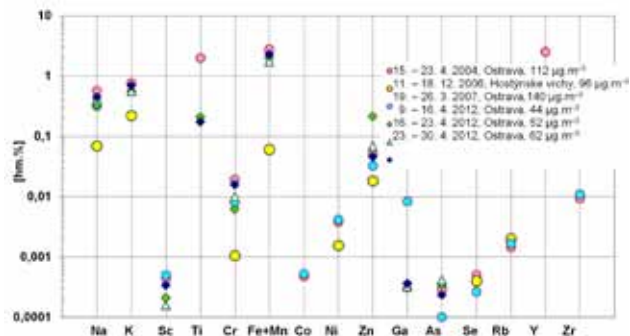
V moravskoslezském regionu se kvalita ovzduší postupně zlepšuje, ale přesto patří z hlediska smogových situací k nejhorším v České republice. Je to způsobeno hlavně průmyslovými aglomeracemi v Ostravě a Třinci.

Jedná se o vysoké pece s provozem aglomerace, ocelárny, slévárny, koksovny atd. Negativně působí mimo letní období také větry z Polska a automobilová doprava. Postiženy jsou hlavně Ostravsko, Karvinsko, Třinecko a Frýdek-Místek. V době inverzí, bezvětří a smogových situací od října do března byly limity prašnosti  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  překročeny na všech měřicích stanovištích, a v blízkosti Bohumína např. až 10-krát (7. – 10. ledna 2017) přesto, že nové průmyslové technologie byly dotovány v řádu miliard korun.

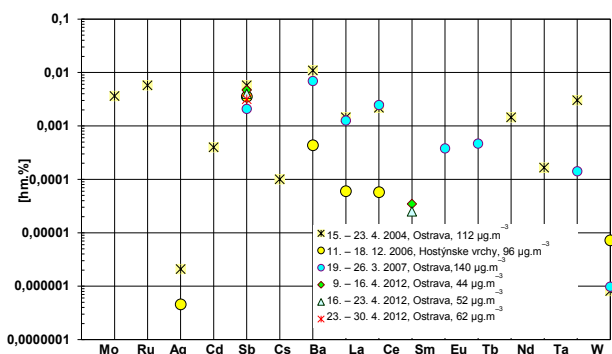
## Metoda instrumentální neutronové aktivační analýzy

Stabilní atomová jádra prvků se ozáří neutrony v jaderném reaktoru a v důsledku jaderných reakcí s neutrony vznikají nestabilní izotopy těchto prvků. Během svého rozpadu tyto izotopy uvolňují pro ně charakteristické záření  $\gamma$ , jehož energie je známa. Měřením emisního spektra  $\gamma$  ozářeného vzorku pomocí gamaspektrometru lze určit jeho chemické složení i hmotnost jednotlivých prvků ve vzorku. Všechny prvky nejsou stejně vhodné pro tuto metodu. Různé prvky lze stanovit s různou mírou spolehlivosti, tj. s různou hodnotou nejmenší stanovitelné hmotnosti některých prvků v ozařovaném vzorku v řádu až pg ( $10^{-12}$  g) nebo dokonce fg ( $10^{-15}$  g).

Metodu INAA lze v ČR realizovat v experimentálním jaderném reaktoru v Centru výzkumu Řež, s. r. o., u Prahy, v Ústavu jaderného výzkumu a Ústavu jaderné fyziky AV ČR, v. v. i. Reaktor je lehkodvodního typu s 20 %  ${}_{92}\text{U}^{235}$  o výkonu 10 MW a hustotou neutronového



Obr. 1. Koncentrace prvků v polévatém prachu v období 2004 – 2012 (1. část analýz)



Obr. 2. Koncentrace prvků v polévatém prachu v období 2004 – 2012 (2. část analýz)

toku  $3 \cdot 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>·s. Čím větší je hustota tohoto toku, tím menší hmotnosti prvků lze stanovit.

Ozařování prvků bylo v ČR provedeno již v roce 2012 a byli jsme druzí v EU po Portugalsku (Ene et al., 2011). Mimo EU byla tato metoda pro monitorování ovzduší použita v Mexiku (Alemón et al., 2004), Číně (Xu et al., 2005), Malajsii (Norhayati et al., 2008), Jižní Koreji (Chung et al., 1999), Japonsku (Otoshi, 2004), Íránu (Fathivand et al., 2011). Vzorky z Maroka analyzovali v USA (Bounouira et al., 2011), vzorky z Rumunska byly analyzovány v Portugalsku. Práce Freitase et al. (2004) se zabývala porovnáním přesnosti stanovení draslíku (K), Fe, zinku (Zn) v aerosolu PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub> (velikost částic ve vzdušném aerosolu) za použití metod INAA a PIXE v koncentračním rozsahu od 10<sup>1</sup> do 10<sup>2</sup> ng·m<sup>-3</sup>.

### Analýzy polévatého prachu v Ostravě a Hostýnských vrchů

Byly analyzovány vzorky prachu na filtrech (filtrací plátno typu FMP) z lokality nedaleko bývalých Vítkovických železáren v průmyslové aglomeraci města Ostravy, které byly exponovány po dobu cca 170 h. Filtrem prošlo cca 7 500 m<sup>3</sup> vzduchu. Hmotnosti prachu na filtrech byly maximálně 0,25 g. Volba termínů expozice byla provedena na základě přehledu koncentrací

prachu v roce 2004 a 2007. Byl také brán v úvahu i přehled těchto koncentrací v druhé polovině roku 2006 v lokalitě vzdálené od Ostravy jihozápadním směrem cca 75 km v zemědělské a lesní krajině u Hostýnských vrchů. Vzorky pro INAA byly odebrány při maximálních hodnotách koncentrací polévatého prachu (C). V roce 2004 byla tato koncentrace  $C = 112 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , v 2007  $C = 140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a v 2006  $C = 96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Dále byly analyzovány vzorky z dubna roku 2012 s koncentrací prachu  $C = 52, 62$  a  $44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pro analýzu INAA bylo nutno použít také čistý filtr, aby stanovené hmotnosti prvků na tomto filtru mohly být odečteny od spekter, tj. na exponovaných filtrech.

Analýzy v letech 2004, 2007 a 2012 umožnily porovnat změny složení prachu v Ostravě a také pokles koncentrace prachu a jeho složení u Hostýnských vrchů.

### Výsledky analýz polévatého prachu z instrumentální neutronové aktivační analýzy

Ze znalostí hmotností vzorků prachu na filtrech a z hmotností prvků na těchto filtrech určených pomocí INAA bylo možné vypočítat procentuální zastoupení těchto prvků v polévatém prachu. Ozařování neutrony v reaktoru bylo provedeno tak, aby byly stanoveny radionuklidy s poločasem rozpadu větším než hodiny. To umožnilo určit převážnou většinu prvků v polévatém prachu. Naopak, nelze při tomto režimu ozařování stanovit krátkodobé radionuklidy, jako zejména hliník (Al) a dále hořčík (Mg), měď (Cu), vanad (V) s poločasy rozpadu v řádu minut.

V polévatém prachu bylo dosud stanoveno celkem 32 prvků. Analýzy pomocí INAA lze provést u různých prvků s určitou spolehlivostí. Na obr. 1 a 2 s logaritmickou stupnicí koncentrací jsou uvedeny tyto identifikované prvky. S nízkou spolehlivostí byly určeny pouze titan (Ti), yttrium (Y), molybden (Mo), ruthenium (Ru), kadmium (Cd), cesium (Cs), antimon (Sb), samarium (Sm), tantal (Ta), skandium (Sc) a zlato (Au), ostatní prvky byly stanoveny s vysokou nebo střední spolehlivostí. Z těchto prvků byly Y, Mo, Ru, Cs, Ta zjištěny ve vzorcích prachu jen jedenkrát. Rovněž jedenkrát byly zjištěny europium (Eu), terбий (Tb), neodým (Nd), Ta, které lze určit s vysokou nebo střední spolehlivostí.

Celkem bylo analyzováno 6 různých vzorků prachu. Ve všech vzorcích byl nalezen Zn s koncentrací  $\approx 10^{-2} - 10^{-1}$  hm. %, Sc  $\approx 10^{-6} - 10^{-4}$  hm. %, Cr  $\approx 10^{-3} - 10^{-2}$  hm. %, Sb  $\approx 10^{-3}$  hm. %. V 80 % vzorků byly nalezeny sodík (Na), draslík (K), arsen (As), Fe + Mn, které se nacházely ve vysokých koncentracích v řádu % (Fe a Mn byly stanoveny společně). Pouze u vzorků z Hostýnských vrchů byly tyto koncentrace téměř o dva řády menší. V 60 % případů byly nalezeny kobalt (Co), galium (Ga), v 50 % vzorků byly zjištěny Ti, nikl (Ni), selen (Se), rubidium (Rb), baryum (Ba), Au. Ve 40 % případů byly nalezeny zirkonium (Zr), Mo,

Ag, Sm. U 13 prvků se nacházely koncentrace v řádu  $10^{-3}$  %, což je velice výrazné zastoupení. Relativně vysoké byly koncentrace pro lidi a zvířata nebezpečných prvků As a Sb v řádu  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  hm. %. Svým účinkem se Sb podobá As. Sloučeniny Sb jsou však o něco méně toxické než sloučeniny As, protože sloučeniny Sb se pomaleji vstřebávají.

Z porovnání výsledků analýz byly u Hostýnských vrchů nalezeny koncentrace téměř o jeden až dva řády menší u Na, Cr, Fe + Mn, Co, Zn, Ba, La, Ce než v Ostravě. Přibližně stejné byly koncentrace Sb, Se, Rb. Nebyl zde identifikován As.

V roce 2012 v porovnání s rokem 2004 a 2007 se v Ostravě příliš nezměnily koncentrace následujících prvků: Na, K, Sc, Ti, Cr, Fe + Mn, Zn, Ga, As, Sb, Sm. Ostatní prvky nebyly v roce 2012 ve vzorcích prachu nalezeny. Stálá přítomnost As a Sb v polétavém prachu je velmi negativní zjištění pro obyvatele Ostravy. Nejmenší zjištěné koncentrace v řádu do  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  hm. % byly u Au a Ag.

\* \* \*

První použití INAA k analýze polétavého prachu v ovzduší zejména v Ostravě umožnilo sledovat koncentrace 32 prvků v tomto prachu v letech 2004, 2007 a 2012 při maximálních koncentracích prachu. U 12 prvků včetně As a Sb se tyto koncentrace nezměnily. Nejvyšší koncentrace byly pozorovány u Fe + Mn v řádu jednotek procent. Koncentrace v řádu  $10^{-2}$  –  $10^{-1}$  % byly identifikovány u Na, K, Ti, Cr, Zn, Zr, Ba. Stanovené hodnoty koncentrací u toxických prvků Sb a As byly v řádu  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  % a v sledovaných letech se příliš nezměnily. Nejmenší koncentrace v řádu cca  $10^{-6}$  % byly nalezeny u Au a Ag.

Uvedené experimenty umožnily stanovit optimální režim ozařování v reaktoru, tj. dobu ozařování a umístění vzorků v reaktoru pro radionuklidy s delším poločasem rozpadu. Radionuklidy s krátkým poločasem rozpadu, tj. v řádu minut, nebyly ještě aktivovány. U polétavého prachu se jedná hlavně o Al.

Poznatky a zkušenosti získané z těchto experimentů vedou k názoru, že aplikace, tj. injektování značkovačů (markerů) do ovzduší u průmyslových podniků, které znečišťují ovzduší, spolu s INAA bude efektivní metodou zjišťování zdrojových podílů průmyslových podniků. Výsledky experimentů mohou být použity např. i k ověřování matematického konvektivně-difuzního modelu šíření emisí a stanovení hodnot efektivního koeficientu turbulentní difuze. Použijí se prvky, které jsou z hlediska ovzduší a INAA nejvhodnější.

Vzhledem k novosti a významu uvedené problematiky pro životní prostředí jsme celý výzkum provedli bez dotace nad rámec pracovních povinností, poněvadž Grantová agentura ČR během šesti let nám žádné finance neposkytla ani na publikování.

## Literatura

- Alemón, E., Herrera, L., Ortiz, E., Longoria, L. C.: Instrumental Nuclear Activation Analysis (INAA) Characterization of Environmental Air Filter Samples. *Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 2004, 60, 6, p. 815 – 823.
- Barabaszová, K.: Nanotechnologie a nanomateriály. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2006, 160 s.
- Bounouira, H., Bounakha, M., Embarch, K., Zghaid, M., Ait Bouh, H., Beyaich, F., O'Kelly, D.: Instrumental Neutron Activation Analysis of Suspended Particulate Matter (SPM)  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  in Kenitra and Meknes Cities. In: Proceedings of the International Conference on Research Reactors: Safe Management and Effective Utilization. Poster No: A26. Rabat, Morocco: International Atomic Energy Agency, 2011. ([www-pub.iaea.org](http://www-pub.iaea.org))
- Ene, A., Pantelică, A., Freitas, C., Boşneagă, A.: EDXRF and INAA Analysis of Soils in the Vicinity of a Metallurgical Plant. *Romanian Journal of Physics*, 2011, 56, 7 – 8, p. 993 – 1000.
- Fathivand, A. A., Khalafi, H., Vahabi-Moghaddam, M., Kenare, Y., Bathaie, M.: Instrumental Neutron Activation Analysis of Air Suspended Particles in Rasht City, Iran. *Iranian Journal of Radiation Research*, 2011, 9, 2, p. 139 – 143.
- Freitas, M. C., Almeida, S. M., Reis, M. A., Ventura, M. G.: Neutron Activation Analysis: Still a Reference Method for Air Particulate Matter Measurements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 262, 1, p. 235 – 239.
- He, K.: Trace Elements in Nails as Biomarkers in Clinical Research. *European Journal of Clinical Investigation*, 2011, 41, 1, p. 98 – 102. DOI: 10.1111/j.1365-2362.2010.02373.x
- Hošek, J.: Úvod do nanotechnologie. Praha: České vysoké učení technické, Fakulta strojní, 2011, 170 s.
- Chung, Y. S., Moon, J. H., Chung, Y. J., Cho, S. Y., Kang, S. H.: Study on Air Pollution Monitoring in Korea using Low Volume Air Sampler by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, 240, 1, p. 79 – 94.
- Norhayati, M. T., Poh, S. Ch., Suhaimi, H., Khalik, H. W., Shamsiah, A. R., Wee, B. S., Suhaimi, E., Nazaratul, A. A. S.: Analysis of  $PM_{10}$  in Kuala Terengganu by Instrumental Neutron Activation Analysis. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2008, 12, 1, p. 187 – 194.
- Otoshi, T.: Neutron Activation Analysis as Analytical Tool of Environmental Issue. In: FNCA 2002 Workshop on the Utilization of Research Reactors. Kashiwa, Chiba (Japan): Japan Atomic Energy Research Institute, 2004, p. 10 – 17. ([www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/36/113/36113568.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/113/36113568.pdf))
- Xu, D., Dan, M., Song, Y., Chai, Z., Zhuang, G.: Concentration Characteristics of Extractable Organohalogen in  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 22, p. 4119 – 4128.

**prof. Ing. Petr Kubíček, DrSc., [prof.kubicek@seznam.cz](mailto:prof.kubicek@seznam.cz)**  
bývalý pracovník Vědecko-výzkumného uhelného ústavu, a. s., Pikartská 1337/7, 716 07 Ostrava-Radvanice, Česká republika

**Ing. Miroslav Vinš, [vin@cvrez.cz](mailto:vin@cvrez.cz)**

**Ing. Vít Klupák, [klu@cvrez.cz](mailto:klu@cvrez.cz)**

**Centrum výzkumu Řež, s. r. o., Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež, Česká republika**

**prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc., [jaromir.drapala@vsb.cz](mailto:jaromir.drapala@vsb.cz)**  
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava,  
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba