

Markery jsou značkovače, pomocí kterých chceme sledovat určitý proces, např.  $PM_{10}$  a  $PM_{2,5}$ , tj. prachové částice o rozměrech cca 10 a 2,5  $\mu m$ . Injektují se do oblaku znečištěného ovzduší u zdrojů znečišťovatelů. Jsou to neradioaktivní prvky nebo sloučeniny, které se zachytí společně s prachem na filtru a provede se analýza prvků v prachu pomocí nukleární metody: instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA). Podrobněji problematiku možnosti využití INAA v Česku publikoval Kubíček a kol. (2017).

Analýza prachu pomocí INAA byla již provedena např. v Portugalsku, Malajsii, Jižní Koreji, Číně, Japonsku, Mexiku, Íránu a USA (Kubíček a kol., 2017). V Japonsku Sakai et al. (1998) a Kojima et al. (2003) doporučili použití markerů pro identifikaci zdrojů znečišťování a jejich zdrojových podílů. Dosud jsme v odborné literatuře nenalezli sledování migrace polétavého prachu pomocí markerů a INAA.

Výběr markerů a jejich sloučení se provádí podle účinného průřezu prvku na neutrony v jaderném reaktoru, který by měl být co největší, dále podle poločasu rozpadu vzniklého radionuklidu, energie záření gama, resp. rentgenového záření. Použití markerů umožňuje ověřovat matematické modely, které popisují šíření emisí. V našem případě to bude konvektivně-difuzní model. Je nutno si uvědomit, že metoda s markery je přímou metodou, většina ostatních metod umožňuje získat jen kvalifikované odhady.

### Provedení experimentů

Jako markery pro první experimenty byly vybrány práškové kovy molybden (Mo), lanthan (La) a cer (Ce) (ve formě mischmetal 60 % La + 40 % Ce), kobalt (Co), baryum (Ba) ve formě  $Ba(NO_3)_2$ , a jod (I) ve formě KI. Pod mikroskopem byla změřena velikost částic, která se většinou pohybovala v rozmezí 5 – 15  $\mu m$ .

## Sledování proudění polétavého prachu v ovzduší od zdrojů v průmyslové aglomeraci pomocí markerů

Kubíček, P., Vinš, M., Klupák, V., Přasličák, R., Drápala, J.: Monitoring Airborne Dust Flow in Air from Industrial Agglomeration Sources Using Markers. *Životné prostredie*, 2018, 52, 3, p. 175 – 177.

*Emissions propagated by industrial enterprises were monitored using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and markers. The markers were injected by shooting charges containing Mo, La, Ce, Co, KI and  $Ba(NO_3)_2$  with 1 to 2 g weight to 30–40 m height. Filtered injections were performed at 0.85 – 4.5 km from the receptor and the ratio of filter marker weight to the injected weight was in  $10^{-5}$  –  $10^{-8}$  order of magnitude. Re-emission after dry deposition was determined in five markers. The dust exposure on the filters always lasted between one and three weeks and dust composition with approximately 30 elements was determined by INAA. Refinements to this method can certify the source proportions of pollutants and the mathematical models of emissions propagation are verifiable by use of markers.*

**Key words:** Instrumental Neutron Activation Analysis, markers, air pollution, environment

Injektáž markerů byla u těchto pokusů prováděna vystřelováním z plynové pistole, u níž byla částecně upravena hlaveň. Náboje byly použity ze zábavní pyrotechniky. Na horní část nábojnice bylo vloženo cca 1 až 2 g markeru po odstranění malé části střelného prachu. Fotograficky byla změřena výška, kde nastal výbuch horní části náboje, tj. injektáž markeru (obr. 1). V prezentovaných případech výbuchy nastávaly ve výšce 30 m. Lze však použít i jiné způsoby injektáže, kdy markery budou vyneseny podle potřeby do výšek korun různých komínů.

Markery byly injektovány do polétavého prachu v blízkosti dvou velkých průmyslových podniků v Ostravě a poblíž elektrárny a dalšího podniku lokalizované tak, aby jižní vítr směřoval k receptoru. Umístění těchto podniků je na schematicém plánu včetně pozice receptoru a použitého markeru (obr. 2). Průmyslové podniky jsou označeny čísly 1 a 2, ve směru od



Obr. 1. Ukázka injektování markerů u průmyslových podniků vystřelováním náboje z pistole – bílá skvrna nahoře je explodující náboj s markerem (Ostrava, duben 2012). Foto: Jaromír Drápala



Obr. 2. Schematický plánek injektáže markerů La, Ce, Mo, Co, I, Ba v blízkosti znečišťovatelů a umístění receptoru R s filtrem

Tab. 1. Hmotnosti prvků (g) detekovaných pomocí instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA) na filtrech

Prvek	Filtr 0	Filtr 1	Filtr 2	Filtr 3	Spolehlivost analýzy
Na	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	vysoká
K	–	$9,67 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	vysoká
Sc	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$4,10 \cdot 10^{-7}$	$3,24 \cdot 10^{-7}$	$8,29 \cdot 10^{-7}$	vysoká
Ti	–	$3,62 \cdot 10^{-4}$	–	$4,23 \cdot 10^{-4}$	nízká
Cr	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$	střední
Fe	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$5,68 \cdot 10^{-3}$	vysoká
Co	$6,56 \cdot 10^{-8}$	–	–	$9,34 \cdot 10^{-7}$	nízká
Ni	$3,93 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	střední
Zn	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	vysoká
Ga	–	$4,90 \cdot 10^{-7}$	$4,60 \cdot 10^{-7}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$	střední
As	$6,76 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	vysoká
Br	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	vysoká
Rb	$5,14 \cdot 10^{-8}$	–	–	–	vysoká
Mo	–	$2,74 \cdot 10^{-6}$	$3,40 \cdot 10^{-6}$	–	nízká
Ru	$8,13 \cdot 10^{-7}$	–	–	–	nízká
Ag	$5,0 \cdot 10^{-10}$	–	–	–	střední
Sb	$2,86 \cdot 10^{-7}$	$8,08 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \cdot 10^{-6}$	$7,83 \cdot 10^{-6}$	nízká
Ba	$7,94 \cdot 10^{-8}$	–	–	$2,56 \cdot 10^{-5}$	vysoká
La	$5,99 \cdot 10^{-8}$	$9,54 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	vysoká
Ce	$1,37 \cdot 10^{-7}$	–	–	$8,33 \cdot 10^{-6}$	vysoká
Sm	–	$5,73 \cdot 10^{-8}$	$5,18 \cdot 10^{-8}$	–	nízká
W	–	$2,85 \cdot 10^{-7}$	–	–	střední

Vysvětlivky: Filtr 0 – čistý filtr; Filtr č. 1 – Ostrava, 9. – 16. dubna 2012,  $43,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; Filtr č. 2 – Ostrava, 16. – 23. dubna 2012,  $52,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; Filtr č. 3 – Ostrava, 23. – 30. dubna 2012,  $61,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

elektrárny byla injektáž prováděna na stanovišti 3 a další podnik ve směru lokality 4. Receptor s filtry je

označen písmenem R. Nejblíže k receptoru byla prováděna injektáž mischmetalů (La + Ce) ve vzdále-

nosti cca 0,85 km. Největší vzdálenosti 4 – 4,5 km byly ze stanoviště 2 s injektáží KI a stanoviště 4, kde bylo injektováno Ba. Na stanovišti 4 byla injektáž provedena z vyvýšeného místa a marker byl injektován do výšky 36 – 42 m podle úrovně terénu okolo tohoto stanoviště.

První expozice prachu na filtru byla prováděna po dobu jednoho týdne před injektáží, kdy koncentrace prachu v ovzduší byla  $C = 43,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Tato expozice určila složení prachu na filtru před vlastní injektáží markerů a sloužila vlastně jako „pozadí“, které se pak odečetlo od expozice filtru s markery. Provedlo se to odečtením hmotnosti Mo, La, Ce, Co, I a Ba z prvního týdne od druhého, resp. třetího týdne. V prvním týdnu byly většinou hmotnosti těchto prvků o řád menší než v druhém týdnu, mimo Mo, u kterého byla tato hmotnost menší jen o 20 %. Množství prachu  $m$  na filtrech a množství vzduchu  $Q$ , které prošlo filtrem, bylo následující: 1. týden  $m = 0,338 \text{ g}$ ,  $Q = 7\,750 \text{ m}^3$ ; 2. týden  $m = 0,40 \text{ g}$ ,  $Q = 7\,660 \text{ m}^3$ ; 3. týden  $m = 0,471 \text{ g}$ ,  $Q = 7\,654 \text{ m}^3$ . Filtry s tímto množstvím prachu byly zaslány do Ústavu jaderného výzkumu AV ČR, v. v. i., v Řeži u Prahy k aktivaci v jaderném lehkodivném reaktoru.

Na konci druhého týdne při koncentraci  $C = 52,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  byly provedeny injektáže markerů a od doby injektáže do konce expozice na filtru uběhlo 36 hodin. V následujícím třetím týdnu byl filtr exponován celý týden při  $C = 61,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Koncem týdne, kdy došlo k injektáží, bylo bezvětří nebo velmi slabý proměnlivý vítr, v následujícím týdnu vál čerstvý nárazový jižní vítr.

La a Ce byly injektovány o hmotnosti  $m = 0,6 \text{ g}$  a  $m = 0,4 \text{ g}$  v jednom náboji, Mo byl injektován ve 4 nábojích o celkové hmotnosti  $m = 8 \text{ g}$  a Co byl injektován v 5 nábojích o hmotnosti  $m = 8 \text{ g}$ . Ve 4 nábojích bylo injektováno  $m = 6 \text{ g}$  KI, tj.  $m = 4,6 \text{ g}$  jódu a ve třech nábojích bylo injektováno  $m = 3 \text{ g}$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , tj.  $m = 1,6 \text{ g}$  Ba.

## Experimentální výsledky

Výsledky získané pomocí INAA jsou uvedeny v tab. 1, kde 0 je označena analýza čistého filtru a pak následuje první, druhý a třetí týden expozice. U analýz je také uvedena spolehlivost stanovení každého prvku, a to vysoká, střední, nízká pro tuto konkrétní analýzu.

V tab. 2 jsou uvedeny hodnoty  $m$  injektovaných vzorků, zjištěné hmotnosti markerů  $\mu_m$  na filtrech, poměr  $p = \mu_m \cdot m^{-3}$ , který charakterizuje zmenšení hmotnosti markeru při trajektorii ze zdroje k receptoru a  $l$  je vzdálenost zdroje od receptoru.

Dále budeme diskutovat hodnoty hmotností markerů v tab. 1. Pokud nebyla stanovena hmotnost konkrétního markeru na filtru č. 1 z prvního týdne expozice před injektováním markerů, je nutno odečítat od hmotnosti markeru hmotnost dotyčného prvku z filtru 0, tj. čistého filtru bez prachu. Tento případ nastal u Co a Ce. U Ba lze tento odečet zanedbat.

Dále je nutno upozornit na důležitý faktor u Mo a La. Tyto markery byly zaznamenány při expozici filtru do 36 hodin od injektáže. U La to bylo  $1,04 \cdot 10^{-7}$  g, což je jen o 9 % větší hodnota než na filtru č. 1 před injektáží, tj.  $9,54 \cdot 10^{-7}$  g. Tyto markery migrovaly difúzí k receptoru při téměř nulové rychlosti větru s určitou pádovou rychlostí.

Markery Co, Ba, La a Ce byly zachyceny na filtru až po 2. týdnů pozorování. La měl hmotnost  $\mu_m = 2,22 \cdot 10^{-6} - 9,54 \cdot 10^{-7} = 1,3 \cdot 10^{-6}$  g, což bylo 15krát větší než hmotnost La v 1. týdnů (tab. 1). Od počátku 2. týdne začal působit čerstvý nárazový jižní vítr, který trval několik dnů. Z těchto skutečností lze dovodit, že nastala reemise prachu a tedy i markerů po suché depozici, tj. opětovném vzestupu prachu z povrchu země. Podle tab. 2 jsou největší hodnoty  $p$  u Ce a Ba, tj. v řádu  $10^{-5}$ . Zvláště u Ba byl tento vliv výrazný, jeho hmotnost na filtru byla  $2,6 \cdot 10^{-5}$  g

Tab. 2. Parametry při injektování vzorků markerů

Parametr	La	Ce	Mo	Co	I	Ba
$m$ (g)	0,6	0,4	8	8	4,6	1,6
$\mu_m$ (g)	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$	*	$2,6 \cdot 10^{-5}$
$p$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$8,25 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	*	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$l$ (km)	0,85	0,85	1,37	1,8	4,0	4,5

Vysvětlivky:  $m$  – injektované vzorky;  $\mu_m$  – hmotnost markerů na filtrech;  $p$  – poměr zmenšení hmotnosti markerů při trajektorii ze zdroje k receptoru;  $l$  – vzdálenost zdroje od receptoru; \* – hmotnost I byla na hranici stanovitelnosti

(tab. 1). Z toho je zřejmé, že reemise po suché depozici jsou významným faktorem při migraci polétavého prachu. Podle tab. 2 je u Ba vzdálenost od místa injektáže k receptoru  $l = 4,5$  km.

\* \* \*

V případě dalších injektáží, INAA analýz a aplikací vhodných markerů lze získat nové zkušenosti s touto metodou a výsledky dále upřesňovat. Následným úkolem by byl pokus o vypracování a ověření metody, která by směřovala k určení nejen zdrojových podílů průmyslových podniků, ale také k odhadu momentální vydatnosti zdroje emise prachu z těchto podniků. Tím by se ověřovaly údaje, které tyto podniky oficiálně prezentují.

Bylo by vhodné se tedy pokusit o vývoj metody k určení velikosti momentální vydatnosti emise prachu u větších průmyslových podniků.

Výsledky s markery pomohou i ověřovat a zpřesňovat matematické modely šíření emisí. Práce byly provedeny v přípravné etapě projektu o šíření emisí, bez dotace a mimo pracovní povinnosti. Grantová agentura ČR během sedmi let neposkytla finance na práci a na publikování.

## Literatura

Kojima, S., Saito, T., Takada, J., Furukawa, M., Oda, H., Nakanuta, T., Yokota, K.: Neutron Activation Analysis of Trace Elements at Sediment-Water Interface in the Biwa Lake, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, 255, p. 119 – 123.

Kubiček, P., Vinš, M., Klupák, V., Drápala, J.: Složení polétavého prachu v průmyslové aglomeraci. *Životné prostredie*, 2017, 51, 3, s. 149 – 151.

Sakai, Y., Tomura, T., Ohshita, K., Koshimizu, S.: Determination of Trace Copper in Water Samples by Neutron Activation Analysis Preceded by Preconcentration on Activated Carbon Powder. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 230, p. 261 – 263.

**prof. Ing. Petr Kubiček, DrSc.,**  
*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***

**Ing. Vít Klupák, *klu@cvrez.cz***  
**Centrum výzkumu Řež, spol. s r. o., Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež, Česká republika**

**Ing. Roman Přasličák,**

*roman.praslicak@seznam.cz*

**HBH Projekt, spol. s r. o., Chelčického 533/4, 702 00 Ostrava, Česká republika**

**prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.,**  
*jaromir.drapala@vsb.cz*

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ul. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika**