

Gimnazija Nova Gorica



KEMIJSKI  
INŠTITUT



# OBRAZNE MASKE KOT ZAŠČITA PRED TRDNIMI DELCI V ZRAKU

Raziskovalna naloga s področja kemije

Avtor: Črt Saksida, 3. letnik

Mentorici: dr. Ana Kroflič  
Kemijski inštitut, Ljubljana  
Silvana Štucin, prof. kemije  
Gimnazija Nova Gorica

Dornberk, 2021

## ZAHVALA

Raziskovalno delo sem opravil na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, na Odseku za analizno kemijo v okviru raziskovalnega programa P1-0034 (Analitika in kemijska karakterizacija materialov ter procesov) Javne agencije Republike Slovenije za raziskovalno dejavnost (ARRS).

Mentorica mi je bila dr. Ana Kroflič s Kemijskega inštituta. Zahvaljujem se ji za vso pomoč pri uresničitvi raziskave, vodenje, razlago, za pomoč pri meritvah, interpretaciji rezultatov in končni izdelavi naloge. Resnično hvala za vse popravke, literaturo in zoom konference med lockdownom.

Zahvaljujem se svoji profesorici kemije, Silvani Štucin z Gimnazije Nova Gorica, ki me je spodbudila k raziskovanju in mi pomagala pri izdelavi naloge.

Hvala tudi dr. Kristijanu Vidoviću s Kemijskega inštituta za vso pomoč pri delu z SMPS-om, tj. za pripravo instrumenta, razlago o delovanju, pomoč pri opravljanju meritev, interpretaciji rezultatov in za redno pošiljanje podatkov, ko se je delo preselilo na daljavo. Zahvala gre tudi študentki Urši Skube za pomoč pri meritvah, laboratorijskem delu in določanju napak ter podjetju Matima Medical, ki mi je priskrbelo trakove iz materiala kirurških mask.

Zahvaljujem se tudi staršem, ki me podpirajo.

## KAZALA

### KAZALO VSEBINE

ZAHVALA.....	1
KAZALA .....	2
KAZALO VSEBINE .....	2
KAZALO SLIK.....	3
KAZALO GRAFOV.....	3
KAZALO TABEL .....	3
SEZNAM PRILOG.....	3
POVZETEK .....	5
ABSTRACT .....	5
1 UVOD .....	6
1.1 HIPOTEZE S KRATKO OBRAZLOŽITVIJO .....	6
2 TEORETIČNI DEL .....	7
2.1 ATMOSFERSKI AEROSOLI .....	7
2.1.1 DELITEV LEBDEČIH DELCEV .....	7
2.1.2 KEMIJSKA SESTAVA LEBDEČIH DELCEV .....	8
2.2 VPLIV PM NA ZDRAVJE.....	8
2.2.1 VELIKOST DELCEV IN NJHOVI ŠKODLJIVI VPLIVI .....	8
2.2.2 KEMIJSKA TOKSIČNOST .....	9
2.2.3 ZAKONSKE OSNOVE .....	9
2.3 OBRAZNE MASKE .....	10
2.3.1 VRSTE ZAŠČITNIH MASK.....	10
2.3.2 KIRURŠKE MASKE.....	10
2.3.3 FILTRIRANJE DELCEV .....	11
2.4 UPORABLJENI INSTRUMENTI IN MERILNE TEHNIKE.....	12
2.4.1 SPEKTROMETER ZA ŠTETJE SUBMIKRONSKIH DELCEV .....	12
2.4.2 VZORČEVALNIK LEBDEČIH DELCEV .....	13
2.4.3 SPEKTROFOTOMETRIJA.....	14
2.4.4 ANIJSKA IZMENJEVALNA KROMATOGRAFIJA .....	15
3 PRAKTIČNO DELO .....	16
3.1 MATERIALI IN LABORATORIJSKA OPREMA .....	16
3.1.1 MASKE.....	16
3.2 DELO NA TERENU .....	17
3.2.1 MERILNO MESTO.....	17
3.2.2 POTEK TERENSKEGA DELA.....	17
3.3 METODE DELA.....	20
3.3.1 DOLOČANJE KONCENTRACIJE PM <sub>10</sub> V ZRAKU.....	20
3.3.2 ANALIZA PM Z SMPS.....	20
3.3.3 LABORATORIJSKO DELO .....	21
3.3.4 IZRAČUN FILTRACIJSKE UČINKOVITOSTI.....	24
4 REZULTATI .....	25
4.1 FILTRACIJSKA UČINKOVITOST GLEDE NA MASO DELCEV .....	25
4.1.1 MERITVE PM <sub>10</sub> .....	25
4.1.2 MERITVE PM <sub>0.7</sub> .....	25
4.1.3 ORGANSKI OGLJIK .....	26

4.1.4	IONSKE SPOJINE .....	27
4.2	FILTRACIJSKA UČINKOVITOST GLEDE NA ŠTEVILO DELCEV .....	29
5	DISKUSIJA.....	30
5.1	PRIMERJAVA MERJENIH KOLIČIN .....	30
5.2	PRIMERJAVA FILTRACIJSKIH UČINKOVITOSTI.....	30
5.3	KORONAVIRUS.....	32
6	ZAKLJUČEK .....	33
6.1	OVREDNOTENJE HIPOTEZ.....	33
6.2	OSTALE UGOTOVITVE IN SKLEP.....	33
7	VIRI IN LITERATURA.....	35
8	PRILOGE .....	38

## KAZALO SLIK

Slika 1:	Shema delovanja impakcije, prestrežbe in difuzije .....	11
Slika 2:	Spektrometer za štetje submikronskih delcev (SMPS) .....	13
Slika 3:	Nizkovolumski vzorčevalnik lebdečih delcev .....	13
Slika 4:	Spektrofotometer.....	14
Slika 5:	Ionski kromatograf .....	14
Slika 6:	Stavba Kemijskega inštituta v Ljubljani z označenim merilnim mestom .....	17
Slika 7:	Vzorčevalnik in lij z nadeto kirurško masko; slednjega sem ga namestil na cev za dovod zraka v SMPS .....	19
Slika 8:	Vzorčevalnik in SMPS z nadetima dvema slojema bombaža.....	19

## KAZALO GRAFOV

Graf 1:	Filtracijska učinkovitost filtra v odvisnosti od premera delcev .....	12
Graf 2:	Časovnica ob meritvah PM0.7 .....	18
Graf 3:	Kromatogram standarda ST C(Q) 100% .....	23
Graf 4:	Masne koncentracije PM10 in padavine na časovni osi.....	25
Graf 5:	Masne koncentracije PM0.7 in padavine na časovni osi.....	26
Graf 6:	Odvisnost absorbanca od valovne dolžine .....	26
Graf 7:	Absorbanca vodotopne frakcije pri valovni dolžini 254 nm in padavine na časovni osi .....	27
Graf 8:	Kromatogram vzorca iz dne 22.10.2020 .....	27
Graf 9:	Številčna in masna distribucija delcev 22.10.2020 .....	29
Graf 10:	Korelacija absorbanca in masne koncentracije PM0.7.....	30
Graf 11:	Odvisnost filtracijske učinkovitost od velikosti delcev.....	32

## KAZALO TABEL

Tabela 1:	Nekatere mejne vrednosti onesnaževalcev v direktivah Evropske Unije o kakovosti zunanjega zraka .....	10
Tabela 2:	Gostote nekaterih komponent PM .....	21
Tabela 3:	Masne koncentracije standardnih raztopin.....	23
Tabela 4:	Masne koncentracije ionov v zraku .....	28
Tabela 5:	Filtracijske učinkovitosti.....	31

## SEZNAM PRILOG

PRILOGA 1: Vzorčenje zraka in anionska kromatografija

PRILOGA 2: Izmerjene koncentracije delcev v zraku

PRILOGA 3: Korelacije

## POVZETEK

Onesnaženje zraka vsako leto povzroča in poslabšuje stanje kroničnih bolezni, predvsem dihalnih. Trdni delci v zraku (ang. particulate matter, PM), ki so zmes mnogoterih različnih kemijskih spojin in v ozračje prihajajo iz različnih virov, dokazano negativno vplivajo na človekovo zdravje, velik del njihovega vpliva pa ostaja neznan. Glede na to, da v času globalne pandemije Covid-19 ljudje pogosto nosimo obrazne maske, sem želel raziskati njihovo korist v smislu zaščite pred atmosferskimi aerosoli. Zanimalo me je, kako učinkovito kirurška maska (tip II) in maska domače izdelave (100% bombaž) filtrirata različne aerosolne delce. Meritve sem opravljajl oktobra 2020. Uporabljal sem dva terenska instrumenta (SMPS za štetje nanodelcev v zraku in vzorčevalnik delcev), ki sta simultano sesala zunanji zrak na strehi Kemijskega inštituta v Ljubljani. Za določene časovne intervale sem na ustje obeh instrumentov nastavil masko. Nato sem primerjal meritve z masko z meritvami brez nje in določil filtracijsko učinkovitost mask. Pripravil sem tudi vodne ekstrakte delcev, ki sem jih nalovil z vzorčevalnikom, in določil vsebnost nekaterih anionov (anionska kromatografija) in organskega ogljika (merjenje absorbanca UV svetlobe). Tako sem ocenil še filtracijsko učinkovitost mask pri filtriranju delcev z vsebnostjo teh snovi. Na delovanje maske kemijska sestava filtriranega PM ni imela značilnega vpliva, medtem ko sem določil različne filtracijske učinkovitosti za različne velikosti delcev. Filtracijska učinkovitost za lebdeče delce manjše od 10  $\mu\text{m}$  je znašala pri kirurški maski 94%, pri maski iz blaga pa 84%. Čeprav je filtriranje delcev fizikalen proces, je poudarek naloge na tehnikah kemije, ki sem jih uporabljal za vrednotenje filtracijske učinkovitosti mask, zato nalogo prijavljam na področje kemije.

## ABSTRACT

Every year air pollution causes many chronic (mostly respiratory) diseases. Particulate matter (PM), which can be of many different origins, is a mixture of various chemical compounds and there is a strong evidence of its adverse health effects. However, there is still much about it that we don't know. In times of the global Covid-19 pandemic, people often wear face masks and that is why I wanted to investigate their protection against atmospheric aerosols. I wanted to find out how efficient surgical (type II) and homemade masks (100% cotton) are for filtering different aerosol particles. The measurements took place in October 2020. Two instruments (SMPS for counting nanoparticles in the air and PM sampler) were simultaneously used to sample ambient air on the roof of the National Institute of Chemistry in Ljubljana. For a certain time period, each of the masks was put over the inlet of both instruments. I compared the measurements of ambient air with the measurements performed with attached masks and calculated filtration efficiencies of the masks. I also prepared water extracts of PM collected with a PM sampler and determined concentrations of selected anions (anionic chromatography) and organic carbon (with measuring absorbance of UV light). I appraised the filtration efficiencies of both masks from this perspective as well. Chemical composition of filtered PM did not show significant impact on the filtration efficiency, which was on the other hand very much dependent on the size of particles filtered through the mask. For the surgical mask, the filtration efficiency for particles smaller than 10  $\mu\text{m}$  was determined at 94%, whereas it was 84% for the home-made mask. Even though filtration is a physical process, the emphasis was on chemical techniques used to determine the different filtration efficiencies, which positions this research work in the field of chemistry.

## 1 UVOD

Obrazne maske se v zadnjem času uporabljajo predvsem zaradi zaščite pri širjenju okužbe z virusom SARS-CoV-2. Čeprav se jih v javnosti obravnava skoraj izključno z vidika preprečevanja širjenja okužb, sem se odločil, da se bom sam osredotočil na vidik zaščite pred zračnim onesnaženjem, ob tem pa bom lahko vzporednice potegnil tudi s preprečevanjem širjenja pandemije. V kitajskih velemestih (npr. Hong Kong, Peking) že dalj časa uporabljajo maske zaradi velike koncentracije smoga v ozračju.

Že od industrijske revolucije predstavlja onesnaženost zraka velik problem. Zrak je onesnažen, ko vsebuje snovi, ki so škodljive za človeka ali druga živa bitja, oziroma škodujejo podnebnju ali različnim delom neživega ekosistema. Zrak je onesnažen s plini, trdnimi ali tekočimi delci ter biološkimi snovmi, kot so npr. cvetni prah, virusi in bakterije. Za trdne delce, ki so suspendirani v zraku, se uporablja termin lebdeči delci ali PM (ang. particulate matter). Ker so te snovi lahko človeku nevarne, se pojavi potreba po zaščiti.

V svoji raziskovalni nalogi sem proučil, kako dobro maske ščitijo pred trdnimi zračnimi onesnaževalci.

Za respiratorje oz. maske, ki ščitijo uporabnika, obstaja standard FFP, ki maske razvršča v razrede glede na to, kolikšen odstotek trdnih suspendiranih delcev zaustavijo pri pretoku onesnaženega zraka skozi. Za kirurške maske, katerih namen je v največji meri zaščita okolja pred uporabnikom, pa velja standard EN 14683:2019+AC:2019, ki pa ne navaja, koliko aerosola maska prefiltrira [JAZMP, 2020], [Depré, 2020].

Odločil sem se, da bom ugotovil, kako dobro kirurška maska in maska domače izdelave iz blaga zaščitita uporabnika pred delci iz ozračja. V svoji raziskovalni nalogi sem proučeval filtracijsko učinkovitost mask, ki načeloma niso namenjene zaščiti uporabnika, in jih testiral kot respiratorje. Ker je kemijska sestava trdnih delcev, ki plavajo po zraku, zelo kompleksna in spremenljiva (praktično vsak trdni delec vsebuje drugačno zmes mnogoterih organskih in anorganskih snovi), sem proučeval tudi odvisnost filtracijske učinkovitost mask od kemijske sestave delcev.

### 1.1 HIPOTEZE S KRATKO OBRAZLOŽITVIJO

**Kirurške maske dobro filtrirajo delce PM, predpostavljam, da zaustavijo več kot 80% njihove mase.**

Nekateri proizvajalci kirurških mask trdijo, da maske ščitijo uporabnika pred povzročitelji nalezljivih bolezni in da filtrirajo droben prah, drobne delce, cvetni prah ter preprečujejo vdihavanje kapljic, krvi, brizganja [Matima Medical, 2020], zato predvidevam, da to drži. Številko 80% predpostavljam, ker je tako opredeljen najmanj učinkovit razred respiratorjev, FFPI.

**Maske domače izdelave so manj učinkovite za filtriranje delcev PM kot kirurške maske.**

V zadnjem času ljudje pogosto izdelujejo maske kar sami doma. Ker niso narejene profesionalno in ne iz materiala, ki je prvotno namenjen filtriranju delcev, predvidevam, da so pri filtriranju manj učinkovite kot kirurške maske.

**Kirurške maske bolje filtrirajo delce z večjo vsebnostjo ionskih spojin kot pa delce z večjo vsebnostjo organskih spojin.**

Pri izdelavi mask se vlakna pogosto naelektri. Pravimo, da vlakna postanejo permanentni električni dipoli. Če so naelektrena, bolje privlačijo trdne delce in povečujejo uspešnost filtracije. Naelektrena vlakna nekoliko privlačijo tudi nevtralne delce (s tem, ko v njih inducirajo dipol), veliko močnejše pa delce, ki že imajo naboj. Zaradi različnih procesov v atmosferi se delci pogosto naelektrijo [Hinds, 1999]. Predvidevam, da imajo elektrostatske sile večji vpliv na lebdeče delce, ki vsebujejo ione.

**Maske domače izdelave enako dobro zaustavljajo delce ne glede na njihovo sestavo.**

Maske domače izdelave so sestavljene iz nevtralnih celuloznih vlaken, zato ne pričakujem, da različno dobro filtrirajo delce glede na njihovo kemijsko sestavo.

### **Filtracijska učinkovitost katerekoli maske je odvisna od velikosti delcev, ki jih filtrira.**

Že z makroskopskega vidika lahko skozi neko režo preide nek majhen delec, velik pa ne. Poleg tega vemo, da se različno veliki delci, ki so suspendirani v plinu, različno obnašajo, zato pričakujem, da jih obe vrsti mask različno dobro filtrirata.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 ATMOSFERSKI AEROSOLI

Atmosferski aerosol je suspenzija lebdečih delcev oz. PM in vodnih kapljic v zraku. V nadaljevanju se bom posvetil delcem PM, ki med drugim nastanejo iz kapljic, ko te zgubijo večino svoje vode.

#### 2.1.1 DELITEV LEBDEČIH DELCEV

##### 2.1.1.1 GLEDE NA VELIKOST

Delce PM razvrščamo po velikosti. Ker so ti delci zelo različnih oblik, za njihovo velikostno primerjavo uporabljamo aerodinamični premer. To je premer, ki bi ga imela krogla z gostoto  $1 \text{ kg/m}^3$  in enako hitrostjo usedanja kot obravnavani delec [Hinds, 1999].

Velikost frakcije trdnih delcev označimo tako:

$$PM_d$$

Črki PM označujeta trdne delce v ozračju (lebdeče delce), podpisana številka (označena s črko d) pa je aerodinamični premer največjega delca v frakciji, podan v mikrometrih.

Pogosto opredeljene velikostne frakcije PM so:

- Vsi razpršeni delci (ang. total suspended particulates), TSP
- Delci s premerom manjšim od  $10 \mu\text{m}$ ,  $PM_{10}$
- Delci s premerom manjšim od  $2,5 \mu\text{m}$ , tudi fina frakcija (ang. fine fraction),  $PM_{2,5}$
- Delci s premerom manjšim od  $1 \mu\text{m}$ ,  $PM_1$
- Delci s premerom manjšim od  $100 \text{ nm}$ , ali ultra majhni delci (ang. ultrafine particles),  $PM_{0,1}$

To pomeni, da pod množico  $PM_{10}$  spadajo tudi delci  $PM_{2,5}$  in pod  $PM_{2,5}$  tudi  $PM_1$  ... Obstajajo še druga poimenovanja za določene velikostne frakcije, ki jih bom zaradi preglednosti namenoma izpustil.

##### 2.1.1.2 GLEDE NA NASTANEK

PM je lahko v ozračje direktno izpuščen, pravimo, da gre za primarne delce, ali pa nastane s kemijskimi pretvorbami v atmosferi iz plinov, takrat govorimo o sekundarnih delcih. Tako primarni kot sekundarni delci se v zraku fizikalno in kemijsko spreminjajo, govorimo o staranju atmosferskega aerosola. [Colbeck idr., 2008]

Z nastankom je povezana tudi velikost PM. Veliki delci, večji od  $2,5 \mu\text{m}$ , so večinoma mehanskega, primarnega nastanka in nastanejo z odpihanjem materiala s tal, pršenjem morja, ob izbruhih vulkanov, itd. Sestavljeni so predvsem iz raznih anorganskih spojin. Ti delci predstavljajo skoraj vso maso TSP in so najpogosteje naravnega izvora. Številčnejši pa so manjši delci, ki so večinoma sekundarnega nastanka, to pomeni, da nastanejo s kemijskimi procesi v zraku. Nastajajo z oksidacijo hlapnih onesnaževalcev ter s kondenzacijo in kemijskim vezanjem (Van der Waalsove vezi) nastalih slabo hlapnih par na manjše delce. Ti delci izvirajo iz naravnih in antropogenih virov, in sicer iz biogenih izpustov rastlin, požarov, prometa, industrije ... Njihova kemijska sestava je bolj kompleksna od sestave ti. grobe frakcije (ang. coarse fraction,  $>2,5 \mu\text{m}$ ). Vsebujejo žveplove in dušikove okside, zaradi katerih so kisli, amonijak, ki jih le



delno nevtralizira, pa tudi množico raznolikih organskih snovi. Za te spojine se uporablja skupno ime organski ogljik [Colbeck idr., 2008].

Globalno je večina lebdečih delcev naravnega izvora (letno predvidenih izpustov je okoli 3100 Tg delcev naravnega izvora in le okoli 460 Tg delcev antropogenega izvora). Med naravnimi delci daleč največ mase predstavljajo materiali zemeljske skorje (1500 Tg/leto) in morske soli (1300 Tg/leto) [Hinds, 1999].

### 2.1.1.3 GLEDE NA MESTO VZORČENJA

Lastnosti PM se zelo razlikujejo tudi glede na geografsko lokacijo. V urbanem okolju delci izvirajo predvsem iz prometa, industrije in drugih antropogenih aktivnosti, kot je kurjenje lesa [Zhang idr., 2015]. Na ruralnih območjih je vpliv antropogenih dejavnikov manjši (kmetijstvo), v oddaljenih območjih pa so delci skoraj izključno naravnega izvora. Sem sodijo erozija materiala s tal, izbruhi vulkanov, izpusti živih organizmov, gozdni požari in drugo. V obalnih območjih na primer velik del trdnih delcev izvira iz pršenja morja [Colbeck idr., 2008].

### 2.1.2 KEMIJSKA SESTAVA LEBDEČIH DELCEV

Splošno so lebdeči delci zmes mnogoterih anorganskih in organskih snovi. Anorganski so predvsem različni ioni ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...), elementarni ogljik in razne kovine ter drugi elementi v sledovih (As, Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, Al, Fe, Mn, V) [Chester idr., 2000], [Yadav in Satsangi, 2013]. O sestavi organskega ogljika pa se pravzaprav ve zelo malo. Posledično ostaja neznanka tudi njegov celostni vpliv na človekovo zdravje. Primarni viri organskega ogljika so npr. biološki delci, kot so virusi, bakterije, spore, glive, cvetni prah in razni odmrli organizmi. Pogoste so kratkoveržne kisline sekundarnega nastanka (metanojska, etanojska, oksalna) [Wang idr., 2007], najdemo pa tudi veliko bolj strupene snovi, kot so antropogeni poliaromatski ogljikovodiki (PAH) in nitroaromati. Znotraj organskega ogljika se pogosto posebej obravnava vodotopno frakcijo, ki vsebuje večino rjavega ogljika; to je organskega ogljika, ki absorbira svetlobo v vidnem in bližnjem UV območju. [Barrado idr., 2013], [Mauderly in Chow, 2007]

## 2.2 VPLIV PM NA ZDRAVJE

Trdni delci v urbanih okoljih nedvoumno slabo vplivajo na zdravje človeka [Zhang idr., 2015]. Znano je, da onesnaženje zraka povečuje možnost raka na pljučih in srčnih boleznih, možgansko kap, lahko pa tudi sproži ali poslabša astmo, infarkt, bronhitis in druga dihalna obolenja, sladkorno bolezen, povzroča prirojene napake (ob izpostavljenosti nosečnice, npr. premajhna teža ob rojstvu, oviran razvoj možganov) [WHO, 2016], [Zhang idr., 2018]. Po podatkih indeksa kakovosti zraka z učinkom na kvaliteto življenja (ang. Air Quality Life Index, AQLI) bi se povprečna življenjska doba globalno podaljšala za skoraj 2 leti, če bi bilo onesnaženje zraka povsod po svetu takšno, kot ga Svetovna zdravstvena organizacija (WHO) navaja za varno. V Indiji bi se povprečna življenjska doba povečala za 5,2 leti, v Bangladešu, najbolj onesnaženi državi na svetu, kar za 6,2 leti, v Sloveniji pa za 0,4 leta. [AQLI, 2018]

### 2.2.1 VELIKOST DELCEV IN NJIHOVI ŠKODLJIVI VPLIVI

Človeška dihala lahko obravnavamo kot neke vrste filter. Pri dihanju se delci iz zraka tako izločajo z enakimi mehanizmi kot veljajo za maske (glej poglavje Filtriranje delcev). Posedanje delcev na stene dihalnih poti je odvisno od njihove velikosti, oblike, električnega naboja, higroskopnosti (sposobnosti vezati nase vodo), položaja na dihalni poti, hitrosti zračnega toka, časa zadrževanja v dihalih itd. Že v nosu se iz zraka izloči približno 80% delcev velikosti 5  $\mu\text{m}$  (lahka telesna aktivnost), povečanje pretoka zraka (hitrejše dihanje) pa na primer še izboljša posedanje delcev tako zaradi impakcije kot difuzije v zunajtorakalni regiji (del dihalne poti od nosu in ust do grla). Podobno kot velja za maske, je graf odvisnosti filtracijske učinkovitosti dihal od velikosti delcev U-oblike z minimumom pri približno 0,1  $\mu\text{m}$ ,

saj se delci te velikosti pod skupnim vplivom vseh mehanizmov najslabše izločajo iz vdihanega zraka [Wang, 2005].

Poleg posedanja različno velikih delcev v našem organizmu na njihovo prehajanje globoko v pljuča vplivajo še dodatni dejavniki. Največje delce dlačice in migetalke v dihalih zaustavijo še preden pridejo do najmanjših alveolov. Groba frakcija na dihalo tako vpliva predvsem mehansko – to je draži, in sicer v zgornjem delu dihal. [EDF, 2020]

PM<sub>2.5</sub> lažje zaobide človekove obrambne mehanizme. Ti delci tako sežejo vse do alveol, kjer mehanizmi za njihovo odstranjevanje ne obstajajo več. Tam ovirajo difuzijo plinov, lahko popolnoma zapolnijo mešiček ali celo preidejo v krvni obtok in dosežejo druga tkiva. Preko krvnega obtoka lahko dosežejo srce, razmnoževalne organe, prebavne organe, možgane in jetra. [Zhang idr., 2018]

Kljub temu da ultrafini delci k masi TSP prispevajo zelo malo, so ponavadi njihove številčne koncentracije v urbanih območjih visoke. Verjetnost, da se ultrafini delci odložijo globoko v dihalih, je večja kot pri velikih delcih, zato se jim je treba v smislu škodljivosti za naše zdravje še posebej posvetiti.

### 2.2.2 KEMIJSKA TOKSIČNOST

Že nekatere anorganske komponente lebdečih delcev so toksične. Sulfatni in nitratni ion v obliki nevtralnih soli najverjetneje ne predstavljata velike nevarnosti za naše zdravje; večji toksikološki problem prinašata v obliki kislin. Na zdravega odraslega človeka akutno negativno vplivajo aerosoli s koncentracijo žveplove kisline >1000 µg/m<sup>3</sup> (veliko več od običajnih koncentracij v naravi), astmatiki pa so občutljivejši [Schlesinger in Cassee, 2002]. Kljub vsemu ta podatek omogočajo bolj slabo predstavo o resni nevarnosti atmosferskih aerosolov za naše zdravje – zračnemu onesnaženju smo neprestano izpostavljeni, torej je pomemben kroničen vpliv.

Lebdeči delci lahko vsebujejo tudi toksične kovine (Pb, Cd, Ni, Cr, Hg...), katerih negativni učinki so pogosto obravnavani (težke kovine poškodujejo razne celične komponente in so zato rakotvorne). Celo železo in baker povzročata oksidativni stres in motnje pri transkripciji DNA v celicah pljučnega epitelija. Pomen ima tudi topnost teh kovin – bolj kot se raztapljajo na površini dihal, bolj lahko škodijo. [Yadav in Satsangi, 2013]

Med strupenimi organskimi spojinami, ki jih najdemo predvsem v sekundarnih antropogenih aerosolih, se pogosto omenja poliaromatske ogljikovodike (PAH) in nitroaromate, ki so kancerogeni in mutageni in so tudi regulirani s strani Evropske Unije (EU) in WHO. Kjer so koncentracije PAH zelo visoke, npr. v Indiji, je pljučni rak zelo pogosta bolezen [Abba idr., 2012].

### 2.2.3 ZAKONSKE OSNOVE

Ker se oblasti zavedajo negativnega učinka onesnaženja zraka na človekovo zdravje in širše, obstajajo standardi, ki določajo največjo dovoljeno količino nevarnih snovi na kubični meter zraka. Mejne vrednosti so definirane kot povprečje koncentracij v določenem časovnem intervalu. Nekatere direktive se nanašajo na letno povprečje, druge na dnevno ali celo urno, saj so tudi učinki na zdravje povezani s časom izpostavljenosti. Tabela 1 prikazuje standarde EU, ki se nanašajo na lebdeče delce in njihove najbolj škodljive komponente, povzete po *Direktivi 2008/50/EC Evropskega parlamenta in Sveta z dne 21. maja 2008 o kakovosti zunanjega zraka in čistejšem zraku za Evropo* in *Direktivi 2004/107/EC Evropskega parlamenta in Sveta z dne 15. decembra 2004 o arzeniu, kadmiju, živem srebru, niklju in policikličnih aromatskih ogljikovodikih v zunanjem zraku*.

Tabela 1: Nekateri mejni vrednosti onesnaževalcev v direktivah Evropske Unije o kakovosti zunanjega zraka [Direktivi 2004/107/EC in 2008/50/EC]

Onesnaževalec	Dovoljena koncentracija v zraku	Časovni interval za povprečje
PM <sub>10</sub>	50 µg/m <sup>3</sup> (40 µg/m <sup>3</sup> )	24 ur (1 leto)
PM <sub>2,5</sub>	25 µg/m <sup>3</sup>	1 leto
Pb	0,5 µg/m <sup>3</sup>	1 leto
As	6 ng/m <sup>3</sup>	1 leto
Cd	5 ng/m <sup>3</sup>	1 leto
Ni	20 ng/m <sup>3</sup>	1 leto
Policiklični aromatski ogljikovodiki*	1 ng/m <sup>3</sup>	1 leto

\*izraženo kot koncentracija benzopirena

Zanimivo je, da WHO podaja drugačne priporočene mejne vrednosti glede lebdečih delcev v zraku [WHO, 2016]. Enako kot EU za povprečje 24 ur priporoča le manj kot 25 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>2,5</sub> in manj kot 50 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>10</sub>. Zelo pa se razlikujejo priporočene mejne koncentracije na letni ravni. WHO priporoča letno povprečje manj kot 10 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>2,5</sub> in manj kot 20 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>10</sub>, EU pa trenutno še dopušča kar 25 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>2,5</sub> in 40 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>10</sub>.

## 2.3 OBRAZNE MASKE

### 2.3.1 VRSTE ZAŠČITNIH MASK

Za masko, ki je namenjena zaščiti uporabnika pred okoljem, se pravilno uporablja termin respirator. Glede na učinkovitost respiratorjev, v smislu zaščite uporabnika, se v Evropi uporablja več različnih oznak. Po Evropskem standardu EN 149: 2001 se maske ločujejo na FFP1 (te zaustavijo najmanj 80% trdnih delcev večjih od 300 nm), FFP2 (te zaustavijo najmanj 94% trdnih delcev večjih od 300 nm) in FFP3 (te zaustavijo najmanj 99% trdnih delcev večjih od 300 nm) [Viswanath in Monga, 2020]. Vse direktive se nanašajo na maso zaustavljenih delcev.

Za masko, ki je namenjena zaščiti okolja pred uporabnikom, se uporablja termin kirurška ali medicinska maska. Daleč najpogosteje se za to, da se izkaže, da je kirurška obrazna maska skladna z osnovnimi zahtevami glede varnosti in učinkovitosti, uporablja in navaja standard EN 14683:2019+AC:2019. Ta maske razvršča pod tip I, II in IIR. Maske tipa I in II se med seboj razlikujejo po sposobnosti filtriranja od znotraj navzven, kvalifikator R pa stoji za "resistant" in pomeni odpornost na brizg tekočine od zunaj, torej na ta način ščiti tudi tistega, ki masko nosi [JAZMP, 2020], [Depré, 2020]. Nekateri proizvajalci kirurških mask sicer tudi trdijo, da kirurške maske ščitijo uporabnika pred povzročitelji nalezljivih bolezni in da lahko filtrirajo droben prah, drobne delce, cvetni prah in preprečujejo vdihavanje kapljic, krvi, brizganja [Matima Medical, 2020]. A ker se maska, ki ščiti okolje pred uporabnikom, nepopolno prilega obrazu, že zato slabše ščiti tistega, ki jo nosi, saj lahko tok zraka predvsem med vdihavanjem masko delno zaobide.

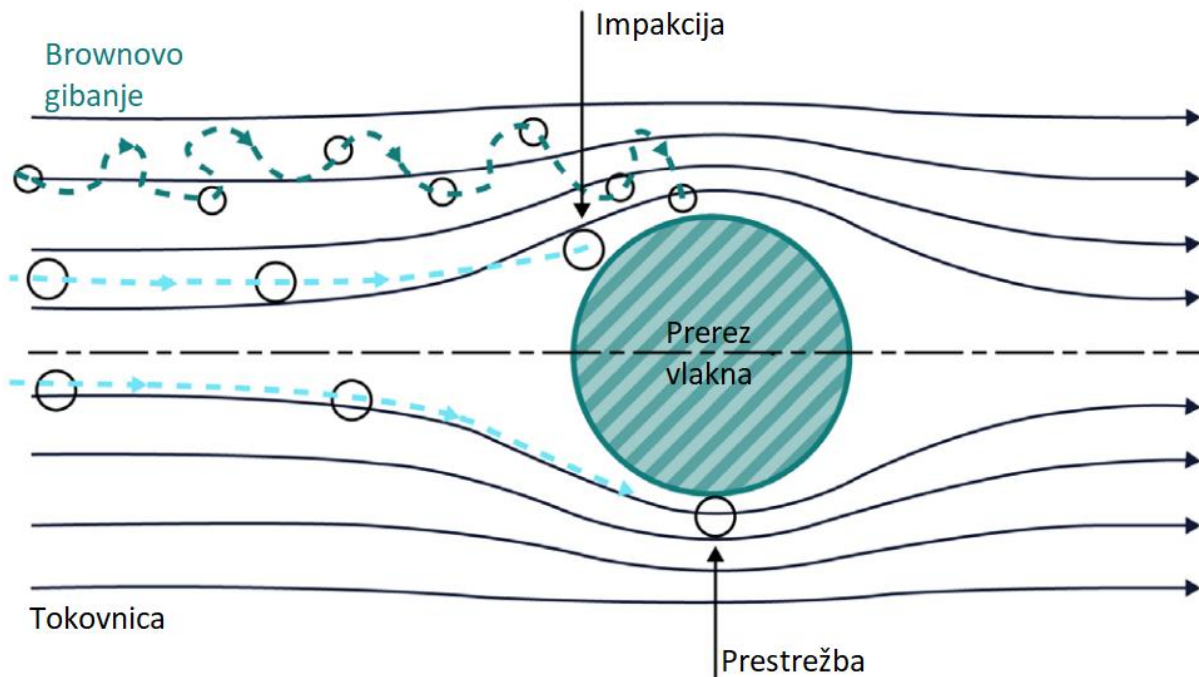
### 2.3.2 KIRURŠKE MASKE

Kirurška maska, kot sem jo testiral, je sestavljena iz treh plasti. Plast iz običajno polipropilenskih vlaken je stisnjena med dve plasti netkanega blaga [Carnino idr., 2020]. Gre za material iz dolgih vlaken, ki so prepredena in med seboj združena s krajšimi vlakni [Wu idr., 2021]. Netkano blago med drugim proizvajajo tako, da staljen polimerni material potisnejo skozi šobo, ki je sestavljena iz veliko majhnih luknjic, da se tako tvorijo dolga in tanka polimerna vlakna, ki se na izhodu iz šobe še dodatno raztegnejo z močnim tokom vročega zraka. Tako nastali snop vlaken se zbere v zvitke in nato predela v končne izdelke. S tem procesom uspejo proizvesti vlakna do samo 36 nm v premeru [Bressee in Ko, 2003].

Srednja plast kirurške maske je lahko tudi elektrostatsko nabita. Vlakna v tkanini so v tem primeru permanentni električni dipoli (ang. electrets). Ker so nabita, vlakna privlačijo PM in povečajo možnost trka z njimi [Hinds, 1999]. Vlakna nabijejo med procesom izdelave, tako da jih obsevajo z ioni ali elektroni [Angadjivand idr., 1996].

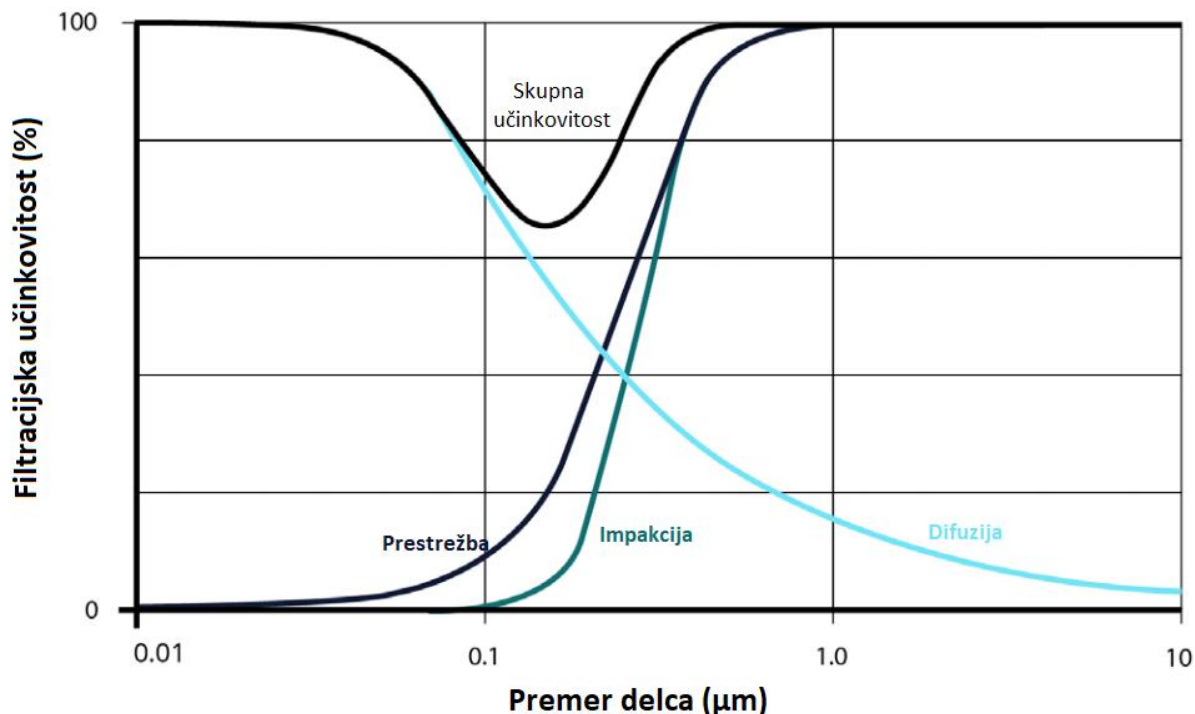
### 2.3.3 FILTRIRANJE DELCEV

Osnovna enota za obravnavo delovanja filtra (maske) je posamezno vlakno. Vlakno delce fizikalno prestreza s petimi mehanizmi: s prestrežbo (ang. interception), vztrajnostno impakcijo (ang. inertial impaction), difuzijo (ang. diffusion), gravitacijskim usedanjem (ang. gravitational settling) in elektrostatsko privlačnostjo (ang. electrostatic attraction) [GAeF, 2020]. Prve štiri mehanizme skupno imenujemo mehanski mehanizmi zbiranja. Prikazani so na Sliki 1 (razen gravitacijskega usedanja).



Slika 1: Shema delovanja impakcije, prestrežbe in difuzije [povzeto po GAeF, 2020]

Prestrežba je dogodek, ko delec sledi toku zraka po tokovnici, ki je od vlakna oddaljena manj od velikosti polmera tega delca. Ob tem delec trči v vlakno, ne da bi izstopil iz zračnega toka. Impakcija je po drugi strani dogodek, ko delec z veliko gibalno količino ne more več slediti toku zraka, ki ostro zaobide oviro (vlakno), zato izstopi iz toka zraka in trči v oviro. Difuzija je značilna za zelo majhne delce, ki so pod vplivom naključnega Brownovega gibanja. Tokovnico, ki ji sledijo, zapustijo, ker jih koncentracijski gradient vleče proti vlaknu, kjer je koncentracija delcev manjša. S tem se možnost trka ob vlakno zelo poveča, saj se na ta način lahko odložijo tudi delci, ki se gibljejo po od vlakna bolj oddaljenih tokovnicah – taki, pri katerih prestrežba ni mogoča. Vlakna, ki so elektrostatsko nabita, k sebi privlačijo tako delce, ki so že naravno nabiti, kot tudi nevtralne delce (v njih inducirajo dipol). Ta nabitost zelo izboljša filtracijsko učinkovitost, predstavlja pa problem pri ponovni uporabi maske, saj hitro pride do razelektritve. Trk delca ob vlakno, oz. uspešna filtracija, je običajno posledica delovanja več mehanizmov hkrati [Hinds, 1999], [GAeF, 2020].



Graf 1: Filtracijska učinkovitost filtra v odvisnosti od premera delcev [povzeto po GAeF, 2020]

Kot vidimo na Grafu 1, so prevladujoči mehanizmi filtriranja odvisni od velikosti delca. Prestrežba se zgodi, če je delec dovolj velik in bočno trči v vlakno. Pri impakciji morajo imeti delci določeno gibavno količino, ki je odvisna od mase delca – torej morajo biti prav tako veliki. Majhni delci sledijo toku zraka in se na ta načina ne odlagajo na vlaknih. Ker je zanje značilno Brownovo gibanje, je najučinkovitejši mehanizem izločanja iz zraka difuzija. Nasprotno se veliki delci veliko hitreje usedajo tudi zaradi gravitacijskega privlaka. Če upoštevamo vse mehanizme filtriranja, sledi minimalna filtracijska učinkovitost delcev velikosti med 0,1 in 0,3  $\mu\text{m}$ . [Hinds, 1999], [GAeF, 2020]

## 2.4 UPORABLJENI INSTRUMENTI IN MERILNE TEHNIKE

### 2.4.1 SPEKTROMETER ZA ŠTETJE SUBMIKRONSKIH DELCEV

Spektrometer za štetje submikronskih delcev (ang. scanning mobility particle sizer, SMPS) (Slika 3), je instrument, ki simultano šteje trdne delce v zraku in hkrati omogoča določevanje njihove velikostne porazdelitve.

Najprej tok zraka potuje skozi silikagel, ki zrak posuši. Sledi impaktor, ki zaustavi delce večje od velikostnega razpona SMPS-a. Delce nato ioniziramo z  $\beta$ -razpadom kriptona 85. Negativno nabiti delci potujejo v elektrostatski ločevalnik delcev z diferencialno-mobilnostnim analizatorjem (ang. differential mobility analyser, DMA), kjer se v električnem polju ločijo glede na njihovo mobilnost. Električna mobilnost delca je v glavnem odvisna od naboja ter oblike in velikosti delca. Manjši kot je delec (velikost tu izražamo z ekvivalentnim sferičnim premerom, ki upošteva tudi obliko delca) in bolj kot je ta nabit, večja je njegova električna mobilnost. DMA je cilindrični kondenzator. Odvisno od napetosti na DMA skozi majhno režo na koncu pridejo zgolj delci s točno določeno električno mobilnostjo. Tok zraka nosi te delce naprej do števca delcev na osnovi kondenzacije (ang. condensation particle counter, CPC), kjer v komori nasičeni z butanolnimi hlapi delci rastejo zaradi kondenzacije butanola na njihovi površini, dokler ne dosežejo velikosti, da jih optični laser lahko zazna in prešteje [SMPS – DMPS (Mobility Particle Size Spectrometer), 2019].

Postopek se ponovi za vsako območje električne mobilnosti oziroma velikostni razred delcev, tako da se preštejejo vsi delci v nastavljenem merilnem območju. Program nato na podlagi razporeditve nabojev glede na velikost delcev (obstajajo enačbe verjetnosti, ki izražajo, kolikšna je možnost, da se delec določene velikosti naelektri z določenim številom nabojev), pogojev na DMA in učinkovitosti CPC podatke pretvori v informacijo o številu in velikosti delcev v analiziranem zraku.

Rezultat je število delcev po velikostnih razredih, tega pa lahko ob poznavanju gostote delcev pretvorimo tudi v masno koncentracijo delcev posameznih velikosti.



Slika 2: Spektrometer za štetje submikronskih delcev (SMPS)



Slika 3: Nizkovolumski vzorčevalnik lebdečih delcev

#### 2.4.2 VZORČEVALNIK LEBDEČIH DELCEV

Vzorčevalnik lebdečih delcev (Slika 2) zunanji zrak s konstantnim pretokom sesa skozi filter. Na vrhu je impaktor, ki zaustavi velike delce (tudi vodne kapljice), tako da na filtru lovimo zgolj delce manjše od velikosti, ki jo definira impaktor. Če impaktor dovoli prehod delcev manjših od 10  $\mu\text{m}$ , potem vzorčimo  $\text{PM}_{10}$ .

Vzorčevalnik kasete s filtri sam avtomatično menja po v naprej določeni časovnici. Čisti in predhodno stehtani filtri so v plastičnih kasetah naloženi v tubi za vzorčenje (na Sliki 2 je odložena na instrumentu). Vzorčevalnik kaseto s filtrom zamenja s pomočjo robotske roke, ki najprej odstrani navzorčeni filter z mesta za vzorčenje, in nadtlaka, ki vse naložene kasete potisne navzgor, tako da lahko robotska roka zgornjo kaseto premakne na prej izpraznjeno mesto za vzorčenje. Po vzorčenju gre kaseto s filtrom v drugo tubo za shranjevanje, ki se nahaja v termostatanem prostoru pri na največ 20°C (za belim pokrovom spodaj na Sliki 2).

Razlika med maso filtra po in pred vzorčenjem predstavlja maso naloženega PM, podatek o prečrpanem volumnu zraka pa nam omogoči naprej izračunati masne koncentracije PM v zraku.

### 2.4.3 SPEKTROFOTOMETRIJA

Spektrofotometer (Slika 5) skozi vzorec pošilja monokromatsko svetlobo na detektor, ki zazna zmanjšanje intenzitete svetlobe zaradi interakcije z vzorcem.

UV/Vis spektrofotometer, ki sem ga uporabljal, vsebuje volframovo in devterijevo žarnico, ki proizvajata vidno in ultravijolično svetlobo. Žarek te svetlobe se s pomočjo uklonske mrežice optično razbije in skozi režo do vzorca pride le monokromatska svetloba. Različne valovne dolžine svetlobe interagirajo z različnimi molekulami v vzorcu in v njih povzročijo različne motnje v elektronskih stanjih, to pa spremeni intenziteto vpadne svetlobe. Tekoči vzorec vedno merimo v kivetu, ki ne absorbira svetlobe v merilnem območju valovnih dolžin – v primeru UV/Vis spektroskopije uporabljamo kvarčne kivete, ki ne absorbirajo svetlobe v UV in vidnem območju.

Absorbanca, ki jo izmerimo, nam pove, koliko se je jakost svetlobe zmanjšala pri prehodu skozi vzorec. Absorbanca je po Beer-Lambertovem zakonu pri raztopinah nizkih koncentracij premo sorazmerna koncentraciji snovi v vzorcu:

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

*Enačba 1*

$A$  je absorbanca,  $\varepsilon$  molarni ekstinkcijski koeficient, ki je lastnost snovi pri določeni valovni dolžini,  $l$  je dolžina optične poti,  $c$  pa množinska koncentracija snovi. Pri visokih koncentracijah ( $c > 10^{-3}$  M) odvisnost ni več linearna zaradi medmolekulskih interakcij in spremembe lomnega količnika [Pihlar in Prosen, 2019].



Slika 4: Spektrofotometer

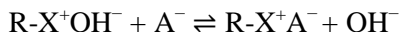


Slika 5: Ionski kromatograf

#### 2.4.4 ANIONSKA IZMENJEVALNA KROMATOGRAFIJA

Ionska izmenjevalna kromatografija (ionski kromatograf je prikazan na Sliki 4) je analizna metoda za ločevanje komponent vzorca, ki temelji na naboju analitov – v primeru anionske kromatografije ločujemo komponente z negativnim nabojem.

Vzorec v toku bazične mobilne faze potuje skozi kolono. V koloni so na stacionarno fazo vezani kationi, ki interagirajo tako z mobilno fazo kot z anioni iz vzorca.



*Enačba 2*

$\text{R-X}^+$  predstavlja stacionarno fazo s pozitivno nabitimi aktivnimi mesti ( $\text{X}^+$ ). Na aktivna mesta stacionarne faze se lahko vežejo tako bazični hidroksidni ioni ( $\text{OH}^-$ ) kot ioni analita ( $\text{A}^-$ ). Številčni  $\text{OH}^-$  ioni iz mobilne faze analit spirajo naprej po koloni, od intenzitete vezave analita na stacionarno fazo pa je odvisen čas njegovega zadrževanja na koloni. Pri anionski kromatografiji je pomembno, da je analit v bazičnem okolju in zato popolnoma disociiran. Ko anioni pridejo skozi kolono, jih zazna detektor na osnovi prevodnosti (signal podajamo v enoti siemens (S), kar je enako kot  $\Omega^{-1}$ ) [Skoog idr., 2018].

Signal detektorja program zapiše kot graf, imenovan kromatogram, kjer vsak posamezen anion predstavlja svoj vrh. Vrsto aniona določamo na podlagi retencijskega časa, tj. časa, ki ga anion potrebuje, da preide skozi kolono; močnejše kot se analit privlači s kationi stacionarne faze, daljši je njegov retencijski čas. Ploščina vrha je premo sorazmerna s koncentracijo aniona v vzorcu [Pihlar in Prosen, 2019], [Skoog idr., 2018].

Količino analita v vzorcu določimo s pomočjo umeritvene premice. Narišemo graf odvisnosti ploščine vrhov standardov znanih koncentracij v odvisnosti od koncentracije in z enačbo tako dobljene premice določimo neznane koncentracije analita v vzorcih. Na ta način vsakič znova kalibriramo instrument. Pri tem lahko določamo le koncentracije v vzorcih, ki so znotraj merilnega območja, določenega z umeritveno premico.



### 3 PRAKTIČNO DELO

#### 3.1 MATERIALI IN LABORATORIJSKA OPREMA

Testiral sem dvoslojno blago iz 100% bombaža (Svet metraže) in skupaj zložene tri različne sloje kirurške maske tipa II, ki jih je proizvedlo slovensko podjetje Matima Medical s Postojne.

Pri delu sem uporabljal naslednje kemikalije (proizvajalec Fluka, Nemčija):

- amonijev format –  $\text{NH}_4\text{HCOO}$  (puriss. p.a. ACS,  $\geq 99\%$ ),
- amonijev acetat –  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  (puriss. p.a. ACS,  $\geq 98\%$ ),
- oksalna kislina –  $(\text{COOH})_2$  (puriss. p.a. ACS,  $\geq 99\%$ ),
- kloridni standard –  $\text{Cl}^-$  (CRM,  $1000 \text{ mg/l} \pm 4 \text{ mg/l}$ ),
- nitratni standard –  $\text{NO}_3^-$  (CRM,  $1000 \text{ mg/l} \pm 4 \text{ mg/l}$ ),
- sulfatni standard –  $\text{SO}_4^{2-}$  (CRM,  $1003 \text{ mg/l} \pm 4 \text{ mg/l}$ ).

Za ekstrakcijo in pripravo raztopin sem uporabljal t.i. MQ-vodo. To je ultračista voda z upornostjo večjo od  $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  in skupno koncentracijo organskega ogljika (ang. total organic carbon, TOC) manjšo od 3 ppm, ki jo pripravi sistem Millipore Elix 10 & Mili-Q Gradient.

V laboratoriju sem uporabljal naslednjo steklovino, pripomočke in materiale:

- različne čaše, volumetrične bučke, steklene epruvete za ekstrahiranje, viala za avtomatski vzorčevalnik,
- inekcijske brizge, injekcijske igle, filtre v obliki diska iz regenerirane celuloze z velikostjo por  $0,2 \mu\text{m}$ ,
- plastično pinceto in keramične škarje,
- fiksne pipete (Brand, Nemčija),
- kvarčne filtre Pallflex Tissuquartz 2500 QAT-UP, 47 mm (PALL Life sciences, ZDA),
- kolono s predkolono za ločevanje anionov v vzorcu (Dionex IonPac AS11-HC- $4\mu\text{m}$  in Dionex IonPac AG11-HC- $4\mu\text{m}$ , ZDA),
- kvarčne kivete (Hellma Analytics, Nemčija).

Merilni instrumenti, s katerimi sem imel opravka, so opisani v poglavju UPORABLJENI INSTRUMENTI IN MERILNE TEHNIKE. Uporabljal sem:

- nizkovolumski vzorčevalnik delcev (Dado lab Giano sequential  $\text{PM}_x$  sampler, Italija),
- spektrometer za štetje submikronskih delcev (TSI SMPS Spectrometer 3936L75, ZDA),
- ionski kromatograf (Dionex ICS-3000, ZDA),
- UV/Vis spektrofotometer (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS Spectrometer, ZDA).

Pri delu sem uporabljal še:

- rotacijski stresalnik za ekstrakcijo (Biosan TS-100, Latvija),
- mikro-analizno tehniko za kvarčne filtre (Sartorius micro M3P, Nemčija) in tehniko za kemikalije (Sartorius 1474, Nemčija),
- pečico za žarenje filtrov (Bosio EUP-K 20/1200, Slovenija) in sušilnik za sušenje silikagela (Kambič SP-105, Slovenija),
- ultrazvočno vodno kopel za pomivanje steklovine (Elma Elmasonic S 60 H, Nemčija).

##### 3.1.1 MASKE

Z namenom boljše karakterizacije uporabljenega materiala sem maskam določil debelino. S kljunastim merilom sem 5-krat izmeril po deset slojev vsakega blaga in določil njegovo debelino ter napako. Debelina maske iz blaga je znašala  $0,42 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$  (uporabil sem dva sloja debeline  $0,21 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ ), debeline slojev kirurške maske pa so bile naslednje:

- zunanja modra plast:  $0,12 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ ,
- srednja bela plast:  $0,13 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$ ,
- spodnja bela last:  $0,12 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ .

Skupna debelina kirurške maske je torej znašala  $0,37 \text{ mm} \pm 0,04 \text{ mm}$ , kar je primerljivo z debelino maske iz blaga.

### 3.2 DELO NA TERENU

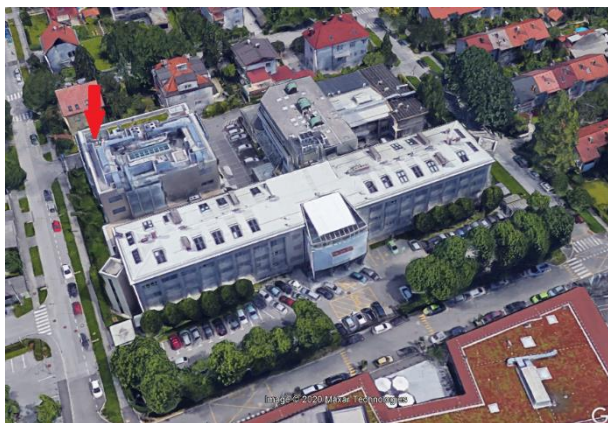
V svoji raziskovalni nalogi sem proučeval filtracijske sposobnosti kirurške maske in maske domače izdelave iz 100% bombažnega blaga za PM delce iz zraka. Za vzorčenje lebdečih delcev na žalost nisem imel na voljo dveh setov enakih instrumentov, od katerih bi eden zrak sesal skozi masko, drugi pa bi hkrati meril PM v ozračju (za referenčno vrednost). Zato sem samo onesnaženje zraka, ki sem ga nato primerjal z onesnaženjem filtriranega zraka, meril pred in po poskusih z maskama.

Ker se koncentracija PM v zunanjem zraku neprestano spreminja, primerjava meritev na moj način ni tako verodostojna, kot bi bila primerjava meritev opravljenih ob istem času ali pa s pomočjo laboratorijsko generiranega aerosola. V drugem primeru bi lahko z enim samim instrumentom natančno izmeril, najprej koliko delcev je v proizvedenem aerosolu, za tem pa še koliko jih je v aerosolu, ki preide masko. Tako so filtracijske učinkovitosti določevali v raznih raziskavah (npr. [Pogačnik Kranjc idr., 2021]). Sam pa sem želel filtracijsko učinkovitost določati glede na atmosferski aerosol, ki ga nikoli ne bi mogel umetno ustvariti zaradi vseh raznolikih snovi, ki lebdeče delce sestavljajo.

Uporabljal sem SMPS in nizkovolumski vzorčevalnik delcev (pretok zraka  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ ), ki sta delovala hkrati, a sta merila različni frakciji trdnih delcev, zato neposredna primerjava med njima ni mogoča. SMPS je v realnem času meril delce manjše od  $736 \text{ nm}$  ( $\text{PM}_{0,7}$ ), vzorčevalnik pa je na filter lovil delce manjše od  $10 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) za kasnejšo analizo v laboratoriju.

#### 3.2.1 MERILNO MESTO

Meritve so potekale na strehi Preglovega raziskovalnega centra Kemijskega inštituta na Hajdrihovi 19 v Ljubljani. Na isti lokaciji je predhodno že potekalo več merilnih kampanj. Motenj zaradi neposredne bližine kakšnega posebnega zračnega onesnaževalca naj ne bi bilo. Na Sliki 6 je z rdečo puščico označeno mesto, kjer sta bila postavljena oba terenska instrumenta.

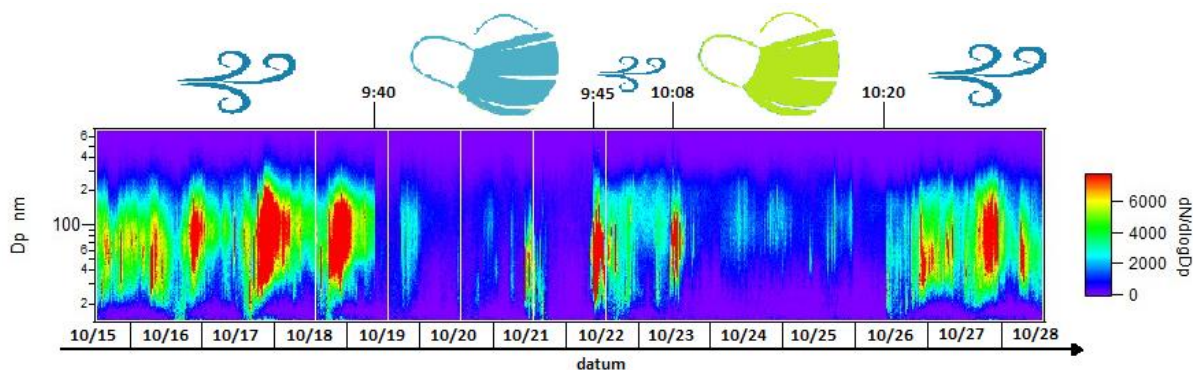


Slika 6: Stavba Kemijskega inštituta v Ljubljani z označenim merilnim mestom, vir: Google Maps

#### 3.2.2 POTEK TERENSKEGA DELA

Na Grafu 2 je prikazan potek meritev. Nekaj dni sem opravljal meritve z instrumentoma z nadetima maskama (modra maska simbolizira vzorčenje skozi kirurško masko, zelena pa skozi masko iz blaga),

nekaj dni pa brez (simbol za veter). Na grafu so z barvno lestvico prikazane tudi koncentracije delcev v zraku med poskusom in dobro se vidi, da so bile v času meritev z maskama koncentracije PM precej nižje, z nekaj motnjami. Te rezultate v nadaljevanju še podrobneje obdelam.



Graf 2: Časovnica ob meritvah PM<sub>0.7</sub>, ki v barvni skali prikazujejo številčne koncentracije delcev v zraku; modra in zelena maska zaporedoma simbolizirata vzorčenje zraka skozi kirurško masko in skozi masko iz blaga, simbol za veter pa označuje referenčne meritve zunanjega zraka

Merilno kampanjo sem pričel 15. 10. 2020. Takrat sem prižgal SMPS. Instrument smo pokrili s pleksi steklom, ki ga je ščitil pred padavinami. Pred pričetkom meritev je bilo potrebno osušiti silikagel (5 ur v sušilniku na 100°C). Zaradi tehničnih težav smo vzorčevalnik prižgali šele dan kasneje, 16. 10. 2020 ob 8:25. Pred tem sem že stehal čiste kvarčne filtre (postopek opišem v nadaljevanju), ki sem jih predhodno žaril tri ure na temperaturi 400 °C z namenom sežiga vseh morebitnih nečistot.

Datumi, ki jih uporabljam v nadaljevanju, označujejo 24-urni interval od začetne spremembe na instrumentih (menjava filtra, nastavitvev/odstranitev maske itd.). Primer: 16.10.2020 pomeni vzorčenje od 8:25 šestnajstega oktobra do 8:25 sedemnajstega oktobra. Vse spremembe so bile istočasno izvedene na obeh instrumentih.

16. 10., 17. 10. in 18. 10. 2020 sem določeval dnevne koncentracije PM<sub>10</sub> in PM<sub>0.7</sub> v zunanjem zraku.

19. 10. 2020 ob 9:40 sem tako na vzorčevalnik kot tudi na SMPS namestil tri skupaj zložene filtrske trakove, ki sestavljajo kirurško masko (Slika 7). Vzorčevalnik sem nastavljal tako, da je tri dni (72 h) filtriral zrak skozi isti filter – tako se je nabralo dovolj PM<sub>10</sub>, da sem lahko izmeril razliko v masi filtra pred vzorčenjem in po njem. Po treh dneh (22. 10. ob 9:40) sem maski snel in ob 9:45 nadaljeval z merjenjem zunanjega zraka (24 ur).

23. 10. 2020 ob 10:08 sem na oba instrumenta namestil dva sloja 100% bombaža (Slika 8), ki je predstavljal masko domače izdelave. Vzorčevalnik sem spet nastavljal tako, da je 3 dni filtriral zrak skozi isti filter. Po treh dneh (26. 10. ob 10:08) sem maski snel in ob 10:20 ponovno začel meritev zunanjega zraka, ki je trajala še dva dni (vmes se je filter avtomatsko zamenjal).



Slika 7: a) Vzorčevalnik in b) lij z nadeto kirurško masko; slednja sem namestil na cev za dovod zraka v SMPS



Slika 8: a) Vzorčevalnik in b) SMPS z nadetima dvema slojema bombaža

### 3.3 METODE DE LA

#### 3.3.1 DOLOČANJE KONCENTRACIJE PM<sub>10</sub> V ZRAKU

Filtre iz kvarčnih vlaken, na katere sem lovil PM iz zraka, sem tehtal v tehtalnem prostoru, kjer so se kondicionirali že več kot en dan prej, da so se aklimatizirali. Temperatura in relativna vlažnost prostora sta ves čas nadzorovani (izmeril sem 20 ali 21 °C in 47 do 53 % vlažnost). Vsak čist filter sem že pred vzorčenjem stehal trikrat ali štirikrat in upošteval povprečje meritev. Odstopanja od povprečja so bila manjša od 10 µg. Po koncu vzorčenja sem filtre ponovno 1 dan klimatiziral v tehtalnici, da sta bili vlaga in temperatura konstantni in približno enaki kot pri prvem tehtanju, ter jih šele nato stehal na enak način kot prvič. Razlika mas drugega in prvega tehtanja je predstavljala maso PM<sub>10</sub>, ki se je nabrala na filtru.

Masno koncentracijo PM<sub>10</sub> v zraku sem nato izračunal po enačbi:

$$\gamma = \frac{m}{V} = \frac{m}{t \times \Phi_V}$$

*Enačba 3*

$\gamma$  je masna koncentracija PM<sub>10</sub> v zraku,  $m$  masa PM<sub>10</sub>, ki se je nabrala na filtru (določil sem jo s tehtanjem),  $t$  je čas filtriranja zraka skozi posamezen filter (24 ali 72 ur),  $V$  in  $\Phi_V$  pa sta volumen prefiltriranega zraka in volumski pretok zraka skozi filter (približno 2,3 m<sup>3</sup>/h). Podatki o volumnu prečrpanega zraka skozi filter za vsak vzorec so zbrani v Tabeli A v Prilogi 1.

Določil sem tudi napako meritev. Osnovna napaka, ki sem jo upošteval, izvira iz tehtanja. Absolutna napaka tehtanja je enaka največjemu odstopanju (ene od treh ali štirih meritev) od povprečja pri tehtanju. Za posamezen vzorec sem seštel absolutni napaki prvega ( $\Delta m_1$ ) in drugega ( $\Delta m_2$ ) tehtanja, nato sem skupno napako pretvoril v relativno napako mase PM<sub>10</sub> na filtru ( $\delta_m$ ). To relativno napako sem primerjal z relativnima napakama meritev  $t$  in  $\Phi_V$  in ugotovil, da sta zanemarljivi, zato ju v nadaljevanju nisem upošteval. Relativno napako sem pretvoril nazaj v absolutno napako masne koncentracije PM<sub>10</sub> ( $\Delta\gamma$ ).

$$\Delta\gamma = \gamma * \delta_m = \frac{m}{V} * \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{m} = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{V}$$

*Enačba 4*

#### 3.3.2 ANALIZA PM Z SMPS

Podatke iz SMPS-a sem obdelal v programih Aerosol Instrument Manager in Igor Pro 8. Da bi številčne koncentracije delcev po velikosti, ki jih izmeri SMPS, pretvorili v masno koncentracijo PM<sub>0.7</sub> (za primerjavo z mejnimi vrednostmi in podatki iz vzorčevalnika), potrebujemo poleg velikosti posameznih frakcij (te pozna instrument) še gostoto delcev.

$$m = V \times \rho = \frac{4\pi r^3}{3} \times \rho = \frac{4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{3} \times \rho = \frac{\pi d^3}{6} \times \rho$$

*Enačba 5*

$m$  je masa delca, ki mu predpostavljamo obliko krogle,  $d$  in  $r$  sta premer in polmer okroglega delca z volumnom  $V$ ,  $\rho$  pa je predvidena gostota delca.

Znano je, da gostota PM zelo niha, za okoli 30% [Buonanno idr., 2009]. Odvisna je od kemijske sestave delcev, ta pa je odvisna od letnega časa, padavin, lokacije meritev (urbana, podeželska, obmorska

območja...) in drugih dejavnikov. V Tabeli 2 so prikazane gostote nekaterih za PM značilnih snovi. Kot vidimo, je gostota organskega ogljika precej manjša od gostote anorganskih snovi, ki so sicer tudi prisotne v lebdečih delcih. Ker so analizirani delci manjši od mikrometra, so po vsej verjetnosti pretežno sekundarnega nastanka in vsebujejo velik delež organskih spojin. Za predvideno gostoto delcev sem uporabil številko 1,5 g/cm<sup>3</sup>, ki naj bi bila primerna za PM v urbanem okolju [Shen idr., 2002], [Buonanno idr., 2009]. Podatka o predvideni gostoti delcev mojega velikostnega razpona nisem našel.

Tabela 2: Gostote nekaterih komponent PM [povzeto po Shen idr., 2002]

	amonijev sulfat	amonijev nitrat	elementarni ogljik	organski ogljik
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,8	1,9	2,0	1,0–1,5

Masne koncentracije, ki sem jih določil na ta način, so približne, saj gre za podatke, preračunane iz Stokesovega premera delcev, ki ga izmeri SMPS, in predvidene gostote delcev, tj. 1,500 g/cm<sup>3</sup>. Na ta način sem dobil tudi podatke o povprečnih masnih koncentracijah delcev po velikostnih razredih v posameznih dneh.

### 3.3.3 LABORATORIJSKO DELO

Laboratorijsko delo sem opravljal na Odseku za analizo kemijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Pred začetkom dela sem bil napoten na zdravniški pregled na Medicini dela, prometa in športa v Zdravstvenem domu Ljubljana Šiška, na inštitutu pa sem opravil tudi izpit iz varnosti pri delu. Pri delu sem uporabljal vso potrebno zaščitno opremo (halja, rokavice, očala, maska) in se držal navodil za varno in dobro delo v laboratoriju. Vse vzorce in pripravljene raztopine sem sproti ustrezno označeval. Ker sem imel opravka zgolj z vodnimi raztopinami okolju lastnih snovi, sem odpadke zlival v odtok. Vso steklovino sem pomival tako: najprej sem steklovino splahnil z deionizirano vodo, jo zložil v večjo čašo napolnjeno z deionizirano vodo z brizgom acetona in jo 20 minut pustil v ultrazvočni vodni kopeli. Ta postopek sem ponovil dvakrat. Nato sem steklovino 10-krat splahnil z ultračisto MQ-vodo in jo posušil v sušilniku.

Najprej sem pripravil vodne ekstrakte PM, ki sem ga nalovil na filtre. Polovico filtra sem s pomočjo plastične pincete s keramičnimi škarjami razrezal na drobne koščke in jih na stresalniku ekstrahirala z 8 ml MQ-vode. Ekstrakcija je potekala eno uro pri 300 obratih na minuto. Vodne ekstrakte sem prefiltriral skozi 0,2 µm celulozni filter za injekcijsko brizgo in jih uporabil za spektroskopske meritve in analizo anionov.

#### 3.3.3.1 SPEKTROFOTOMETRIJA

Vodnim ekstraktom sem izmeril absorbanco svetlobe v območju valovnih dolžin med 200 in 800 nm. Snov, za katero sem se zanimal, ni čista snov, temveč zmes mnogoterih organskih spojin, to je organski ogljik. Organski ogljik močno absorbira svetlobo valovnih dolžin med 200 in 380 nm [Weishaar, 2003]. Za primerjavo vzorcev sem izbral valovno dolžino 254 nm, ki je znana, da dobro korelira s koncentracijo v vodi raztopljenega organskega ogljika [Xie idr., 2016], [Weishaar, 2003].

Po tem ko sem kiveto desetkrat splahnil z MQ-vodo in etanolom ter jo posušil s preprihavanjem s sintetičnim zrakom, sem vanjo odpipetiral 1 mililiter vzorca. Kiveto sem očistil iz zunanje strani in izmeril absorbanco vzorca pri sobni temperaturi. Izmeril sem tudi absorbanco kivete z MQ-vodo in ta posnetek označil za ozadje ter ga s programom odštel od vseh ostalih meritev.

#### 3.3.3.2 ANIJSKA KROMATOGRAFIJA

Vodne ekstrakte sem uporabil še za meritve anionov, in sicer me je zanimala koncentracija acetatnih (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), formatnih (HCOO<sup>-</sup>), kloridnih (Cl<sup>-</sup>), nitratnih (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfatnih (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in oksalatnih

$((\text{COO})_2^{2-})$  ionov v mojih vzorcih. Za te ione sem se odločil na podlagi preizkusnega kromatograma enega od vzorcev, kjer so bili vrhovi teh ionov najvišji.

Anionsko sestavo vzorca sem določil s pomočjo anionske izmenjevalne kromatografije. Uporabljal sem kolono Dionex IonPac AS11-HC-4 $\mu\text{m}$ , katere stacionarna faza so delci iz lateksa z vezanimi kvarternimi amini –  $\text{NR}_4^+$  (R pomeni alkilne skupine). Za mobilno fazo sem uporabljal KOH, katerega koncentracija se je med meritvijo spreminjala, da je kromatografija potekala hitreje. Uporabljal sem t.i. gradientno metodo, kar pomeni, da se je koncentracija eluenta tekom analize povečevala (od 1 do 60 mmol/l, podrobneje v Prilogi 1, Tabela B). Skupni čas trajanja metode je bil 53 min. Volumen vzorca za injiciranje je znašal 50  $\mu\text{l}$ , pretok mobilne faze pa 1,3 ml/min. Uporabljal sem tudi surpresor za zniževanje ozadja, ki je tik pred detekcijo iz mobilne faze odstranil katione in s tem povečal občutljivost instrumenta.

Za kalibracijo sem pripravil standarde z različnimi koncentracijami vseh šestih anionov. Za pripravo raztopin sem uporabil amonijev format, amonijev acetat in oksalno kislino v trdni obliki. Izračunal sem, koliko soli ( $m(\text{sol})$ ) moram natehtati, da bo masna koncentracija aniona ( $\gamma_1(\text{anion})$ ) v 50 mililitrih ( $V_1$ ) končne raztopine 1000 mg/l.

$$\gamma_1(\text{anion}) = \frac{m(\text{sol}) \times M(\text{anion})}{M(\text{sol}) \times V_1}$$

Enačba 6

$M(\text{sol})$  je molska masa soli (aniona in kationa skupaj oziroma kisline pred protolitsko reakcijo),  $M(\text{anion})$  pa molska masa pripadajočega aniona. Točno sem zatehtal približno izračunane količine snovi in jih raztopil v 50-mililitrski merilni bučki, ki sem jo dopolnil z MQ-vodo do oznake. Koncentracije tako pripravljenih osnovnih standardnih raztopin so bile za različne anione med 989 in 1078 mg/l in so zbrane v Tabeli C v Prilogi 1. Osnovne standardne raztopine kloridnega, nitratnega in sulfatnega iona so bile tovarniško pripravljene, točne koncentracije so podane v poglavju Materiali in laboratorijska oprema.

Naprej sem izračunal volumen vsake osnovne standardne raztopine ( $V_{cilj}$ ), ki bi ga moral odmeriti, da bi v 100-mililitrski bučki ( $V_2$ ) ustvaril koncentracijo  $\gamma_{cilj} = 5,000$  mg/l.

$$V_{cilj} = \frac{\gamma_{cilj} \times V_2}{\gamma_1(\text{anion})}$$

Enačba 7

Namesto izračunanih volumnov ( $V_{cilj}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 464 \mu\text{l}$ ,  $V_{cilj}(\text{HCOO}^-) = 491 \mu\text{l}$ ,  $V_{cilj}(\text{Cl}^-) = 500 \mu\text{l}$ ,  $V_{cilj}(\text{NO}_3^-) = 500 \mu\text{l}$ ,  $V_{cilj}(\text{SO}_4^{2-}) = 499 \mu\text{l}$ ,  $V_{cilj}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 506 \mu\text{l}$ ) sem v isto 100-mililitrsko bučko odpipetiral  $V_3 = 500 \mu\text{l}$  vsake osnovne raztopine. Bučko sem dopolnil do oznake z MQ-vodo in pridobljena raztopina je postala moj prvi standard z oznako ST C(Q) 100%. Točno koncentracijo vsakega aniona v tem standardu sem izračunal po tej enačbi.

$$\gamma_{100\%}(\text{anion}) = \frac{\gamma_1(\text{anion}) \times V_3}{V_2}$$

Enačba 8

Standard ST C(Q) 100% sem nato redčil in dobil še standarde nižjih koncentracij. Pri redčenju sem koncentracije preračunal z enačbo:

$$\gamma_a \times V_a = \gamma_b \times V_b$$

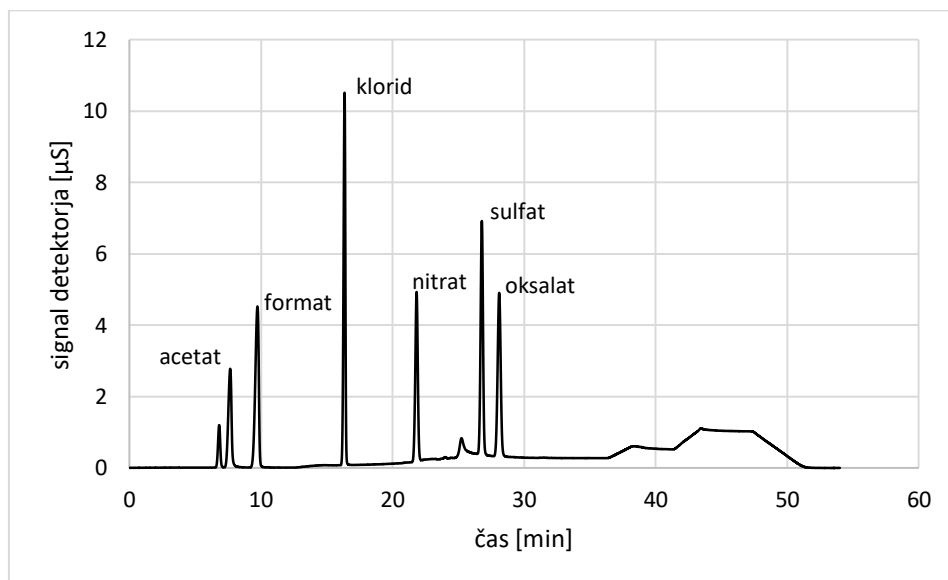
Volumen  $V_a$  pripravljene raztopine z masno koncentracijo  $\gamma_a$  sem odpipetiral v bučko z volumnom  $V_b$ . Bučko sem z MQ-vodo dopolnil do oznake in dobil razredčeno raztopino s koncentracijo  $\gamma_b$ .

Tabela 3 prikazuje masne koncentracije posameznih anionov v standardih. Standard ST C(Q) 200% sem pripravil naknadno po postopku kot opisano zgoraj.

Tabela 3: Masne koncentracije standardnih raztopin

ioni	ST C(Q) 200% [mg/l]	ST C(Q) 100% [mg/l]	ST C(Q) 40% [mg/l]	ST C(Q) 20% [mg/l]	ST C(Q) 10% [mg/l]	ST C(Q) 2% [mg/l]
ACETAT	/	5,390	2,156	1,078	0,539	0,108
FORMAT	/	5,095	2,038	1,019	0,510	0,102
KLORID	/	5,000	2,000	1,000	0,500	0,100
NITRAT	10,00	5,000	2,000	1,000	0,500	0,100
SULFAT	10,03	5,015	2,006	1,003	0,502	0,100
OKSALAT	/	4,945	1,978	0,989	0,495	0,099

Posnel sem kromatograme standardov in vodnih ekstraktov. Graf 3 prikazuje posnetek enega izmed standardov. Ploščina vsakega vrha je premo sorazmerna koncentraciji ustreznega aniona.



Graf 3: Kromatogram standarda ST C(Q) 100%

Identificiral sem vrhove značilne za posamezne ione, jih poimenoval in integriral s pomočjo programa Chromeleon. Iz posnetih standardov sem narisal umeritvene premice ( $R^2 > 0,996$ ) in z enačbami teh premic iz podatka o ploščini vrhov izračunal masne koncentracije posameznih ionov v vzorcu.



Ker sem poznal koncentracije ionov v PM ekstraktih ( $\gamma_{ekstrakt}$ ), zanimala pa so me koncentracije ionov v zraku ( $\gamma_{zrak}$ ), sem izpeljal še sledečo enačbo.

$$\gamma_{zrak} = \frac{2 \times m_{anion}}{V_{zrak}} = \frac{2 \times \gamma_{ekstrakt} \times V_{ekstrakt}}{t \times \Phi_V}$$

Enačba 10

Volumen prečrpanega zraka ( $V_{zrak}$ ) sem za vsak vzorec izračunal na podlagi dejanskega pretoka skozi filter ( $\Phi_V$ ), ki je znašal okoli 2,3 m<sup>3</sup>/h, in časa vzorčenja ( $t = 24$  ali 72 h). Podatki so zbrani v Tabeli A v Prilogi 1. Ker sem vodne ekstrakte pripravil le iz polovic filtrov, celotno koncentracijo pomnožim s faktorjem 2,  $m_{anion}$  je masa anionov na eni polovici filtra,  $V_{ekstrakt}$  pa volumen vode za ekstrakcijo (8 ml).

Tudi podatkom o koncentracijah anionov sem določil napake. Tehnica, s katero sem tehtal soli, je imela minimalno napako  $\pm 0,1$  mg, kar je okoli 0,2% (zatehtane mase so bile okoli 50 mg). Še drugi podatek je relativna napaka ionske kromatografije, ki znaša 1 %. Napaka se je pojavila tudi pri laboratorijskem delu (rezanje filtra na pol, pipetiranje, dopolnitev vode do oznake bučke, ekstrahiranje filtrov). Odločil sem se za skupno relativno napako teh meritev 2%.

### 3.3.4 IZRAČUN FILTRACIJSKE UČINKOVITOSTI

Za izračun filtracijskih učinkovitosti želim koncentracije, ki sta jih maska in blago prepustila, primerjati s koncentracijo v zraku, ki smo ga filtrirali čeznju. Koncentracije se v tem primeru nanašajo bodisi na delce bodisi na snovi (anione, organski ogljik).

Ker za poskus nisem imeli na voljo dveh vzorčevalnikov in dveh SMPS-ov, da bi primerjal hkrati izmerjene koncentracije v filtriranem in nefiltriranem zraku, sem za primerjavo izbral najbolj značilne ostale dneve, pri tem pa sem upošteval predvsem vpliv dežja (glej Graf 4). Ker med 19. in 21. 10., ko sem testiral kirurško masko, ni deževalo, sem koncentracijo prepuščenega PM<sub>10</sub> primerjal s povprečjem koncentracij PM<sub>10</sub> na dan 18. in 22. 10., saj tudi nanju dež ni vplival. Ker je v času, ko sem testiral masko iz blaga (od 23. do 25. 10.), tudi nekoliko deževalo, sem v tem primeru za primerjavo vzel 22.10., ko ni opaziti vpliva dežja, ter 26. 10., prvi dan po dežju. Pri obeh izračunih sem torej za primerjavo uporabil dan pred in dan po tridnevnem testiranju maske.

$$u_{kirurška\ maska} = 1 - \frac{2 \times \gamma_{19.10.-21.10.}}{\gamma_{18.10.} + \gamma_{22.10.}}$$

Enačba 11

$$u_{blago} = 1 - \frac{2 \times \gamma_{23.10.-25.10.}}{\gamma_{22.10.} + \gamma_{26.10.}}$$

Enačba 12

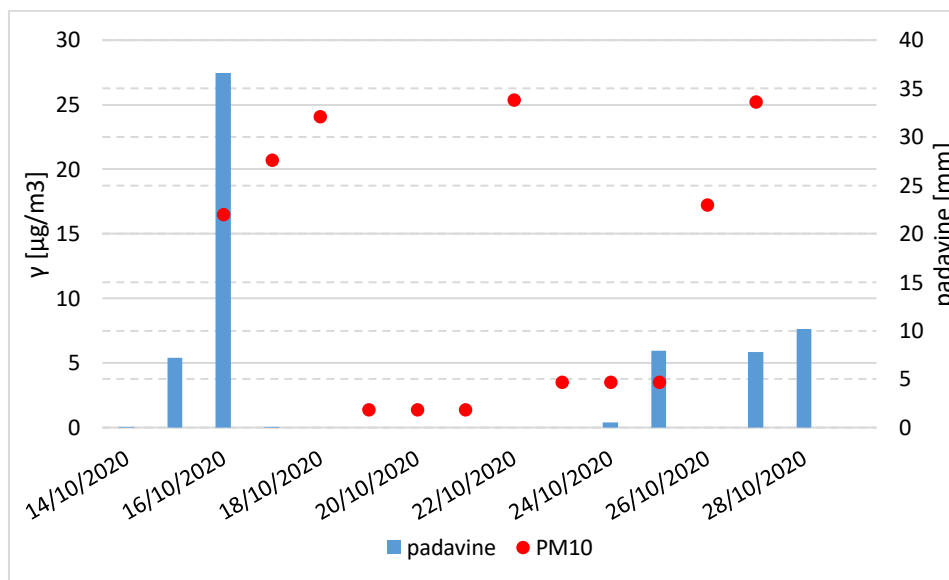
Simbol  $u$  predstavlja filtracijsko učinkovitost, podpisano pa ima vrsto maske, na katero se nanaša.  $\gamma$  je izmerjena koncentracija delcev oziroma snovi v časovnem intervalu, ki je podpisan.

## 4 REZULTATI

### 4.1 FILTRACIJSKA UČINKOVITOST GLEDE NA MASO DELCEV

#### 4.1.1 MERITVE PM<sub>10</sub>

Po Enačbi 3, ki je opisana v poglavju Določanje koncentracije PM<sub>10</sub> v zraku, sem izračunal masne koncentracije PM<sub>10</sub> v zraku. Vse vrednosti so zbrane v Prilogi 2 (Tabela D). Absolutne napake sem določil v razponu od 0,1 do 0,3 μg/m<sup>3</sup>.



Graf 4: Masne koncentracije PM<sub>10</sub> in padavine na časovni osi. Med 19. in 21. ter 23. in 25. oktobrom sta potekali trodnevni meritvi z istim filtrom, zato je za vse tri dni podano povprečje.

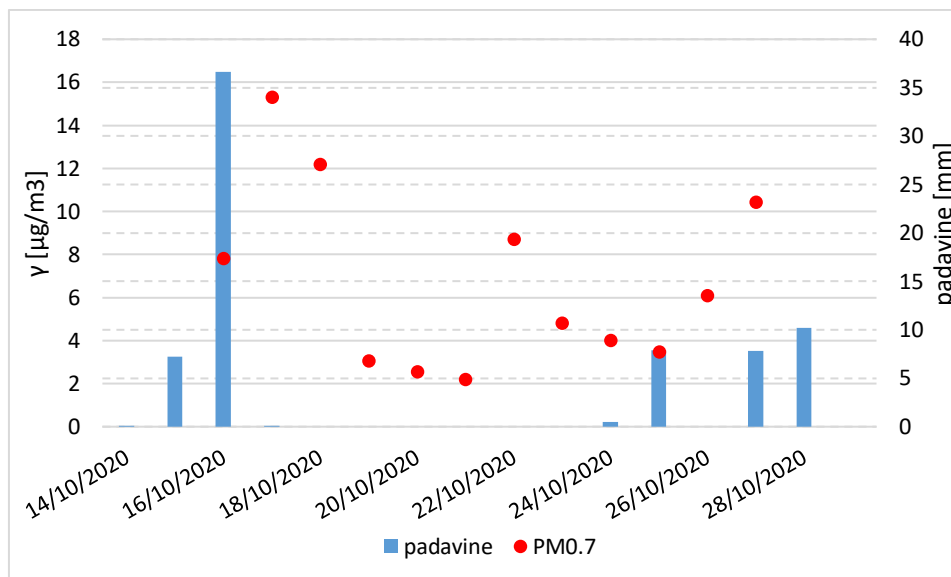
Na Grafu 4 so prikazane masne koncentracije PM<sub>10</sub> po dnevih (leva os), skupaj s količino padavin (meteorološka postaja Bežigrad [ARSO, 2020], desna os). Opazimo lahko, da dež zrak čisti, saj je koncentracija PM<sub>10</sub> po močnem deževju 16. 10. značilno nižja od tipičnih nedeževnih dni (18. in 22. 10.). V sledečih dneh po dežju se onesnaženje s PM<sub>10</sub> postopoma zvišuje (od 16. do 18. 10.). Normalne koncentracije PM<sub>10</sub>, ki niso pod vplivom dežja, znašajo okoli 25 μg/m<sup>3</sup>, pod vplivom dežja pa so nižje, okoli 16 μg/m<sup>3</sup>.

Filtracijska učinkovitost kirurške maske za delce PM<sub>10</sub> znaša 94%, filtracijska učinkovitost maske iz blaga pa je le nekoliko nižja, 84%.

#### 4.1.2 MERITVE PM<sub>0.7</sub>

Kot je opisano v poglavju Analiza PM z SMPS, sem številčne koncentracije delcev po velikosti, ki jih izmeri SMPS, s pomočjo programske opreme in predpostavljene gostote delcev 1,5 g/cm<sup>3</sup> pretvoril v dnevne masne koncentracije PM<sub>0.7</sub>.

Podobno kot zgoraj so na Grafu 5 prikazane masne koncentracije PM<sub>0.7</sub> po dnevih (leva os) skupaj s količino padavin (meteorološka postaja Bežigrad [ARSO, 2020], desna os). Pri PM<sub>0.7</sub> je vpliv padavin na koncentracijo trdnih delcev manjši kot pri PM<sub>10</sub>. To je razvidno iz nekaj nepričakovanih vrednosti (18.10 in 22.10. je koncentracija nižja kot 17.10., ki je bolj pod vplivom dežja). Vseeno sem se odločil za izračun filtracijske učinkovitosti uporabiti iste dni kot pri PM<sub>10</sub>.

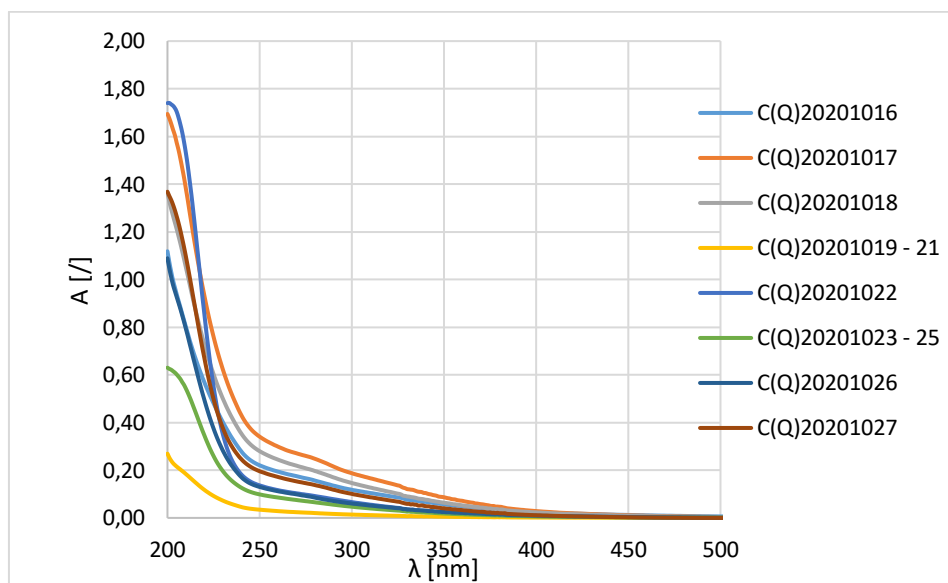


Graf 5: Masne koncentracije PM0.7 in padavine na časovni osi

Filtracijska učinkovitost kirurške maske za delce PM<sub>0.7</sub> je znašala 75%, učinkovitost maske iz blaga pa zgolj 44%.

### 4.1.3 ORGANSKI OGLJIK

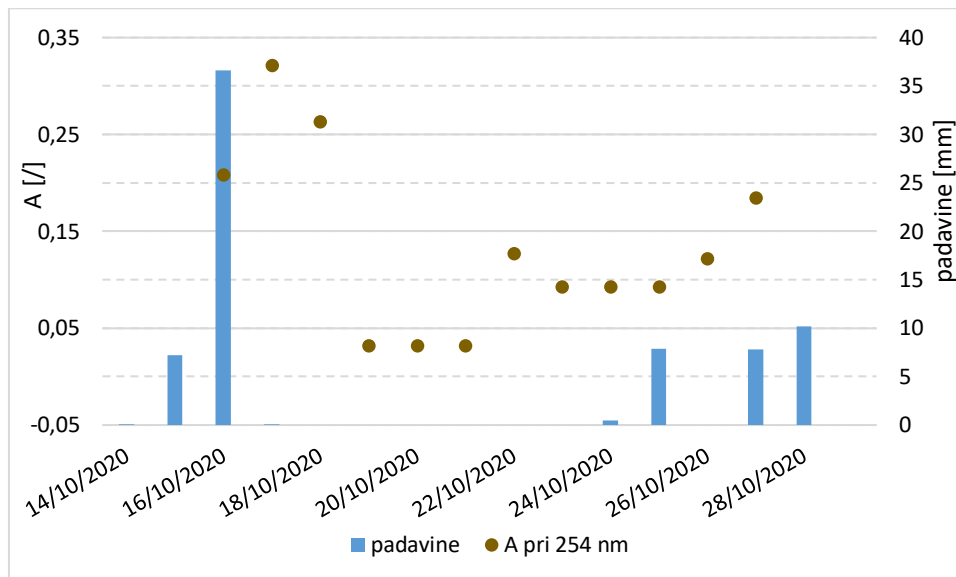
Pripravljenim ekstraktom sem izmeril absorbanco svetlobe pri valovnih dolžinah od 200 do 800 nm.



Graf 6: Odvisnost absorbanco od valovne dolžine. Asorbance pri valovnih dolžinah 500 do 800 nm so pod mejo detekcije.

Graf 6 prikazuje odvisnost absorbanco od valovne dolžine za vsak vzorec. Absorbance pri valovnih dolžinah od 500 do 800 nm niso prikazane, saj so bile pod mejo detekcije. Absorbanci vzorcev C(Q)20201019-21 in C(Q)20201023-25 sta deljeni s 3, saj sta to vodna ekstrakta filtrov, kjer sem PM vzorčil po 3 dni. Opazimo lahko, da je absorbanca vzorca, kjer je bil zrak prečiščen s kirurško masko (C(Q)20201019-21), povsod najnižja, sledi pa vzorec, kjer je bil zrak prečiščen z masko iz blaga (C(Q)20201023-25).

Koncentracija snovi, ki svetlobo absorbira, je po Beer-Lambertovem zakonu premo sorazmerna izmerjeni absorptanci (Enačba 1). Ker je razmerje med absorptancami vzorcev enako razmerju med količinami organskega ogljika v vzorcih, je torej način računanja filtracijske učinkovitosti po Enačbah 11 in 12 primeren tudi v tem primeru. V ta namen sem med sabo primerjal podatke o absorptanci vzorcev pri svetlobi valovne dolžine 254 nm.

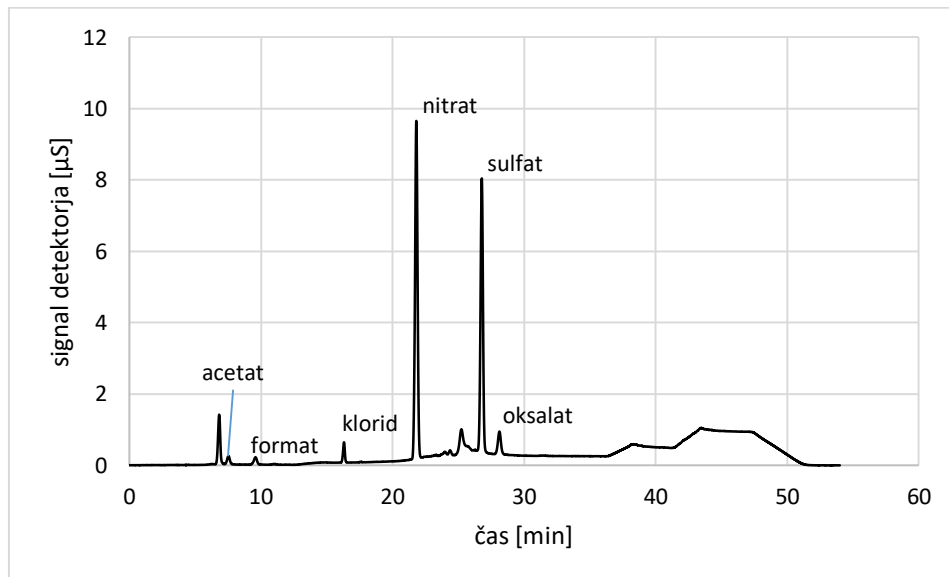


Graf 7: Absorbanca vodotopne frakcije pri valovni dolžini 254 nm in padavine na časovni osi. Med 19. in 21. ter 23. in 25. oktobrom sta potekali trodnevni meritvi z istim filtrom, zato je za vse tri dni podano povprečje.

Graf 7 prikazuje absorptanco svetlobe valovne dolžine 254 nm skozi čas (poleg padavin kot pri zgornjih grafih). Za izračun filtracijske učinkovitost sem spet uporabil iste dni kot pri PM<sub>10</sub>.

Filtracijska učinkovitost za organski ogljik je znašala 84% za kirurško masko, za masko iz blaga pa 36%.

#### 4.1.4 IONSKE SPOJINE



Graf 8: Kromatogram vzorca iz dne 22.10.2020 (meritev zunanjega zraka brez maske)

Tabela 4: Masne koncentracije ionov v zraku

Datum	$\gamma$ (acetat) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\gamma$ (format) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\gamma$ (klorid) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\gamma$ (nitrat) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\gamma$ (sulfat) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\gamma$ (okslat) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	SUM [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
16/10/2020	$0,73 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,01$	$0,194 \pm 0,004$	$0,51 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,02$	$0,082 \pm 0,002$	$2,4 \pm 0,1$
17/10/2020	$0,49 \pm 0,01$	$0,180 \pm 0,004$	$0,171 \pm 0,004$	$1,08 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,02$	$0,104 \pm 0,003$	$2,9 \pm 0,1$
18/10/2020	$0,49 \pm 0,01$	$0,181 \pm 0,004$	$0,066 \pm 0,002$	$0,77 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,03$	$0,153 \pm 0,004$	$2,7 \pm 0,1$
19/10/2020	$0,218 \pm 0,005$	$0,080 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$	$0,180 \pm 0,004$	$0,186 \pm 0,004$	$0,027 \pm 0,001$	$0,70 \pm 0,02$
20/10/2020	$0,218 \pm 0,005$	$0,080 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$	$0,180 \pm 0,004$	$0,186 \pm 0,004$	$0,027 \pm 0,001$	$0,70 \pm 0,02$
21/10/2020	$0,218 \pm 0,005$	$0,080 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$	$0,180 \pm 0,004$	$0,186 \pm 0,004$	$0,027 \pm 0,001$	$0,70 \pm 0,02$
22/10/2020	$0,121 \pm 0,003$	$0,063 \pm 0,002$	$0,076 \pm 0,002$	$2,9 \pm 0,1$	$1,92 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,01$	$5,3 \pm 0,2$
23/10/2020	$0,182 \pm 0,004$	$0,074 \pm 0,002$	$0,035 \pm 0,001$	$0,75 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,03$	$0,125 \pm 0,003$	$2,2 \pm 0,1$
24/10/2020	$0,182 \pm 0,004$	$0,074 \pm 0,002$	$0,035 \pm 0,001$	$0,75 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,03$	$0,125 \pm 0,003$	$2,2 \pm 0,1$
25/10/2020	$0,182 \pm 0,004$	$0,074 \pm 0,002$	$0,035 \pm 0,001$	$0,75 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,03$	$0,125 \pm 0,003$	$2,2 \pm 0,1$
26/10/2020	$0,77 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,02$	$1,08 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,02$	$0,144 \pm 0,003$	$4,0 \pm 0,2$
27/10/2020	$0,137 \pm 0,003$	$0,054 \pm 0,002$	$0,28 \pm 0,01$	$1,42 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,03$	$0,140 \pm 0,003$	$3,1 \pm 0,1$

\* Med 19. in 21. ter 23. in 25. oktobrom sta potekali trodnevni meritvi z istim filtrom, zato je za vse tri dni podano dnevno povprečje.

Z anionsko izmenjevalno kromatografijo sem ugotavljal še filtracijsko učinkovitost za acetatne, formatne, kloridne, nitratne, sulfatne in oksalatne ione.

Graf 8 je kromatogram vodnega ekstrakta filtra, skozi katerega smo sesali zunanji zrak (brez nastavljene maske) 22. 10. 2020. Na kromatogramu sta dva neoznačena vrhova: vrh pri retencijskem času okoli 25 min predstavlja v vodi raztopljen in vedno prisoten  $\text{CO}_2$  (v obliki karbonatnega iona), vrh pri retencijskem času 6 do 7 min pa je neznanega izvora. Najverjetneje gre za nečistočo v sistemu, saj se je enak vrh pojavljal tako v standardih kot v vzorcih (na podlagi retencijskega časa in predhodnih eksperimentov sklepamo, da gre za fluoridni ion). Ker nečistoča na moje meritve ni vplivala, saj se nikjer ne prekriva s kakšnim drugim vrhom, meritev nisem ponavljal.

Po identifikaciji vrhov s primerjavo s standardi sem vrhove integriral, iz površin vrhov sem s pomočjo umeritvenih premic dobil koncentracije anionov v raztopinah, nato pa sem izračunal še koncentracije teh anionov v prečrpanem zraku. Raztresenost podatkov je ogromna (Tabela 4).

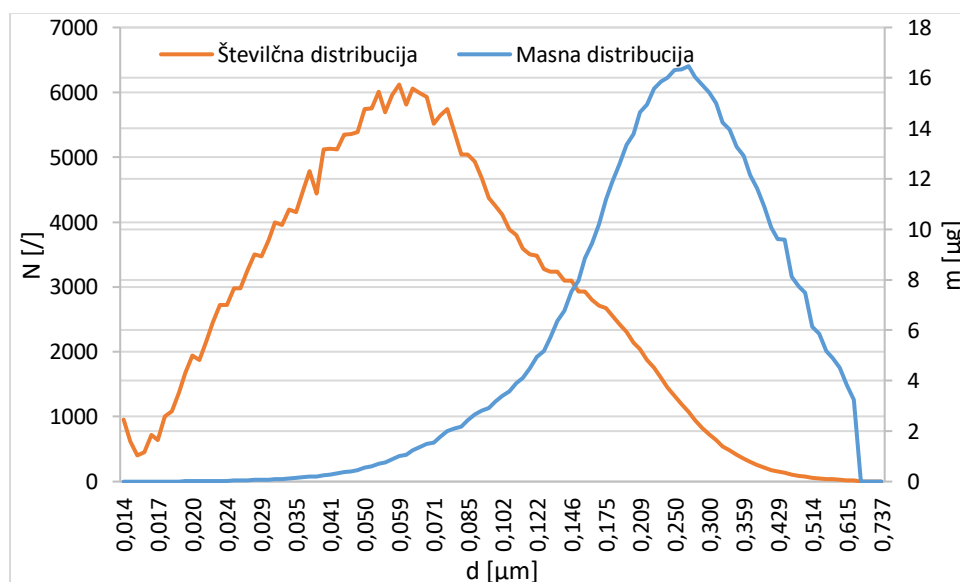
Kot vidimo v Tabeli 4, sta v PM najbolj prisotna aniona  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{NO}_3^-$ . V povprečju je pri meritvah zunanjega zraka brez maske sulfat predstavljal 5% mase trdnih delcev (masni delež), nitrat 6%, vsi anioni skupaj pa 16%.

Ioni predstavljajo pomemben del mase  $\text{PM}_{10}$ , zato je njihova koncentracija v zraku ravno tako pod vplivom dežja. Graf skupnih masnih koncentracij anionov in padavin na časovni osi se nahaja v Prilogi 2 (Graf A) in ima podobno obliko kot Graf 4, ki se nanaša na masne koncentracije  $\text{PM}_{10}$ .

Filtracijsko učinkovitost mask sem izračunal na enak način kot pri  $\text{PM}_{10}$ . Za vsoto vseh ionov skupaj je znašala za kirurško masko 83%, za masko iz blaga pa 52%.

## 4.2 FILTRACIJSKA UČINKOVITOST GLEDE NA ŠTEVILO DELCEV

Do sedaj sem maskam določal filtracijsko učinkovitost na podlagi mase prepuščenih delcev. Obstaja pa še ena pomembna lastnost lebdečih delcev. Kot vidimo na Grafu 9, je porazdelitev delcev glede na maso drugačna kot glede na število. Tako je, ker večji delci veliko več prispevajo k masi, saj je masa odvisna od kuba njihovega premera (glej Enačbo 5). Drugi vidik filtracijske učinkovitosti mask se torej nanaša na število prepuščenih delcev, neodvisno od njihove velikosti/mase.



Graf 9: Številčna in masna distribucija delcev 22.10.2020 (meritev zunanjega zraka brez maske)

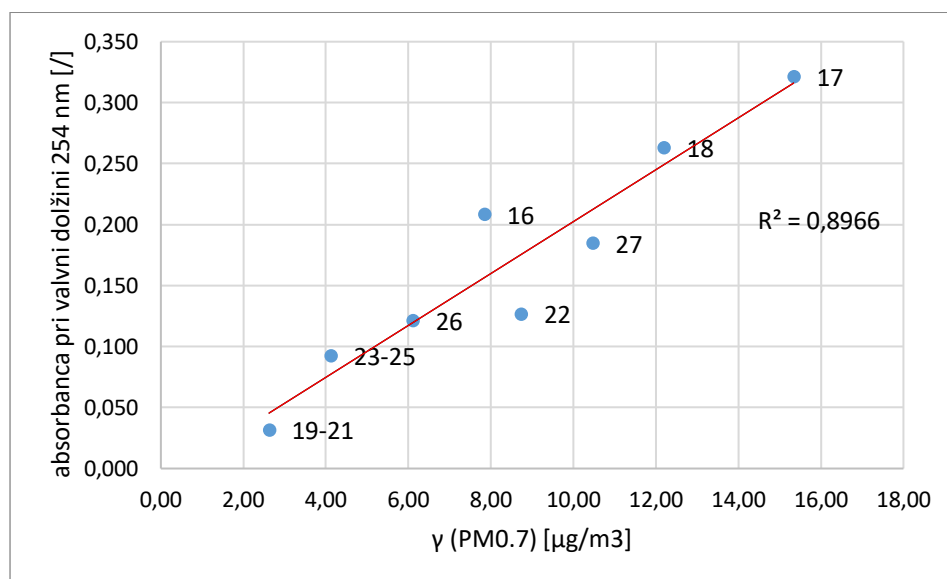
Na številčno koncentracijo nanašajoča se filtracijska učinkovitost kirurške maske je znašala 79%, učinkovitost maske iz blaga pa 69%.

## 5 DISKUSIJA

### 5.1 PRIMERJAVA MERJENIH KOLIČIN

Nekatere količine, ki sem jih meril, so odvisne ena od druge. Z iskanjem korelacijskih premic sem poskušal to dokazati in poiskati odvisnosti. Proučil sem korelacije med vsemi sorodnimi podatki, to so masna koncentracija PM<sub>10</sub>, masna koncentracija PM<sub>0,7</sub>, masna koncentracija anionov in absorbanca.

Zelo dobro se vidi odvisnost absorbanca od masne koncentracije PM<sub>0,7</sub> (Graf 10). Korelacija potrjuje, da je večina organskega ogljika prav v delcih te velikosti (kar sicer vemo že iz literature [Colbeck idr., 2008]). Še večjo težo da opažanju dejstvo, da podatki o absorbanci izvirajo iz analize trdnih delcev, ki so se ujeli na filtru med vzorčenjem delcev z vzorčevalnikom, podatki o masni koncentraciji delcev pa izvirajo iz SMPS-a, torej ta korelacija potrjuje primerljivost meritev z različnima instrumentoma.



Graf 10: Korelacija absorbanca in masne koncentracije PM<sub>0,7</sub>. Številke ob točkah označujejo dan vzorčenja v oktobru 2020.

Pričakoval sem tudi odvisnost med koncentracijami anionov in PM<sub>10</sub>, saj naj bi večji del mase velikih delcev predstavljale prav ionske spojine [Colbeck idr., 2008]. Odvisnost ( $R^2=0,5271$ ) na Grafu B v Prilogi 3 je slabša kot na Grafu 10.

Poskušal sem primerjati tudi koncentracije anionov z ostalimi podatki (PM<sub>0,7</sub> in organski ogljik) in odvisnosti so bile pričakovano slabe. Prav tako odvisnost med koncentracijami PM<sub>10</sub> in PM<sub>0,7</sub> ni primerljiva s to na Grafu 10 ( $R^2=0,6244$ ), kar nakazuje na to, da imajo različno veliki delci različne izvore in različne dejavnike, ki vplivajo na njihovo odstranitev iz ozračja (npr. padavine). Odvisnost absorbanca organskega ogljika in PM<sub>10</sub> tudi ni prepričljiva, kar je pričakovano, saj je organski ogljik skoncentriran v majhnih atmosferskih delcih. Vsi grafi so zbrani v Prilogi 3 (Graf C–F).

### 5.2 PRIMERJAVA FILTRACIJSKIH UČINKOVITOSTI

Ko sem začel pisati to nalogo, literature o filtracijskih učinkovitost mask ni bilo. V zadnjih mesecih pa je bilo o tem objavljenih kar nekaj člankov. Med drugim so na Inštitutu Jožefa Štefana konec januarja objavili raziskavo, kjer so testirali filtracijske učinkovitosti različnih mask. Ugotovili so, da imata kirurška maska in respirator oznake FFP2 primerljivo filtracijsko učinkovitost [Pogačnik Kranjc idr., 2021]. Tudi sam sem prišel do enake ugotovitve. Respiratorji z oznako FFP2 zaustavijo 94% delcev, toliko pa je znašala tudi filtracijska učinkovitost za PM<sub>10</sub>, ki sem jo določil za kirurško masko. Procent, ki ga določa standard FFP2 se nanaša na vse delce večje od 300 nm, torej je primerljiv z velikostnim razponom PM<sub>10</sub>. [Viswanath in Monga, 2020]

Vse filtracijske učinkovitosti testiranih mask glede na različne kriterije, ki sem jih uporabil, so zbrane v Tabeli 5.

Tabela 5: Filtracijske učinkovitosti

Kriterij	Filtracijska učinkovitost	
	Kirurška maska	Maska iz blaga
PM <sub>10</sub>	94%	84%
PM <sub>0.7</sub> (glede na maso)	75%	44%
PM <sub>0.7</sub> (glede na število)	79%	69%
SARS-CoV-2 (PM <sub>0.06-0.14</sub> )	83%	61%
Vodotopni organski ogljik	84%	36%
Anioni	83%	52%

Najboljšo filtracijsko učinkovitost sem pri obeh maskah določil glede na PM<sub>10</sub> (94 in 84% zaporedoma za kirurško masko in masko iz blaga). Po vseh ostalih kriterijih so bile slabše. Iz primerjave filtracijskih učinkovitosti za PM<sub>10</sub> in PM<sub>0.7</sub> je razvidno, da obe maski lažje preidejo manjši delci kot večji.

Najnižji vrednosti sem določil za masko iz blaga, in sicer glede na organski ogljik in maso PM<sub>0.7</sub>. Glede na njuno soodvisnost (Graf 10) bi pričakoval, da bodo številke za ta dva kriterija še bolj podobne. Razlog za odstopanje je moč iskati v odstopanju enega izmed referenčnih datumov za izračun učinkovitosti; na Grafu 10 se lepo vidi nekoliko večje odstopanje meritve iz dne 22.10.2020 od korelacijske premice.

To, da za obe maski filtracijski učinkovitosti glede na anione in PM<sub>10</sub> ne ravno sovpadata, je na nek način logično, ker je tudi korelacija med tema dvema meritvama slaba. Drugi razlog je, da sem meritve opravljal v okolju, kjer je bil tudi skupni masni delež anionov v PM<sub>10</sub> precej nizek ( $w(\text{anioni}) = 16\%$ ; masni delež ionskih spojin je približno dvakrat večji).

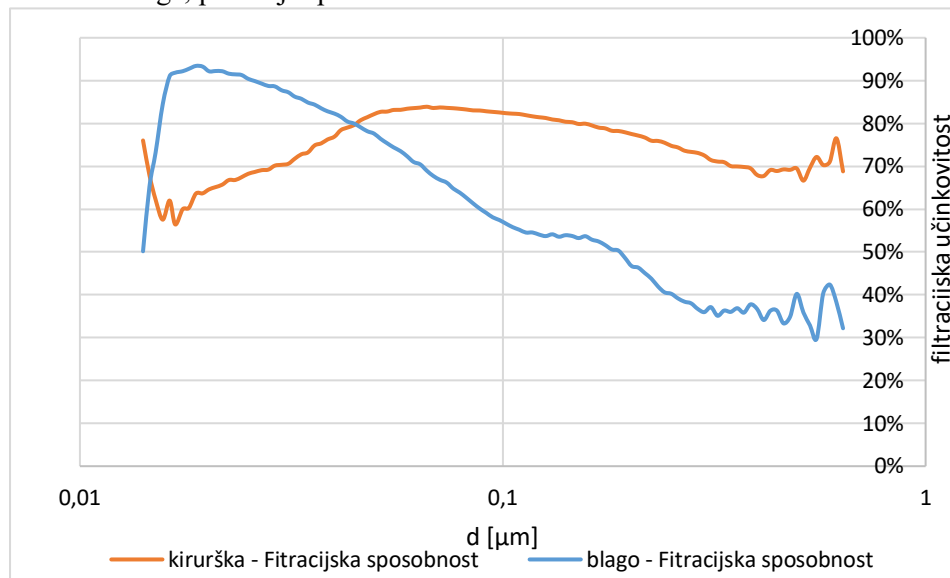
Filtracijska učinkovitost kirurške maske za PM<sub>0.7</sub> je glede na številčno koncentracijo zelo podobna (zgolj 4% višja) tisti glede na masno koncentracijo. To pomeni, da maska približno enako dobro filtrira različno velike delce v merilnem območju instrumenta, kar v nadaljevanju lepo vidimo na Grafu 11. Pri maski iz blaga je filtracijska učinkovitost glede na številčno koncentracijo bistveno boljše, kar nakazuje, da ta maska bolje filtrira manjše delce kot večje.

Da bi bolj nazorno ponazoril zgornjo ugotovitev, sem uporabil še velikostne porazdelitve številčnih koncentracij delcev, ki jih izmeri SMPS, in jih primerjal med sabo (dnevi z masko in brez). Izračune sem naredil na enak način kot prej (Enačbi 11 in 12), le da sem filtracijsko učinkovitost računal za vsak velikostni razred delcev posebej.

Graf 11 prikazuje filtracijske učinkovitosti obeh mask v odvisnosti od premera delcev in potrjuje zgornjo ugotovitev, da maska iz blaga v območju velikosti PM<sub>0.7</sub> bolje filtrira manjše delce kot večje. Na grafu na splošno opazimo, da kirurška maska v merilnem območju instrumenta dokaj enako učinkovito filtrira delce različnih velikosti, pri maski iz blaga pa je opaziti trend padca filtracijske učinkovitosti z večanjem premera delcev. Očitno je maska iz blaga zelo učinkovita pri filtriranju delcev na podlagi mehanizma difuzije – filtracijska učinkovitost za delce večje od okoli 250 nm niha med 30 in 40%, pri manjših delcih pa doseže celo 93%. Grafa filtracijskih učinkovitosti se sekata pri 45 nm, kar pomeni, da maski delce te velikosti filtrirata enako dobro, pri manjših je učinkovitejša



maska iz blaga, pri večjih pa kirurška maska.



Graf 11: Odvisnost filtracijske učinkovitosti od velikosti delcev

S tem grafom lahko razložim tudi relativno ozek interval filtracijskih učinkovitosti določenih glede na različne kriterije za kirurško masko (75–94%) v primerjavi z masko iz blaga (36–84%). Pri kirurški maski lahko v merilnem območju grafa (SMPS-a) in s primerjavo učinkovitosti za PM 0.7 in PM10 sklepamo na precejšno neodvisnost filtracijske učinkovitosti od velikosti in kemijske sestave različnih frakcij delcev, medtem ko maska iz blaga kaže izrazito odvisnost filtriranja od velikosti delcev že v merilnem območju grafa, kar očitno velja za celotno frakcijo PM10, katere učinkovitost je bistveno drugačna od filtracijske učinkovitosti za PM0.7.

### 5.3 KORONAVIRUS

V času svetovne pandemije Covid-19 nas maske zanimajo tudi z vidika zaščite pred okužbo. Učinkovitost mask pri zaščiti okolja pred uporabnikom je za kirurške maske dobro opisana s standardom BFE (ang. bacterial filtration efficiency), z vidika zaščite uporabnika pred okoljem pa standardov za kirurške maske ni, saj se maske nepopolno prilegajo obrazu in zaščiti uporabnika sploh niso namenjene [Depré, 2020].

Virus se sicer običajno prenaša preko izdihanih ali izpljuvanih kapljic, ki so različnih velikosti (od nekaj sto nanometrov pa vse do milimetrskih delcev), 87% izdihanih delcev pa naj bi bilo manjših od 1 μm [GAeF, 2020]. S tega vidika je najbolj primerna obravnava filtracijske učinkovitosti mask glede na PM<sub>0.7</sub> (75 oz. 79% in 44 oz. 69% učinkovitost za kirurško masko in masko iz blaga), lahko pa pogledamo še, kako maski filtrirata delce, ki so enako veliki kot virusi. Velikost virusa SARS-CoV-2 običajno niha od 60 do 140 nm, najdemo pa tudi večje in manjše [GAeF, 2020]. Zato sem filtracijsko učinkovitost glede na število delcev še posebej določil za PM v velikostnem razponu od 0,06 do 0,14 μm. Za kirurško masko je pri tej velikosti znašala 83%, za masko iz blaga pa 61%, kar potrjuje boljšo zaščito kirurških mask v primerjavi z maskami domače izdelave.

## 6 ZAKLJUČEK

### 6.1 OVREDNOTENJE HIPOTEZ

**Kirurške maske dobro filtrirajo delce PM, predpostavljam, da zaustavijo več kot 80% mase PM.**

Hipoteza je delno potrjena. Filtracijska učinkovitost kirurške maske za  $PM_{10}$  je znašala kar 94%, torej je hipoteza pravilna za relativno velike delce. Prav tako jo lahko potrdim za delce od 45 do 160 nm (Graf 11), ne morem pa je potrditi za skupen  $PM_{0,7}$ , saj je filtracijska učinkovitost tam znašala le 75%.

**Maske domače izdelave so manj učinkovite za filtriranje delcev PM kot kirurške maske.**

V splošnem je hipoteza potrjena, saj je učinkovitost kirurške maske z vidika vseh kriterijev boljša od učinkovitosti maske iz blaga. Vendar pa je presenetljivo, da je filtracijska učinkovitost maske iz blaga pri delcih manjših od 45 nm opazno boljša od učinkovitosti kirurške maske, kar nakazuje, da blago bolje filtrira delce, ki se filtrirajo z mehanizmom difuzije.

**Kirurške maske bolje filtrirajo delce z večjo vsebnostjo ionskih spojin kot pa delce z večjo vsebnostjo organskih spojin.**

Hipoteza je ovržena. Filtracijski učinkovitosti glede na anione in vodotopno frakcijo organskega ogljika sta le za 1% različni, torej zelo primerljivi.

**Maske domače izdelave enako dobro zaustavljajo delce ne glede na njihovo sestavo.**

Hipoteza je ovržena. Glede na različno kemijsko sestavo in velikost delcev se filtracijske učinkovitosti maske iz blaga zelo razlikujejo. Najslabše maska filtrira organski ogljik ( $u=36\%$ ), nekoliko bolje ionske spojine ( $u=52\%$ ), najbolje pa celokupen  $PM_{10}$  ( $u=84\%$ ).

**Filtracijska učinkovitost katerekoli maske je odvisna tudi od velikosti delcev, ki jih filtrira.**

Hipoteza je potrjena. Že sam graf filtracijske učinkovitosti v odvisnosti od premera trdnih delcev dokazuje, da je filtracijska učinkovitost (lahko) zelo odvisna od velikosti delcev, dodatno pa to podpirajo različne filtracijske učinkovitosti obeh mask, določene za  $PM_{10}$  in  $PM_{0,7}$ .

### 6.2 OSTALE UGOTOVITVE IN SKLEP

Filtracijsko učinkovitost lahko določamo po različnih kriterijih, vsaka vrednost pa ima nek svoj pomen. Vprašanje, ki se postavi, je, katera filtracijska učinkovitost najbolje opiše stopnjo zaščite, ki jo maska nudi uporabniku.

Lebdeči atmosferski delci so za človeka nevarni iz različnih vidikov. Kronična izpostavljenost razpršenim preprostim anorganskim solem je za človeka praviloma manj nevarna kot izpostavljenost tisočkrat manjšim količinam kompleksnih organskih spojin, med katerimi so tudi zelo strupene. Filtracijska učinkovitost glede na vodotopni organski ogljik je tako zanimiv podatek in govori o izpostavljenosti organskemu ogljiku, a ne zajema vseh (nepolarnih) spojin v lebdečih delcih. Glede na to, da je organska frakcija atmosferskih aerosolov skoncentrirana v finih delcih, menim, da je v okviru zaščite pred kemijsko toksičnimi komponentami zračnega onesnaženja filtracijska učinkovitost pri filtriranju  $PM_{0,7}$  še primernejši podatek.

Koronavirus lahko obravnavamo kot delec velikosti okoli 100 nm ali pa kot izdihane kapljice, ki so običajni način prenosa virusa. Te kapljice so lahko različnih velikosti, vendar naj bi jih bila večina manjših od 1  $\mu\text{m}$ . To zopet potrjuje primernost filtracijske učinkovitosti pri filtriranju  $PM_{0,7}$ .

Ali je določanje filtracijske učinkovitosti primernejše na podlagi številčnih ali masnih koncentracij? Z vidika bioloških struktur, kot je virus, je zagotovo primernejše določanje glede na število – vsak posamezen virus namreč telesu predstavlja nevarnost. Z vidika atmosferskega onesnaženja sta primerna oba izračuna, saj fizikalno vsak posamezen delec negativno vpliva na zdravje in tudi bolj toksične spojine se v večjih koncentracijah nahajajo v manjših delcih, efekt strupenih snovi pa je seveda odvisen od količine onesnaževalca oziroma njegove mase.

Pokazalo se je, da privlak naelektrenih vlaken očitno ne vpliva na ionsko frakcijo delcev (ali pa se je naelektrenost vlaken hitro izgubila). Kirurška maska je namreč praktično enako dobro zaustavljala lebdeče delce z vsebnostjo ionskih in organskih spojin, medtem ko je stoodstotni bombaž nekoliko bolje zaustavljajal ionsko frakcijo PM kot organsko, kar je lahko posledica neenakomerne porazdelitve različnih spojin v različno velikih delcih.

Ko potegnemo črto, vidimo, da je filtracijska učinkovitost kirurške maske dokaj konstantna in podobna ne glede na kriterij določanja. Po drugi strani maska iz blaga zelo različno učinkovito filtrira različne delce, skoraj vedno pa slabše od kirurške maske. Izjema so delci manjši od 45 nm, kjer je maska iz blaga učinkoviteje filtrirala zrak kot kirurška maska (glej Graf 11), kar je sicer nekoliko presenetljivo. Sklepamo lahko, da imajo bombažna vlakna večjo učinkovitost izločanja zelo majhnih delcev z mehanizmom difuzije, kar lahko morda pripišemo njihovi neidealni obliki v primerjavi s polimernimi vlakni.

Tudi za kirurške maske drugih proizvajalcev menim, da so filtracijske učinkovitosti podobne mojim rezultatom, saj so vendarle vse standardizirane in proizvedene po določenih postopkih. Po drugi strani predvidevam velike razlike pri doma izdelanih maskah zaradi različnih vrst uporabljenega blaga in debeline. Bombažna vlakna se s pranjem tudi uničujejo – s časom se kvaliteta mask za večkratno uporabo slabša.

V raziskovalni nalogi sem določal filtracijske učinkovitosti materialom, iz katerih sta bili maski narejeni. Zaščita, ki jo obe maski nudita, pa je tudi zelo odvisna od pravilne uporabe. Pomemben je izbor ustrezne velikosti, pokrivanje nosa in ust ter pravilna namestitev na obraz predvsem v smislu zatesnjenosti ob nosu, kar pri kirurških maskah omogoča upogljiva žička.

V luči pandemije Covid-19 so maske vsakodnevno uporabljeni pripomočki, ki so za človeka neprijetni in jih običajno ne želimo nositi, a se že zavedamo njihove vitalne pomembnosti. Počasi smo se nanje navadili in jih bomo morda pripravljani ali pa prisiljeni nositi tudi, ko virus ne bo več glavni problem človeštva. Ekološki problemi tudi v smislu onesnaženosti zraka nikakor niso razrešeni, zgolj zasenčeni s strani drugih družbenih problemov. Nošenje mask bo morda lajšalo tudi negativne posledice, ki jih bo imelo okrevanje po pandemiji. Če oblasti v želji po čim učinkovitejšem ponovnem zagonu gospodarstva ne bodo pozorne na reguliranje emisij, bo zdravje ljudi spet ogroženo, nošenje mask pa bo olajšalo negativne učinke onesnaženja zraka na naše zdravje.

## 7 VIRI IN LITERATURA

1. Abba, E. J., Unnikrishnan, S., Kumar, R., Yeole. B., Chowdhury, Z. (2012). Fine aerosol and PAH carcinogenicity estimation in outdoor environment of Mumbai City, India. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 22(2), 134–149.
2. Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO). (2020). ARSO VREME. Pridobljeno 20.12.2020 s <https://meteo.arso.gov.si/met/sl/app/webmet/#webmet==8Sdwx2bhR2cv0WZ0V2bvEGcw9ydIJWblR3LwVnaz9SYtVmYh9icIFGbt9SaulGdugXbsx3cs9mdl5WahxXYyNGapZXZ8tHZv1WYp5mOnMHbvZXZulWYnwCchJXYtVGdJnOn0UQQdSf>;
3. Air Quality Life Index, (AQLI). (2018). Pridobljeno 16.10.2020 s <https://aqli.epic.uchicago.edu/the-index/>
4. Andreae, M. O. (1995). Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. *Future Climates of the World: a Modelling Perspective*, 347–398.
5. Angadjivand, S. A., Jones, M. E., Meyer, D. E. (1996). Method of charging electret filter media. Pridobljeno 13.11.2020 s <https://www.lens.org/lens/patent/115-765-583-335-691/fulltext>
6. Barrado, A. I., García, S., Castrillejo, Y., Barrado, E. (2013). Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment*, 67, 385–393.
7. Bresee, R. R., Ko, W. C. (2003). Fiber Formation during Melt Blowing. *International Nonwovens Journal*, 12(2), 21–28.
8. Buonanno, G., Dell'Isola, M., Stabile, L., Viola, A. (2009). Uncertainty Budget of the SMPS–APS System in the Measurement of PM1, PM2.5, and PM10. *Aerosol Science and Technology*, 43(11), 1130–1141.
9. Carnino, J. M., Ryu, S., Ni, K., Jin, Y. (2020). Pretreated household materials carry similar filtration protection against pathogens when compared with surgical masks. *American Journal Of Infection Control*, 48(8), 883–889.
10. Chester, R., Nimmo, M., Fones, G. R., Keyse, S., Zhang, Z. (2000). Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea, *Atmospheric Environment*, 34(6), 949–958.
11. Colbeck, I., Baltensperger, U., Clement, Ch., Furger, M., Grgić, I., Laaksonen, A., Lazardis, M., Lehtinen, K., MacKenzie, R., Topping, D., Turner, J. (2008). Environmental chemistry of aerosols. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
12. Depré, B. (2020). Coronavirus COVID-19 Medical Mouth Masks - Surgical face mask with 3-layer earloop N95 - FFP2. Pridobljeno 12.10.2020 s <https://www.esdproducts.eu/en/news/p/detail/coronavirus-covid-19-medical-mouth-masks-surgical-face-mask-with-3-layer-earloop-n95-ffp2>
13. Direktiva 2004/107/EC Evropskega parlamenta in Sveta z dne 15. decembra 2004 o arzeniu, kadmiju, živem srebru, niklju in policikličnih aromatskih ogljikovodikih v zunanjem zraku. (2004). *Uradni list Republike Slovenije*, 23 (26.1.2005).
14. Direktiva 2008/50/EC Evropskega parlamenta in Sveta z dne 21. maja 2008 o kakovosti zunanjega zraka in čistejšem zraku za Evropo. (2008). *Uradni list Republike Slovenije*, 152 (11.6. 2008).
15. Environmental defense Fund, (EDF). Health impacts of air pollution. Pridobljeno 19.10.2020 s <https://www.edf.org/health/health-impacts-air-pollution>
16. European Environment Agency. (2019). Air quality in Europe — 2019 report. Pridobljeno 14.11.2020 s <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019>
17. Fast Life Hacks. (2020). N95 vs FFP3 and FFP2 masks – what's the difference?. Pridobljeno 19.10.2020 s <https://fastlife hacks.com/n95-vs-ffp/>

18. Gesellschaft für Aerosolforschung, (GAeF). (2020). Position paper of the Gesellschaft für Aerosolforschung on understanding the role of aerosol particles in SARS-CoV-2 infection. Verzija 1. Pridobljeno 6.1.2021 s <https://www.info.gaef.de/positionspapier>
19. Hinds W.C. (1999). *Aerosol Technology*. New York: A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc.
20. Jacobson, M. Z. (1999). Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 104(D3), 3527–3542.
21. Javna agencija Republike Slovenije za zdravila in medicinske pripomočke (JAZMP). (2020). Regulativna obravnava zaščitnih mask v okviru grožnje Covid-19. Verzija 1.3. Pridobljeno 16.10.2020 s <https://www.jazmp.si/2020/04/07/covid-19-regulatorna-obravnavazascitnih-mask/>
22. Kušan, A. C., Kroflič A., Grgič I., Ciglencečki, I., Frka, S. (2020). Chemical characterization of fine aerosols in respect to water-soluble ions at the eastern Middle Adriatic coast. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(10), 10249–10264.
23. Matima medical. (2020). Pridobljeno 12.10.2020 s <https://matimedica.si/izdelek/zascitne-kirurske-maske/>
24. Mauderly, J., Chow, J. C. (2007). Health Effects of Organic Aerosols. *Inhalation Toxicology*, 20(3), 257–288.
25. Pihlar, B., Prosen, H. (2019). *Osnove analizne kemije*. Ljubljana: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
26. Pogačnik Krajnc A., Pirker, L., Gradišar Centa, U., Gradišek, A., Mekjavic, I. B., Godnič, M., Cebašek, M., Bregant, T., Remškar M. (2021). Size- and Time-Dependent Particle Removal Efficiency of Face Masks and Improvised Respiratory Protection Equipment Used during the COVID-19 Pandemic. *Sensors*, 21(5), 1567, e1–16.
27. Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520–7540.
28. Schlesinger, R. B. (2007). The Health Impact of Common Inorganic Components of Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in Ambient Air: A Critical Review. *Inhalation Toxicology*, 19(10), 811–832.
29. Schlesinger, R. B., Cassee, F. (2002). Atmospheric secondary inorganic particulate matter: the toxicological perspective as a basis for health effects risk assessment. *Inhalation Toxicology*, 15(3), 197–235.
30. Shen, S., Jaques, P. A., Zhu, Y., Geller, M. D., Sioutas, C. (2002). Evaluation of the SMPS-APS System as a Continuous Monitor for Measuring PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and Coarse (PM<sub>2.5-10</sub>). *Atmospheric Environment*, 36(24), 3939–3950.
31. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2018). *Principles Of Instrumental Analysis*, 7<sup>th</sup> Edition. Boston: Cengage Learning, cop.
32. Slovenski inštitut za standardizacijo, (SIST). COVID-19: Brezplačni dostop do vsebin standardov. Pridobljeno 16.10.2020 s <https://www.sist.si/aktualno-main/zdravstvo-brezplacne-dostop-do-standardov.html>
33. SMPS - DMPS (Mobility Particle Size Spectrometer). (2019). Pridobljeno 12.10.2020 s [http://wiki.tropos.de/index.php/SMPS\\_-\\_DMPS\\_\(Mobility\\_Particle\\_Size\\_Spectrometer\)](http://wiki.tropos.de/index.php/SMPS_-_DMPS_(Mobility_Particle_Size_Spectrometer))
34. Souza, D., Vasconcellos, P., Lee, H., Aurela, M., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R. (2014). Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Collected at Urban Sites in Brazil. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(1), 168–176.
35. Viswanath, A., Monga, P., (2020). Working through the COVID-19 outbreak: Rapid review and recommendations for MSK and allied health personnel. *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 11(3), 500–503.
36. Wahid, N. B. A., Latif, M. T., Suratman S. (2013). Composition and source apportionment of surfactants in atmospheric aerosols of urban and semi-urban areas in Malaysia. *Chemosphere*, 91(11), 1508–1516.

37. Wang, Ch. (2005). Inhaled particles. *Interface Science and Technolog*, 5, 1–187.
38. Wang, Y., Zhuang, G., Chen, S., An, Z., Zheng, A. (2007). Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Beijing, China. *Atmospheric Research*, 84(2), 169–181.
39. Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K. (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4702–4708.
40. World Health Organization, (WHO). (2005). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update 2005. Pridobljeno 19.10.2020 s [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf;jsessionid=2D8DAEDA006B225D364CE4FEA05397B2?sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=2D8DAEDA006B225D364CE4FEA05397B2?sequence=1)
41. World Health Organization, (WHO). (2016). Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. Pridobljeno 19.10.2020 s <https://www.who.int/publications/i/item/9789241511353>
42. Wu, W., Sota, H., Hirogaki, T., Aoyama, E. (2021). Investigation of air filter properties of nanofiber non-woven fabric manufactured by a modified melt-blowing method along with flash spinning method. *Precision Engineering*, 68, 187–196.
43. Xie, M., Mladenov, N., Williams, M. W., Neff, C. J., Wasswa, J., Hanningan, M. P. (2016). Water soluble organic aerosols in the Colorado Rocky Mountains, USA: composition, sources and optical properties. *Scientific Reports*, 6, 39339, e1–12.
44. Yadav, S., Satsangi, P. G. (2013). Characterization of particulate matter and its related metal toxicity in an urban location in South West India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(9), 7365–7379.
45. Zhang, R., Wang, G., Guo, S., Zamora, M. L., Ying, Q., Lin, Y., Wang, W., Hu, M., Wang, Y. (2015). Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chemical Reviews*, 115(10), 3803–3855.
46. Zhang, X., Chen, X., Zhang, X. (2018). The impact of exposure to air pollution on cognitive performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(37), 9193–9197.

## 8 PRILOGE

### PRILOGA 1: Vzorčenje zraka in anionska kromatografija

Tabela A: Točni volumni prečrpanega zraka ( $V$ ) med vzorčenjem  $PM_{10}$  iz zraka

Vzorec	$V [m^3]$
C(Q)-20201016	55,0331
C(Q)-20201017	55,0336
C(Q)-20201018	55,0342
C(Q)-20201019 - 21	165,1299
C(Q)-20201022	54,9935
C(Q)-20201023 - 25	165,1864
C(Q)-20201026	51,8701
C(Q)-20201027	55,0328

Tabela B: Natančen gradient pri anionski kromatografiji

$t$	0 – 10 min	10 – 24 min	24 – 34 min	34 – 36 min	36 – 39 min	39 – 41 min	41 – 45 min	45 – 49 min	49 – 53 min
<b>c(KOH)</b>	1 mM	gradient 1-15 mM	15 mM	gradient 15-30 mM	30 mM	gradient 30-60 mM	60 mM	gradient 60-1 mM	1 mM

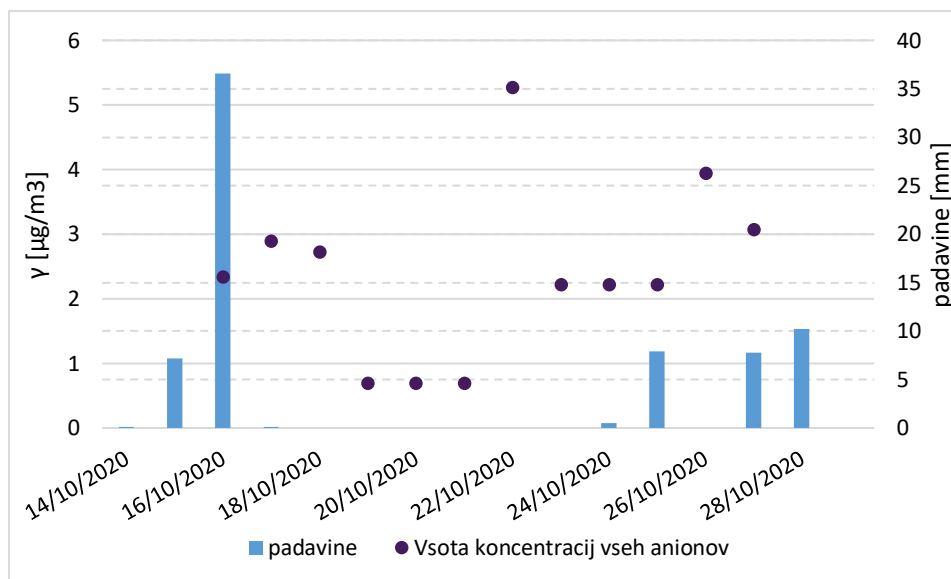
Tabela C: Koncentracije osnovnih standardnih raztopin, ki sem jih pripravil iz trdnih standardov

	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
$\gamma$ [mg/l]	1019	1078	989	1000	1003	1000

### PRILOGA 2: Izmerjene koncentracije delcev v zraku

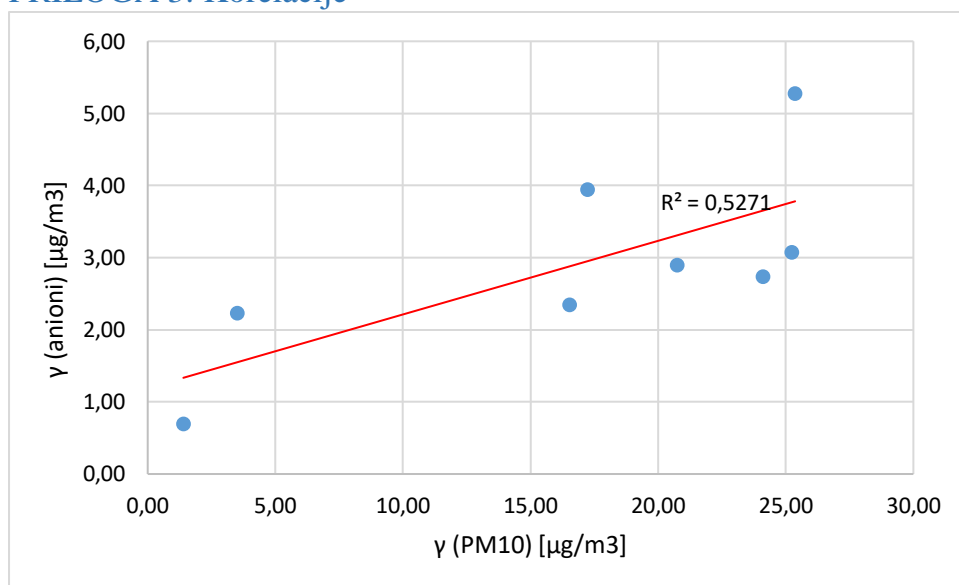
Tabela D: Masne koncentracije  $PM_{10}$  z absolutno napako meritve

Vzorec	Koncentracija [ $\mu g/m^3$ ]
C(Q)-20201016	16,5±0,3
C(Q)-20201017	20,7±0,3
C(Q)-20201018	24,1±0,2
C(Q)-20201019 - 21	1,4±0,2
C(Q)-20201022	25,4±0,1
C(Q)-20201023 - 25	3,5±0,1
C(Q)-20201026	17,2±0,3
C(Q)-20201027	25,2±0,1



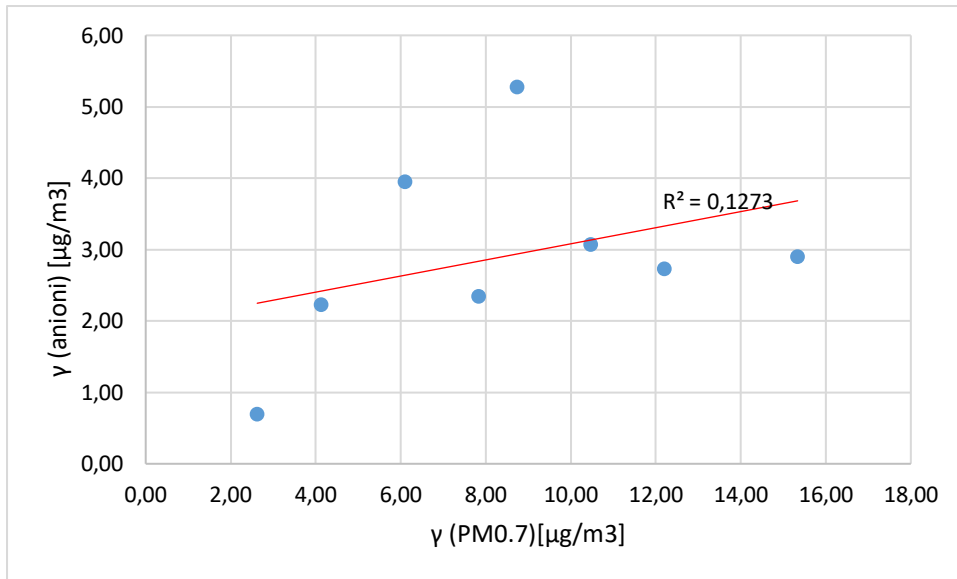
Graf A: Masne koncentracije skupno vseh anionov in padavine na časovni osi. Med 19. in 21. ter 23. in 25. oktobrom sta potekali trodnevni meritvi z istim filtrom, zato je za vse tri dni podano povprečje.

### PRILOGA 3: Korelacije

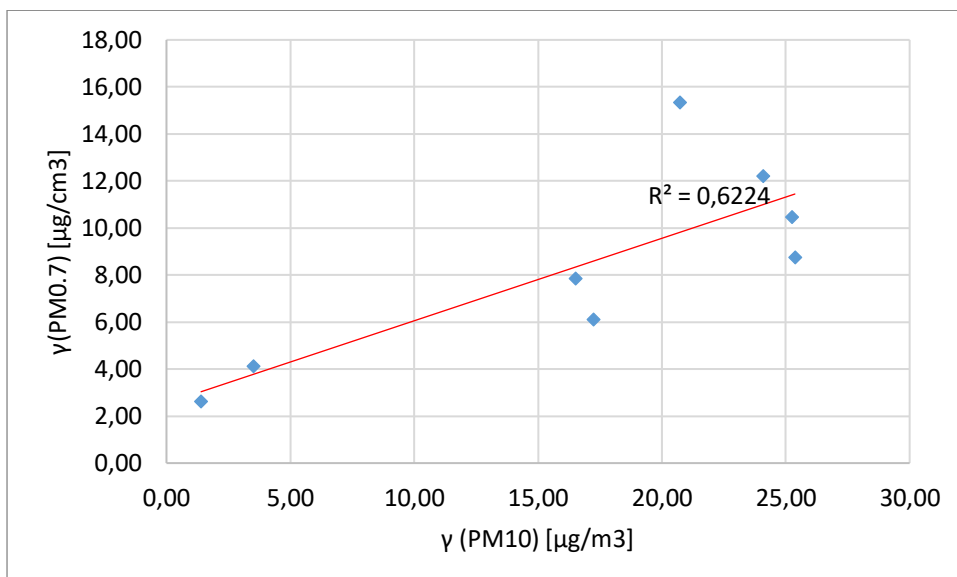


Graf B: Korelacija masnih koncentracij skupno vseh anionov in PM<sub>10</sub>

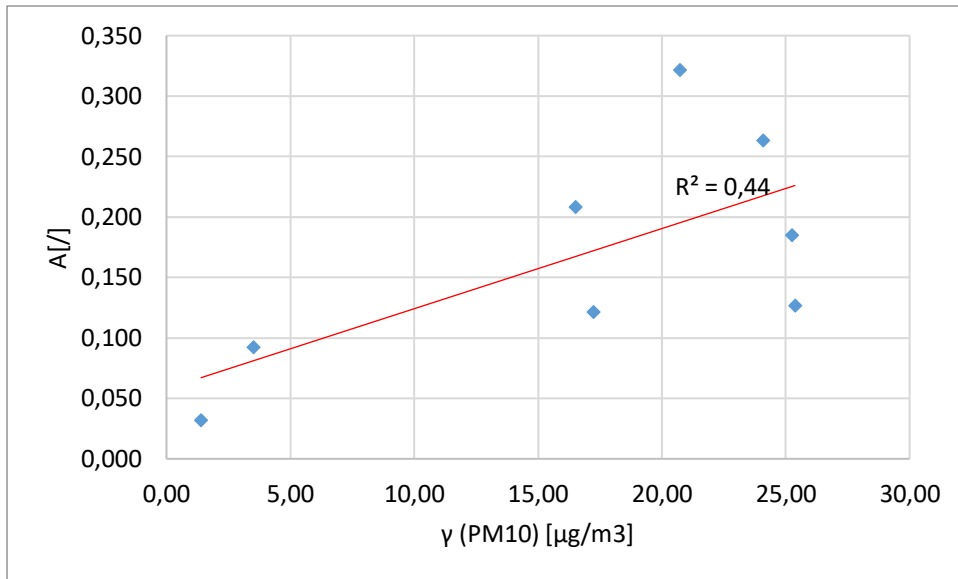




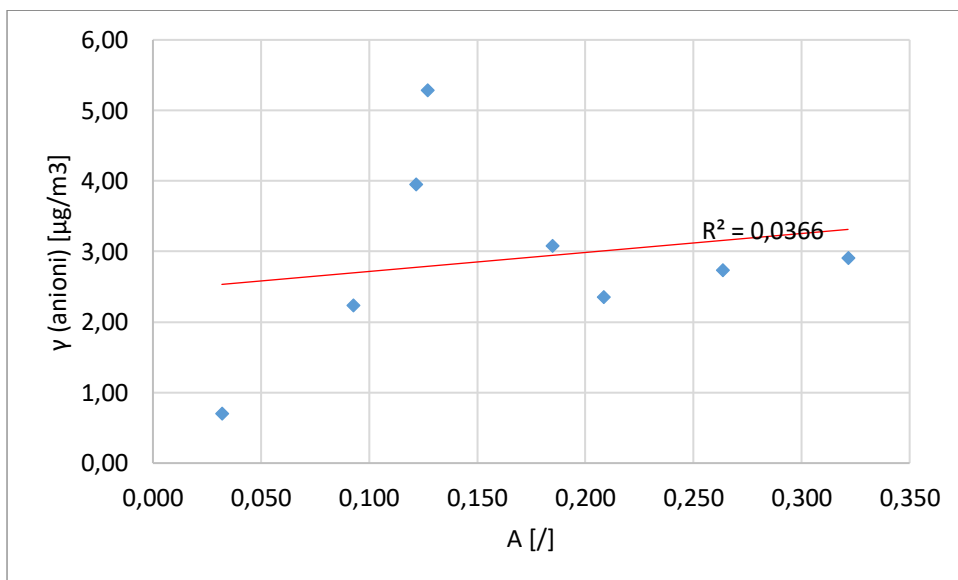
Graf C: Korelacija masnih koncentracij skupno vseh anionov in PM<sub>0.7</sub>



Graf D: Korelacija masnih koncentracij PM<sub>0.7</sub> in PM<sub>10</sub>



Graf E: Korelacija absorbance vodotopne frakcije pri valovni dolžini 254 nm in masne koncentracije PM10



Graf F: Korelacija masne koncentracije skupno vseh anionov in absorbance vodotopne frakcije pri valovni dolžini 254 nm