



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Chemické složení PM<sub>2,5</sub> na venkovské pozadové stanici Košetice.**

Schwarz, Jaroslav  
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-261514>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 05.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# CHEMICKÉ SLOŽENÍ PM<sub>2,5</sub> NA VENKOVSKÉ POZAŘOVÉ STANICI KOŠETICE

Jaroslav Schwarz<sup>1</sup>, Michael Cusack<sup>1</sup>, Jindřich Karban<sup>1</sup>, Eva Chalupníčková<sup>2</sup>,  
Vladimír Havránek<sup>3</sup>, Jiří Smolík<sup>1</sup>, Vladimír Ždímal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

<sup>2</sup>Český hydrometeorologický ústav, Gen. Šišky 942, 14200 Praha 4-Libuš

<sup>3</sup>Ústav jaderné fyziky AV ČR, v. v. i., Řež 130, 250 68 Husinec

## 1. ÚVOD

Měření atmosférických aerosolů na venkovských pozadřových lokalitách jsou důležitá, protože nejsou ovlivněna městskými emisemi, a jsou proto vhodnější pro zkoumání vlivu dálkového transportu a dlouhodobých trendů koncentrací jednotlivých polutantů. Shrnutí měření celkových koncentrací a koncentrací některých složek PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub> bylo provedeno v pracích Putauda et al. (2004, 2010). Ačkoliv pozdější z prací zahrnovala měření z více než 60 stanic po celé Evropě, z postkomunistických zemí obsahovala údaje o PM<sub>2,5</sub> pouze ze čtyř lokalit (Praha, Debrecen, a dvě venkovské mařarské lokality). Ačkoliv Košetice, místo kde byla provedena tato studie, jsou ve studii Putauda et al. (2010) také zmíněny, jednalo se u nich pouze o PM<sub>10</sub> a celkový uhlík (TC).

Proto bylo cílem této studie tuto informační mezeru vyplnit, a poskytnout další informace týkající se frakce PM<sub>2,5</sub> a jejího složení na středoevropské pozadřové stanici Košetice.

## 2. METODIKA

Všechny vzorky byly odebrány na venkovské pozadřové stanici Košetice (49° 35' N, 15° 05' E; 534 m n. m.). Stanice je klasifikována jako regionální pozadí v České republice. Vzorky PM<sub>2,5</sub> byly odbírány po dobu 24 hodin, každý šestý den od 5. 2. 2009 do 1. 4. 2010, s použitím nízkoobjemových vzorkovačů Leckel a Derenda s odběrovými hlavami PM<sub>2,5</sub>. Jeden vzorkovač používal filtry TEFLO (Pall, 47 mm v průměru, 2 μm velikost pórů) a druhý dvojici na sobě uložených filtrů z křemenných vláken (Tissuequartz, Pall, 47 mm). Přední filtr odbíral aerosolové částice, zatímco zadní filtr sbíral pouze adsorbovatelné organické páry. Celkově bylo zpracováno 71 odběrových dnů.

Všechny filtry byly zváženy před a po vzorkování s rozlišením 1 μg na mikrováhách Sartorius M5P v klimatizované váhově (RH 30–40%, teplota 20–25 °C). Aby bylo možné posoudit případný vliv nestabilních podmínek, byly pravidelně při každém vážení zváženy i kontrolní filtry a změny jejich hmotnosti byly používány ke korekci měření ostatních filtrů. Pravidelně byly odbírány filtry ze slepých pokusů z obou vzorkovačů. Tyto filtry byly potom analyzovány a všechny údaje jsou na výsledky těchto slepých pokusů korigovány.

Výseky z křemenných filtrů byly následně analyzovány iontovou chromatografií na SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, na EC a OC pomocí termo-optické analýzy a na levoglucosan (dale jen LVG) pomocí GC-MS. Vzorky na filtrech TEFLO byly analyzovány pomocí metody PIXE na obsah stanovitelných prvků.

Koncentrace některých složek byla stanovena výpočtem. Organická hmota (OM) byla vypočtena z OC vynásobením koeficientem 1,6 (Turpin et al. 2001). OM hmota byla potom rozdělena do dvou částí, na tu ze spalování biomasy OM (OMBB) a zbytek (OMREST). OMBB bylo vypočteno z koncentrace OCBB násobením faktorem 1,6 a OCBB bylo stanoveno na základě hmotnostní koncentrace levoglucosanu násobené faktorem 10 (Szidat et al. 2009). Minerální hmota, dále jen půda, byla stanovena výpočtem koncentrace s použitím následujících faktorů oxidů: Al (1,890), Si (2,139), Ca (1,400), Ti (1,668), Mn (1,582) a Fe (1,430). Pro účely hmotnostní bilance byly ostatní minoritní ionty a prvky sečteny a v bilanci vystupují společně označené jako prvky (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K, Cu, Zn, As, a Pb).

## 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Průměrné koncentrace všech měřených složek PM<sub>2,5</sub> jsou uvedeny v tab. 1.

Průměrná koncentrace PM<sub>2,5</sub> (15,7 μg.m<sup>-3</sup>) pro Košetice byla podobná koncentracím zjištěným u jiných středoevropských venkovských lokalit (Spindler et al. 2013; Rogula-Kozłowska et al. 2014), což naznačuje relativně homogenní koncentrace pozadí ve střední Evropě. Koncentrace TC spadají do řady dalších venkovských pozadřových lokalit po celé Evropě. Koncentrace TC na stanicích Melpitz (3,5 μg.m<sup>-3</sup>) a Diabla Gora (3,7 μg.m<sup>-3</sup>) byly o něco nižší, než ty, které byly změřeny v Košetících (4,69 μg.m<sup>-3</sup>). Koncentrace síranů

Tab. 1 Průměrné koncentrace, celkové a sezonní, a jejich roční směrodatná odchylka pro  $PM_{2,5}$  a jeho stanovené chemické složky.

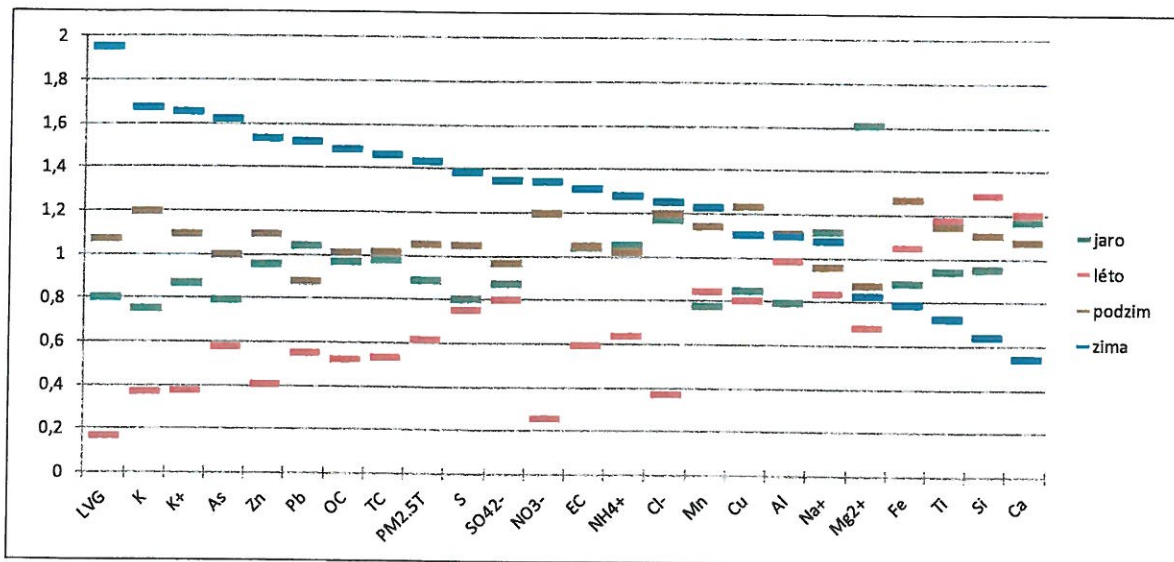
$\mu\text{g.m}^{-3}$	Průměr	Směrodatná odchylka	Jaro	Léto	Podzim	Zima
$PM_{2,5}$	15,7	9,4	14	9,7	16,5	22,5
EC	0,61	0,34	0,63	0,36	0,64	0,8
OC	4,07	2,66	3,93	2,12	4,09	6
TC	4,69	2,92	4,56	2,48	4,73	6,8
$Na^+$	0,037	0,031	0,041	0,03	0,035	0,039
$NH_4^+$	1,52	1,03	1,58	0,96	1,53	1,92
$Mg^{2+}$	0,004	0,005	0,006	0,003	0,003	0,003
$Cl^-$	0,04	0,04	0,04	0,01	0,04	0,05
$NO_3^-$	2,2	2,34	2,53	0,55	2,52	2,83
$SO_4^{2-}$	2,85	2,05	2,51	2,3	2,78	3,86
LVG	0,125	0,111	0,097	0,02	0,13	0,237
$ng.m^{-3}$						
Al	30,2	37	24,6	30,5	34,4	34,1
Si	59,6	86,3	58,8	79,5	68,3	39,8
K	108,1	85,5	81,8	40,3	129,7	181,5
Ca	12,3	13,3	14,6	15	13,4	6,8
Ti	2,12	2,58	2,07	2,58	2,52	1,6
Mn	1,46	1,25	1,16	1,26	1,7	1,83
Fe	28,8	27,2	26,4	31,3	37,8	23,6
Cu	0,89	0,63	0,77	0,73	1,12	1
Zn	15,2	11,8	14,4	6,1	16,4	23
As	0,75	0,74	0,58	0,43	0,73	1,19
Pb	4,94	4,48	5,05	2,67	4,26	7,36

v Košetických jsou také o něco vyšší, než ty, které vykazují v Melpitzu (přibližně  $2,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) nebo v Diabla Gora ( $2,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), ale koncentrace dusičnanů byly naopak nižší než v Melpitzu ( $3,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) nebo na stanici Diabla Gora ( $2,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Koncentrace Ca,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , K, a  $Cl^-$  byly nižší než ty, které vykazují pro uvedené stanice.

### 3.1 Sezonní variabilita

Poměry sezonních a ročních průměrných koncentrací všech analyzovaných chemických látek jsou znázorněny na obr. 1. Nejvyšší sezonní variabilita byla zjištěna pro LVG – specifický marker spalování biomasy (Simoneit et al. 1999). Velký rozdíl mezi koncentracemi LVG v létě a zimě byl pravděpodobně způsoben především spalováním dřeva pro vytápění domácností. Druhou nejvyšší sezonnost vykazoval draslík, který je rovněž produkován především prostřednictvím spalování dřeva v zimním období (Fine et al. 2001). Podobné rozdíly pro Zn by také směřovaly ke spalování dřeva jako jeho zdroji v  $PM_{2,5}$ , nicméně, spalovny, hutnictví a spalování uhlí také produkují Zn (Pacyna, Pacyna 2001). Olovo a arsen také ukazují podobné sezonní výkyvy, a jsou produkovány, kromě průmyslových zdrojů, spalováním uhlí při vytápění domácností v České republice a dalších postkomunistických zemích (Machálek et al. 2003). OC a TC také vykazují podobné sezonní distribuce, protože jsou hlavní složkou PM; jejich variabilita pravděpodobně také souvisí se spalováním dřeva a uhlí v zimě.

Vysoká sezonní variabilita dusičnanů s nejvyššími zimními a nízkými letními koncentracemi souvisí s tepelnou nestabilitou dusičnanu amonného (Seinfeld, Pandis 1998), což vede ke snížení koncentrací během dne, a může také vést ke ztrátám dusičnanů zachycených na filtru (Zhang, McMurry 1992). Velký rozdíl mezi chloridem v létě a dalšími obdobími může souviset s několika faktory působícími společně. Jsou to slabší transport mořské soli, menší zdroje Cl ze spalování a z cestářské soli a konečně termodynamická nestabilita chloridu amonného při vyšší teplotě.



Obr. 1 Poměry průměrných sezonních koncentrací ve vztahu k průměru ze všech ročních období pro všechny analyzované chemické látky.

Všechny zbývající složky, které měly maximální koncentrace v zimě, vykazovaly nižší zimní nárůst než celková koncentrace  $PM_{2,5}$ . Sířany vykazovaly maximum v zimním období, ale jinak měly relativně stabilní koncentrace v průběhu celého roku. EC má v zimě další zdroje ve spalovacích procesech pro vytápění bytů, ale jeho hlavní zdroj, doprava, je v podstatě konstantní po celý rok. Mn zůstal konstantní po celý rok, což znamená, že měl stabilní, a tedy pravděpodobně průmyslový zdroj.

Cu, Fe a Al vykazovaly nejvyšší průměrné sezonní koncentrace na podzim. Je obtížné zjistit příčinu, protože nejsou spojeny s běžnými zdroji, ačkoli Cu a Fe může pocházet z brzd a Al a Fe z minerálního prachu, a mají různé sezonní profily. Je pravděpodobné, že při kombinaci různých zdrojů došlo k tomuto jevu prostou shodou okolností. Zbývající prvky (Ti, Si, a Ca) jsou typické prvky zemské kůry. Jejich letní maxima pravděpodobně souvisejí s půdní resuspenzí, která je inhibována v zimě kvůli sněhové pokrývce a vysoké vlhkosti. Saharský prach, ačkoliv se jedná u jeho výskytu o výjimečné epizody, může mít také omezený vliv.

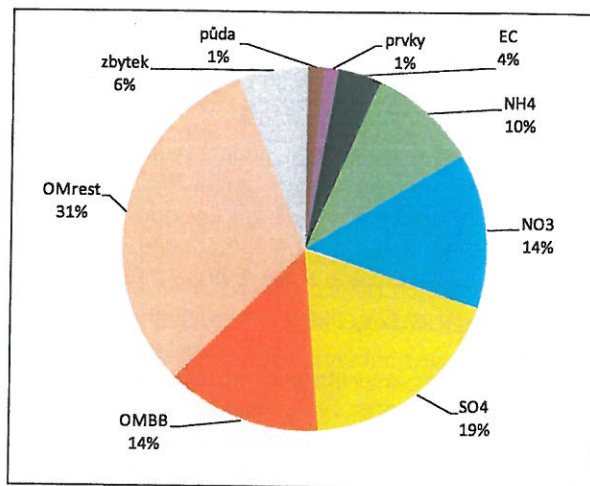
### 3.2 Bilance hmoty

Komplexní chemická analýza  $PM_{2,5}$  umožnila provést podrobnou hmotnostní bilanci. Kromě celkové bilance hmoty byla provedena i bilance sezonní.

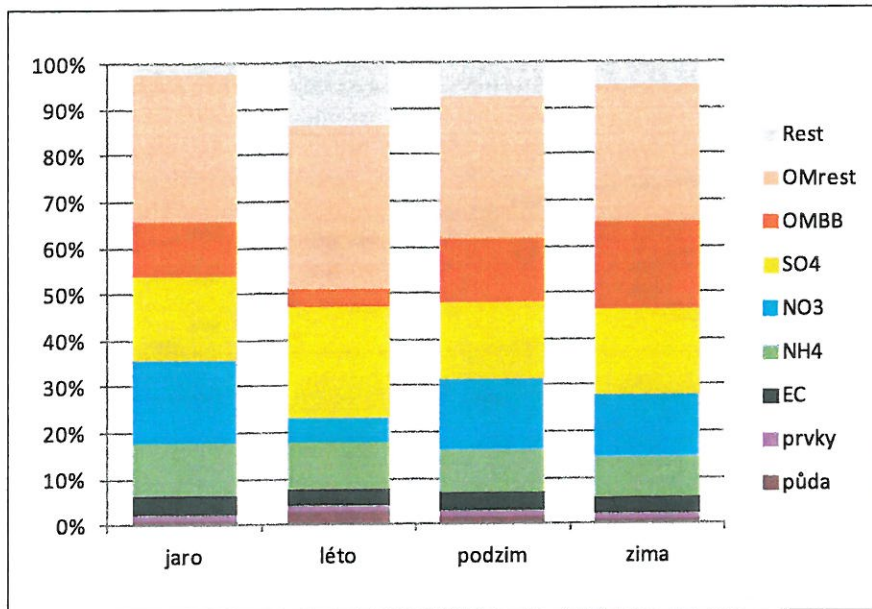
Největší část  $PM_{2,5}$  byla tvořena organickou hmotou, která celkem představovala 45 % hmoty  $PM_{2,5}$ . Z toho 14 %  $PM_{2,5}$  pocházelo ze spalování biomasy a 31 % z ostatních zdrojů organické hmoty. Sekundární anorganické ionty (SIA), které jsou tvořeny zejména síranem amonným a dusičnanem amonným, představovaly celkem 43 % hmotnosti  $PM_{2,5}$ . Sířany samotné představovaly 19 %  $PM_{2,5}$ .

Dusičnany vykazovaly podíl 13 %  $PM_{2,5}$ , elementární uhlík tvořil 4 % hmoty  $PM_{2,5}$ . „Půda“ představuje pouze 1 %, což ukazuje na malý vliv resuspenze na  $PM_{2,5}$  v Košetcích. Materiál z prvků zemské kůry, nazvaný „půda“, ukázal maximální koncentrace v létě, kdy dosáhl 3 %  $PM_{2,5}$ , celoroční průměr byl 1 %.

„Prvky“ také tvořily 1 %  $PM_{2,5}$ , pokud jsou rozděleny do tří podskupin, K samo o sobě představuje 0,5 %, což poukazuje na relativně vysoký vliv spalování biomasy, zejména vezmeme-li v úvahu malý vliv jiných zdrojů K, z minerálního prachu a mořské soli. Toto bylo následováno hlavními složkami mořské soli, kterými jsou ionty ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ), a 0,3 % stopových prvků (Cu, Zn, As, Pb a), což představuje 0,1 %  $PM_{2,5}$ .



Obr. 2 Roční průměrné složení  $PM_{2,5}$  na stanici Košetice.



Obr. 3 Sezonní průměr PM<sub>2,5</sub> chemické složení na stanici Košetice.

Rozdíl mezi analyticky přiřazenou a gravimetricky stanovenou hmotou PM<sub>2,5</sub> (nazvaný „zbytek“ na obr. 2), může pocházet z nestanovených látek, např. voda, anebo z rozdílu mezi aplikovaným a reálným poměrem OM/OC. To může také částečně vysvětlit relativně vysoký „zbytek“ v letním období (obr. 3), kdy je vyšší oxidace OM díky vyšší fotochemické aktivitě.

Sezonní hmotnostní bilance jsou znázorněny na obr. 3. Jsou vidět relativně nízké rozdíly v podílu uhlikatých aerosolů mezi ročními obdobími. Celkový podíl OM a EC se pohybuje od 44 % v létě po 53 % v zimě. Podíl OM v PM<sub>2,5</sub> se pohybuje od 40 % v létě po 49 % v zimě. Největší sezonní změny v podílu složek PM<sub>2,5</sub> byly nalezeny pro OMBB, jehož podíl se zvýšil ze 4 % v létě na 19 % v zimě. Kromě toho OMBB představoval 10 % z celkového OM na vzorek v létě, ale jeho podíl se zvýšil na 48 % v zimě. Vysoký vliv spalování biomasy v zimě může být způsoben používáním starých kamen a dřeva pro vytápění domácností v sousedních vesnicích.

OMREST, což představuje organickou hmotu z jiných zdrojů, než je spalování biomasy, vykazoval slabý sezonní cyklus, který byl opačný k cyklům OMBB a OM. Jeho minimální podíl byl v zimě, 30 %, a maximální v letním období, 36 %. Spalování uhlí (Macháček et al. 2003), doprava a průmysl jsou pravděpodobně hlavními zdroji OMREST v zimě, zatímco sekundární organický aerosol, doprava a průmysl jsou pravděpodobně hlavními zdroji v létě.

Ve všech ročních obdobích elementární uhlík EC představuje 4 % PM<sub>2,5</sub>, což je pravděpodobně způsobeno neměnnou povahou jeho hlavního zdroje – dopravy.

Podíl sekundárních anorganických iontů v PM<sub>2,5</sub> se mění od 40 % v letním i zimním období na 47 % na jaře. Síran představoval množství mezi 17 % PM<sub>2,5</sub> na podzim až 24 % v létě. Vyšší procentuální podíl v létě je možné alespoň částečně přičíst snížení dusičnanů v PM<sub>2,5</sub> v létě a rychlejší fotochemické oxidaci SO<sub>2</sub> v létě (Seinfeld, Pandis 1996), případně vlivu biochemické produkce sirných sloučenin v mořském prostředí (Uher et al. 2000).

Dusičnany vykazovaly mnohem vyšší sezonní závislost než sírany, měly minimální podíl 5 % v PM<sub>2,5</sub> v létě a maximální 18 % na jaře.

Prvky zemské kůry („půda“) vykazovaly maximální podíl v létě (3 % PM<sub>2,5</sub>) a minimální podíl v zimě (1 %). Tzv. „prvky“ měly konstantní podíl v PM<sub>2,5</sub> 1 % po celý rok. Nicméně když byly rozdělené do jejich podskupin, K vykazuje maximální podíl 0,6 % v zimě a má minimum 0,3 % v létě, což opět poukazuje na vliv spalování dřeva v zimě. Ionty, které mohou pocházet z mořské soli, měly maximální podíl na jaře (0,4 %) a minimum v zimě (0,2 %), zatímco stopové prvky měly konstantní podíl ve výši 0,1 %, s mírně vyšším podílem na jaře.

#### 4. ZÁVĚR

Byla měřena hmotnostní koncentrace PM<sub>2,5</sub> a jeho chemické složení po dobu více než 13 měsíců na venkovské pozadřové stanici Košetice. Byla provedena komplexní chemická analýza PM<sub>2,5</sub>. Elementární složení bylo stanovené metodou PIXE (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Pb), koncentrace ve vodě rozpustných anorganických aniontů (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a kationtů (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), pomocí iontové chromatografie, elementární a organický uhlík (EC a OC) byl stanoven

pomocí termooptické analýzy a levoglukosan pomocí GC-MS. Průměrné koncentrace jednotlivých látek byly srovnatelné s koncentracemi na podobných místech po celé střední Evropě. Organická hmota (OM) tvořila 45 % hmotnosti  $PM_{2.5}$  (počítáno z OC násobením faktorem 1,6) a druhou nejčastější složkou byly sekundární aerosoly ( $SO_4^{2-}$ : 19 %,  $NO_3^-$ : 14 %,  $NH_4^+$ : 10 %), které spolu tvoří 43 %  $PM_{2.5}$ . Na základě analýzy levoglukosanu bylo 31 % OM přičteno imisím spojeným se spalováním biomasy (OMBB). Koncentrace EC, určená pomocí teplotního protokolu EUSAAR\_2, přispěla 4 % ke hmotě  $PM_{2.5}$ . Jedno %  $PM_{2.5}$  bylo tvořeno minerální hmotou, zatímco zbývajících 6 % bylo z neurčeného zdroje. Sezonní variace ukázaly nejvyšší koncentrace  $NO_3^-$  a OMBB v zimě, nejvyšší podíl dusičnanů na jaře a zvýšení podílu  $SO_4^{2-}$  a minerální hmoty v létě. Největší sezonní variace byly zjištěny u složek spojených se spalováním dřeva a uhlí (levoglukosanu, K, Zn, Pb, As), které měly jasná maxima během zimy.

Poděkování:

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory MŠMT v rámci projektu ACTRIS-CZ (LM2015037).

Literatura:

- FINE, P. M., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R., 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science & Technology*, Vol. **35**(13), s. 2665–2675.
- MACHÁLEK, P., MACHART, J., 2003. Emisní balance vytápění bytů malými zdroji od roku 2001. (The emission balance of residential heating using small heat sources from the year 2001, in Czech) Český hydrometeorologický ústav, oddělení emisí a zdrojů, pracoviště Milevsko, Milevsko.
- PACYNA, J. M., PACYNA, E. G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, Vol. **9**(4), s. 269–298.
- PACYNA, E. G. et al., 2007. "Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe." *Atmospheric Environment*, Vol. **41**(38), s. 8557–8566.
- PUTAUD, J.-P., RAES, F., VAN DINGENEN, R., BRUEGGEMANN, E., FACCHINI, M. C. et al., 2004. A European aerosol phenomenology – 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, Vol. **38**, s. 2579–2595.
- PUTAUD, J.-P., VAN DINGENEN, R., ALASTUEY, A., BAUER, H., BIRMILI, W. et al., 2010. European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, Vol. **44** (10), s. 1308–1320.
- ROGULA-KOZŁOWSKA, W., KLEJNOWSKI, K., ROGULA-KOPIEC, P., OŚRÓDKA, L., KRAJNY, E. et al., 2014. Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of  $PM_{2.5}$  in Poland. *Air quality, atmosphere, & health*, Vol. **7**(1), s. 41–58.
- SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley and Sons. 1152 s. ISBN 978-1-118-94740-1.
- SIMONEIT, B. R., SCHAUER, J. J., NOLTE, C. G., OROS, D. R., ELIAS, V. O. et al., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, Vol. **33**(2), s. 173–182.
- SPINDLER, G., GRÜNER, A., MÜLLER, K., SCHLIMPER, S., HERRMANN, H., 2013. Long-term size-segregated particle ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ) characterization study at Melpitz – influence of air mass inflow, weather conditions and season. *J. Atmos. Chem.*, Vol. **70**, s. 165–195.
- SZIDAT, S., RUFF, M., PERRON, N., WACKER, L., SYNAL, H. A. et al., 2009. Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. **9**(5), s. 1521–1535.
- TURPIN, B. J., LIM, H. J., 2001. Species contributions to  $PM_{2.5}$  mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. **35**, s. 602–610.
- ZHANG, X., MCMURRY, P. H., 1992. Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling. *Atmospheric Environment*. Part A. General Topics, Vol. **26**(18), s. 3305–3312.

