



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Stanovení charakteristiky atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením za účelem identifikace jeho zdrojů.**

Pokorná, Petra  
2017

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-295591>

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

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

Datum stažení: 10.04.2024

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

# STANOVENÍ CHARAKTERISTIKY ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU S VYSOKÝM ČASOVÝM ROZLIŠENÍM ZA ÚČELEM IDENTIFIKACE JEHO ZDROJŮ

Petra Pokorná<sup>1,2</sup>, Jan Hovorka<sup>1</sup>, Miroslav Klán<sup>1</sup>, Kamil Křúmal<sup>3</sup>, Pavel Mikuška<sup>3</sup>,  
Philip K. Hopke<sup>4</sup>, Vladimír Ždímal<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK, Benátská 2, 128 01 Praha*

<sup>2</sup>*Laboratoř chemie a fyziky aerosolů, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová  
2/135, 165 02 Praha*

<sup>3</sup>*Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Veverí 967, 60200 Brno*

<sup>4</sup>*Center for Air Resources Engineering and Science, Clarkson University, Potsdam, NY  
13699-5708, USA*

## ÚVOD

Efektivní řízení kvality ovzduší v oblastech zatížených nadměrným znečištěním je možné za předpokladu kvalitního kontinuálního monitoringu se správně navrženou monitorovací sítí a cíleného měření poskytující informace potřebné k identifikaci zdrojů znečištění.

Pro vysvětlení časových a prostorových změn kvality ovzduší je vhodná aplikace receptorových modelů využívají dat chemického složení vzorků aerosolu v místě měření, receptoru, v kombinaci s daty meteorologických a jiných vhodných ukazatelů (Polissar a kol., 2001). Receptorové modelování zdrojů atmosférického aerosolu metodou faktorové analýzy (FA) umožňuje odhadnout počet a složení zdrojů, stejně jako jejich podíl na receptoru. Z důvodu proměnlivosti velikostní distribuce hmoty a jejich chemickému složení, jež je dán zdrojem, je vhodné sledovat velikostně rozlišený atmosférický aerosol. Měření hmotnostních koncentrací PM<sub>x</sub> a stanovení jejich chemického složení s vysokým časovým rozlišením v řádech několika minut až hodin se jeví, vzhledem k fyzikálně-chemickým procesům probíhajícím v atmosféře a časové proměnlivosti některých zdrojů, jako vhodné (Watson et al., 2001; Viana a kol., 2008; Belis a kol., 2013). V současnosti mnoho studií věnujících se kvalitě ovzduší využívá přístupu ve FA, kterým je Positive Matrix Factorization (PMF) (Paatero, 1997).

První studie v České Republice, využívající receptorové modelování, byla provedena na datech z programu, který se zabýval monitorováním kvality ovzduší v Teplicích v roce 1992 (Pinto a kol., 1998). Nejnovější aplikací pokročilých receptorových modelů na kombinovaná data je studie pojednávající o submikronovém aerosolu v centru Prahy (Thimmaiah a kol., 2009) a polycyklických aromatických uhlovodících na pozadové stanici v Košeticích (Dvorská a kol., 2012).

Studie se zabývá identifikací zdrojů velikostně rozlišeného atmosférického aerosolu na základě dat hmotnostních koncentrací, prostorové variability, elementárního složení, a OC/EC získaných s vysokým časovým rozlišením a odebraných na třech lokalitách v České republice v letech 2008 – 2010, 2012, 2013 (Pokorná a kol., 2013, 2015, 2016; Hovorka a kol., 2015).

## MĚŘENÍ

Po dobu měření byly kontinuálně odebírány tří velikostní frakce aerosolu A 1,15 – 10 µm, B 1,15 – 0,34 µm, C 0,34 – 0,15 µm (na lokalitě Ostrava – Radvanice a Bartovice také velikostní frakce 0,09 – 0,26 µm) s integrační dobou 60/90/120 minut rotačním impaktorem 3/8DRUM (Davis Rotating Unit for Monitoring, UC Davis – DRUM). Současně byly zaznamenávány s integrační dobou 5 minut velikostní distribuce počtu částic v rozmezí 523 – 19 810 nm pomocí aerodynamického spektrometru částic (Aerodynamic Particle Sizer - APS 3321, TSI) a v rozmezí 14,6 – 736,5 nm pomocí skenovacího tridiče částic (Scanning Mobility Particle Sizer – SMPS 3963, TSI). Dále byly měřeny hodinové koncentrace organického uhlíku (Organic Carbon – OC) a elementárního uhlíku (Elemental Carbon – EC) v PM<sub>2,5</sub> semi-kontinuálním analyzátorem (Sunset Laboratory). V neposlední řadě byly měřeny 5 minutová data rychlosti a směru větru (WindSonic M, Gill), teploty, vlhkosti (Comet 200-80/E) a 1 minutová data velikostní distribuce velikosti kapek a jejich pádová rychlosť (Laser Precipitation Monitor, Thies).

Vzorky tří velikostních frakcí z 3DRUM byly následně analyzovány rentgenově fluorescenční spektrometrií (Synchrotron X-ray Fluorescence – S-XRF) v Lawrence Berkeley National Laboratory, USA pro 27/28 prvků.

Křemenné filtry použité pro odběr PM<sub>1</sub> (lokalita Mladá Boleslav) byly před použitím vypáleny při 500 °C za účelem odstranění organických látek a před a po expozici váženy na mikrováhách (M5P, Sartorius). Vzorky byly analyzovány plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (Křúmal a kol., 2010; Křúmal a kol. 2013) na levoglukosan, mannosan a picen.

Datová matice pro model byly připraveny z dat elementární analýzy PM<sub>0,15-1,15</sub> (suma B a C frakce z 3DRUM), PM<sub>1,15-10</sub> (A frakce z 3DRUM) a PM<sub>0,09-0,26</sub> z 8DRUM, hmotnostní koncentrace PM<sub>0,15-1,15</sub> a PM<sub>1,15-10</sub> s integrační dobou 60/90 minut a PM<sub>0,09-0,26</sub> s integrační dobou 120 minut, jež byly spočítány z příslušných distribucí stanovených APS a SMPS a PM<sub>2,5</sub> OC/EC pro PM<sub>0,15-1,15</sub>. Hmotnostní koncentrace PM<sub>0,15 – 1,15</sub> a PM<sub>1,15 – 10</sub> byly spočítány 5 minutových distribucí stanovených APS a SMPS o hustotě částic 1,5 g.cm<sup>-3</sup> (Shen a kol., 2002).

Data	Březno u Chomutova Identifikace zdrojů v létě 2008 zimě a v zimě 2010	Ostrava – Radvanice a Bartovice Identifikace zdrojů v zimě 2012	Mladá Boleslav Identifikace zdrojů v zimě 2013
Hmotnostní koncentrace	PM <sub>1-10</sub> * PM <sub>0,09-0,26</sub>	PM <sub>1,15-10</sub> *, PM <sub>0,15-1,15</sub> a PM <sub>0,09-0,26</sub>	PM <sub>1,15-10</sub> * a PM <sub>0,15-1,15</sub>
Elementární složení	PM <sub>1-10</sub> 27 prvků	PM <sub>1,15-10</sub> *, a PM <sub>0,15-1,15</sub> 28 prvků	PM <sub>1,15-10</sub> *, a PM <sub>0,15-1,15</sub> 28 prvků
OC/EC v PM <sub>2,5</sub>	x	pro PM <sub>0,15-1,15</sub> **	Pro PM <sub>0,15-1,15</sub> **
Rozsah matice	564 řádků a 29 sloupců	620 řádků a 31 sloupců (B+C)/26 sloupců (A), 311 řádků a 29 sloupců	320 řádků a 28 sloupců (B+C)/26 sloupců (A)

\* PM<sub>10</sub> (APS 3321, TSI) – Březno u Chomutova léto a zima < 1 %, Ostrava – Radvanice a Bartovice 2 %, Mladá Boleslav < 1 %

\*\* PM<sub>2,5</sub> – PM<sub>0,15-1,15</sub> – Ostrava – Radvanice a Bartovice (16 % hmota ≡ 8 % OC/EC), Mladá Boleslav (2 % hmota ≡ 1 % OC/EC)

Připravené matice byly analyzovány receptorovým modelem EPA PMF 4.2 a část výstupů z modelu spolu s hodnotami směru a rychlosti větru byly použity k určení polohy lokálních zdrojů metodou PCF (Conditional Probability Function). Pro identifikaci dálkového přenosu byl použit model zpětných trajektorií vzdušných mas HYSPLIT.

Paralelně s měřením na mobilní stanici probíhalo měření  $PM_{2,5}/PM_{10}$  přenosnými laserovými nefelometry DustTrak – DT (model 8520, TSI) s integrační dobou 5 minut v síťovém uspořádání (lokalita Ostrava-Radvanice a Bartovice, a Mladá Boleslav). Hodnoty  $PM_{10}$  naměřené DT byly korigovány na chybu nefelometrické detekce porovnáním s 5minutovými hodnotami  $PM_{10}$  z měření SMPS a APS. Korigované hodnoty  $PM_{10}$  naměřené DT5-13 byly následně statisticky testovány na koeficient divergence – COD (Kim a kol., 2005) o kritické hodnotě 0,2 (Pinto a kol., 2004).

## VÝSLEDKY

### Lokalita Březno u Chomutova

Průměrná zimní koncentrace  $PM_{10}$  byla  $28,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a letní  $18,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . V zimním období podíl  $PM_{1-10}$  výrazně klesal. V letních měsících podíl  $PM_{1-10}$  s rostoucí koncentrací  $PM_{10}$  zdánlivě rostl, ale nebyl statisticky významný. V průměru tvořil podíl  $PM_{1-10}$  na  $PM_{10}$  v zimním období 12 % a v letním 36 %.

Výsledkem receptorového modelování bylo sedm faktorů – chemických profilů možných zdrojů: vysokoteplotní spalování uhlí, spalování v lokálních topeništích, mořský aerosol, resuspendovaná půda, primární biologický aerosol/spalování biomasy, silniční prach a sádrovec. Dominantním zdrojem v zimní období byly zdroje spalovací s podílem 80 % na celkové hmotě  $PM_{1-10}$ . Lokální spalovací zdroje byly identifikovány jako teplárna ve 13 km vzdáleném městě Žatec a lokální topeniště v rodinných domech v obci. Hlavními zdroji  $PM_{1-10}$  v letním období byla resuspendovaná půda a primární biologický aerosol, které tvořily 71 % (38 % respektive 33 %) z celkové hmoty  $PM_{1-10}$ . Odstraňování skrývky při těžební činnosti bylo identifikováno jako hlavní zdroj resuspendované půdy. Po dobu zimní a letní kampaně tvořily spalovací zdroje, resuspendovaná půda a primární biologický aerosol 43 %, 24 % a 20 % z celkové hmoty  $PM_{1-10}$ .

### Lokalita Ostrava-Radvanice a Bartovice

Průměrná koncentrace  $PM_{10}$  byla během smogu  $121,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a mimo smog  $40,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (celá kampaň  $99,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Frakce  $PM_{0,15-1,15}$  na  $PM_{10}$  tvořila během smogu v průměru 80 % a mimo smog 65 % (po celou kampaň 77 %) a frakce  $PM_{1,15-10}$  v průměru 20 % a 35 % (po celou kampaň 23 %).

Pro období během a mimo smog nebyly rozdíly koncentrací  $PM_{2,5}$  mezi stanovišti statisticky významné. Městské ovzduší lze proto hodnotit z hlediska koncentrací  $PM_{2,5}$  jako velmi dobře smíchané bez zásadních vlivů bodových zdrojů, jako jsou lokální topeniště, a lokálních zdrojů mobilních.

Výsledkem receptorového modelování byly pro  $PM_{0,15-1,15}$ , a  $PM_{1,15-10}$  pět a čtyři faktory – chemické profily možných zdrojů pro  $PM_{0,15-1,15}$ : spalování uhlí, spalování biomasy, spékání – horká fáze, doprava (exhalace, re-suspenze a abraze), produkce surového železa a odsíření struzky; pro  $PM_{1,15-10}$ : silniční prach (re-suspenze a abraze), spékání – studená fáze, spalování uhlí a surového železa. Dominantním zdrojem  $PM_{0,15-1,15}$  bylo spalování uhlí, jež se podílelo na celkové hmotě dané velikostní frakce 84 % respektive 70 %. Konkrétní zdroj

spalování nebylo možné identifikovat. S ohledem na chemický profil faktoru a velikost aerosolové frakce mohou být potenciálními zdroji spalování koksárny, teplárny, elektrárny, průmyslové provozy a lokální toopeniště. Silniční prach se podílel největší měrou na celkové hmotě  $PM_{1,15-10}$  (63 %).

#### Lokalita Mladá Boleslav

Průměrná koncentrace  $PM_{10}$  byla  $21.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Frakce  $PM_{0,15-1,15}$  na  $PM_{10}$  v průměru tvořila 81 % a  $PM_{1,15-10}$  19 %.

Rozdíly mezi naměřenými hodnotami  $PM_{10}$  na devíti stanovištích nebyly statisticky významné.

Výsledkem receptorového modelování byly pro  $PM_{0,15-1,15}$ , a  $PM_{1,15-10}$  pět a tři faktory – chemické profily možných zdrojů pro  $PM_{0,15-1,15}$ : spalování biomasy, spalování uhlí, doprava a průmysl; pro  $PM_{1,15-10}$  spalování biomasy a uhlí, silniční prach a abraze. Hlavním zdrojem obou velikostních frakcí bylo spalování fosilních paliv. Spalování biomasy překvapivě přispívalo největší měrou k  $PM_{0,15-1,15}$  (49 %) a bylo následováno spalováním uhlí (34 %). Modelové výsledky byly podpořeny průběhy hodnot koncentrací levoglukosanu a manosanu látek produkovaných spalováním dřeva, picenu látky produkované při spalování hnědého uhlí a R+S-homohopanu, kdy tzv. homohopanový index  $[S/(S+R)]$  indikuje spalování uhlí či dopravu. V Mladé Boleslavi se homohopanový index pohyboval v rozmezí 0,012 – 0,074, což odpovídá spalování lignitu, tedy nejmladšímu a nejméně karbonizovanému hnědému uhlí.

#### ZÁVĚR

Z podílu jednotlivých velikostních frakcí vyplývá důležitost identifikace zdrojů  $PM_1$  vzhledem k průměrnému podílu  $PM_{0,15-1,15}$  na  $PM_{10}$ , jež na sledovaných lokalitách především v zimních měsících tvořil 85%. Zdrojem hrubé frakce dominujícím v zimních měsících bylo spalování uhlí a biomasy v obci Březno u Chomutova a Mladé Boleslavi a resuspenze silniční prachu v městském obvodu Ostrava-Radvanice Bartovice. V létě byly hlavní zdroje hrubé frakce v obci Březno u Chomutova re-suspenze půdy a primárně bioaerosol.

Dominantním zdrojem jemné frakce zimních měsíců bylo spalování uhlí v městském obvodu Ostrava-Radvanice a spalování biomasy v Mladé Boleslavi.

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že data s vysokým časovým rozlišením jsou vhodná k identifikaci zdrojů velikostně segregovaného aerosolu a umožní posoudit reprezentativnost délku měřící kampaně.

Studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu CENATOX (P503/12/G147). Publikace vznikla s finanční podporou MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur č. LM 2015037.

#### LITERATURA

Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94-108 (2013)

- Dvorská, A., Komprdova, K., Lammel, G., Klanova, J., Placha, H.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe - Seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment* 46, 147-154 (2012)
- Hovorka, J., Pokorná, P., Hopke, P.K., Mikuška, P., Krůmal, K., Píšová, M.: Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe. *Atmospheric Environment* 113, 98-107 (2015)
- Krůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Atmospheric Environment* 44, 5148-5155 (2010)
- Krůmal, K., Mikuška, P., Večeřa, Z.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas. *Atmospheric Environment* 67, 27-37 (2013)
- Paatero, P.: Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35 (1997)
- Pinto, J. P., Lefohn, A. S., Shadwick, D. S.: Spatial variability of PM<sub>2.5</sub> in urban areas in the United States. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54, 440–449 (2004)
- Polissar A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L.: Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources. *Environmental Science & Technology* 35, 4604-4621 (2001)
- Pokorná, P., Hovorka, J., Hopke, P.K.: Elemental composition and source identification of very fine aerosol particles in a European air pollution hot-spot. *Atmospheric Pollution Research* 7, 671-679 (2016)
- Pokorná, P., Hovorka, J., Klán, M. Hopke, P.K.: Source apportionment of size resolved particulate matter in European air pollution hot spot. *Science of the Total Environment*, 502, 172-183 (2015)
- Pokorná, P., Hovorka, J., Kroužek, J., Hopke, P.K.: Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe, *Journal of the Air & Waste Management Association* 63, 1412-1421 (2013)
- Shen, S., Jaques, P.A., Zhu, Y., Geller, M.D., Sioutas, C.: 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>) concentrations. *Atmospheric Environment* 36, 3939-3935 (2002)
- Thimmaiah, D., Hovorka, J., Hopke P.K.: Source apportionment of winter submicron Prague aerosols from combined particle number size distribution and gaseous composition data. *Aerosol Air Quality Research* 9, 209–236 (2009)
- Viana M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849 (2008)
- Watson, J.G. Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E.: Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-113 (2002)

