



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Porovnání chemického složení a zdrojů PM2.5 na venkovské pozadové stanici.**

Pokorná, Petra  
2017

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-369656>

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

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

Datum stažení: 24.05.2024

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

## POROVNÁNÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A ZDROJŮ PM<sub>2.5</sub> NA VENKOVSKÉ POZAĎOVÉ STANICI

Petra POKORNÁ<sup>1</sup>, Jaroslav SCHWARZ<sup>1</sup>, Radovan KREJČÍ<sup>2</sup>, Erik SWIETLICKI<sup>3</sup>, Vladimír HAVRÁNEK<sup>4</sup>, Vladimír ŽDÍMAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemických procesů, AV ČR, Praha, Česká republika,  
pokornap@icpf.cas.cz

<sup>2</sup>Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University,  
Stockholm, Sweden

<sup>3</sup>Departement of Nuclear Physics, Lund University, Lund, Sweden

<sup>4</sup>Ústav jaderné fyziky, AV ČR, Řež u Prahy, Česká republika

Klíčová slova: Atmosférický aerosol, Prvkové a iontové složení, Identifikace zdrojů,  
Positive Matrix Factorization, Dálkový transport

### SUMMARY

The objective of this study is to compare the PM<sub>2.5</sub> chemical composition and sources at a rural background site in Central Europe between the years 1993/1994/1995 and 2009/2010. Chemical analysis of PM<sub>2.5</sub> for 29/26 elements by PIXE and water-soluble inorganic ions by IC (2009/2010) was performed. The Positive Matrix Factorization (PMF) was applied to the chemical composition of PM<sub>2.5</sub> to identify its sources. The results of chemical analysis and source apportionment have been compared. The decrease in time of almost all elements concentrations especially the metals regulated by the EU Directive are evident. The median ratios show significant improvement in levels of analysed elements in PM<sub>2.5</sub>. Slight increase of K levels points to rise in the residential wood combustion. The apportioned sources in the years 1993/94/95 were brown coal combustion, oil combustion, dust – long-range transport, re-suspended dust/soil and black coal combustion. The industrial combustion of brown/black coal and oil of the regional origin dominated. The six factors in the years 2009/2010 were assigned as sulphate, nitrate, residential heating, industry, re-suspended dust, sea salt + dust/soil – LRT. The secondary sulphate from coal combustion and residential biomass burning of the local origin dominated.

### ÚVOD

V této práci prezentovaná data chemického složení PM<sub>2.5</sub> z první poloviny 90. let jsou základem k hodnocení legislativních opatření a ekonomického vývoje na kvalitu ovzduší v České republice v průběhu posledních dvou dekad. Cílem práce je porovnání chemického složení a zdrojů PM<sub>2.5</sub> na venkovské pozaďové stanici, stanovených v letech 2009/2010, se situací v letech 1993/1994/1995.

### METODY MĚŘENÍ

Odběr 24 hodinových vzorků PM<sub>2.5</sub> probíhal na Národní atmosferické observatoři Košetice od prosince 1993 do ledna 1995 a od října 2009 do října 2010 pomocí předimpaktoru a impaktoru (Swietlicki and Krejci 1996; nízkoobjemový impaktor

Leckel) na Nucleopore polycarbonátové filtry (25 mm v průměru, 0.4  $\mu\text{m}$  velikost pórů) a TEFLO filtry (Pall, 47 mm v průměru, 3  $\mu\text{m}$  velikost pórů). Filtry z let 2009/2010 byly před a po expozici zváženy na mikrováhách (Sartorius M5P) při relativní vlhkosti 30% – 40% a teplotě 20 °C – 25 °C. Vzorky  $\text{PM}_{2.5}$  byly analyzovány na prvkové složení (PIXE; Swietlicki and Krejci, 1996) a vzorky z let 2009/2010 také na iontové složení (IC; Schwarz et al., 2016). Paralelně s odběrovou kampaní byly na stanici měřeny meteorologické parametry a sledovány koncentrace As, Pb, Cd, Ni v  $\text{PM}_{10}$  (od roku 1998).

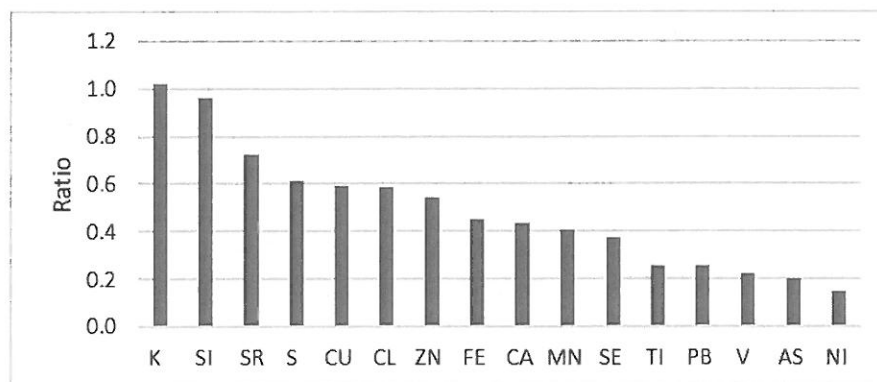
Za účelem vyšetření dálkového transportu znečištění byly počítány zpětné trajektorie vzdušných mas pomocí modelu HYSPLIT 4 (Draxler a Hess, 2003).

K získání chemických profilů zdrojů a jejich příspěvku k  $\text{PM}_{2.5}$  byl použit model Positive Matrix Factorization (EPA PMF 5.0). K přípravě vstupních matic byl následován postup popsáný ve studii Polissar a kol. (1998). Výsledná vstupní matice měla 320 řad a 20 sloupců (1993/1994/1995), a 365 řad a 21 sloupců (2009/2010). K následnému zpracování výstupů z modelu byl použit program R Openair Package (Carslaw a Ropkins, 2012) a metoda Potential Source Contribution Function (PSCF; Cheng a kol., 1993).

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Měřicí kampaně (leden–leden 1994/1995 a říjen–říjen 2009/2010) charakterizovala průměrná roční teplota 8.1°C ( $\pm 8.3^\circ\text{C}$ ), rychlost větru 2.0  $\text{ms}^{-1}$  ( $\pm 2.4 \text{ms}^{-1}$ ) s převládajícím západní prouděním a relativní vlhkostí 77.3% ( $\pm 17.3\%$ ), a teplota 8.3°C ( $\pm 8.5^\circ\text{C}$ ), rychlost větru 3.0  $\text{ms}^{-1}$  ( $\pm 1.7 \text{ms}^{-1}$ ) s převládajícím západním prouděním a relativní vlhkostí 79.2% ( $\pm 15.6\%$ ). Roční průměrné koncentrace  $\text{PM}_{2.5}$  ( $13.6 \pm 8.8 \text{ugm}^{-3}$ ) naměřené v rámci kampaně 2009/2010 byly ve shodě s koncentracemi ( $15.3 \pm 3.6 \text{ugm}^{-3}$ ) naměřenými na stanici monitorovací sítě ČHMÚ. Vzhledem k podobnosti místních meteorologických podmínek naměřených po dobu obou kampaní bylo provedeno porovnání výsledků chemického složení a zdrojů  $\text{PM}_{2.5}$ .

Pokles koncentrací téměř všech prvků za sledované období je zřejmý. Poměr mediánů vykazuje snížení koncentrací prvků v  $\text{PM}_{2.5}$  a to především Pb, V, As and Ni (Obr. 1). Navzdory snížení míry znečištění díky opatřením k naplnění emisních limitů především u velkých stacionárních zdrojů (průmysl a výroba elektrické energie), hodnoty koncentrací K naopak mírně vzrostly (Obr. 1).



Obr. 1: Poměr mediánů koncentrací analyzovaných prvků v  $\text{PM}_{2.5}$  odebrané na stanici Košetice v let 1994/1995 and 2009/2010.

Silná korelace mezi V a Ni ( $r_s$  0.72) v letech 1993/94/95 ukazuje na spalování topného oleje/ropy/nafty jako dominantního zdroje V a Ni (Moreno a kol., 2010) ve srovnání s lety 2009/2010 ( $r_s$  0.28). Vliv zdrojů spalujících uhlí na sledované lokalitě je v letech 1993/94/95 zřejmý ze silné korelace mezi Se a As ( $r_s$  0.75) oproti slabé korelaci ( $r_s$  0.32) v letech 2009/2010), a také střední korelaci Ga and Ge ( $r_s$  0.57), prvků typických pro spalování černého uhlí (Clarke, 1993; Xu a kol., 2003; Nalbandian, 2012). Slabá korelace mezi As a Zn ( $r_s$  0.20) v letech 1993/94/95 poukazuje na As emitovaný spíše ze spalování uhlí než zpracování polymetalických rud (Camm a kol., 2003; Pirrie a kol., 2003; Costagliola a kol., 2004). V období 2009/2010 střední korelace As a Zn ( $r_s$  0.49) spíše odpovídá produkci As z těžkého průmyslu. V letech 1993/94/95 vykazují prvky produkované při spalování uhlí (K/Se, K/Ga, K/Ge) slabou až střední korelaci ( $r_s$  0.60, 0.45, a 0.21). Oproti tomu v letech 2009/2010 korelace mezi K a Se je zanedbatelná ( $r_s$  0.09), ale korelace mezi K a K<sup>+</sup> tracery spalování biomasy (Kleeman a kol., 1999; Watson a kol., 2001) je silná ( $r_s$  0.96).

V analyzovaných vzorcích byly detekovány epizody vysokých koncentrací prvků, iontů a hmoty PM<sub>2.5</sub>. Oba datové soubory, s a bez episod vysokých koncentrací, byly modelovány pomocí PMF bez významných rozdílů ve výsledku. Z tohoto důvodu a k získání celkové představě o zdrojích PM<sub>2.5</sub> na venkovské pozadové lokalitě jsou prezentovány výsledky bez epizody vysokých koncentrací. Z celkového počtu 320 vzorků (1993/94/95) bylo z modelované matice vyřazeno 9 % vzorků a z 365 vzorků (2009/2010) vyřazeno 4 % vzorků.

Pro odhad optimálního počtu faktorů byl model testován pro 3 až 8 faktorů. Počet faktorů byl vybrán na základě vyhodnocení parametrů poskytnutých modelem s přihlédnutím k uvažovaným místním zdrojům. Výsledkem modelu bylo pět faktorů pro období let 1993/94/95 a 6 faktorů pro období let 2009/2010. Pět faktorů pro období let 1993/94/95 bylo určeno jako spalování hnědého uhlí, spalování topného oleje/ropy/nafty, prach z dálkového transportu, resuspendovaný prach/půda a spalování černého uhlí. Pro období let 2009/2010 byly určeny faktory sírany, dusičnany, domácí spalování, průmysl, resuspendovaný prach a smíšený faktor mořský aerosol a prach z dálkového transportu.

## ZÁVĚRY

Mírný nárůst koncentrací K odpovídá nárůstu spotřeby biomasy k domácímu vytápění. Změna sezónních trendů koncentrací K, Zn, Pb, Cu a částečně S odráží změnu hlavních zdrojů emitujících tyto prvky. Použití PMF na data prvkového a iontového složení ukazují na změnu podílu zdrojů na PM<sub>2.5</sub>. Hlavní zdroje, industriální zdroje regionálního původu, spalující uhlí/olej/ropu/naftu v devadesátých letech byly nahrazeny lokálními topeništi spalujícími uhlí/biomasu. Klesající trend koncentrací prvků v PM<sub>2.5</sub> a podíl zdrojů na PM<sub>2.5</sub> v průběhu 25 let potvrdil pozitivní dopad legislativních regulací především u velkých a středních stacionárních zdrojů, a ekonomický vývoj jako zavedení nových technologií, změna palivové základny a obměna vozového parku spolu se zákazem používání olovnatého benzínu.

## PODĚKOVÁNÍ

Studie byly podpořena MŠMT z prostředků účelové podpory OP VVV v rámci projektu ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_013/0001315).

## LITERATURA

- Camm, G.S., Butcher, A.R., Pirrie, D., Hughes, P.K., Glass, H.J. Secondary mineral phase associated with a historic arsenic calciner identified using automated scanning electron microscopy; a pilot study from Cornwall, UK. *Minerals Engineering* 16, 1269–1277, (2003).
- Carslaw D.C., Ropkins. K. Openair R package for air quality data analysis Environ. Model. Soft, (2012).
- Cheng, M.D., Hopke, P. K., Zeng, Y. *Journal of Geophysical Research* 98, 16839–16849.
- Clarke L.B., 1993. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel* 72, 731–735, (1993).
- Constagliola, P. Benvenuti, M., Benvenuti, M.G., Innocenti, A., Mascaro, L., Paolieri, M., Rossato, L., Tanelli, G. Arsenic distribution in the quaternary sediments of the median valley of the Pecora stream (Grosseto, Italy). 2<sup>nd</sup> International Conference on Prevention, Assessment, Rehabilitation and Development of Brownfield Sites. Jun 14-16, 2004, Siena, Italy, (2004).
- Draxler, R.R, Hess, G. NOAA Tech Memo, ERL, ARL-224, (2004).
- Kleeman, M.J., Schauer, J., Cass, G.R. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling and cigarettes. *Science of the Total Environment* 33, 3516–3523, (1999).
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Minguillón, M.C., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Science of the Total Environment* 408, 4569–4579, (2010).
- Nalbandian, H. Trace element emissions from coal. IEA Clean Coal Centre ISBN 978-92-9029-523-5, (2012).
- Pirrie, D., Power, M.R., Rollinson, G., Camm, G.S., Hughes, S.H., Butcher, A.R., Hughes, P. The spatial distribution and sources of arsenic, copper, tin and within the surface sediments of the Fall Estuary, Cornwall, UK. *Sedimentology* 50, 579–595, (2003).
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources. *Journal Geophysical Research* 103, 19045–19057, (1998).
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J., Ždímal, V. PM<sub>2.5</sub> chemical composition at a rural background site in central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis. *Atmospheric Research* 176–177, 108–120, (2016).
- Swietlicki, E., Krejci, R. Source characterisation of the central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 109/110, 519-525, (1996).
- Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E. PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141–1151, (2001).
- Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., Sheng, C. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology* 85, 215–237, (2003).