



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Porovnání chemického složení a zdrojů na venkovské požadové stanici mezi lety 1993/1994/1995 a 2009/2010: Vliv legislativních opatření a ekonomické transformace na kvalitu ovzduší.**

Pokorná, Petra  
2019

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-409331>

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

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

Datum stažení: 02.06.2024

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

# POROVNÁNÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A ZDROJŮ NA VENKOVSKÉ POZAŘOVÉ STANICI MEZI LETY 1993/1994/1995 A 2009/2010: VLIV LEGISLATIVNÍCH OPATŘENÍ A EKONOMICKÉ TRANSFORMACE NA KVALITU OVZDUŠÍ

P. Pokorná<sup>1</sup>, J. Schwarz<sup>1</sup>, R. Krejčí<sup>2</sup>, E. Swietlickí<sup>3</sup>, V. Havránek<sup>4</sup>, V. 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>Department of Nuclear Physics, Lund University, Lund, Sweden

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

## 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 poskytujícího informace potřebné k identifikaci zdrojů znečištění.

Pro vysvětlení časových a prostorových změn kvality ovzduší je vhodná aplikace receptorových modelů využívající 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 jejího chemického složení, jež je dáno 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 a kol., 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).

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 pozadřové stanici, stanovených v letech 2009/2010, se situací v letech 1993/1994/1995.

## MĚŘENÍ

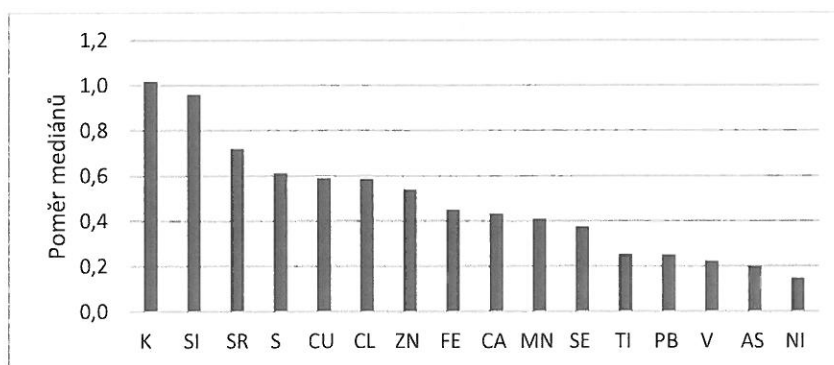
Odběr 24 hodinových vzorků PM<sub>2.5</sub> probíhal na Národní atmosférické observatoři Košetice (NAOK) od prosince 1993 do ledna 1995 a od října 2009 do října 2010 pomocí předimpaktoru a impaktoru (Swietlickí and Krejci 1996; nízkoobjemový impaktor Leckel) na Nucleopore polykarbonátové filtry (25 mm v průměru, 0.4 μm velikost pórů) a TEFLO filtry (Pall, 47 mm v průměru, 3 μm 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 PM<sub>2.5</sub> byly analyzovány na prvkové složení (PIXE; Swietlickí a Krejci 1996) a vzorky z let 2009/2010 také na iontové složení (IC; Schwarz a kol., 2016). Paralelně s odběrovou kampaní byly na stanici měřeny meteorologické parametry a sledovány koncentrace As, Pb, Cd, Ni v PM<sub>10</sub> (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  $PM_{2.5}$  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

Měřicí kampaně (leden – leden 1994/1995 a říjen – říjen 2009/2010) charakterizovala průměrná roční teplota  $8.1^{\circ}C$  ( $\pm 8.3^{\circ}C$ ), relativní vlhkost 77.3% ( $\pm 17.3\%$ ) a rychlost větru  $2.0 \text{ ms}^{-1}$  ( $\pm 2.4 \text{ ms}^{-1}$ ) s převládajícím západní prouděním, a teplota  $8.3^{\circ}C$  ( $\pm 8.5^{\circ}C$ ), relativní vlhkost 79.2% ( $\pm 15.6\%$ ) a rychlost větru  $3.0 \text{ ms}^{-1}$  ( $\pm 1.7 \text{ ms}^{-1}$ ) s převládajícím západním prouděním. Roční průměrné koncentrace  $PM_{2.5}$  ( $13.6 \pm 8.8 \mu\text{gm}^{-3}$ ) naměřené v rámci kampaně 2009/2010 byly ve shodě s koncentracemi ( $15.3 \pm 3.6 \mu\text{gm}^{-3}$ ) 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  $PM_{2.5}$ . Pokles koncentrací téměř všech prvků za sledované období je zřejmý. Poměr mediánů vykazuje snížení koncentrací prvků v  $PM_{2.5}$  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  $PM_{2.5}$  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 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. 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. 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  $K^+$  tracersy spalování je silná ( $r_s$  0.96).

V analyzovaných vzorcích byly detekovány epizody vysokých koncentrací prvků, iontů a hmoty  $PM_{2.5}$ . Oba datové soubory, s epizodami vysokých koncentrací a bez nich, 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 epizod 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, mořský aerosol a prach z dálkového transportu, resuspendovaný prach/půda a spalování černého uhlí. Pro období let 2009/2010 šest faktorů bylo určeno jako sírany, domácí spalování, dusičnany, průmysl, resuspendovaný prach/půda a smíšený faktor mořský aerosol a prach z dálkového transportu.

## ZÁVĚR

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 spalující uhlí/biomasu. Klesající trend koncentrací prvků v PM<sub>2.5</sub> a podíl zdrojů na PM<sub>2.5</sub> v průběhu 15 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 byla 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

- 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).
- Draxler, R.R., Hess, G. NOAA Tech Memo, ERL, ARL-224, (2004).
- Carlsaw D.C., Ropkins. K. Openair R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software* (2012).
- Cheng, M.D., Hopke, P. K., Zeng, Y. *Journal of Geophysical Research* 98, 16839–16849.
- Paatero, P.: Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35 (1997).
- Polissar A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L. Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources. *Environmental Science & Technology* 35, 4604-4621 (2001).
- 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).

- 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., Wählín, 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).