

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO–TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Fakulta chemické technologie

Ústav organické technologie

ve spolupráci s

Ústavem chemických procesů AV ČR, v.v.i.

Disertační práce

**Studium uhlíkatých aerosolů na předměstské stanici
ve střední Evropě ve vysokém časovém rozlišení**

Autor: Ing. Petr Vodička
Školitel: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Organická technologie

Praha 2015

INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY, PRAGUE

Faculty of Chemical Technology

Department of Organic Technology

in collaboration with

Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v.v.i.

Dissertation

**The study of carbonaceous aerosols at a Central
European suburban site with a high time resolution**

Author:

Ing. Petr Vodička

Supervisor:

Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.

Study program:

Chemistry and Chemical Technology

Field of study:

Organic Technology

Prague 2015

Tato disertační práce byla vypracována na Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. v rámci doktorského studia na Fakultě chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze v období září 2009 — srpen 2015.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů, a souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

V Praze dne 31.8.2015

—

.....

Ing. Petr Vodička

Na tomto místě bych rád poděkoval lidem, bez jejichž přispění by tato práce pravděpodobně nevznikla. V první řadě děkuji svému školiteli Jaroslavu Schwarzovi za předávání zkušeností a trpělivé vedení k samostatné vědecké práci. Dále bych rád poděkoval Jiřímu Smolíkovi a Vladimíru Ždímalovi, kteří mi, jakožto bývalý resp. současný vedoucí laboratoře fyziky a chemie aerosolů na Ústavu chemických procesů AV ČR, vytvořili vhodné podmínky jak pracovní, tak studijní. V neposlední řadě bych rád poděkoval všem kolegům z naší laboratoře za vytvoření přátelského pracovního prostředí.

Na závěr chci poděkovat své rodině, a to hlavně své ženě Tereze za její toleranci a nezištnou podporu při sepisování této práce. Práci věnuji dceři Julince a budoucímu Plamínkovi.

SOUHRN

Práce se zabývá výzkumem uhlíkatých aerosolů v atmosféře se zaměřením na dvě hlavní části – organický uhlík (OC), reprezentující široké množství organických látek, a elementární uhlík (EC). Cílem práce bylo detailně charakterizovat chování těchto aerosolů na městské pozadové stanici ve střední Evropě, kterou zde reprezentuje stanice Praha-Suchdol. Referenční měření byla provedena také na venkovské pozadové stanici Košetice. EC a OC byly měřeny termo-optickou transmisní metodou ve frakci jemného aerosolu $PM_{2,5}$ a ve 2-h časovém rozlišení. Analýzou ročních dat byla charakterizována sezónní, týdenní a denní variabilita těchto aerosolů. OC byl dále studován detailněji z hlediska jeho těkavosti, a za tímto účelem byl rozdělen do frakcí, které se při termo-optické analýze uvolňovaly při následujících teplotách: OC1 < 200 °C, OC2 200–300 °C, OC3 300–450 °C a OC4 450–650 °C. Navíc byl do analýzy zahrnut pyrolytický uhlík (PC), který vzniká zuhelnatěním OC při analýze. Hlavní rozdíly v chování uhlíkatých aerosolů byly zjištěny v letní a zimní resp. topné a netopné sezóně. Porovnáním letních a zimních dat s paralelními měřeními na pozadové stanici Košetice pak byly určeny charakteristické rysy uhlíkatých aerosolů pro dané stanice. Porovnáním naměřených koncentrací EC, OC a frakcí OC s koncentracemi stopových plynů, meteorologií a daty z aerosolového hmotnostního spektrometru byly určeny možné zdroje uhlíkatých aerosolů.

SUMMARY

This thesis deals with a research of carbonaceous aerosols in the atmosphere, focusing on two main parts – organic carbon (OC), representing a wide variety of organic substances, and elemental carbon (EC). The aim of the study was to characterize in detail a behavior of these aerosols at an urban background site in Central Europe, represented by the site Prague-Suchbát. The reference measurements were carried out at the rural background site Košetice. EC and OC were measured by a thermo-optical transmission method in the fraction of fine aerosol $PM_{2.5}$ and with 2-h time resolution. By analysis of one year's OC/EC data has been characterized a seasonal, weekly and daily variability of these aerosols. OC was further studied in detail in respect of its volatility, and for this purpose has been divided into fractions which are released (during thermo-optical analysis) at the following temperatures: OC1 < 200 °C, OC2 200–300 °C, OC3 300–450 °C and OC4 450–650 °C. Moreover, pyrolytic carbon (PC), which evolved from charring of OC during analysis, was included to the analyses. The main differences in a behavior of carbonaceous aerosols were observed during summer and winter (heating and non-heating season). Characteristic features for urban and rural carbonaceous aerosols were identified by a comparison of summer and winter data from parallel measurements at Prague-Suchbát and Košetice site. By comparing of measured concentrations of EC, OC and OC fractions with concentrations of trace gases, meteorology and data from an aerosol mass spectrometer, possible sources of carbonaceous aerosols were identified.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	3
2.1 Velikostní distribuce aerosolů	3
2.2 Uhlíkaté aerosoly	5
2.3 Vliv uhlíkatých aerosolů na viditelnost, znečištění a klima	9
2.4 Vliv uhlíkatých aerosolů na zdraví	11
2.5 OC a EC v jiných studiích	12
2.6 Frakce OC	13
2.7 Analýza uhlíkatých aerosolů	18
2.8 Analyzátor elementárního a organického uhlíku	20
2.8.1 Odběr vzorku	20
2.8.2 Princip analýzy EC a OC	22
2.8.3 Teplotní protokoly	24
2.8.4 Optický EC a OC	26
2.8.5 Analýza uhličitánů EC/OC analyzátozem	26
2.8.6 Detekční limity EC/OC analyzátozem	27
2.9 Aerosolový hmotnostní spektrometr	28
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	30
4. METODICKÁ A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4.1 Měřicí stanice	31
4.1.1 Stanice Praha-Suchdol	31
4.1.2 Observatoř Košetice	32
4.2 Vzorkování a data z EC/OC analyzátozem	32
4.3 Kontrola účinnosti denuderů	33
4.4 Analýzy a data z AMS	36
4.5 Data z automatických měření	37
5. VÝSLEDKY A DISKUSE	38
5.1 Analýza ročních dat EC a OC	38
5.1.1 Sezónní a měsíční trendy EC a OC	38
5.1.2 Denní trendy	42
5.1.3 Týdenní cykly	48
5.1.4 Korelace OC vs. EC a výpočet sekundárního OC	51
5.1.5 Korelace EC a OC s meteorologií a stopovými plyny	53
5.1.6 Vliv směrů větru na koncentrace EC a OC	55

5.1.7	Shrnutí kapitoly 5.1	58
5.2	Analýza frakcí OC na městské stanici	59
5.2.1	Sezónní a měsíční trendy OC frakcí	59
5.2.2	Denní trendy frakcí OC	62
5.2.3	Vliv sluneční intenzity na tvorbu OC	64
5.2.4	Týdenní cykly frakcí OC	67
5.2.5	Shrnutí kapitoly 5.2	68
5.3	Porovnání EC a OC na městské a venkovské stanici	69
5.3.1	Korekce dat ze dvou EC/OC analyzátorů	69
5.3.2	Srovnání celkových průměrů na obou stanicích	70
5.3.3	Korelace EC/OC mezi stanicemi	72
5.3.4	Korelace EC, OC a frakcí OC s meteorologií a stopovými plyny	72
5.3.5	Srovnání denních trendů EC, OC a EC/TC	75
5.3.6	Město vs. venkov – frakce OC v létě	76
5.3.7	Město vs. venkov – frakce OC v zimě	78
5.3.8	Směry větrů a vliv Prahy na obě stanice	81
5.3.9	Shrnutí kapitoly 5.3	85
5.4	Srovnání výsledků z EC/OC analyzátoru a AMS	86
5.4.1	Korekce EC/OC dat pro srovnání s AMS	88
5.4.2	OM/OC	89
5.4.3	Korelace mezi frakcemi OC vs. AMS fragmenty	91
5.4.4	Shrnutí kapitoly 5.4	94
6.	ZÁVĚR	96
7.	LITERATURA	100
8.	PŘÍLOHY	125
A	Týdenní trendy plynů a meteorologie na městské stanici	125
B	Srovnávací měření EC/OC analyzátorů	126
C	Časové řady: město (Praha-Suchdol) vs. venkov (Košetice)	128
D	Analýzy směrů větru na městské a venkovské stanici	130
9.	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	134

Seznam zkratek a symbolů

AMS	Aerosolový hmotnostní spektrometr <i>z angl.</i> Aerosol Mass Spectrometer
BC	Černý uhlík <i>z angl.</i> Black Carbon
BrC	Hnědý uhlík <i>z angl.</i> Brown Carbon
ČHMÚ	Český Hydrometeorologický Ústav
EC	Elementární uhlík <i>z angl.</i> Elemental Carbon
EUSAAR	. .	název teplotního protokolu <i>z angl.</i> EUropean Supersites for Atmospheric Aerosol Research
IMPROVE	. .	název teplotního protokolu <i>z angl.</i> Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments
NIOSH	název teplotního protokolu <i>z angl.</i> National Institute for Occupational Safety and Health
OC	Organický uhlík <i>z angl.</i> Organic Carbon
OC1–OC4	. .	4 frakce organického uhlíku rozdělené podle těkavosti (OC1 nejvíce těkavé, OC4 nejméně těkavé)
OC_{sec}	Sekundární organický uhlík
OM	Celková organická hmota <i>z angl.</i> Organic Matter
OptEC	Optický Elementární uhlík <i>z angl.</i> Optical Elemental Carbon
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky <i>z angl.</i> Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PC	Pyrolytický uhlík <i>z angl.</i> Pyrolytic Carbon
PM_x	Velikostní frakce aerosolu <i>z angl.</i> Particulate Matter. Písmeno x označuje maximální velikost částic v μm (obvykle 1, 2.5 a 10).
POA	Primární organické aerosoly
RH	Relativní vlhkost <i>z angl.</i> Relative Humidity
SOA	Sekundární organické aerosoly
SVOC	Semi-volatilní organické látky <i>z angl.</i> SemiVolatile Organic Compounds
TC	Celkový uhlík <i>z angl.</i> Total Carbon
VOC	Těkavé organické látky <i>z angl.</i> Volatile Organic Compounds

1. ÚVOD

Životní prostředí kolem nás prochází neustálými změnami. Zemská atmosféra patří mezi jeho hlavní složky a její změny na nás mají bezprostřední vliv. Abychom lépe pochopili procesy, které se v ní odehrávají, jak nás ovlivňují a potažmo jaký efekt na ně má lidská činnost, tak je v této oblasti prováděn výzkum na úrovni různých vědeckých oborů.

Jednou ze složek ovzduší tvoří aerosoly, které jsou definovány jako směs kapalných a tuhých částic suspendovaných v plynném prostředí tak dlouho, aby bylo možné jejich pozorování a měření (Baron a Willeke, 2001). Jejich velikost se obecně pohybuje v rozmezí 1 nm až 100 μm a přestože tvoří méně než 0,0001 % hmoty atmosféry (Hinds, 1999), tak mají zásadní efekt na procesy, které se v ní odehrávají.

Částice v ovzduší začali lidé pozorovat již od pradávna, a to hlavně když vnímali jejich negativní vliv na své prostředí a zdraví. Jedním z nejstarších známých pokusů regulovat aerosoly v ovzduší je např. královská vyhláška z roku 1306, kterou bylo zakázáno spalovat uhlí v Londýně (Spurný, 1998). V té době samozřejmě termín *aerosol* ještě nebyl znám. Ten se objevil až mnohem později, a to v období během 1. světové války, kdy byly jako aerosoly popisovány oblaky částic ve vzduchu generované jako chemické dýmy pro vojenské účely (Hidy, 1984).

Historie vědeckého výzkumu aerosolů začala zhruba ve druhé polovině 19. století, a to zejména s pracemi skotského fyzika a meteorologa Johna Aitkena, kterého lze právem považovat za nepsaného zakladatele atmosférické aerosolové vědy (Podzimek, 1989). Již v jedné ze svých prvních prací Aitken (1881) pozoruje nezastupitelnou roli aerosolových částic při tvorbě mraků, mlh a deště. Mezi další jevy, na které mají aerosoly významný vliv patří znečištění ovzduší a klimatické změny (např. Andreae, 2007; Engling a Gelencsér, 2010), snížená viditelnost (Hyslop, 2009) nebo zdraví (Mauderly a Chow, 2008).

Ze začátku 20. století byly studovány zejména fyzikální vlastnosti aerosolů, zatímco studium jejich chemického složení a s ním spojených vlastností začalo zhruba v 60. letech 20. století s nástupem nových analytických metod (Spurný, 1998).

Z chemického hlediska jsou hlavními složkami aerosolů sírany, dusičnany, amonné ionty a uhlíkaté aerosoly, přičemž uhlík je v aerosolech obsažen buď v elementární formě nebo jako organický materiál. Dalšími složkami jsou minerální látky bohaté na prvky zemské kůry jako hliník, křemík, železo a vápník; sodík a chloridy původem z mořské soli; a další stopová množství různých kovů (detaily viz např. Colbeck, 2008).

Zatímco anorganická část atmosférického aerosolu je celkem snadno charakterizovatelná, protože ji tvoří převážně $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaCl , NH_4Cl , různé stopové prvky a minerální látky, tak charakteristika uhlíkatých aerosolů není tak přímá, protože může zahrnovat tisíce různých organických sloučenin. Chemismus aerosolů se navíc v čase velmi dynamicky mění v závislosti na tom, jaké zdroje je emitují, jak stárnou a jak reagují např. s plynnými složkami ovzduší při různých teplotách,

vlhkostech a úrovni slunečního záření. Tyto neustálé změny je nejobtížnější postihnout právě na různorodé směsi organických látek. A tak, i když uhlíkaté aerosoly tvoří, v závislosti na lokalitě, ca 20–70 % celkové hmoty atmosférických aerosolů (Jimenez et al., 2009), tak zatím zůstávají jejich nejméně prozkoumanou složkou.

Tato disertační práce je cílena na výzkum uhlíkatých aerosolů v atmosféře se zaměřením na dvě hlavní části – organický uhlík (OC), reprezentující širokou paletu organických látek, a elementární uhlík (EC). Měření těchto dvou složek byla prováděna v časovém rozlišení 2 hodin, které v současnosti u těchto látek není zcela běžné a umožňuje tak detailně analyzovat jejich denní cykly a chování. V souvislosti s měřením na příměstské stanici si tak tato práce klade za cíl alespoň částečně charakterizovat uhlíkaté aerosoly, které jsou spojeny převážně s lidskou činností a studovat jejich chování v atmosféře.

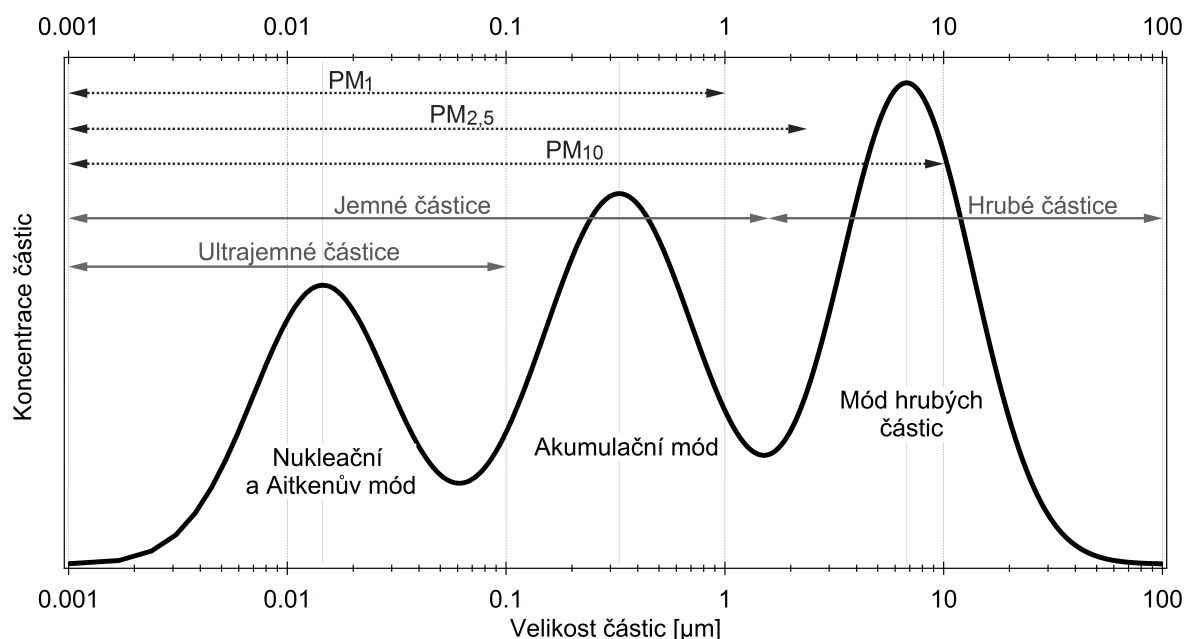
V následující kapitole je uvedena stručná rešerše zaměřená právě na uhlíkaté aerosoly, která zároveň vykresluje obecný rámec pro tuto studii. V metodické a experimentální části (kapitola 4) jsou detailně popsány místa měření a dále způsob a princip použitých analytických metod. V 5. kapitole jsou ve čtyřech podkapitolách uvedeny a široce diskutovány provedená měření. A konečně, závěry z provedených analýz jsou uvedeny v kapitole 6.

2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Velikostní distribuce aerosolů

Atmosférický aerosol obsahuje různorodou směs částic, jejichž velikost se může pohybovat v rozmezí od ca 1 nm do 100 μm . To je velmi široké rozpětí, ve kterém se odráží jejich různé fyzikální vlastnosti, chemické složení, původ, stáří, mechanismus vzniku, způsob odstraňování z atmosféry a působení na jejich okolí.

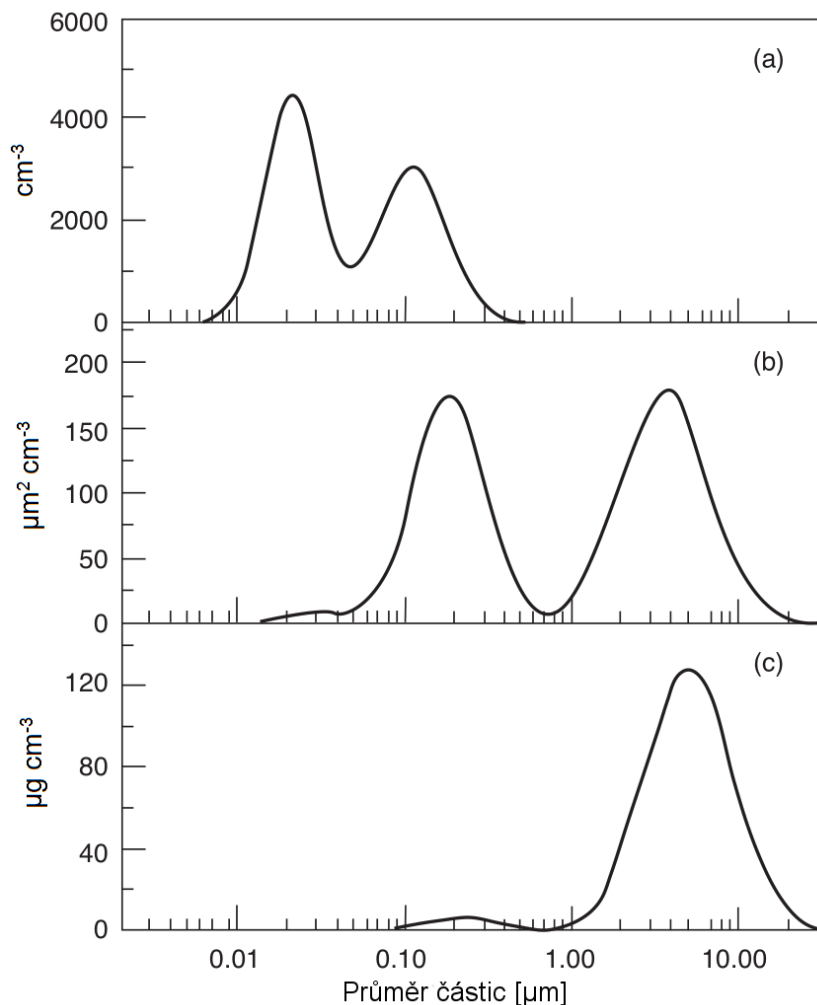
V různých zdrojích (např. Hinds, 1999; Colbeck, 2008) jsou popsány tři (resp. čtyři) velikostní módy aerosolů, které se typicky mohou vyskytovat v atmosféře. Distribuce aerosolů v jednotlivých módech má často lognormální charakter a jejich idealizované rozdělení ilustruje obrázek 1.



Obr. 1: Idealizovaná velikostní distribuce atmosférických aerosolů s charakteristickými módy a definovanými velikostními frakcemi.

Nejmenší částice jsou v tzv. nukleačním módu (1–10 nm), který spolu s Aitkenovým módem (10–100 nm) tvoří frakci ultrajemných částic. Tyto částice mohou vznikat buď při vysokoteplotních procesech (např. spalování v motorech) nebo konverzí plynných těkavých látek, které za vhodných podmínek v atmosféře vytvoří nukleační jádra (např. Kulmala et al., 2005).

Ultrajemné částice v atmosféře nevydrží dlouho (ca hodiny) a většinou rychle koagulují a nebo se zvětšují kondenzací par (Riipinen et al., 2011) za vzniku větších částic v tzv. akumulacním módu. Kondenzací atmosférické vlhkosti na částicích v akumulacním módu vznikají kapičky aerosolu, které mohou dále absorbovat např. organické látky v plynné fázi a vytvářet tak vhodné prostředí pro jejich další reakce ve vodné fázi (Blando a Turpin,



Obr. 2: Zobrazení početní (a), plošné (b) a hmotnostní (c) distribuce částic stejného aerosolu. Převzato a upraveno z Colbeck, 2008, str. 7.

2000). V této souvislosti lze u akumulčního módu občas pozorovat bimodální charakter tvořený kondenzačním a kapkovým submódem¹ (Hering et al., 1997; Cao et al., 2013). Další mechanismy, které se mohou podílet na vzniku částic akumulčního módu jsou spalování (např. uhlí nebo biomasy) nebo fotochemické procesy. Aerosoly akumulčního módu se v atmosféře vyskytují nejdéle (ca 1–2 týdny) a hrají tak významnou roli při dálkovém transportu částic, během kterého mohou být přeneseny až tisíce kilometrů. Z atmosféry se většinou dostávají vypršením nebo podoblačným vymýváním². Nukleační a akumulční mód dohromady tvoří frakci jemných částic.

Hranici mezi jemnými a hrubými částicemi tvoří lokální minimum, které se pohybuje mezi 1 a 2 μm (obr. 1). Koagulace částic akumulčního módu za vzniku hrubých částic je velmi pomalá a hrubý mód se proto skládá převážně z mechanicky generovaných

¹V angličtině „condensation“ a „droplet mode“

²V angličtině se pro tyto mechanismy používají termíny „rainout“ pro vypršení a „washout“ pro podoblačné vymývání.

částic. Jde zejména o větrem zvěřený prach, částice přírodního původu vzniklé např. vulkanickou činností, mořskou sůl nebo primární biogenní částice jako jsou pyl a bakterie. Z antropogenních zdrojů přispívají do hrubého módu např. doprava (obrus pneumatik, resuspenze z vozovky), zemědělství nebo emise ze staveb a povrchové těžby. Hrubé částice se však vcelku rychle (hodiny, max. dny) z atmosféry dostávají suchou depozicí nebo podoblačným vymýváním (Samara a Tsitouridou, 2000).

Ve skutečnosti vypadá distribuce částic rozdílně než na ilustračním obrázku 1, a to v závislosti na tom jakým způsobem provádíme měření a analýzu dat. Obrázek 2 ukazuje početní, objemové a hmotnostní koncentrace částic téhož aerosolu, jehož charakteristika se však v závislosti na vyjádřené koncentraci zcela liší. Z obrázku 2 je zřejmé, že rozdílné způsoby kvantifikace částic se hodí pro různé úhly pohledu a interpretace výsledků. Početní koncentrace jsou vhodné např. pro studium nukleací, zatímco hmotnostní koncentrace jsou vhodné při studiu chemického složení.

Vedle rozdělení částic podle velikostních módů je obvyklé dělení na frakce PM_1 , $PM_{2,5}$ resp. PM_{10} (viz obr. 1). Jedná se o velikostní frakce částic, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 1, 2,5 resp. 10 μm (U.S.EPA, 2014). Měření hmotnostních koncentrací PM slouží v mnoha zemích jako indikátor kvality ovzduší z hlediska jeho znečištění aerosoly (Cao et al., 2013).

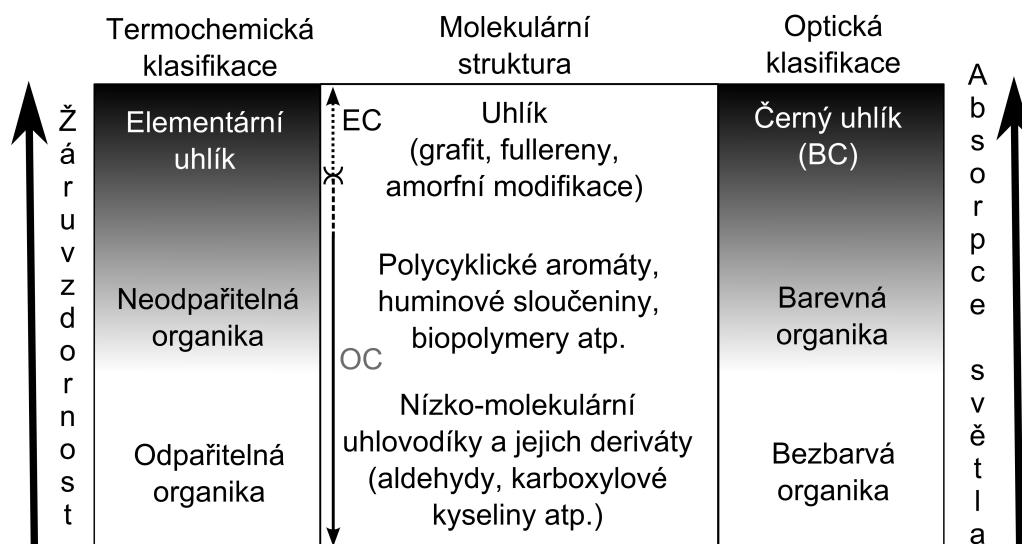
V rámci této práce jsou studovány velikostní frakce $PM_{2,5}$ a v kapitole 5.4 i frakce PM_1 . Nezabýváme se detailní velikostní distribucí, ale pouze absolutními hmotnostními koncentracemi uhlíkatých látek v těchto frakcích jemného aerosolu.

2.2 Uhlíkaté aerosoly

Jak již bylo uvedeno, uhlík je v aerosolech obsažen buď v elementární formě nebo jako organický materiál, přičemž organický podíl reprezentuje velmi různorodou skupinu látek. Základní chemické rozdělení uhlíkatých aerosolů, které se bude prolínat i touto prací, je tedy na elementární a organický uhlík (EC a OC).

Podíváme-li se však hlouběji, tak zjistíme, že klasifikace uhlíkatých aerosolů není černobílá, ale jak ukazuje obrázek 3, obsahuje také mnoho mezistupňů. Ať budeme uhlíkaté aerosoly klasifikovat termochemicky nebo opticky (Andreae a Gelencsér, 2006), vždy mezi nimi bude určitá přechodová zóna, kterou tvoří směsi různě složitých sloučenin.

Samotný EC v atmosférických aerosolech nikdy nebyl pozorován ve formě čistého grafitu. Primární saze (o velikosti 10–50 nm), vznikající při vysokoteplotním hoření nebo ve spalovacích motorech, tvoří téměř okamžitě po svém vzniku stabilnější klastry (Wentzel et al., 2003). Během stárnutí v atmosféře jsou tyto klastry v řádu hodin dále transformovány různými procesy a stávají se součástí větších a kompaktnějších částic (Onischuk et al., 2003). Díky těmto procesům, které zahrnují např. oxidaci povrchu stárnoucích částic (Zuberi et al., 2005; Lambe et al., 2015) nebo kondenzaci hydrofilního



Obr. 3: Klasifikace a molekulární struktura uhlíkatých aerosolů (převzato a upraveno podle Andreae a Gelencsér (2006))

materiálu na těchto částicích (Tritscher et al., 2011), se původně hydrofobní částice může změnit na hydrofilní a počáteční vlastnosti čerstvého EC se tak zcela změni. Vlastnosti takto vzniklých částic se mohou lišit i podle toho jakým způsobem EC vzniká. Martins et al. (1998) např. uvádí, že částice sazí vznikající při doutnavém spalování biomasy tvoří větší a kompaktnější částice, které jsou atmosférickému stárnutí odolnější. Vedle EC však při spalování (biomasy, uhlí, atp.) vzniká množství aerosolů v podobě organické hmoty. Agregáty, vznikající takto z organické hmoty dohromady s EC a dalšími chemickými látkami, mohou obsahovat až 50% organiky (Medalia a Rivin, 1982). Její distribuce a chemické složení se liší v závislosti na chemickém složení a způsobu spalování daných materiálů (Iinuma et al., 2007; Bae a Park, 2013).

Tím se dostáváme ke sloučeninám, které jsou teplotně stabilní a podobně jako EC mohou absorbovat světlo, ale jsou již z velké části organické povahy. Pro tento typ světlo absorbujících látek se v odborné literatuře používá termín hnědý uhlík (BrC) (Andreae a Gelencsér, 2006), přičemž jeho hlavním zdrojem jsou různé druhy spalování biomasy nebo uhlí (Bond, 2001; Engling a Gelencsér, 2010). Dalšími zdroji organických aerosolů absorbujících světlo mohou však také být např. biogenní produkty vzniklé nízkoteplotní oxidací a/nebo polymerizací těkavých organických látek (Andreae a Crutzen, 1997), huminové látky (složitá skupina teplotně odolných organických makromolekul vzniklých převážně mikrobiální degradací rostlinných zbytků (Havers et al., 1998)) nebo částice polymerní povahy vzniklé heterogenními reakcemi terpenů v přítomnosti kyseliny sírové (Limbeck et al., 2003).

Samotné organické aerosoly lze z chemického hlediska rozdělit podle jejich rozpustnosti ve vodě a různých rozpouštědlech v závislosti na jejich polaritě (Chow et al., 2007b).

OC obsahuje ca 20–80 % ve vodě rozpustných aerosolů (viz např. Yang et al., 2003; Matsumoto et al., 2014, přehled v češtině Kořínková et al. (2014)), jejichž hlavní část tvoří tzv. huminové látky spolu s mono-(C1-C3), di-(C2-C5) a poly-karboxylovými kyselinami (Graber et al., 2006). V menším množství byly identifikovány aminokyseliny(C1-C11) a různé neutrální látky jako polyoly a polyethery. Mezi organické aerosoly rozpustné v polárních rozpouštědlech patří organické kyseliny, různé cukry a jejich deriváty (např. levoglukosan) nebo alkoholy mastných kyselin. V nepolárních rozpouštědlech získáme z OC směs alkanů, alkenů, steranů, hopanů, polyaromatických uhlovodíků (PAH), ftalátů aj. (např. Dutton et al., 2010; Williams et al., 2010). Nemale procento organických aerosolů však zůstává na molekulární úrovni neidentifikováno.

Je důležité zmínit, že aerosoly existují převážně v rovnováze s plynnou fází. Zejména semivolatilní organické látky (SVOC) jsou tímto rovnovážným stavem ovlivněny a spolu s jejich parami v plynné fázi navzájem tvoří jakési dynamické kontinuum. V této směsi spolu všechny součásti interagují a vzájemně tak ovlivňují jedna druhou (Donahue et al., 2009). Mnoho sloučenin může podléhat neoxidativním změnám za vzniku oligomerů (např. Tolocka et al., 2004) a všechny organické aerosoly podléhají v atmosféře oxidačním změnám, takže je zde obecná tendence ke fragmentaci nebo funkcionalizaci těchto látek (Chacon-Madrid a Donahue, 2011). Po určité době je veškerý uhlík v atmosféře zoxidován na CO₂ (Kroll et al., 2011). Rychlost oxidace závisí na stabilitě jednotlivých látek, přičemž je známo, že heterogenní oxidace organických částic probíhá mnohem pomaleji než na organických látkách v plynné fázi (Lambe et al., 2009). Důvodem je, že organické látky, která jsou součástí aerosolových částic, jsou lépe chráněny před oxidanty interagujícími s povrchem částic. V této souvislosti bylo zjištěno, že SVOC (definované jako látky, které jsou v rovnováze mezi plynnou a pevnou resp. kapalnou fází) mají minimální životnost a tendenci se rychle přeměnit za vzniku buď těkavějších fragmentů (VOC) a nebo mnohem méně těkavých funkcionalizovaných produktů (Donahue et al., 2013). Oxidační chemie je tak zřejmě klíčová pro vlastnosti uhlíkatých aerosolů v atmosféře (Jimenez et al., 2009), a i když v důsledku vždy vede k degradaci organických aerosolů na CO₂, tak se ukazuje, že může být zároveň i jejich zdrojem (Donahue et al., 2013).

Díky těmto neustálým změnám a dynamickým procesům lze celkově na organické aerosoly nahlížet jako metastabilní meziprodukty, jejichž koncentrace je řízená jejich rychlostí vzniku a stabilitou (Kroll et al., 2011).

Uhlíkaté aerosoly lze také rozdělit podle jejich původu v atmosféře. V tomto případě se rozlišuje, zda se jedná o aerosoly přírodního či antropogenního původu, a oboje rozdělujeme podle vzniku na primární a sekundární. Přehled základních zdrojů OC a EC v atmosféře nabízí tabulka 1. Některé v ní uvedené zdroje uhlíkatých aerosolů jsou samozřejmě zdrojem i jiných aerosolů, které mohou i převažovat (např. mořské aerosoly produkují primárně hrubou frakci mořské soli). Obecně se poměr primárních

Tab. 1: Hlavní zdroje uhlíkatých aerosolů. Použité zdroje: Hinds (1999), Mauderly a Chow (2008), Hyslop (2009) a další uvedené u konkrétních zdrojů v poznámce pod tabulkou

Typ zdroje	Původ uhlíkatého aerosolu	Druh uhlíku	Velikostní frakce ^a
Přírodní			
— Primární	– bioaerosoly (pyly, viry, bakterie, spory, atp.)	OC	hlavně hrubá
	– zbytky rostlin a živočichů	OC	hrubá
	– mořské aerosoly	OC	hlavně jemná ^b
	– lesní požáry	OC, EC	hlavně jemná
— Sekundární	– oxidace terpenů (např. α -pinen) a jiných přírodních VOC	OC	jemná ^c
	– kondenzace přírodních VOC (nové částice, na existujících částicích)	OC	jemná
Antropogenní			
— Primární	– emise z dopravy (spalovací motory)	OC, EC	jemná ^d
	– neúplné spalování biomasy a fosilních paliv (vytápění domácností)	OC, EC	jemná ^e
	– vypalování vegetace	OC, EC	jemná ^f
	– průmyslové zdroje (spalovny, energetika, atp.)	OC, EC	jemná i hrubá
	– vaření, smažení, atp.	OC	jemná
— Sekundární	– oxidace aromatických látek a antropogenních VOC emisí (např. nátěry, rozpouštědla, emise z rafinérií, atp.)	OC	jemná
	– transformace plynných emisí z neúplného spalování	OC	jemná
	– kondenzace antropogenních emisí na existujících částicích	OC ^g	jemná

^a Znázornění jemné a hrubé frakce viz obr. 1 na str. 3.

^b Cavalli et al. (2004) ^c Slowik et al. (2010) ^d Handler et al. (2008)

^e Iinuma et al. (2007) ^f Bae a Park (2013)

^g EC z primárních emisí také může adsorbovat organické plyny.

ku sekundárním a přírodním ku antropogenním aerosolům liší jak v čase tak v místě (Schichtel et al., 2008; Bond et al., 2007), přičemž jejich vzájemné relativní příspěvky jsou, vzhledem k výše uvedené povaze organických aerosolů, dost proměnné. Nicméně z tabulky 1 je zřejmé, že hlavním zdrojem EC jsou různé spalovací procesy, které jsou u nás převážně antropogenního původu (celosvětově jsou však významným zdrojem EC i lesní požáry). Zdrojem OC jsou jak přírodní tak antropogenní zdroje (i když při chemické analýze jednotlivých organických látek je jejich složení samozřejmě rozdílné).

Z tabulky 1 také plyne, že primární i sekundární antropogenní uhlíkaté aerosoly jsou obsaženy převážně v jemné frakci (EC díky svému vzniku téměř výhradně). Aerosoly obsahující OC se vyskytují jak v jemné (hlavně sekundární) tak v hrubé frakci (hlavně primární bioaerosoly).

Na základě výše uvedeného jsou uhlíkaté aerosoly suspendované v plynném prostředí v této práci považované za komplexní, heterogenní směs EC a OC, která podléhá neustálým reakčním změnám. K těmto změnám náleží hlavně chemické reakce (zejména oxidace a polymerace) ve všech fázích, produkce aerosolových částic z plynných prekurzorů, kondenzace a depozice materiálu na vznikajících částicích nebo naopak odpařování a rozklad existujících aerosolů. V atmosféře tyto aerosoly neexistují odtržené od okolí, ale vždy ve směsi s anorganickými sloučeninami.

2.3 Vliv uhlíkatých aerosolů na viditelnost, znečištění a klima

Díky svému rozmanitému původu vzniku a chemickému složení mohou uhlíkaté aerosoly také různě působit na znečištění ovzduší či klima.

Obecně platí, že aerosolové částice mohou v ovzduší tvořit zákal³, což je atmosférický jev způsobující snížení viditelnosti. Vliv zákalu na viditelnost je podobný mlze, ale s tím rozdílem, že částice tvořící zákal jsou menší a místo vody je primárně tvoří polutanty. Tyto znečišťující látky nejsou pouze uhlíkaté aerosoly, ale vzhledem k povaze zdrojů, které k zákalu přispívají (doprava, průmysl, kouř a dým ze spalování vegetace a vytápění), na něm mají významný podíl. V extrémních případech se toto znečištění promítá ve smogových situacích, na kterých se vedle vysokých koncentrací aerosolů podílí i plynné polutanty jako SO₂, O₃, VOC nebo oxidy dusíku. Nicméně, jak ukazují výzkumy tvorby částic z emisí terpenů produkovaných lesy (Zhang et al., 2009; Ehn et al., 2014), zákal může být i přírodního původu. Takto vzniklé částice tvoří namodralý zákal (pravděpodobně díky velikosti vznikajících částic), který dal jméno i lesnatým horám jako jsou Blue Ridge Mountains nebo Great Smoky Mountains (Went, 1960).

Protože rozptyl světla na částicích je účinnější než v plynech, tak je znečištění aerosoly hlavní příčinou snížení viditelnosti v zemské atmosféře. Průměrnou dohlednost mimo velkých měst ve střední Evropě uvádí Horvath (1995) zhruba 40–50 km, což je lepší než např. v Číně, kde Che et al. (2007) zmiňují pokles průměrné horizontální dohlednosti ke 20 km. Měření a modely ukazují, že takto špatná viditelnost je důsledkem antropogenních emisí v oblastech s vysokou hustotou zalidnění ve spojení s prudkým průmyslovým rozvojem a růstem (Hyslop, 2009).

V této souvislosti je dobré uvést, že aerosolové částice v atmosféře mají různé optické vlastnosti. Aerosoly většinou světelné záření neabsorbují (např. sírany) a nebo ho

³Ekvivalentem termínu „zákal“ používaným v anglické literatuře je termín „haze“ (Čižmárová, 1986).

absorbují jen částečně (např. některé oxidy kovů). Uhlíkaté aerosoly však mají z hlediska schopnosti absorpce světla největší rozptyl, protože se pohybují od jednoduchých bezbarvých organických aerosolů až po černý EC (také uváděného jako BC nebo saze). Navíc, jak plyne i z obrázku 3, tak organické látky složitějších struktur (BrC) mají také určitou schopnost absorbovat světlo – např. Chen a Bond (2010) popisují absorpci světla u OC vznikajícího při spalování dřeva. Důsledkem různé *barevnosti* aerosolů je pak rozdílná schopnost odrazet nebo absorbovat sluneční záření, což má vliv nejen na viditelnost, ale také na klimatické změny. Síraný nebo bezbarvá organika sluneční záření odrazí a v případě výskytu ve vyšších vrstvách atmosféry tak přispívají k celkovému ochlazování klimatu, což je někdy považováno za jakousi kompenzaci globálnímu oteplování vlivem skleníkových plynů (IPCC, 2007). Situace se však mění s příspěvkem EC, který je mezi aerosoly hlavním absorbentem, čímž přispívá, podobně jako skleníkové plyny, k oteplování (Andreae, 2007). Dokonce se uvádí, že vliv BC na tání sněhu může být až třikrát vyšší než má ve svém důsledku CO₂ (Flanner et al., 2007). Role BrC není ještě úplně jasná, ale jak ukazují poslední výzkumy, tak pravděpodobně také přispívá spíše k oteplování než k ochlazování klimatu (Feng et al., 2013; Jacobson, 2014).

Ochlazující efekt na klima díky biogenním sekundárním organickým aerosolům (SOA) vznikajících v lesích mírného pásu uvádí Slowik et al. (2010). Zajímavé důsledky na klima prezentuje Spracklen et al. (2008) pro ekosystém severských lesů. Zatímco nízké albedo lesů podporuje oteplování, tak SOA, vznikající z monoterpenů produkovaných stromy, přispívají naopak k ochlazování klimatu (světlo neabsorbující aerosoly jednak odrazí sluneční záření a za druhé přispívají jako nukleární jádra ke vzniku mraků). Poměr těchto příspěvků se mění s ročními obdobími (v létě vzniká více org. aerosolů, v zimě je naopak větší efekt lesního albeda) a tím, jak uvádí Spracklen et al. (2008), se udržuje určitý přirozený příspěvek ke klimatické rovnováze.

Z hlediska klimatu mají aerosoly také vliv na tvorbu oblaků. Čím více vytvoří kondenzačních jader, tím menší kapky vody v mraku vzniknou. Ty pak mají v oblacích celkově větší povrch (oproti větším kapkám vzniklým z menšího počtu částic) a déle přetrvávají v atmosféře, čímž se zvýší účinnost albeda mraků. Dalším faktorem je hygroskopicitata částic. Pokud se totiž např. primárně hydrofobní částice EC a OC stanou díky reakcím v atmosféře hydrofilní, tak se díky absorpci vzdušné vlhkosti změny i jejich vlastnosti (Trivitayanurak a Adams, 2014; Lambe et al., 2015). Celkově tak nejistoty ve znalostech vlastností a množství uhlíkatých aerosolů komplikují úsilí porozumět jejich vlivu na regionální a globální klimatické jevy (Andreae a Ramanathan, 2013).

Tato práce detailně neřeší vliv uhlíkatých aerosolů na viditelnost a klima, nicméně se zabývá podílem uhlíkatých aerosolů na znečištění v městské a venkovské lokalitě a studiem dynamických změn jejich vlastností v krátkých (hodinových) časových intervalech.

2.4 Vliv uhlíkatých aerosolů na zdraví

Negativní vliv aerosolů na zdraví je dobře zdokumentován již z historických epizod jako je např. smogové znečištění Londýna v zimě 1952 (GreatSmog, 2014). Přehledné review o zdravotních aspektech uhlíkatých aerosolů přináší Mauderly a Chow (2008), kteří v něm shrnují studie, kde je alespoň částečně zmíněn vliv EC, OC nebo určitých organických aerosolů na zdraví. Zde je však nutné si uvědomit, že uhlíkaté aerosoly v atmosféře působí na lidský organismus vždy ve směsi s jinými látkami. Při interpretaci jejich vlivu na zdraví je proto nutno zvážit, jak velký je jejich podíl a zda nemohou převažovat účinky jiných sloučenin. Účinky expozice mnoha druhů uhlíkatých látek jsou dobře známé z toxikologických a pracovních studií, nicméně stále není zřejmé, v jaké míře jsou jejich účinky obdobné i v aerosolech. Mnoho uhlíkatých látek vzniká při lidských aktivitách jako je spalování biomasy a uhlí, vaření nebo doprava, přičemž často jsou klasifikované jako (potenciálně) karcinogenní nebo mutagenní. Jedná se zejména o polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)(hlavně benzo[a]pyren), některé těkavé organické látky (např. 1,3-butadien, formaldehyd, acetaldehyd, benzen), polychlorované bifenylly aj. (U.S.EPA, 2006).

Existují studie, prokazující, že emise ze spalování dřeva a vegetace mají vliv na zdraví (Naeher et al., 2007), přičemž expozice vůči kouři byla spojována s vyšší úmrtností, zhoršením astmatu a dalším respiračním problémům. Negativní efekt je také spojován s vytápěním domácností (hlavně uhlím) spolu s průmyslovým znečištěním, jak ukazuje srovnávací studie z několika českých měst s různou úrovní znečištění ovzduší (Srám et al., 2013). Tato práce ukazuje na široké spektrum onemocnění a funkčních změn, které se projeví u dětí (a to i nenarozených) při vyšších hodnotách $PM_{2,5}$ a zejména benzo[a]pyrenu extrahovaného z této frakce aerosolů. Studie od Habre et al. (2014) ukazuje na možné ovlivnění kašle a sípotu u astmatických dětí při zvýšených koncentracích určitých frakcí OC analyzovaných v $PM_{2,5}$ aerosolu. Další epidemiologické studie ukazují souvislost mezi zhoršeným zdravím v blízkosti dopravy (Ostro et al., 2006; Han a Naeher, 2006). Aerosoly z dopravy jsou vedle EC také zdrojem různých PAHů, jejichž úroveň genotoxicity u emisí z dieslových motorů prezentoval Vojtisek-Lom et al. (2015). Další případová studie od Tonne et al. (2007) ukazuje na souvislost mezi emisemi z dopravy a výskytem infarktu myokardu, a další studie (Mar et al., 2000) zjišťuje korelace mezi OC a EC v jemném aerosolu se zvýšeným výskytem úmrtí na kardiovaskulární nemoci. Z antropogenních zdrojů je pak jednoznačně nejvíce zdokumentovaný negativní vliv kouření na zdraví (Baker a Dixon, 2006), přičemž hlavním důvodem jsou zřejmě karcinogenní látky v tabákovém kouři (Smith et al., 2000).

Negativní vliv aerosolů však zřejmě nejvýrazněji vnímáme díky přímému působení primárních biogenních částic (bioaerosolů), kterými jsou viry, bakterie, pyly, spory, a různé rozkladné produkty rostlin a zvířat. Bioaerosoly jsou (s výjimkou virů) většinou

obsaženy v hrubé frakci, takže se nedostanou tak hluboko do plic jako aerosoly v jemné frakci. Liší se také v působení na zdraví. Zatímco výše uvedeným antropogenním aerosolům je přisuzován vliv na astma, onkologická onemocnění či kardiovaskulární nemoci, tak u bioaerosolů se jedná spíše o alergie (pyly) nebo specifické nemoci (viry, bakterie).

2.5 OC a EC v jiných studiích

Díky vlivu, který mají OC a EC na své okolí (viz předchozí kapitoly) jsou tyto složky aerosolů široce zkoumány na různých stanicích po celém světě (viz např. Geron, 2009; Lin et al., 2009; Schneidmesser et al., 2010). Výsledky v podobě měsíčních, týdenních a denních trendů z několikaletého měření v New Yorku uvádí Rattigan et al. (2010). Evropský výzkum byl prováděn hlavně ve Skandinávii (např. Viidanoja et al., 2002; Saarikoski et al., 2008a;b; Aurela et al., 2011) nebo v západní Evropě (např. Hueglin et al., 2005; Viana et al., 2007; Harrison a Yin, 2008; Sánchez de la Campa et al., 2009).

Ve střední Evropě byly OC a EC studovány méně. Salma et al. (2004) zkoumal EC a OC v městském *kaňonu* a na předměstí Budapešti, a pozoroval, že EC je výborným ukazatelem souvisejícím s emisemi z vozidel. V další studii zkoumal Puxbaum et al. (2004) chemické složení aerosolu ve Vídni a na asi 30 km vzdálené venkovské stanici za účelem zjištění městského příspěvku k frakcím PM_{10} a $PM_{2,5}$. Zjistil, že městský příspěvek k aerosolům v jemné frakci $PM_{2,5}$ tvoří hlavně organická hmota s BC (73 % s poměrem BC/TC 0,62) a síran amonný (ca 29 %). V hrubé frakci ($PM_{10-2,5}$) se již nevyskytoval BC, ale příspěvek města stále tvořily organické aerosoly (ca 26 %) neidentifikovaného původu.

Několik prací studovalo EC a OC na pozadových stanicích. Ročním měření EC a OC ve frakci PM_{10} na 14-ti evropských EMEP stanicích analyzoval Yttri et al. (2007). Pro českou stanici Košetice uvádí průměrný roční obsah EC a organické hmoty v PM_{10} kolem 4,6 % resp. 25 %, a poměr EC/TC 0,19. U dalších středoevropských stanic Ilmitz (Rakousko) a Stará Lesná (Tatry, Slovensko) uvádí podobné hodnoty. S výjimkou Staré Lesné a Birkenese (Norsko) pozoroval na všech stanicích vyšší koncentrace OC v zimě než v létě; pro EC pak byly v zimě vyšší ve všech případech. Hodnoty zimních a letních koncentrací EC a OC ve střední Evropě zmiňují i další práce. Pio et al. (2007) prezentuje údaje z pozadové stanice K-Puzsta (Maďarsko) a Sonnblick (rakouské Alpy). Rogula-Kozłowska et al. (2014) popisuje výsledky měření na třech různých polských stanicích (Katowice, Gdaňsk a Diabla Góra) uskutečněných v roce 2010. Roční průměrné koncentrace EC a OC z let 2003–2011 na pozadové stanici Melpitz (Německo) uvádí Spindler et al. (2013).

Pouze několik prací bylo publikováno přímo z Prahy. Jenom graficky uvádí obsah EC a OM v Košetících a Praze Putaud et al. (2010) v porovnání s 50-ti dalšími evropskými stanicemi. Sillanpää et al. (2005) a Saarikoski et al. (2008c) studovali koncentrace EC a OC během jedné zimní kampaně (29.11.2002 - 16.1.2003) jako část projektu zabývajícího

se složením PM_{10} a $PM_{2,5}$ aerosolu v šesti evropských městech. Studie ukázaly, že ve všech městech jsou imisní koncentrace organických aerosolů v $PM_{2,5}$ ovlivňovány emisemi ze spalovacích motorů z dopravy. V Praze pak byl navíc prokázán větší vliv na obsah organických aerosolů z vytápění tuhými palivy (biomasa, uhlí) než v jiných městech (Amsterdam v zimě, Duisburg na podzim). Analýza specifických markerů, kterými jsou anhydridy monosacharidů ukázala, že příčinou je patrně nekompletní spalování biomasy (Saarikoski et al., 2008c).

Podrobnější je práce od Schwarz et al. (2008), popisující EC a OC v atmosférických aerosolech v centru a na okraji Prahy během všech ročních období (roky 2004–2005). Pro měření byly odebírány 24-h vzorky každý třetí den a během sezónních intenzivních kampaní denně. Protože stanice na okraji Prahy reprezentovala suchdolská stanice jsou získané výsledky zajímavé pro porovnání s touto prací. Nejvyšší koncentrace PM_{10} na stanici Praha-Suchdol byly pozorovány na jaře a byly dvakrát vyšší než v létě. Koncentrace v centru a na okraji Prahy byly podobné a největší rozdíl byl nalezen pro EC. Analýzy větru ukázaly, že vliv pražské dopravy byl nejlépe pozorován na koncentracích EC během netopné sezóny. Spalování dřeva v okolí suchdolské stanice bylo popsáno jako pravděpodobně hlavní zdroj OC během topné sezóny. Práce také uvádí, že původ vzdušných mas hraje významnou roli v úrovni koncentrací OC v Praze. Vzdušné masy cirkulující nad střední Evropou byly největším přispěvatelem pro PM_{10} a OC, takže mnohé znečišťující epizody mají regionální charakter.

Většina výše citovaných prací pracuje se vzorky měřeními s 24-h časovým rozlišením. V rámci této studie se zabýváme měřením EC a OC, prováděném ve 2-h časovém rozlišení, což výrazně rozšiřuje možnosti interpretace chování těchto aerosolů v životním prostředí.

2.6 Frakce OC

Podle typu použitého teplotního protokolu lze při termo-optické analýze získat několik frakcí OC, které se liší vzájemnou těkavostí. Většinou se jedná o čtyři teplotní frakce OC1–OC4 (OC1 nejvíce těkavá, OC4 nejméně těkavá) a frakci tzv. pyrolytického uhlíku (PC) vznikajícího během analýzy (příklady frakcí viz např. obr. 6 na str. 23). Na rozdíl od celkového OC nebyly frakce OC zatím předmětem mnoha studií. Příklady nám známých prací, zabývajících se výzkumem OC frakcí, jsou shrnuty v tabulce 2. Většina studií byla provedena na frakcích měřených protokolem IMPROVE, ale jak ukazuje tabulka 2 byl použit i novější IMPROVE-A, NIOSH nebo vlastní protokol (detaily o teplotních protokolech dále v kapitole 2.8.3 na str. 24). Využití protokolu EUSAAR2 ke studiu frakcí OC je, vzhledem k jeho *novosti*, zatím v počátcích (Bautista VII et al., 2015; Panteliadis et al., 2015; Vodička et al., 2015).

Různé teplotní protokoly poskytují rozdílné teplotní frakce (např. $OC1_{IMPROVE} \neq OC1_{NIOSH} \neq OC1_{EUSAAR2}$ atp.), a tak je vzájemné porovnání výsledků mezi jednotlivými

Tab. 2: Přehled výsledků na frakcích OC z jiných studií.

Typ stanice	Sezóna (místo)	Teplotní protokol	Výsledky na OC frakcích (obsah, zdroj atp.)	Reference
Město 6 stanic	zima (Praha, Amsterdam) podzim (Duisburg) jaro (Helsinky, Barcelona) léto (Athény)	NIOSH (upravený)	PC – hlavní na všech stanicích bez ohledu na roční období (ca 30–50 % OC) OC ₃₁₀ ca 28–33 % OC OC ₉₀₀ ca 10–25 % OC OC ₄₈₀ , OC ₆₁₅ – nejmenší zastoupení (ca 10 %) na všech stanicích	Sillanpää et al. (2005)
Venkov 4 stanice	rok (Aveiro PT, K-Pusztá HU, Schauinsland DE, Puy de Dôme FR)	vlastní	PC – hlavní (45–57 %) OC ₆₀₀ 19–26 %, OC ₃₅₀ 17–24 %, OC ₁₅₀ – nejmenší podíl (7–8 %)	Pio et al. (2007)
Pozadí alpská	rok (Sonnblick, Rakousko)	vlastní	OC ₆₀₀ – hlavní (36–38 %) PC 30–31 %, OC ₃₅₀ 26–28 %, OC ₁₅₀ 5–9 %	Pio et al. (2007)
Mořská	rok (Azory, Portugalsko)	vlastní	OC ₆₀₀ – hlavní (50–51 %) OC ₃₅₀ 27–29 %, PC 13–16 % OC ₁₅₀ 7–8 %	Pio et al. (2007)
Město	4 roční období (Saitama, Japonsko)	IMPROVE	OC ₂₅₀ – hlavní všechna roční období OC ₄₅₀ – druhý hlavní ve všech obdobích OC ₅₅₀ , PC – srovnatelné všechna období OC ₁₂₀ v zimě (ostatní období zanedbatelné)	Kim et al. (2011)
Město a venkov	rok (Manila a Agnat, Filipíny)	IMPROVE-A	OC ₄₈₀ , OC ₂₈₀ – hlavní přispěvatelé, ale na venkově ca 2x méně než ve městě	Bautista VII et al. (2014)
Město a venkov	rok (Manila a Agnat, Filipíny)	NIOSH IMPROVE-A EUSAAR2	OC ₁₄₀ IMPROVE-A – téměř žádný obsah OC _{1EUSAAR2} , OC ₃₁₀ NIOSH 10–13 % Protokoly stejné TC, ale rozdílné frakce.	Bautista VII et al. (2015)
Město	jaro (Athény) zima (Bern)	NIOSH EUSAAR2	PC hlavní složka v zimě(Bern) a OC ₄ + PC hlavní na jaře PC nižší pro NIOSH než EUSAAR2	Panteliadis et al. (2015)
Město a venkov	3 zimní dny (Čína, Peking)	IMPROVE (upravený)	velikostní distribuce OC frakcí hlavní EC ₁ , obsahující PC město má oproti venkovu více nejtěkavější frakce OC ₁₂₀	Duan et al. (2012)

Tab. 2: (pokračování)

Typ stanice	Sezóna (místo)	Teplotní protokol	Výsledky na OC frakcích (obsah, zdroj atp.)	Reference
Venkov	jaro (10 dní) (hora Suthep, Thajsko)	IMPROVE	vliv vypalování vegetace PM _{2,5} : hlavní OC ₄₅₀ a OC ₅₅₀ PM _{2,5-10} : hlavní PC a OC ₄₅₀	Chuang et al. (2013)
Město	tunel (Taiwan)	IMPROVE-A	OC ₁₄₀ , OC ₂₈₀ – hlavní (ca 15 % TC)	Zhu et al. (2010; 2014)
Město	léto a zima (Xian, Čína)	IMPROVE-A	V zimě ca 2x–3x vyšší konc. než v létě OC ₅₈₀ – hlavní v zimě (ca 25 % TC) + OC ₄₈₀ (ca 18 %) a OC ₂₈₀ (ca 15 %) OC ₄₈₀ – hlavní v létě (ca 22 %) + OC ₅₈₀ a OC ₂₈₀ (ca 15 %) PC více v zimě	Zhu et al. (2014)
Venkov	léto a zima (Shaanxi, Čína)	IMPROVE-A	V zimě ca 2x–3x vyšší konc. než v létě PC – hlavní v zimě (ca 23 % TC) + OC frakce (ca 8-18 %) OC ₄₈₀ – hlavní v létě (ca 25 %) + OC ₅₈₀ a OC ₂₈₀ (ca 20 %) OC ₁₄₀ v létě zanedbatelné v zimě ca 8 %	Zhu et al. (2014)
Odlehlá	(Jezero Qinghai, Čína)	IMPROVE-A	Zanedbatelné koncentrace oproti tunelu, městu a venkovu OC ₅₈₀ , OC ₄₈₀ , OC ₂₈₀ , PC – hlavní složky v daném pořadí (ca 15–25 % TC)	Zhu et al. (2014)
Město	autoservis (Phoenix, Arizona)	IMPROVE	OC ₁₂₀ – diesel a benzín, hlavní OC frakce, ale u benzínu 2x méně + OC ₂₅₀ další OC frakce málo a PC vůbec	Watson et al. (1994)
Různé 4x město 2x pozadí ulice průmysl	léto (delta Perlové řeky, Čína)	IMPROVE	OC ₂₅₀ a OC ₄₅₀ – hlavní frakce bez rozdílu stanice (11–27 % TC) PC – nejvíce na průmyslové a pozadové sta- nici OC ₁₂₀ – nejmenší podíl na všech stanicích	Cao et al. (2004)
Město	jarní týden (Hong Kong)	IMPROVE	OC ₁₂₀ , OC ₂₅₀ – diesel OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ – benzín a LPG	Cao et al. (2006)
Město 7 stanic	rok (4x San Antonio, 3x Laredo, Texas)	IMPROVE	OC ₁₂₀ , OC ₂₅₀ – motorová vozidla OC ₁₂₀ – pálení vegetace OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ – vaření	Chow et al. (2004b)

Tab. 2: (pokračování)

Typ stanice	Sezóna (místo)	Teplotní protokol	Výsledky na OC frakcích (obsah, zdroj atp.)	Reference
Město	08-12 (Washington DC)	IMPROVE	OC ₂₅₀ – diesel OC ₄₅₀ , OC ₅₅₀ – benzín OC ₁₂₀ – spalování oleje, spalovna PC – spolu se sulfáty	Kim a Hopke (2004)
Venkov a pozadí	12 let (Mammoth Cave a San Gorgino NP, US)	IMPROVE	OC ₁₂₀ – diesel OC ₄₅₀ (hlavní) + OC ₅₅₀ – benzín OC ₄₅₀ – kouř ze spalování dřeva PC – spolu se sulfáty	Zhao a Hopke (2004; 2006)
2x město	rok (Atlanta GA, Birmingham AL, US)	IMPROVE	OC ₂₅₀ – diesel OC ₄₅₀ , OC ₂₅₀ – benzín OC ₁₂₀ , OC ₂₅₀ – faktor spalování uhlí a biomasy	Liu et al. (2006)
Město	2,5 roku (Phoenix, Arizona)	IMPROVE	OC ₁₂₀ – diesel OC ₁₂₀ , OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ , OC ₅₅₀ – motorová vozidla OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ , OC ₅₅₀ – letní OC _{sec} PC -prach	Brown et al. (2007)
Město 11 stanic	4 roky (Cincinnati)	IMPROVE	OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ – diesel OC ₄₅₀ , OC ₅₅₀ – benzín OC ₄₅₀ , OC ₅₅₀ , PC – spalování, sulfáty	Sahu et al. (2011)
Město	rok (Dháka, Bangladéš)	IMPROVE	OC ₁₂₀ – diesel motory OC ₂₅₀ – benzínové motory OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ , OC ₅₅₀ , PC – silniční prach všechny frakce OC – cihlové pece	Begum a Hopke (2013)
Město	zima (Ausburg, Německo)	IMPROVE	OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ – hlavní složky, obsahují aromatiky a produkty pyrolýzy spalování dřeva OC ₁₂₀ – žádná aromatika	Grabowsky et al. (2011)
Lab. vzorky	diesel a benzín	IMPROVE	OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ – hlavní složky benzínu OC ₁₂₀ – hlavní + OC ₂₅₀ , OC ₄₅₀ – diesel	Grabowsky et al. (2011)
Město	(New York)	IMPROVE	možná spojení se zdravím astmatiků OC ₂₅₀ – efekt na sípání PC – spojováno s kašlem	Habre et al. (2014)

pracemi obtížné. V rámci rešerše se tedy omezíme převážně na kvalitativní zhodnocení prací uvedených v tabulce 2. Navíc, aby nebylo zmatečné používání zkratk OC1–OC4,

tak ty budou používány pouze pro frakce měřené protokolem EUSAAR2, který byl používán v rámci této práce. Frakce OC měřené ostatními protokoly jsou označeny číslem v dolním indexu, které značí maximální teplotu kroku, při kterém se frakce uvolňovala. Studie uvedené v tabulce 2 porovnávali buď obsah OC frakcí (v Evropě a Asii) a nebo jich využili při faktorových analýzách při určování zdrojů aerosolů (v Americe a Asii).

Zastoupení frakcí OC v šesti evropských městech (včetně Prahy v zimě) uvádí ve své práci Sillanpää et al. (2005). Bez ohledu na roční období pozorovali nejvyšší zastoupení pyrolytického uhlíku (PC) (v Praze až 50 %) následováno nejtěkavější frakcí OC₃₁₀ (ca 28–33 %). Analýzy však prováděli programem NIOSH, který není k separaci jednotlivých frakcí OC vhodný. Vysoké zastoupení PC na venkovských stanicích v Evropě pozoroval také Pio et al. (2007), který používal vlastní teplotní protokol, který měl pouze tři OC frakce a analýza byla navíc prováděna v dusíkové (místo standardně používané heliové) atmosféře. Pio et al. (2007) pozoroval velké zastoupení málo těkavého podílu OC₆₀₀ (na pozadové a mořské stanici jako hlavní část) a nejmenší podíl u nejvíce těkavé frakce OC₁₅₀. Také studie od Zhu et al. (2014) ukazuje na vyšší příspěvek málo těkavých frakcí OC, a to hlavně v městské (zima), venkovské (léto) a odlehlé stanici. Zhu et al. (2014) však pozoroval jako hlavní části OC i středně těkavé frakce (město a venkov v létě). Podobně i v jiných studiích pozorovali hlavní podíl středně těkavých frakcí OC₄₈₀, OC₄₅₀, OC₂₈₀ a OC₂₅₀ (Cao et al., 2004; Kim et al., 2011; Grabowsky et al., 2011; Bautista VII et al., 2014; Zhu et al., 2014). Největší podíl nejtěkavější frakce OC₁₄₀ pozoroval Zhu et al. (2010; 2014) u čerstvých emisí v tunelu. Nejtěkavější frakci OC₁₂₀ pozoroval ještě Kim et al. (2011) v zimě na městské stanici, ale jinak příliš zastoupena nebyla. Vliv na to má zřejmě fakt, že teplota 120 °C, kterou používá IMPROVE v prvním kroku, je příliš nízká a jak zjistil Grabowsky et al. (2011) neobjevuje se v ní prakticky žádná aromatika.

Bautista VII et al. (2015) porovnával frakce OC analyzované protokoly NIOSH, IMPROVE-A a EUSAAR2 na stejných vzorcích a zjistil, že zatímco obsah nejvíce těkavé frakce OC₁₄₀ v protokolu IMPROVE-A je téměř nulový, tak obsah jí ekvivalentních nejtěkavějších frakcí v protokolech EUSAAR2 a NIOSH se pohyboval okolo 10–13 %. U protokolu NIOSH zároveň pozoroval špatnou separaci všech frakcí a vysoké zastoupení nejméně těkavé frakce OC₈₇₀, ve které se uvolňuje i EC. Naopak u programu IMPROVE-A pozoroval, že část nejméně těkavé frakce OC₅₈₀ je pravděpodobně analyzována až v He/Ox. fázi jako EC. U protokolu EUSAAR2 pak uvádí zmírnění obou těchto negativních efektů.

Zajímavostí je práce kterou publikoval Duan et al. (2012), který, pomocí modifikovaného protokolu IMPROVE (max. teplota 700 °C), provedl EC/OC analýzu hliníkových fóliích z měření impaktorem. Výsledkem byly hmotnostní velikostní distribuce frakcí OC, které se však navzájem výrazně nelišily.

Chuang et al. (2013) měřil složení aerosolů při epizodách vypalování vegetace v Indočíně. Mimo jiné měřil složení EC a OC protokolem IMPROVE s výsledky, že

hlavními frakcemi OC v jemném aerosolu jsou OC₄₅₀ a OC₅₅₀ (zhruba ekvivalenty OC3 a OC4), a dále PC s OC₄₅₀ v hrubé frakci aerosolu (PM_{2,5-10}).

Některé studie, provedené hlavně v Americe a Asii, využívali frakce OC k určení zdrojů aerosolů pomocí faktorových analýz. Analýzy byly zaměřeny převážně na rozlišení dopravních emisí a ukazují, že emise z dieselů přispívají k více těkavým frakcím OC, zatímco frakce OC ze spalování benzínu jsou méně těkavé (příspěvek frakcí EC, které byly často hlavní složkou z dopravy v této rešerši nediskutujeme) (Watson et al., 1994; Kim a Hopke, 2004; Zhao a Hopke, 2004; 2006; Chow et al., 2004b; Liu et al., 2006; Brown et al., 2007; Cao et al., 2008; Sahu et al., 2011; Begum a Hopke, 2013). Závěry těchto faktorových analýz byly nezávisle podpořeny přímou analýzou laboratorních vzorků z dieslových a benzínových motorů provedených na frakcích OC pomocí hmotnostního spektrometru (Grabowsky et al., 2011).

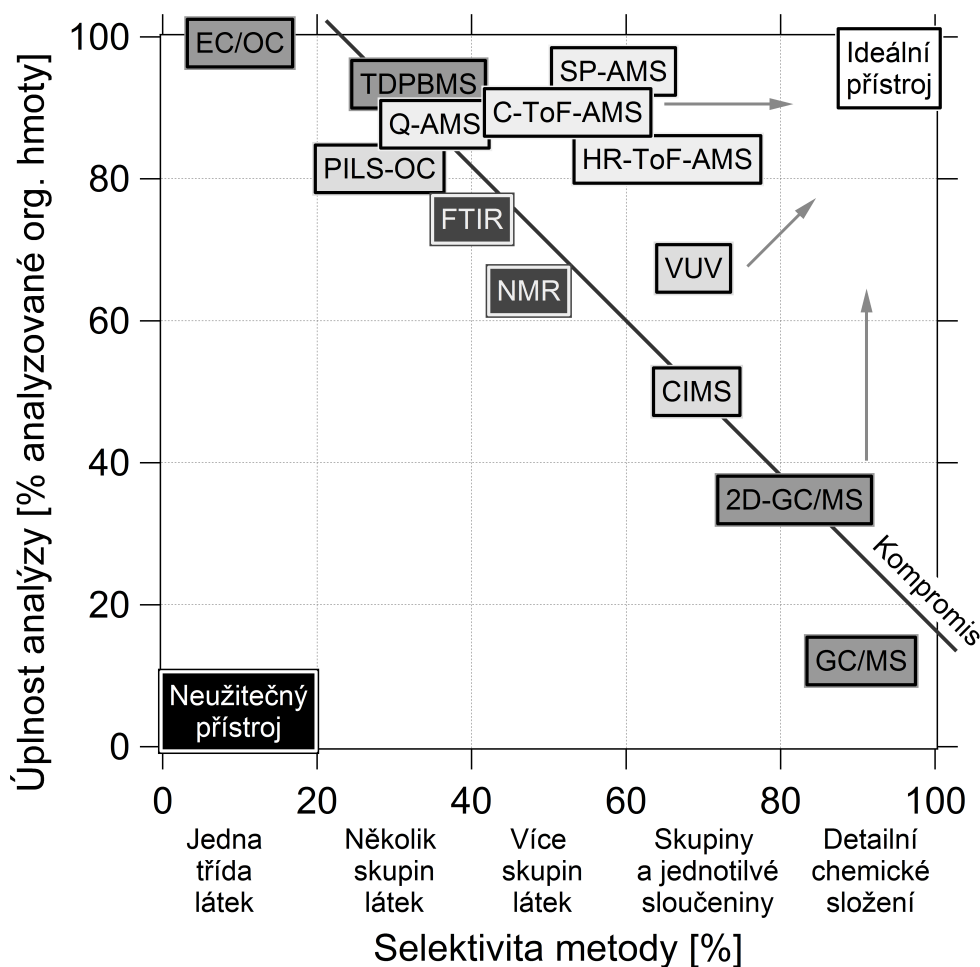
Další výsledky faktorových analýz spojují PC dohromady s výskytem síranů (Kim a Hopke, 2004; Zhao a Hopke, 2004; 2006) nebo se zdroji spalování (Sahu et al., 2011). Liu et al. (2006) identifikoval nejvíce těkavé frakce OC ve vztahu se spalováním uhlí a/nebo biomasy, zatímco Kim a Hopke (2004) je spojuje s spalovnami a spalováním olejů. Kouř ze spalování dřeva byl naopak spojován s méně těkavými frakcemi OC₄₅₀, OC₅₅₀ Zhao a Hopke (2006). Aromatické sloučeniny a produkty pyrolytického rozkladu (hlavně celulózy a ligninu spojeného se spalováním dřeva) byly analyzovány přímo hmotnostní spektrometrií u frakcí OC₂₅₀, OC₄₅₀ (Grabowsky et al., 2011).

Výše zmíněné práce ukazují, že studium frakcí OC může poskytnout dodatečné a cenné informace, které mohou vylepšit charakterizaci uhlíkatých aerosolů a jejich zdrojů. Z toho důvodu se jejich analýzou zabýváme i v rámci této práce.

2.7 Analýza uhlíkatých aerosolů

Existuje široké spektrum analytických metod, pomocí nichž lze analyzovat aerosoly, a to buď v on-line (okamžitá analýza) nebo off-line režimu (odběr na filtr a pozdější analýza v laboratoři). Z chemického hlediska je možno analyzovat jednotlivé sloučeniny, což je užitečné zejména v případech kdy chceme identifikovat markery specifických zdrojů (viz např. Simoneit, 2002; Křůmal et al., 2012). Tento způsob je však náročný jak laboratorně tak časově, a proto je analýza aerosolů často zjednodušována pouze na skupiny látek.

Uhlíkaté aerosoly je možno analyzovat různými přístroji, které se liší právě v tom co a jak jsou schopny zanalyzovat. Schématicky jsou možnosti vybraných přístrojů znázorněny na obrázku 4, na kterém je vidět, že při použití každého přístroje musíme přistoupit na určitý kompromis z hlediska toho, jak úplnou a detailní analýzu požadujeme. Jak ukazují šipky na obrázku 4 vývoj analyzátorů pro uhlíkaté aerosoly směřuje k hypotetickému „ideálnímu přístroji“, který v co nejkratším čase a co nejlepším velikostním rozlišení provede co nejdetailnější chemickou analýzu veškeré hmoty. Ideální přístroj neexistuje a



Obr. 4: Orientační schéma účinnosti metod používaných pro analýzu uhlíkatých aerosolů. Zkratky viz kapitola 2.7. Čím světlejší box, tím lepší časové a velikostní rozdělení. Šipky znázorňují směr vývoje k ideálnímu přístroji. Inspirováno přednáškou J. Jimeneze

v současnosti proto máme následující možnosti analýzy.

Detailnější chemické složení získáme např. pomocí plynové nebo kapalinové chromatografie spojené s hmotnostní detekcí (GC/MS, 2D-GC/MS), avšak získáme informaci pouze o části aerosolu. Další klasické analyzátoři organických látek jako jsou nukleární magnetická rezonance (NMR) nebo infračervená spektroskopie (FTIR) mají velké nároky na množství vzorku a proto mají zároveň horší časové a velikostní rozlišení. Navíc jsou NMR a FTIR techniky vhodné spíše pro analýzu individuálních látek než pro složité směsi. Z těchto důvodů jsou vyvíjeny nové typy přístrojů, které se specializují na měření aerosolů, a to pokud možno v on-line režimu. Z důvodu citlivosti se většinou jedná o různě upravené hmotnostní spektrometry, které mají velmi rychlou odezvu. První typy aerosolových hmotnostních spektrometrů (AMS) používají kvadrupólový detektor (Q-AMS, Jayne et al. (2000); TDPBMS, „Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer“ Tobias et al. (2000)) a pro zvýšení citlivosti byly později vyvinuty přístroje s Time-of-Flight (ToF) detektory – kompaktní (C-ToF-AMS, Drewnick et al.

(2005)) a s vysokým rozlišením (HR-ToF-AMS, DeCarlo et al. (2006)). Mezi novější typy analyzátorů patří AMS doplněné o další vylepšení, jako jsou např. ultrafialová fotoionizace (VUV, Shu et al. (2008)) nebo chemická ionizace (CIMS, Aljawhary et al. (2013)). Výše uvedené typy AMS jsou schopny analyzovat aerosol, který se odpaří při teplotách kolem 600 °C, a proto jimi nelze analyzovat EC. Tento problém částečně vyřešilo spojení AMS a laserového odpařovače s fotometrem (SP-AMS, Onasch et al. (2012)).

Jedním z mála přístrojů pro analýzu uhlíkatých aerosolů, které nejsou založeny na hmotnostní detekci, je analyzátor elementárního a organického uhlíku (EC/OC, Birch a Cary (1996)) nebo přístroj k analýze OC, který před analýzou zachycuje částice do kapaliny (PILS-OC, „particle-into-liquid sampler“, Peltier et al. (2007)). Oba přístroje jsou založeny na termo-optické analýze získaného vzorku.

V rámci této práce je jako hlavní přístroj pro měření uhlíkatých aerosolů používán EC/OC analyzátor a v kapitole 5.4 také hmotnostní spektrometr C-ToF-AMS. Z toho důvodu budou v následujících kapitolách tyto dva přístroje popsány detailněji.

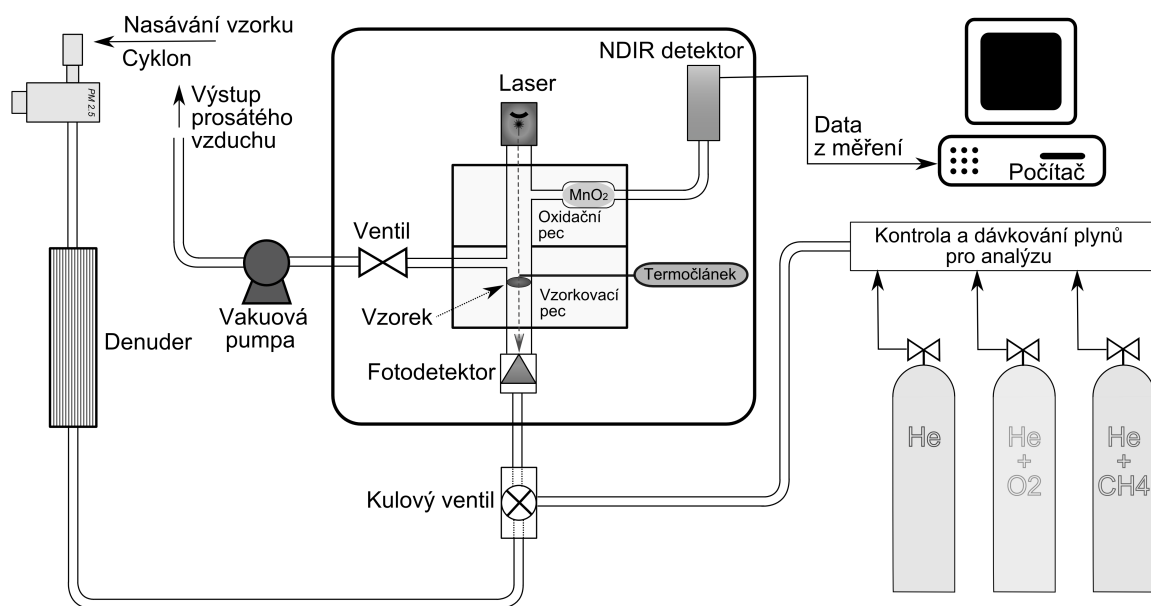
2.8 Analyzátor elementárního a organického uhlíku

Mezi základní termodesorpční analýzy, jejichž výstup poskytuje znalosti o zastoupení uhlíku v aerosolech, patří termo-optická metoda analýzy elementárního (EC) a organického uhlíku (OC) (Chow et al., 2007b). Součet EC+OC identifikujeme jako celkový uhlík (TC) naměřený v dané aerosolové frakci. Způsob termo-optické analýzy uhlíku v aerosolech je znám již od osmdesátých let minulého století (Tanner et al., 1982) a od té doby je neustále vyvíjen a optimalizován. V současnosti jsou ve vědeckých studiích nejčastěji prezentovány výsledky buď z přístroje od institutu DRI (Chow et al. (1993), <http://www.dri.edu>) nebo analyzátorů od společnosti Sunset Laboratory Inc. (<http://www.sunlab.com>), která vyrábí dva typy přístrojů – laboratorní pro off-line analýzu (Birch a Cary, 1996) a poloautomatické (tzv. *field analyzer*) pro semi-online analýzu (Bae et al., 2004; Bauer et al., 2009). Princip termo-optické analýzy je na všech výše citovaných přístrojích podobný, přičemž poslední dva uvedené přístroje se liší hlavně způsobem detekce analyzovaného uhlíku. Zatímco laboratorní přístroj používá plamenově ionizační detektor (FID), tak poloautomatický analyzátor používá nedisperzní infračervený detektor (NDIR).

V následujících podkapitolách je detailně prezentován princip analýzy EC a OC, který byl v rámci této práce prováděn na poloautomatickém EC/OC analyzátoru od firmy Sunset Laboratory.

2.8.1 Odběr vzorku

Vzorkování uhlíkatých aerosolů probíhá na křemenné filtry, protože ostatní typy filtrů nejsou pro tuto analýzu příliš vhodné z důvodu příliš vysoké teploty během analýzy



Obr. 5: Schéma poloautomatického EC/OC analyzátoru.

u běžně používaných teplotních protokolů. Samotný odběr může být zatížen vznikem různých artefaktů. Jak uvádí např. Huebert a Charlson (2000), buď může docházet k odpaření semivolatilních látek z odebraného aerosolu (to je označováno jako negativní artefakt) nebo naopak dochází k adsorpci VOC z ovzduší na filtr nebo odebraný aerosol (pozitivní artefakt, např. Cheng et al. (2009)). Při odběru vzorku uhlíkatých aerosolů je snahou minimalizovat vznik a vliv obou těchto artefaktů.

Poloautomatický přístroj na analýzu EC/OC aerosolů (schéma na obr. 5) zajistí jak odběr vzorku na filtr, tak jeho následnou analýzu. Díky okamžité analýze vzorku je minimalizován vznik negativních artefaktů, což je jeho hlavní výhodou oproti laboratornímu typu analyzátoru, kde může kvůli časovým prodlevám mezi odběrem a analýzou, a dále při následné manipulaci se vzorkem docházet k odpaření nejtěkavějších složek OC (Dillner et al., 2009).

Při vzorkování poloautomatickým analyzátozem je vzduch nasáván (průtok 8 l min^{-1}) skrz vstupní cyklon, který je zvolen v závislosti na tom jakou velikostní frakci aerosolů chceme analyzovat (k dispozici jsou cyklony pro frakce PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ a PM_{10}). Aby byl minimalizován vliv pozitivních artefaktů, prochází vzorek přes denuder (paralelně uspořádané difuzní uhlíkové filtry), na kterém jsou odstraněny páry těkavých organických látek (Subramanian et al., 2004; Arhami et al., 2006). Negativní artefakt je minimalizován také použitím dvou, v sérii umístěných, křemenných filtrů zvyšujících adsorbční kapacitu pro zachycení nejtěkavějších složek OC v průběhu odběru vzorku. Tyto filtry se nachází v přední tzv. vzorkovací peci (obr.5).

Vzorek pro laboratorní typ analyzátoru je nutno získat pomocí jiného přístroje, což může být vhodné v případech, když chceme z jednoho filtru provádět více analýz na různých přístrojích. Při vzorkování pro laboratorní analýzu je časté, že místo denuderu je používáno vzorkování na dva za sebou následující křemenné filtry. Plynná složka uhlíkatých aerosolů je tím vzorkována na oba filtry, zatímco aerosol pouze na přední filtr. Odečtením OC měřeném na zadním filtru od OC na předním filtru získáme výsledky korigované na pozitivní artefakty a jak uvádí např. Subramanian et al. (2004), tak pro 24-h vzorky ze všech ročních období jsou výsledky v rozumném souladu se vzorkováním s použitím denuderu.

2.8.2 Princip analýzy EC a OC

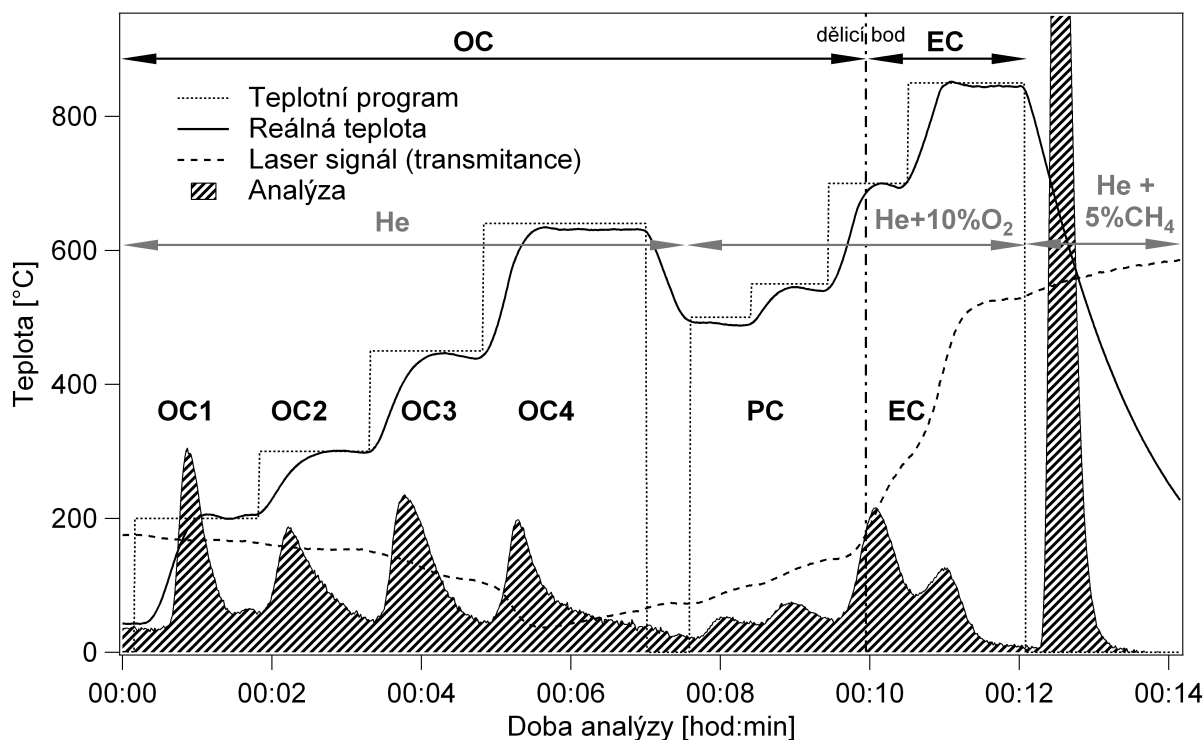
Základním předpokladem pro analýzu EC a OC je skutečnost, že organický uhlík (OC) je ze vzorku uvolňován zahříváním bez přítomnosti kyslíku, zatímco pro uvolnění elementárního uhlíku (EC) je kyslík potřeba.

Na začátku analýzy je vzorek hermeticky uzavřen a přístroj je proplachován heliem, v jehož inertní atmosféře je prováděna první část analýzy. Během té jsou postupným zahříváním (k teplotám až 900 °C v závislosti na použitém teplotním protokolu) ze vzorku uvolňovány organické sloučeniny a pyrolytické produkty, které jsou vedeny do druhé tzv. oxidační pece, ve které jsou, při teplotě ca 870 °C, uvolněné uhlíkaté sloučeniny katalyticky oxidovány pomocí MnO₂ na CO₂, jehož množství je následně kvantifikováno NDIR detektorem. U laboratorního typu analyzátoru je vznikající CO₂ za přítomnosti vodíku ještě zredukován na niklovém katalyzátoru na methan, jehož množství je měřeno FID detektorem.

V druhé části analýzy, při které je analyzován EC, je heliová atmosféra nahrazena směsí helia s kyslíkem (používá se směs He+10 %O₂, která je v přístroji nařaděna na poměr He+2 %O₂). Postupným zvyšováním teploty (opět až přes 900 °C) a oxidací vzorku jsou vypáleny a detekovány všechny zbývající stopy uhlíku.

Přestože by se ideálně měl veškerý OC uvolnit během první (heliové) fáze a EC během následující oxidační fáze, tak realita je trochu jiná. Zahříváním teplotně nestabilních organických sloučenin dochází (během první části analýzy) u části z nich ke tvorbě tzv. pyrolytického uhlíku (PC) (např. Huebert a Charlson, 2000; Yu et al., 2002). Pro zjištění množství vznikajícího PC, a tím jeho odlišení od EC, je potřeba určit dělicí bod mezi OC a EC⁴. K tomu se používá korekce na základě měření optických vlastností vzorku pomocí červeného laseru (vlnová délka 660 nm). Jak během vzorkování, tak před začátkem a během analýzy je neustále zaznamenávána změna transmitance (u laboratorních přístrojů i reflektance) při průchodu laserového paprsku přes analyzovaný filtr. Část OC, která je zahříváním převedena na PC, způsobuje ztmavnutí filtru a tím snížení intenzity laserového

⁴V angl. literatuře se dělicí bod mezi EC a OC označuje jako „split point“.



Obr. 6: Příklad analýzy elementárního a organického uhlíku protokolem Eussar2_short použitý v této práci (vytvořeno z hrubých dat, měření 16.11.2009 16:00–18:00).

signálu (viz obr. 6). Působením kyslíku v druhé části analýzy se vzniklý PC začne oxidovat a uvolňovat, což se projeví opětným zvýšením transmittance. V určitých případech, kdy vzorek např. obsahuje oxidy kovů, může k částečné oxidaci PC resp. EC (a tím zvyšování transmittance) docházet již v posledním kroku heliové fáze, což bylo pozorováno např. u starších, vícekrát exponovaných filtrů (Jung et al., 2011). Také je nutno uvést, že intenzita absorpce laserového signálu závisí i na teplotě filtru (Boparai et al., 2008), na což provádí přístroj automatické korekce. Bod, při kterém dosáhne transmittance stejné hodnoty jako na počátku analýzy je uváděn jako dělicí bod mezi OC a EC. Uhlík analyzovaný před dělicím bodem je považován za organický a uhlík uvolněný za touto čarou je považován za elementární. Celkově je tato korekce, díky níž je stanoven dělicí bod mezi OC a EC, založena na několika předpokladech. Za prvé, že EC resp. PC je jedinou složkou na filtru, která ovlivňuje absorpenci a reflektanci procházejícího světla, a dále, že EC a vzniklý PC zeslabují stejně procházející laserový paprsek nebo, že vzniklý PC se z filtru uvolňuje jako první (Turpin et al., 1990). Hranice mezi OC a EC může být pro každý vzorek jiná (rozdílné vzorky mohou různě pyrolizovat) a vyhodnocovací software ji určí automaticky (s možností ji změnit manuálně v případě pochybností o jejím správném určení).

Třetím a závěrečným krokem je analýza známého množství methanu (používá se směs He+5%CH₄), který slouží jako vnitřní standard pro každou analýzu. Všechny tři fáze měření jsou znázorněny na příkladu analýzy na obrázku 6.

Po analýze jsou získaná hrubá data zvláště vyhodnocována softwarem (RTCcalc od

Sunset Lab.) pro získání finálních koncentrací. Zde je možno data dodatečně korigovat, případně zvolit manuální dělicí bod mezi OC a EC (v případě kdy např. špatně fungoval laser), ale je třeba být opatrný na možné chyby těchto korekcí (Zheng et al., 2014).

2.8.3 Teplotní protokoly

Při analýzách jednoho vzorku různými protokoly by poloha dělicího bodu mezi EC a OC měla být ideálně stejná. Ve skutečnosti však byly zjištěny rozdílné dělicí body při optické korekci pyrolýzy pomocí transmitance a reflektance (Chow et al., 1993), a dále při použití rozdílných teplotních protokolů (Chow et al., 2004a). Obě tyto skutečnosti vedou k tomu, že použití rozdílných metod může významně ovlivnit množství naměřeného EC a OC a výběr teplotního protokolu může mít zásadní vliv na jejich správné určení. Zatímco obsah celkového uhlíku ($TC = OC + EC$) je při analýzách jednoho vzorku různými teplotními protokoly stejný, tak zjištěné koncentrace OC a EC se mohou výrazně lišit (Chow et al., 2001; Zhi et al., 2011; Bautista VII et al., 2015; Panteliadis et al., 2015). Z tohoto důvodu je věnována velká pozornost stanovení ideálního standardizovaného teplotního programu, ve kterém budou omezeny vlivy způsobující nepřesnosti při termo-optické EC/OC analýze.

Tabulka 3 ukazuje příklady několika teplotních protokolů z posledních let. Použití protokolů NIOSH a IMPROVE je ve vědecké komunitě asi nejčastější, protože byly již v devadesátých letech užívány pro měření atmosférických aerosolů v rámci americké monitorovací sítě. Protokol NIOSH (EPA STN) (Peterson a Richards, 2002) má vyšší teplotu v první fázi měření (až 900 °C), pro korekci pyrolýzy používá transmitanci a byl původně navržen pro analýzu dieslových emisí a používán na městských stanicích. Protokol IMPROVE (Chow et al., 1993) má v první (heliové) fázi nižší teploty než NIOSH, pro korekci používá reflektanci a byl používán pro měření vzorků z pozadových stanic. Vzhledem k rozdílným teplotám v protokolech NIOSH a IMPROVE, dochází v heliové fázi k různé úrovni pyrolýzy vzorků, čehož důsledkem je, že při analýzách totožného vzorku těmito protokoly dává NIOSH menší koncentrace EC než IMPROVE. Studie, které ukázaly rozdíly při paralelním měření různými protokoly (Chow et al., 2001; 2004a) vedly k tomu, že program IMPROVE byl v roce 2005 nahrazen částečně upraveným protokolem IMPROVE-A (Chow et al., 2007a), který je od roku 2009 používán i na městských stanicích, takže v rámci celé americké monitorovací sítě lze získat konzistentní a porovnatelné výsledky EC/OC analýz. V rámci ostatních kontinentů dochází k návrhu vlastních protokolů, které určitým způsobem reflektují jak zkušenosti z předchozích studií (Watson et al., 2005), tak případné vlastnosti aerosolů charakteristické pro daný světadíl. Jako příklad uveďme např. variantu NIOSH protokolu, který byl pod názvem ACE-Asia (Schauer et al., 2003) používán při měření v Asii nebo protokol EUSAAR2 (Cavalli et al.,

Tab. 3: Příklady teplotních protokolů používaných pro analýzu EC/OC.

Teplotní programy							
Plyn	Frakce uhlíku	NIOSH ^a [°C, s]	IMPROVE-A ^b [°C, s]	ACE-Asia ^c [°C, s]	EUSAAR2 ^d [°C, s]	EnCan ^e [°C, s]	FAST ^f [°C, s]
He	OC1	310, 60	140, 150-580	340, 60	200, 120	550, 600	—
He	OC2	475, 60	280, 150-580	500, 60	300, 150	—	—
He	OC3	615, 60	480, 150-580	615, 60	450, 180	—	—
He	OC4	900, 90	580, 150-580	870, 90	650, 180	870, 600 [†]	—
He/Ox.	PC,EC*	600, 45	580, 150-580	550, 45	500, 120	—	850, 210
He/Ox.	PC,EC	675, 45	740, 150-580	625, 45	550, 120	—	—
He/Ox.	PC,EC	750, 45	840, 150-580	700, 45	700, 70	—	—
He/Ox.	EC	825, 45	—	775, 45	850, 80	800,420	—
He/Ox.	EC	920, 120	—	850, 45	—	—	—
He/Ox.	EC	—	—	900, 120	—	—	—

^a NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health; Peterson a Richards (2002))

^b IMPROVE (Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments; Chow et al. (1993; 2007a)).

Čas je proměnlivý z důvodu co nejlepší separace frakcí.

^c ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiment-Asia; Schauer et al. (2003))

^d EUSAAR (EUropean Supersites for Atmospheric Aerosol Research; Cavalli et al. (2010))

^e EnCan Tot900. (Huang et al., 2006) [†] PC určený v He fázi

^f FAST angl. „rychlý“ (Arhami et al., 2006)

* Dělicí bod mezi PC a EC není pevný a je pro každé měření stanoven zvlášť na základě měření transmitance nebo reflektance laseru skrz analyzovaný filtr.

2010), který byl na základě měřicích studií navržen a schválen⁵ jako standardní protokol pro měření EC/OC na evropských pozadových stanicích.

Teplotní protokoly je dobré přizpůsobit i délce odběru aerosolu. Během on-line měření v krátkých periodách (např. 2-h) je dobré maximálně prodloužit čas odběru vzorku, abychom získali obsah vzorku, který je nad detekčním limitem přístroje, a zároveň minimalizovali dobu bez odběru. Z těchto důvodů je vhodné používat zkrácené verze protokolů – viz např. zkrácená verze protokolu EUSAAR2 (Vodička et al., 2013, tab. 4 na str. 33), na jehož výsledcích jsou založeny i výsledky této práce. Obecně je v EC/OC analyzátoru možno nastavit a experimentovat s libovolným teplotním programem. Jako příklady experimentálních programů uvádíme např. protokol EnCan (Huang et al., 2006), který byl používán pro separaci OC, PC a EC pro jejich následnou izotopovou analýzu, a dále protokol FAST (Arhami et al., 2006), který může sloužit pro velmi rychlé (ca 4 minutové) analýzy dělané během krátkých vzorkovacích period (např. 1-h cykly). Protokol FAST vynechává první (heliovou) fázi a provede pouze rychlou analýzu v He/Ox. módu

⁵Schváleno dne 27.3.2015 na jednání CEN (European Committee for Standardization) WG35.

při maximální teplotě. Tímto postupem však získáme pouze koncentraci TC, přičemž hodnoty EC a OC je možno dopočítat na základě optických měření laserem, která běží paralelně s teplotní metodou analýzy.

2.8.4 Optický EC a OC

Vedle EC a OC určených pomocí výše uvedené termo-optické analýzy umožňuje analyzátor určit také tzv. optický elementární uhlík (OptEC). K tomu se využívá měření transmitance laseru skrz vzorek před a po analýze a rozdíl v jejich intenzitách je pomocí tzv. atenuačního koeficientu přepočítán přímo na koncentraci EC na filtru (Jeong et al., 2004). Atenuační koeficient je vztažen na množství EC a plochu filtru. Čím je vzorek tmavší, tím atenuační koeficient klesá, nicméně tato závislost není lineární a jeho hodnota u EC/OC analyzátoru není fixní. Pro každou analýzu je stanoven zvlášť, a to přepočtem přes polynom, který reflektuje zjištěnou absorbanci v závislosti na termálním EC (Jeong et al., 2004). Tento polynom je standardně stanoven výrobcem EC/OC analyzátoru na základě jeho měření atmosferických aerosolů protokolem NIOSH, nicméně pro různá prostředí a teplotní protokoly se může jejich hodnota lišit a proto existuje možnost hodnoty polynomu ve vyhodnocovacím software změnit na základě vlastních měření. Poloautomatický analyzátor navíc laser využívá i k neustálému měření ztmavnutí filtru během vzorkování a po přepočtech je tato hodnota zaznamenávána jako koncentrace OptEC v minutových intervalech. Na základě našich pozorování je však nutno uvést, že minutové rozlišení OptEC příliš osciluje a k získání relevantních hodnot je třeba brát v potaz alespoň 5min průměry. Vedle OptEC je možno pro danou analýzu, za využití termálně získaných hodnot TC, dopočítat i tzv. optický organický uhlík (OptOC) a to podle rovnice $\text{OptOC} = \text{TC} - \text{OptEC}$.

Měření OptEC se v principu velmi podobá měření tzv. černého uhlíku (BC) pomocí aethalometru (Hansen et al., 1984), nicméně díky výše uvedenému přepočtu se jedná o rozdílnou veličinu. Absolutní koncentrace OptEC stanovené na základě výrobcem stanoveného přepočítávacího polynomu jsou často nižší (až o polovinu), ale korelace trendů mezi EC a OptEC je vysoká ($R^2 = 0,80-0,98$; Arhami et al. (2006)). Využití OptEC může být výhodné při nižších koncentracích aerosolů, když se teplotně stanovené EC blíží mezi stanovení detekce (viz kapitola 2.8.6) nebo při použití výše zmíněného teplotního protokolu FAST.

2.8.5 Analýza uhličitánů EC/OC analyzátozem

Vzorky aerosolu, které jsou odebrány např. v blízkosti lomů nebo staveb, mohou obsahovat uhličitany. Vzhledem ke svému původu jsou uhličitany obsaženy převážně v hrubé frakci aerosolu. Přístroj je (v závislosti na teplotním protokolu) většinou analyzuje v první (heliové) fázi analýzy a spolu s širokým spektrem organických látek je zařadí pod

organický uhlík (Karanasiou et al., 2011). V závislosti na druhu a krystalové struktuře se uhličitany uvolňují při různých teplotách, např. při použití protokolu EUSAAR2 typicky v teplotních frakcích OC3 (450 °C) a OC4 (650 °C) (Cavalli et al., 2010). Při použití programu IMPROVE, který používá nižší teploty, se však uhličitany mohou uvolnit i během He/Ox. fáze a potencionálně být detekovány jako EC.

Ať tak či onak, pokud chceme uhličitany odlišit a definovat jejich koncentraci, je nutno tomu přizpůsobit analýzu. Jedním z možných postupů je odstranění uhličitánů parami HCl (např. umístěním vzorku do exsikátoru s HCl). Pokud se změří dva vyřiznuté filtry, jeden před a druhý po odstranění uhličitánů, tak rozdílem těchto dvou analýz získáme jejich množství. Nicméně použití HCl může způsobovat také ztráty těkavých organických kyselin (Chow et al., 1993) a mít silný vliv na pyrolýzu vzorků atmosférických aerosolů (Jankowski et al., 2008). Jako alternativní možnosti analýzy uhličitánů jsou uváděny např. teplotní vyčištění filtru odstraněním EC a OC ze vzorku (např. při teplotách 460 °C po dobu 1-h v kyslíkové atmosféře) a následná analýza TC (Jankowski et al., 2008), nebo přímé stanovení množství CO₂, které se uvolňuje při acidifikaci vzorku. Analýzu uhličitánů je také možné provést manuální integrací na základě znalosti charakteristického píku, který uhličitany tvoří v termogramu. Tento způsob popisuje Karanasiou et al. (2011) na vzorcích z jižní Evropy obsahujících písek ze Sahary, avšak je zatížen značnou mírou nejistoty.

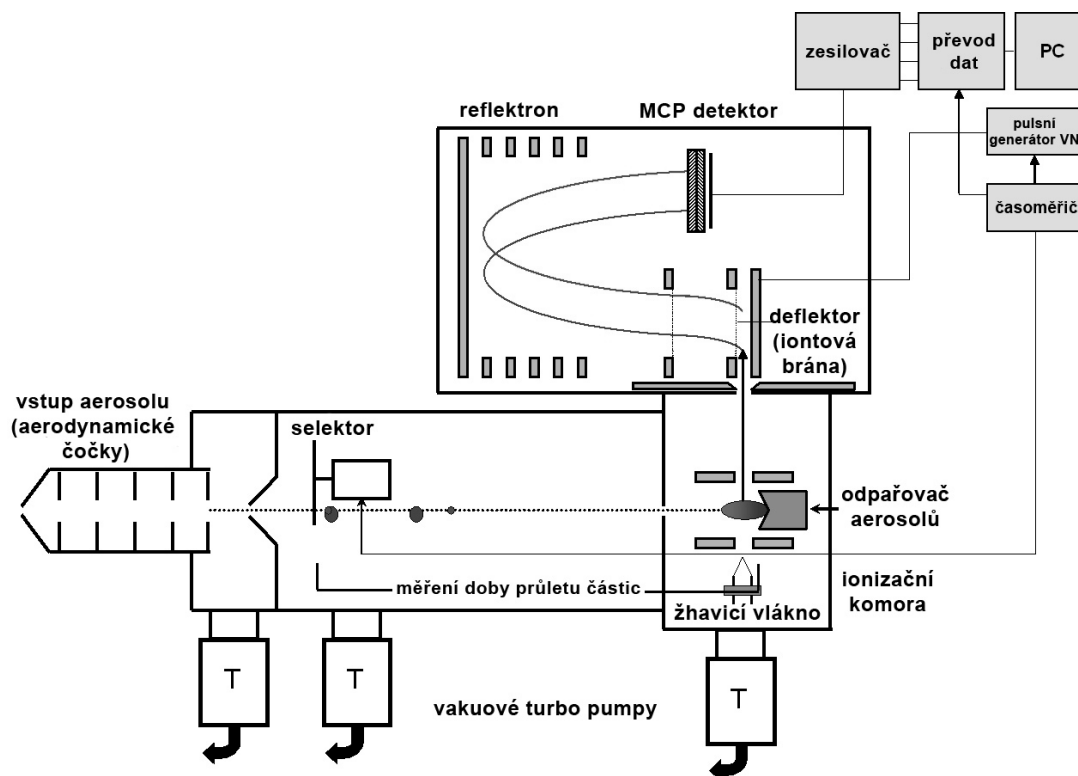
Každopádně, z výše uvedeného plyne, že analýza uhličitánů je časově náročnější a není použitelná při automatickém kontinuálním měření EC a OC na monitorovacích sítích. S ohledem na povahu stanic, použití poloautomatického EC/OC analyzátoru a zaměření výzkumu na jemný aerosol nejsou v rámci této práce uhličitany samostatně analyzovány a pokud by byly přítomny, tak bude jejich velmi nízký obsah zřejmě součástí OC.

2.8.6 Detekční limity EC/OC analyzátoru

S průběžným vývojem EC/OC analyzátorů se postupně zlepšuje i jejich citlivost, kterou Bauer et al. (2009) uvádí zhruba následující. Pro 2-h odběrový cyklus (105 minut vzorkování při průtoku 8 l min⁻¹) jsou limity detekce pro TC, OC a EC v rozmezí 0,2–0,3 μgCm⁻³ a pro OptEC 0,01–0,02 μgCm⁻³. Pro přístroj byla též stanovena výběrová směrodatná odchylka měření, která se pro TC a OC pohybuje kolem 5 %, a pro OptEC ca 10 %. Největší odchylka, kolem 24 %, byla stanovena pro EC, což bylo způsobeno zejména špatnou shodou mezi přístroji při nízkých koncentracích EC, které byly na hranici meze detekce (Bauer et al., 2009). Pro vzorky s vyššími koncentracemi EC byl pozorován i menší rozptyl při porovnání mezi dvěma přístroji (Arhami et al., 2006) a proto pro ně lze předpokládat také menší směrodatnou odchylku. Detekční limity EC/OC analyzátoru se tak stávají limitujícím faktorem pro délku odběru vzorku, čemuž byla přizpůsobena i doba odběru v rámci této práce.

2.9 Aerosolový hmotnostní spektrometr

Aerosolový hmotnostní spektrometr (AMS) je přístroj, který byl navržen a vyvinut relativně nedávno (Jayne et al., 2000) za účelem on-line měření a charakterizace aerosolů. Přístroj umožňuje provádět analýzy s minutovým rozlišením při citlivosti okolo $0,1 \mu\text{gm}^{-3}$ a zároveň má schopnost určit velikostní distribuci a chemické složení aerosolů. S těmito vlastnostmi se tak jedná o jeden z nejpokročilejších nástrojů pro chemickou on-line analýzu na poli aerosolových věd.



Obr. 7: Schéma C-ToF-AMS. Převzato a upraveno z Drewnick et al. (2005).

Pro měření aerosolů v rámci této práce jsme měli k dispozici hmotnostní spektrometr, pro který se užívá označení C-ToF-AMS⁶ (dále v textu již bude označován pouze zkratkou AMS)(Drewnick et al., 2005) a jehož schéma je na obrázku 7. Principiálně AMS funguje tak, že aerosolové částice jsou nasávány přes vstupní aerodynamické čočky, kde jsou uspořádány do úzkého paprsku, který prochází přes vevakuovanou komoru do odpařovače. Zde jsou, typicky při teplotě 600°C , odpařeny, ionizovány a následně analyzovány pomocí ToF detektoru. V závislosti na způsobu, kterým je v přístroji používán selektor⁷, tak přístroj měří hmotnostní spektra aerosolů, velikostní distribuce nebo pozadové měření (detaily viz např. Canagaratna et al. (2007)).

Tento aerosolový spektrometr umožňuje měřit částice v rozsahu zhruba 50–800 nm, přičemž je schopen přiřadit kompletní hmotnostní spektra jednotlivým částicím. Nicméně

⁶Z angl. „Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer“.

⁷V angl. se používá termín „chopper“.

i tento typ AMS má své limity. Přístroj analyzuje pouze částice, které se vypaří dostatečně rychle při teplotě kolem 600 °C (teplota žhavicího vlákna v odpařovači aerosolů na obr. 7) a při vysokém vakuu (ca 10–15 Pa)(Canagaratna et al., 2007). Mezi takové látky, které jsou úspěšně pomocí AMS analyzovány, náleží organické aerosoly spolu s hlavními anorganickými látkami jako jsou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 a NH_4Cl . Jednotlivé chemické látky jsou detekovány jako hmotnostní fragmenty vzniklé elektronovou ionizační impakcí. Mezi aerosoly, které nejsou v AMS odpařeny a tím pádem nejsou analyzovány, patří minerální látky, EC, popílek, prvky zemské kůry a jejich oxidy, a mořská sůl.

V rámci této práce byl AMS použit k porovnávacím měřením organických aerosolů s EC/OC analyzátozem, jejichž výsledky jsou uvedeny v kapitole 5.4.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cíle této práce jsou následující:

- Analyzovat uhlíkaté aerosoly (na úrovni OC a EC) ve vyšším časovém rozlišení na příměstské stanici u Prahy, tak aby bylo možno studovat jejich sezónní, měsíční, týdenní a denní chování.
- Charakterizovat chování organického uhlíku v aerosolech v závislosti na jeho těkavosti (studium teplotních frakcí OC).
- Paralelním měřením na příměstské a pozadové (venkovské) stanici posoudit rozdíly jak na obou, tak mezi oběma stanicemi během topné a netopné sezóny. Zkoumat hlavní rozdíly v denních trendech OC, EC a OC frakcí za účelem posouzení antropogenního vlivu na vznik těchto aerosolů.
- Porovnáním výsledků z měření OC a EC s meteorologií a plynnými polutanty identifikovat možné zdroje uhlíkatých aerosolů .
- Porovnat výsledky z měření uhlíkatých aerosolů z EC/OC analyzátoru a AMS spektrometru za účelem bližší charakterizace frakcí OC v letním a zimním období.

4. METODICKÁ A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Měřicí stanice

Měření atmosférických aerosolů byla prováděna na dvou stanicích Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) vzdálených od sebe ca 80 km vzdušnou čarou (obrázek 8). Hlavní část dat, která reprezentuje příměstský aerosol, byla získána na stanici Praha-Suchdol a srovnávací (paralelní) měření, reprezentující pozadový venkovský aerosol, byla uskutečněna na observatoři Košetice.



Obr. 8: Pozice měřicích stanic Praha-Suchdol a Košetice. Zdroj mapy: Google maps

4.1.1 Stanice Praha-Suchdol

Stanice Praha-Suchdol ($50^{\circ}7'36.473''N$, $14^{\circ}23'5.513''E$, 277 m n. m.) je ČHMÚ oficiálně klasifikována jako pozadová předměstská stanice. Reprezentuje obytnou zónu, která je situována na vyvýšené planině nad řekou Vltavou na severozápadním okraji Prahy (ca 1,25 milionů obyvatel).

Přístroje na měření atmosférických aerosolů spolu s automatickou monitorovací stanicí ČHMÚ byly umístěny v areálu Akademie věd České republiky (AV ČR), ca 20 m od sebe. Vzorkovací hlavy přístrojů byly instalovány na střeše stanice ve výšce 5 m nad zemí.

Hlavními zdroji znečištění ovzduší na této stanici jsou lidská sídla a doprava. Nejbližší obytné domy (vytápěné plynem) jsou 30 m jihovýchodně a ve stejném směru se nachází i centrum Prahy vzdálené asi 5 km. Nejbližší domy používající k vytápění uhlí a/nebo biomasu se nachází ca 200 m na sever a severovýchod ve staré části Suchdola. Nejbližší hlavní silnice (10–15 tisíc aut denně) je 250 m na sever, přičemž v okruhu 1 km se nenacházejí žádné další hlavní silnice. Za zmínku stojí, že v oblasti je silnější

letecký provoz, a to díky blízkosti mezinárodního letiště Václava Havla Praha-Ruzyně (dále v textu jen „letišťe“), které se nachází ca 9 km na jihozápad, přičemž stanice se nachází v jeho hlavním přistávacím koridoru.

4.1.2 Observatoř Košetice

Observatoř Košetice (49°34'24.127"N, 15°4'49.671"E, 534 m n. m.) je specializované pracoviště ČHMÚ zaměřené na monitoring kvality životního prostředí. Z hlediska posuzování kvality ovzduší se jedná o hlavní českou pozadovou stanici, která reprezentuje venkovské prostředí ve střední Evropě. O její významnosti vypovídá skutečnost, že je jako tzv. „superstanice“ zahrnuta v mnoha mezinárodních programech a vědeckých projektech (Váňa a Holoubek, 2007; Váňa a Dvorská, 2014).

Stanice se nachází na Vysočině, v zemědělské a lesnaté krajině, mimo souvislé osídlení a mimo přímý dosah zdrojů znečišťování ovzduší a životního prostředí obecně. Je zde také nízká frekvence dopravy a nejbližší hlavní silnice se nachází ca 1 km na severovýchod.

Přístroj pro poloautomatickou analýzu EC a OC v aerosolech byl umístěn v klimatizovaném kontejneru ČHMÚ. Odběrový cyklon a denuder byly umístěny na střeše kontejneru ve výšce ca 4 m nad zemí.

4.2 Vzorkování a data z EC/OC analyzátoru

Měření OC a EC v této práci byla provedena poloautomatickými EC/OC analyzátory od firmy Sunset Laboratory (Bae et al., 2004; Bauer et al., 2009). Jako vstupní inlet byl použit cyklon pro odběr velikostní frakce $PM_{2,5}$ a pro porovnání s AMS (kapitola 5.4) cyklon na frakci PM_1 . Během vzorkování byly přístroje vybaveny denudery k odstranění plynné složky VOC, které byly umístěny venku nad střechou odběrového kontejneru, tak aby bylo minimalizováno ovlivnění analýzy OC (více viz kapitola 4.3).

Vzorky byly odebírány ve 2-h intervalech, které zahrnovaly i samotnou analýzu. Tato vzorkovací doba, dle našich zkušeností, představuje určitý minimální interval, který je při vzorkování na suchdolské stanici nutný pro získání relevantních koncentrací, tak aby se při celoročním kontinuálním měření pohybovaly nad limity detekce přístroje (viz kapitola 2.8.6 na str. 27). Aby bylo vzorkování co možná nejdélejší, tak byla pro analýzu použita zkrácená verze teplotního programu EUSAAR2, která je uvedena v tabulce 4, a která i s chlazením zabere ca 15 minut. I když je tento protokol kratší než originální EUSAAR2 protokol (Cavalli et al., 2010), tak stále dobře separuje jednotlivé frakce uhlíku (viz obr. 6 na str. 23).

Na základě měření transmitance laserového paprsku skrz analyzovaný filtr byly během každé analýzy prováděny automatické korekce na vznik pyrolytického uhlíku a hranice mezi EC a OC byla stanovena automaticky (software: RTCalc522 a RTCalc526, SunsetLab). Zhruba v týdenních intervalech byly prováděny kontrolní analýzy roztokem

Tab. 4: Modifikovaný protokol EUSAAR2 použitý pro analýzu EC a OC v této práci.

Plyn	Frakce uhlíku	Teplota [°C]	Doba zdržení [s]
He	OC1	200	90
He	OC2	300	90
He	OC3	450	90
He	OC4	650 (640)*	135
He/Ox.	PC,EC**	500	60
He/Ox.	PC,EC	550	60
He/Ox.	PC,EC	700	60
He/Ox.	EC	850	100

* Teplota 640 °C ve čtvrtém kroku byla použita v období 7.9.2009-10.2.2010, 9.4. - 23.5.2010 a 3.8. - 16.8.2010.

** Dělicí bod mezi PC a EC není pevný a pro každé měření byl stanoven zvlášť na základě měření transmitance laseru skrz analyzovaný filtr.

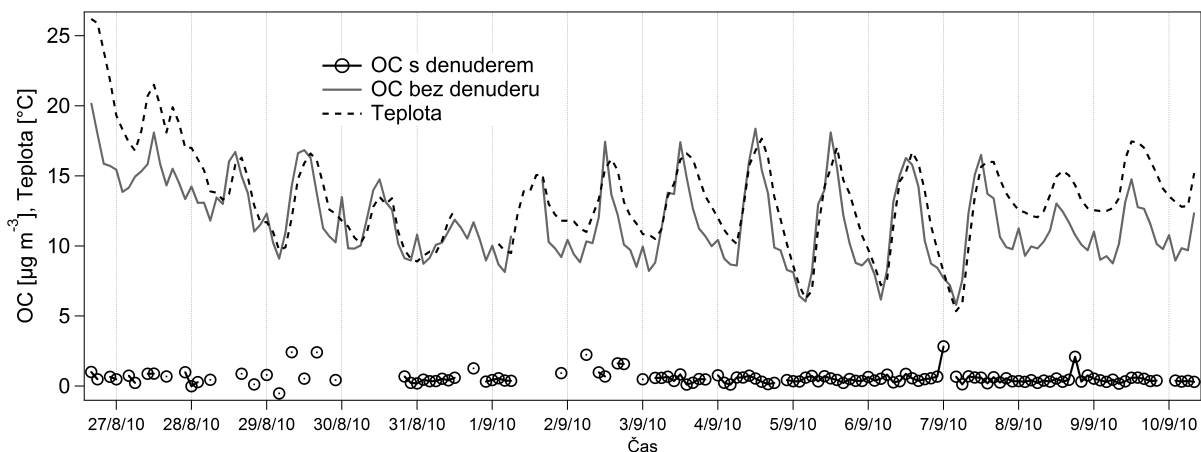
sacharózy (10 µl o koncentraci 10 gl⁻¹). Pokud během analýz sacharózou nebyly naměřeny očekávané hodnoty (např. při výměně plynové bomby), byla provedena recalibrace přístroje.

Přístrojové blanky byly měřeny dvakrát denně ve 12:00 a 0:00 (půlnoční a polední vzorkování tak byla o ca 15 min. kratší), přičemž tyto reprezentují pouze pozadový signál přístroje bez ohledu na koncentrace. Z toho důvodu není (a ani být nemůže) hranice mezi EC a OC během měření blanků stanovena správně, a proto tato měření reprezentují pouze hodnoty blanků pro TC a případně OC frakcí, jejichž hranice jsou stanoveny ve vyhodnocovacím programu. Během ročního měření (viz kapitola 5.1) byl pro EC/OC analyzátor stanoven průměrný blank TC = 0,30 ± 0,20 µg. Nicméně, měření blanků byla prováděna hlavně z důvodu odhalení nechtěných odchylek během analýz a níže prezentovaná data nebyla na blanky korigována. Výjimkou je korekce EC/OC dat pro jejich porovnání s AMS, kdy byla hranice mezi EC a OC pro blank měření stanovena manuálně, což je detailněji popsáno přímo v kapitole 5.4 (str. 5.4).

Vedle instrumentálních blanků byly měřeny i tzv. dynamické blanky o nichž pojednává následující kapitola 4.3.

4.3 Kontrola účinnosti denuderů

Aby koncentrace OC nebyla ovlivněna plynou složkou těkavých organických látek, byl při vzorkování aerosolů na EC/OC analyzátoru předřazen tzv. denuder. Jedná se o paralelně uspořádané difuzní filtry s aktivním uhlím, na kterých jsou zachyceny

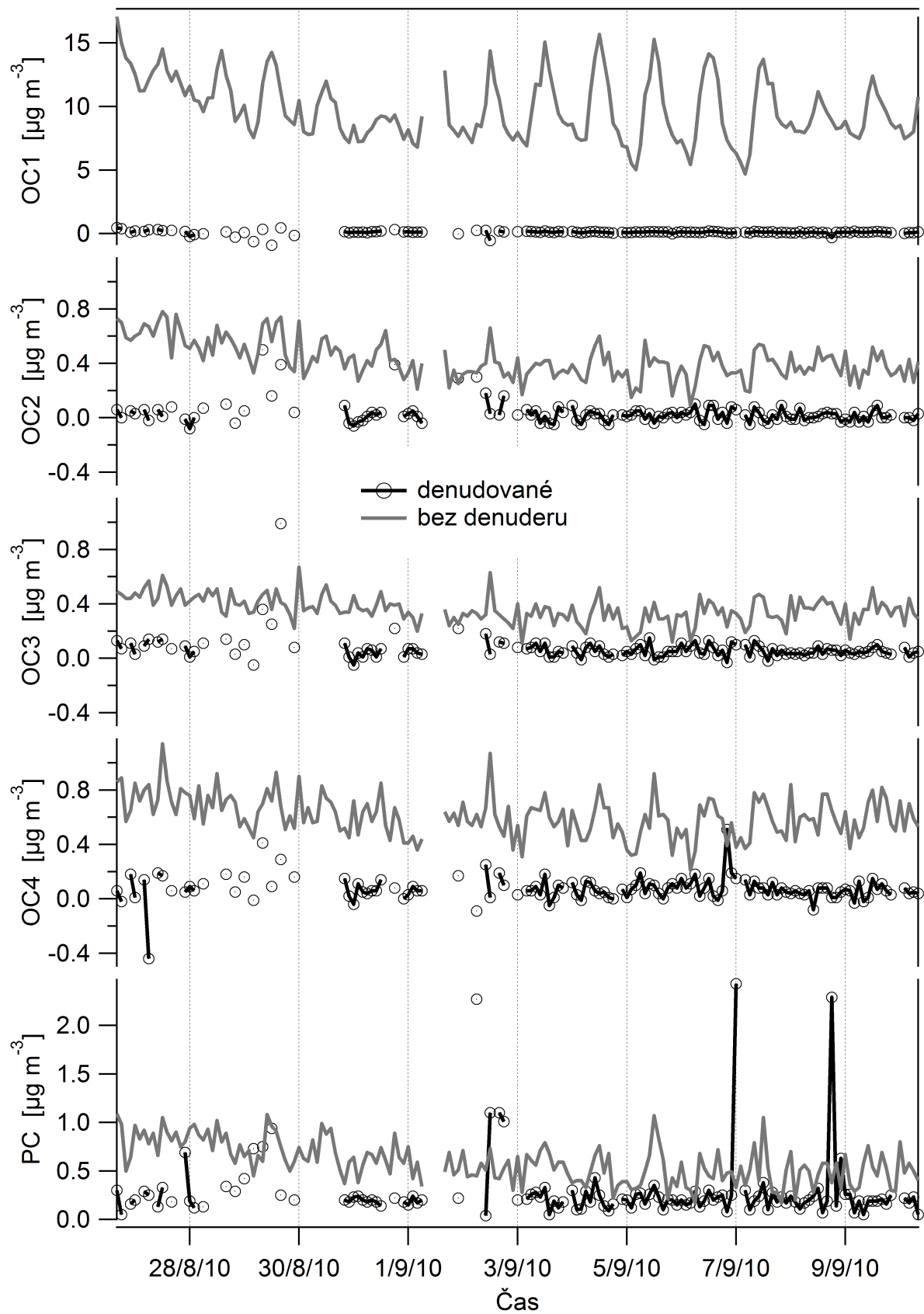


Obr. 9: Srovnání koncentrací OC při použití resp. nepoužití denuderu.

organické látky v plynné fázi, zatímco aerosoly projdou do analyzátoru (Huebert a Charlson, 2000; Subramanian et al., 2004; Arhami et al., 2006). Abychom ověřili účinnost používaného denuderu, provedli jsme paralelní měření dvou analyzátorů s a bez denuderu. Oba přístroje měly zároveň místo vstupního cyklonu křemenný filtr (Pall Tissuquartz, filtrační účinnost 99,97%), který zachytával aerosoly na vstupu a do přístrojů tak prošla pouze plynná složka. Přístroj s denuderem na něm zachytává plynnou složku dříve než dorazí na křemenný filtr pro záchyt aerosolů a koncentrace OC by se tak měly blížit instrumentálnímu blanku – takto získané koncentrace zároveň odrážejí tzv. dynamický blank (Subramanian et al., 2004).

Analýza dynamických blanků ukazuje na schopnost denuderů adsorbovat VOC jak je vidět na srovnávacím měření na obrázku 9, který znázorňuje průběh koncentrací OC za použití resp. nepoužití denuderu. Měření byla prováděna ve 2-h časovém rozlišení, stejně jako regulérní měření. Z obrázku 9 je zřejmé, že bez použití denuderu by měření OC byla velmi nadhodnocena. Dále je vidět, že OC měřené bez denuderu odrážejí hodnoty koncentrací, které silně korelují s teplotou ovzduší a tím pádem pravděpodobně i s obsahem VOC v ovzduší. Podíváme-li se na příspěvek VOC k jednotlivým frakcím OC (obr. 10), tak zcela očekávaně je hlavní příspěvek v nejtěžavější frakci OC1 (průměrně 100x vyšší bez denuderu než s denuderem). V dalších frakcích OC2—OC4 se absence denuderu také projeví, ale oproti příspěvku k OC1 výrazně méně — průměrné koncentrace byly vyšší ca 14x pro OC2, 5x pro OC3, 8x pro OC4 a 2x pro PC (obr. 10). Zde se však výrazně projevuje také vliv instrumentálního blanku, který se stává významným ve srovnání s velmi nízkými koncentracemi vyšších teplotních frakcí pocházejících z adsorbovaných VOC.

Pro ověření účinnosti denuderu bylo tímto způsobem změřeno 121 dynamických blanků (viz měření s denuderem) s průměrnou hodnotou $TC = 0,58 \pm 0,47 \mu\text{g m}^{-3}$. Pokud tuto hodnotu srovnáme s instrumentálním blankem ($TC = 0,30 \pm 0,20 \mu\text{g}$) vidíme, že nárůst chyby je při vzorkování zhruba dvojnásobný. Výsledná data přesto nebyla



Obr. 10: Srovnání koncentrací OC frakcí při použití resp. nepoužití denuderu.

korigována ani na dynamický blank, protože podle našich zjištění není automatická hranice mezi EC a OC určena správně ani při jeho měření (hranice by reflektovala adsorbované plyny a nikoliv aerosoly). Korekce na blank měření nebyly prováděny ani v jiných studiích, kde probíhala měření na poloautomatickém EC/OC analyzátoru (viz např. Aurela et al. (2011)).

Srovnávací měření tak ukázala na nezbytnost používání denuderů, jejichž filtry byly v rámci této práce měněny zhruba po dvou měsících. Dle výrobce je filtry do denuderů možno i recyklovat, a to jejich vypálením v peci na 200 °C po dobu 4 hodin.

4.4 Analýzy a data z AMS

Aerosolový hmotnostní spektrometr (AMS) byl v této práci použit jako doplňkový aerosolový přístroj ke srovnání s výsledky EC/OC analýz. Byly provedeny celkem dvě srovnávací kampaně – letní a zimní. Aerosol v AMS byl analyzován v 1 minutovém časovém rozlišení a před vstupem do přístroje byla odstraněna voda na sušiči s Nafionem od společnosti Perma Pure (model: MD-110-24P-4).

Před každou měřicí kampaní byly na AMS provedeny kalibrace průtoku, kalibrace na velikost částic a kalibrace ionizační účinnosti (IE). Pro získání co možná nejkorektnějších výsledků z AMS bylo potřeba provádět dodatečná měření a data příslušně upravit. Z toho důvodu bylo měření IE prováděno v týdenních intervalech metodou BFSP („Brutal Force Single Particle“, Drewnick et al. (2005)). Při kalibraci byl použit komerční generátor pro tvorbu částic z roztoku NH_4NO_3 o koncentraci $0,5 \text{ g l}^{-1}$. Získané částice byly sušeny v difuzním silikagelovém sušiči a následně byla na diferenciálním třídíči pohyblivosti částic (DMA⁸) vyříznuta frakce monodisperzního aerosolu (300–400 nm) vhodná pro BFSP kalibraci. Ze získaných dat byly pro každou kampaň vypočítány průměrné hodnoty IE (zima: $3,01\text{e-}7 \pm 1,16\text{e-}8$, léto: $1,45\text{e-}7 \pm 4,01\text{e-}9$), které byly použity pro korekci dat.

V týdenních intervalech byla prováděna také měření přes HEPA filtr (tzv. nulové scany). Data z AMS byla zpracovávána pomocí programu Squirrel 1.53G (Sueper, 2014), který pracuje v prostředí programu Igor (www.wavemetrics.com). Za pomoci fragmentační tabulky (Allan et al., 2004) přiřazuje Squirrel signály jednotlivých m/z hmot hlavním chemickým skupinám měřených pomocí AMS (organika, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^-). Fragmentační tabulka byla upravená na základě měření s HEPA filtry. Před finálním zpracováním naměřených dat na nich byly v programu Squirrel provedeny základní úpravy, kterými je nastavení baseline a korekce m/z a *airbeam* signálu⁹.

Abychom získali co nejpřesnější koncentrace aerosolů, bylo nutno zjistit jejich ztráty během měření. Poměr mezi vzorkovaným a analyzovaným aerosolem se v AMS liší, což

⁸Zkratka z anglického „Differential Mobility Analyser“

⁹Airbeam signál udává počet iontů dusíku a kyslíku (m/z 28 a 32) v plynné fázi (ovzduší). Airbeam je monitorován kontinuálně a změny v jeho hodnotách slouží jako korekční faktor reflektující změny okolí na měření AMS (Canagaratna et al., 2007). Český ekvivalent termínu „airbeam“ nám není znám.

odráží účinnost odběru (CE)¹⁰. Hodnota parametru CE závisí na několika faktorech, kterými jsou (1) velikost částic a účinnost přenosu s jakou kulovité částice prochází přes vstupní aerodynamickou čočku; (2) ztráty způsobené nekulovitostí částic, což způsobuje rozšíření jejich svazku za aerodynamickou čočku; (3) účinnost, se kterou částice zachytávají ve vypařovací komůrce. Běžně používaná hodnota CE je kolem 0,5 (Middlebrook et al., 2012). Abychom ztráty v podobě CE ověřili, porovnávali jsme výsledky z AMS s jinými paralelně měřícími přístroji. Konkrétně se jednalo o porovnání celkových koncentrací aerosolu z AMS s koncentracemi ze skenovacího třídiče pohyblivosti částic (SMPS¹¹) od nichž byly odečteny koncentrace EC (který AMS neměří), a dále srovnání koncentrací síranů stanovených AMS a iontovou chromatografií na PM₁ filtrech. Výsledné hodnoty CE byly 0,29 pro léto a 0,35 pro zimu, a tyto korekční faktory byly použity pro finální úpravu dat. Více o těchto měřících kampaních a detaily z kolokačních měření přístrojů uvádí Kubelová et al. (2015).

4.5 Data z automatických měření

Výhodou stanic, na kterých byla prováděna měření, je, že na nich ČHMÚ provozuje automatická standardizovaná měření meteorologie a vybraných stopových plynů, jejichž výsledky v hodinovém rozlišení nám byly k dispozici.

Z meteorologických proměnných jsme měli k dispozici následující údaje: teplotu, relativní vlhkost (RH), rychlost a směr větru, a globální radiaci. Z automatického imisního monitoringu jsme měli k dispozici koncentrace částic PM₁₀ a následujících stopových plynů: oxid siřičitý (SO₂), oxidy dusíku (NO, NO₂ a NO_x) a ozón (O₃). Od roku 2012 byla na stanici ČHMÚ Praha-Suchdol rozšířena měření o koncentrace PM_{2,5} a dalších plynů (CO, benzen a toluen), což bylo využito pro srovnávací měření v kapitole 5.4. Ze všech těchto dat byly vypočítány 2-h průměry, tak aby (pro následné srovnání) odpovídaly časovému rozlišení dat z EC/OC analyzátoru.

K doplnění výše uvedených meteorologických dat jsme dále využívali údaje o zpětných trajektoriích vzdušných mas, které jsme získali z modelu HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model) provozovaný americkým národním úřadem pro oceán a atmosféru (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration) (Draxler a Rolph, 2013).

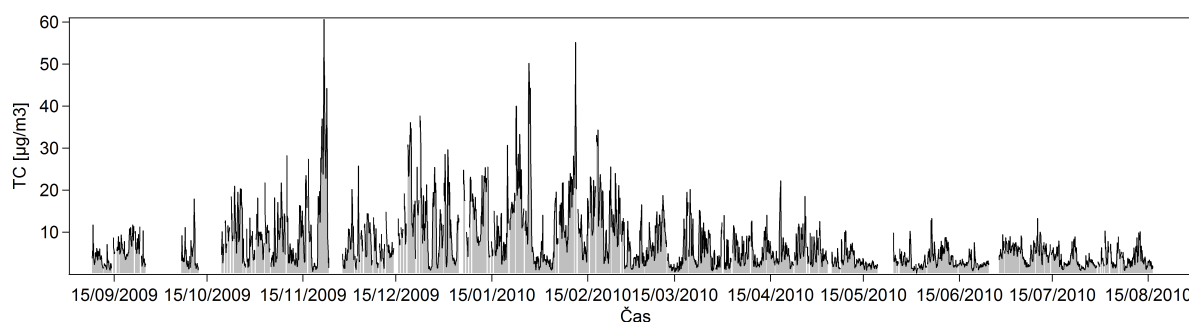
¹⁰Z angl. „collection efficiency“.

¹¹Zkratka z anglického „Scanning Mobility Particle Sizer“

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Analýza ročních dat EC a OC

Roční měření organického a elementárního uhlíku probíhalo od září 2009 do srpna 2010 a 3468 získaných dat pokrylo 79 % této periody. V jednotlivých sezónách bylo pokrytí daty následující: jaro (březen–květen) 989 vzorků tj. 90 %; léto (červen–srpen) 848 vzorků tj. 77 %; podzim (září–listopad) 677 vzorků tj. 62 % a zima (prosinec–únor) 954 vzorků tj. 88 %. Část roku (21 %) nebyla pokryta daty z důvodu odstávky, servisu, kalibrace a nebo použití EC/OC analyzátoru pro jiná měření. Pokrytí daty z ročního měření EC a OC ilustruje časová řada celkového uhlíku (TC) na obrázku 11. Je zde vidět, že nejvyšší koncentrace TC, které epizodně přesahovaly $50 \mu\text{g m}^{-3}$, byly během topné sezóny, zatímco v letních měsících byly významně nižší.



Obr. 11: Časová řada koncentrací TC na stanici Praha-Suchdol od září 2009 do srpna 2010.

5.1.1 Sezónní a měsíční trendy EC a OC

Průměrné koncentrace EC, OC a průměrné hodnoty meteorologických veličin v jednotlivých ročních obdobích jsou shrnuty v tabulce 5. Nejvyšší průměrné koncentrace jak EC ($2,66 \mu\text{g m}^{-3}$) tak OC ($9,17 \mu\text{g m}^{-3}$) byly pozorovány v zimě, kdy byly nejnižší teploty ($-1,8^\circ\text{C}$) a také nejvyšší koncentrace dalších polutantů (PM_{10} , SO_2 , NO_x). Naopak v létě, kdy byly nejvyšší teploty ($19,1^\circ\text{C}$), tak byly průměrné koncentrace EC ($0,87 \mu\text{g m}^{-3}$) a OC ($3,08 \mu\text{g m}^{-3}$) nejnižší. I když průměrné jarní teploty ($8,7^\circ\text{C}$) byly o trochu nižší než na podzim ($10,4^\circ\text{C}$), tak průměrné podzimní koncentrace EC a OC byly výrazně vyšší. To může být vysvětleno rozdílnou úrovní promíchávání atmosféry, které je díky sluneční aktivitě na jaře silnější (tab. 5).

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.5, tak na suchdolské stanici již sezónní chování EC a OC studoval Schwarz et al. (2008), a to o pět let dříve než zde prezentovaná data. V uvedené práci byly koncentrace EC a OC měřeny ve 24-h rozlišení každý třetí den a během intenzivních kampaní denně (termíny viz tab. 5) a výsledky z této studie (nejen EC a OC) jsou pro názorné srovnání uvedeny v závorkách v tabulce 5. Z porovnání je

Tab. 5: Sezónní a roční průměry (\pm směrodatné odchylky) meteorologických dat, poměru EC/TC a koncentrací OC, EC, PM₁₀ a stopových plynů v atmosféře na příměstské stanici Praha-Suchdol. Data v závorkách ukazují pro srovnání výsledky měřené o pět let dříve teplotním protokolem NIOSH (Schwarz et al., 2008).

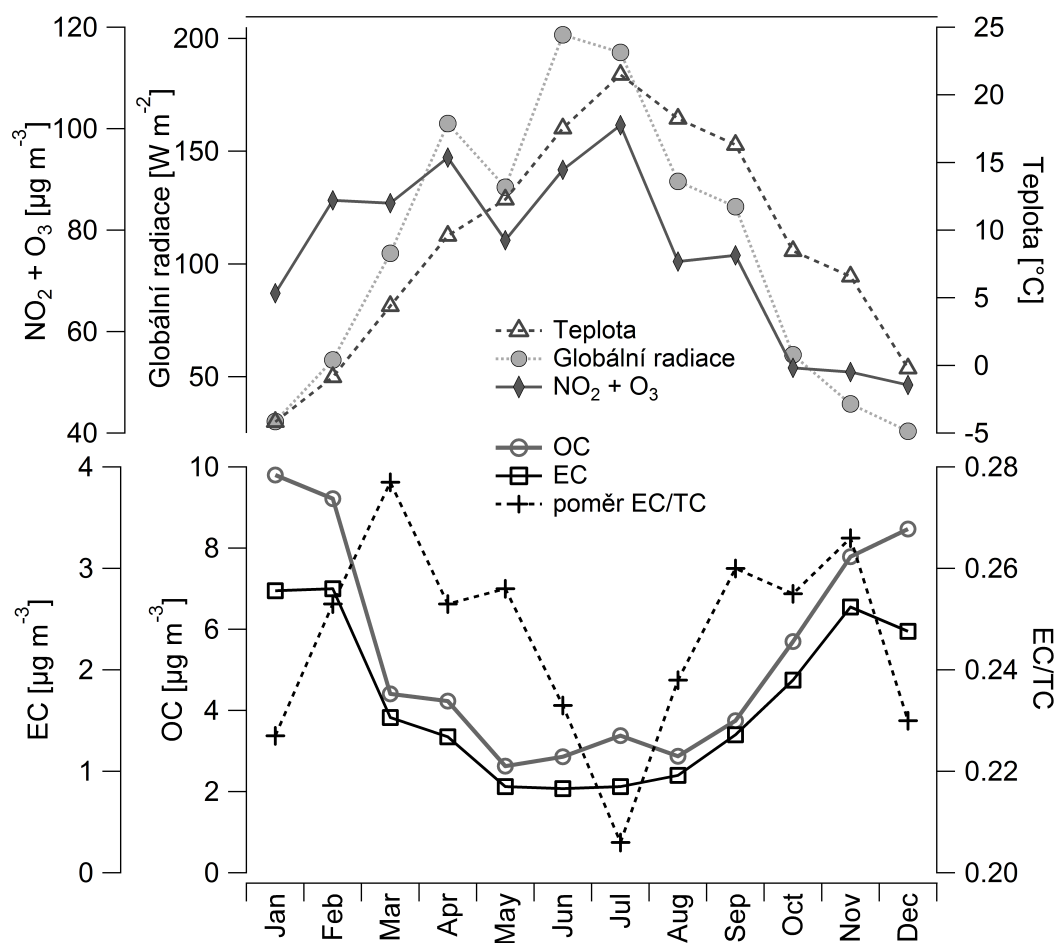
	Jaro	Léto	Podzim	Zima	Rok
OC [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$3,83 \pm 2,84$ (6,9 \pm 4,5) ^a	$3,08 \pm 1,69$ (2,4 \pm 1,0) ^b	$6,08 \pm 5,67$ (4,8 \pm 3,8) ^c	$9,17 \pm 6,67$ (8,1 \pm 6,3) ^d	$5,56 \pm 5,24$ (5,5 \pm 4,7) ^e
EC [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$1,26 \pm 0,90$ (0,86 \pm 0,57) ^a	$0,87 \pm 0,61$ (0,38 \pm 0,22) ^b	$2,06 \pm 1,79$ (0,91 \pm 0,66) ^c	$2,66 \pm 1,84$ (0,80 \pm 0,59) ^d	$1,71 \pm 1,54$ (0,74 \pm 0,57) ^e
EC/TC	$0,26 \pm 0,08$ (0,12 \pm 0,04) ^a	$0,22 \pm 0,08$ (0,13 \pm 0,05) ^b	$0,26 \pm 0,06$ (0,16 \pm 0,04) ^c	$0,24 \pm 0,05$ (0,10 \pm 0,03) ^d	$0,24 \pm 0,07$ (0,13 \pm 0,04) ^e
Rychlost větru [m s ⁻¹]	$1,76 \pm 1,01$ (1,7) ^a	$1,30 \pm 0,66$ (1,4) ^b	$1,53 \pm 0,94$ (1,9) ^c	$1,58 \pm 0,86$ (2,0) ^d	$1,54 \pm 0,89$
Teplota [°C]	$8,7 \pm 6,1$ (7,2) ^a	$19,1 \pm 5,2$ (19,2) ^b	$10,4 \pm 6,0$ (9,8) ^c	$-1,8 \pm 4,8$ (-1,2) ^d	$9,2 \pm 9,2$
RH %	$70,8 \pm 17,1$ (62) ^a	$70,9 \pm 17,9$ (63) ^b	$78,4 \pm 14,4$ (78) ^c	$85,2 \pm 9,4$ (79) ^d	$76,2 \pm 16,2$
Glob. radiace [W m ⁻²]	133 ± 176 (159) ^a	177 ± 214 (239) ^b	74 ± 127 (84) ^c	37 ± 74 (56) ^d	106 ± 166
PM ₁₀ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$23,5 \pm 16,1$ (45 \pm 23) ^a	$18,1 \pm 10,1$ (20 \pm 7) ^b	$26,3 \pm 20,1$ (27,3 \pm 17,8) ^c	$41,3 \pm 28,4$ (38,1 \pm 27,9) ^d	$27,1 \pm 21,4$ (33 \pm 23) ^e
SO ₂ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$4,87 \pm 3,00$	$2,65 \pm 2,02$	$3,53 \pm 2,54$	$10,8 \pm 9,4$	$5,41 \pm 6,03$
O ₃ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$62,6 \pm 25,9$ (69) ^a	$73,3 \pm 34,8$ (83) ^b	$36,4 \pm 27,0$ (34) ^c	$31,2 \pm 22,3$ (42) ^d	$51,1 \pm 33,0$
NO [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$3,10 \pm 6,21$ (6) ^a	$1,73 \pm 4,02$ (2) ^b	$7,26 \pm 14,49$ (12) ^c	$7,81 \pm 11,98$ (9) ^d	$4,88 \pm 10,29$
NO ₂ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$22,8 \pm 15,8$ (33) ^a	$15,7 \pm 11,7$ (13) ^b	$23,1 \pm 13,9$ (26) ^c	$36,0 \pm 19,3$ (34) ^d	$24,2 \pm 17,0$
NO _x [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$27,6 \pm 22,4$	$18,3 \pm 15,7$	$34,3 \pm 32,16$	$48,0 \pm 32,8$	$31,7 \pm 28,6$

^{a,b,c,d,e} Data pro srovnání převzatá z práce Schwarz et al. (2008), která byla naměřena ve 24-h rozlišení každý třetí den v období 4.6.2004 - 2.5.2005 a denně během následujících intenzivních kampaní: ^a 19.4. - 2.5.2005 ^b 20.5. - 17.6.2004 ^c 12. - 27.10.2004 ^d 21.2. - 8.3.2005 ^e celé období (137 vzorků).

patrné, že s výjimkou jarního OC jsme naměřili ve všech sezónách vyšší koncentrace jak EC tak OC, a to přesto, že jsme měřili aerosoly ve frakci PM_{2,5}. Nižší koncentrace EC v období 2004–2005 lze vysvětlit jednak použitím rozdílných teplotních protokolů (NIOSH dává ca o 20 % nižší koncentrace než EUSAAR2, viz Panteliadis et al. (2015)), ale také nárůstem podílu dieslových aut, jejichž podíl mezi lety 2005–2010 se zvýšil ca o 80 % (z ca 700 na ca 1200 tisíc, viz Dopravní statistika ČR). Koncentrace OC v létě, zimě a na podzim jsou vyšší v období 2009–2010, a protože ve stejných sezónách byly

mezi pracemi poměrně vyrovnané koncentrace aerosolů ve frakci PM_{10} , značí to na nárůst podílu uhlíkatých aerosolů na úkor jiných složek. Důvodem však může být i to, že v rámci této práce (období 2009–2010) jsme díky kratší době odběru a použití poloautomatického EC/OC analyzátoru dokázali určit větší podíl semivolatilních uhlíkatých aerosolů, jak detailněji ukážeme dále v kapitole 5.3.7 (str. 78). Z hlediska meteorologie má na vyšší koncentrace EC a OC také vliv nižší průměrná rychlost větru (léto, podzim, zima) v období 2009–2010. Průměrné hodnoty teplot jsou naopak vyrovnané s výjimkou jara, kdy je rozdíl v teplotách nejvyšší ($1,5^\circ\text{C}$, viz tab. 5). To ukazuje na chladnější průběh jara 2005 oproti roku 2010, s čímž je zřejmě spojeno intenzivnější lokální vytápění (viz i vyšší hodnoty NO_2) a tím způsobené podstatně vyšší koncentrace aerosolu (OC a PM_{10}) na jaře 2005.

Sezónní trend EC a OC s nejvyššími koncentracemi v zimě a na podzim a nízkými v letních měsících je pravděpodobně pro příměstskou stanici v Suchdole charakteristický a podobá se sezónním trendům v oblastech, které jsou silně ovlivněny emisemi z vytápění, a to jak ze spalování biomasy (viz např. Schneidmesser et al., 2010), tak uhlí (Genberg



Obr. 12: Průměrné měsíční koncentrace EC, OC, poměru EC/TC a meteorologických proměnných na stanici Praha-Suchdol v období září 2009-srpen 2010.

et al., 2011). V podobné studii, která byla provedena na příměstské stanici v Helsinkách (Aurela et al., 2011) nebyl takový sezónní trend pozorován a to i přes skutečnost, že tam měli mnohem studenější zimu než v Praze (Statistické ročenky: ČR 2010; Finsko 2007). Jedním z důvodů pro rozdílné trendy u těchto hlavních měst může být skutečnost, že v Helsinkách se téměř nepoužívá dřevo a uhlí pro vytápění domácností (Saarikoski et al., 2008b). Také celkové průměrné roční koncentrace OC ($5,6 \mu\text{g m}^{-3}$) a EC ($1,7 \mu\text{g m}^{-3}$) v Praze (tab. 5) jsou výrazně vyšší než ty, které prezentuje Aurela et al. (2011) pro Helsinky (OC: $1,8 \mu\text{g m}^{-3}$; EC: $0,68 \mu\text{g m}^{-3}$), což lze i očekávat, pokud se podíváme na porovnání měření z více než 50-ti stanic, které uvádí Putaud et al. (2010). V tomto srovnání je vidět, že Helsinky patří (v rámci evropských měst) do skupiny s nejčistším ovzduším, zatímco Praha měla oproti nim ca 3x vyšší koncentrace PM aerosolu.

Velké rozdíly mezi letními a zimními koncentracemi EC a OC jsou dobře vidět i na jejich měsíčních trendech (obr. 12). Průměrné koncentrace jak EC tak OC zhruba kopírují topnou sezónu, přičemž maximálních hodnot nabývají v nejchladnějších měsících. V letních měsících jsou naopak hodnoty EC a OC nejnižší. Za zmínku však stojí lokální červencové maximum OC (obr. 12), které, ve spojitosti s maximální teplotou, koncentrací $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ (indikátor fotochemické aktivity) a silnou sluneční intenzitou, má pravděpodobně souvislost se zvýšenou tvorbou sekundárních organických aerosolů (SOA) (Lin et al., 2009; Grivas et al., 2012). Výrazné červencové maximum OC v New Yorku (až o 50 % vyšší koncentrace než v ostatních sezónách) pozoroval Rattigan et al. (2010), který ho také spojuje s tvorbou SOA.

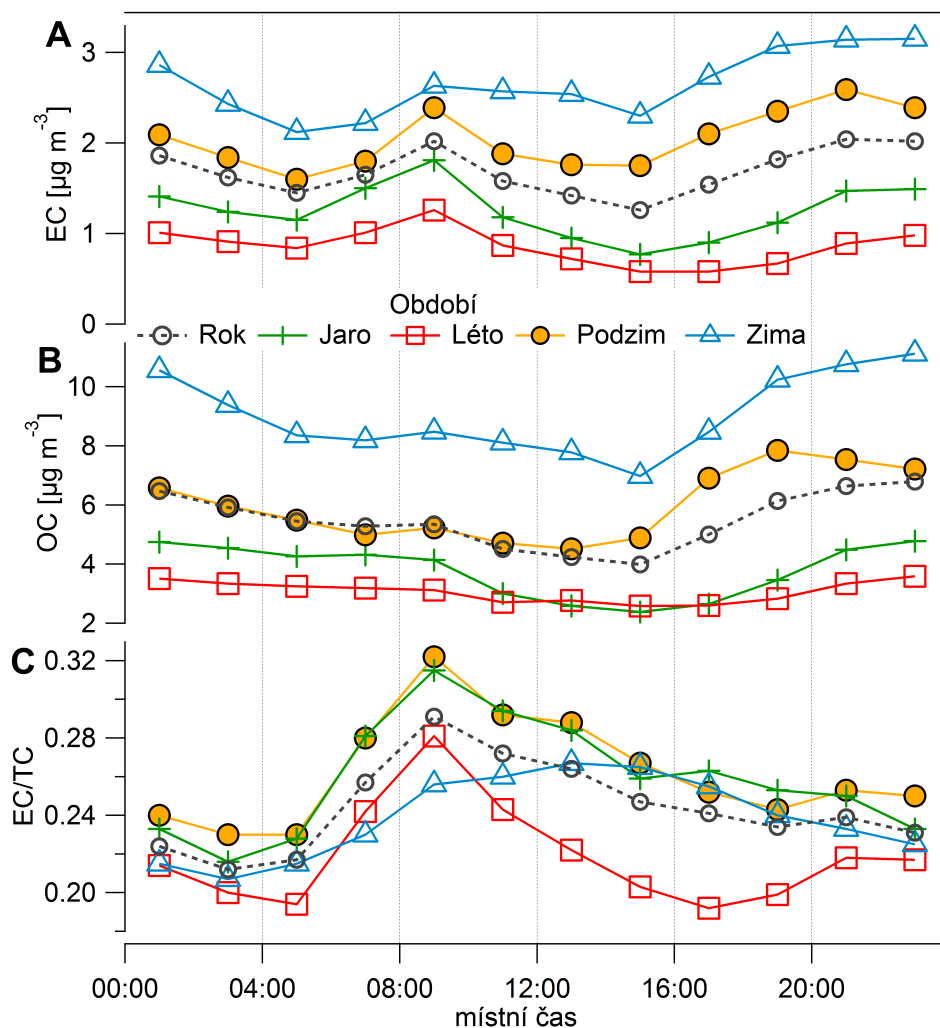
Poměr mezi EC a TC nebo OC může být použit jako hrubý indikátor charakterizující možný původ těchto aerosolů (např. Turpin a Huntzicker, 1995; Yttri et al., 2007). Hodnota poměru EC/TC ve skutečnosti závisí na mnoha faktorech jako je např. použitá analytická metoda, velikostní frakce analyzovaného aerosolu, korekce artefaktů, metoda stanovení hranice mezi EC a OC, a také měřicí stanice (Höller et al., 2002). U měření atmosferických aerosolů však přibližně platí, že čím větší je poměr EC/TC tím větší je příspěvek z dopravy a naopak čím menší je tento poměr tak tím větší je příspěvek ze spalování biomasy, sekundárních organických nebo primárních biogenních aerosolů.

Na obrázku 12 je mimo jiné ukázka měsíčního trendu poměru EC/TC. Nejnižší hodnoty poměru EC/TC byly pozorovány v červenci, kdy je ve městě nižší doprava (letní prázdniny) a zároveň nejvyšší teploty, sluneční radiace a koncentrace $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ (indikátor fotochemické aktivity), což jsou faktory, které přispívají k tvorbě SOA. Nejvyšší hodnoty EC/TC byly během jarních a podzimních měsíců, což je přechodové období, kdy vytápění domácností již není tak silným zdrojem emisí aerosolů (v porovnání se zimou) a zároveň tvorba SOA také není velká (v porovnání s létem). Tato skutečnost se projeví vyšším podílem emisí z dopravy na aktuální celkové sumě uhlíkatých aerosolů a tím pádem vyšším poměrem EC/TC (viz březnové maximum na obr. 12).

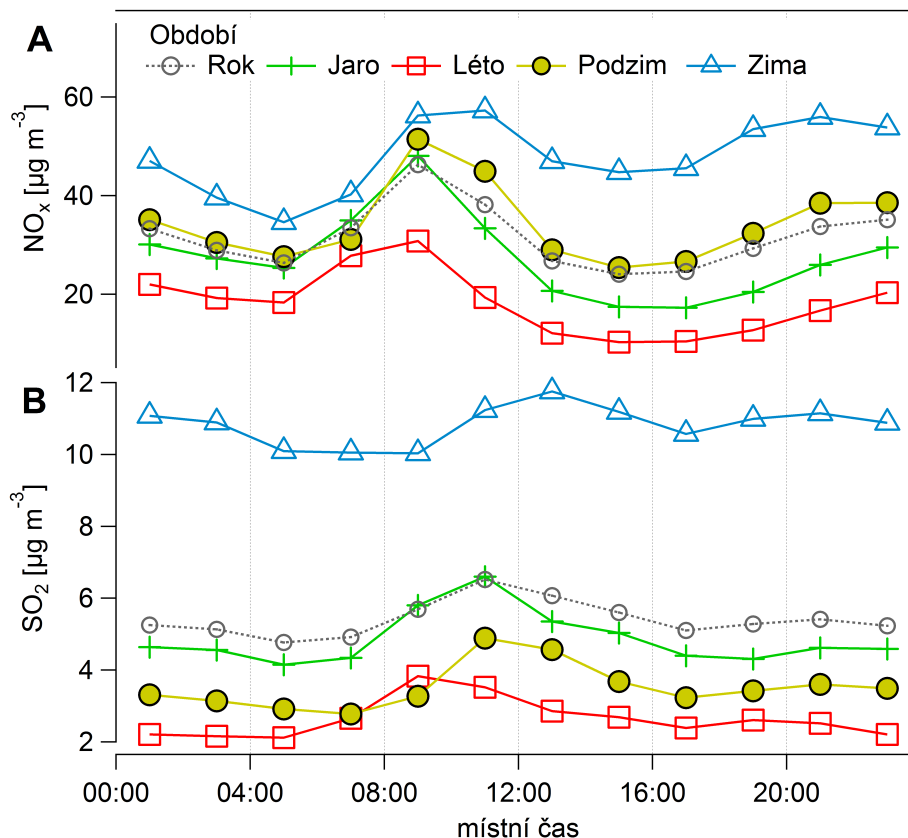
5.1.2 Denní trendy

Denní trendy EC, OC a poměru EC/TC během ročních sezón jsou vykresleny na obrázku 13A–C. Na trendu EC (obr. 13A) lze ve všech ročních obdobích vidět charakteristické maximum odpovídající ranní dopravní špičce, s výjimkou zimy, kde místo toho pozorujeme široké maximum od 8:00 do 14:00. Je to podobné sezónním trendům, které popsala Aurela et al. (2011) pro příměstskou stanici v Helsinkách, přičemž zimní široké maximum zdůvodňuje dalším zdrojem EC vedle dopravy, a to na základě porovnání s denními trendy oxidů dusíku. Pokud porovnáme zimní denní trendy EC (obr. 13A) s trendy NO_x (obr.14A), tak oxidy dusíku vykazují maximum mezi 8:00-12:00. Navíc, denní variace SO_2 (obr.14B) ukazuje široké maximum mezi 10:00-16:00 a SO_2 má obecně také výrazně vyšší koncentrace v zimě než v ostatních ročních obdobích (tab. 5, obr.14B).

Antropogenním zdrojem SO_2 je převážně spalování méně kvalitního uhlí (při domácím vytápění), což je také zdroj EC a dalších uhlíkatých aerosolů. Nekvalitní hnědé uhlí



Obr. 13: Průměrné denní trendy koncentrací EC, OC a poměru EC/TC během různých ročních období na příměstské stanici Praha-Suchdol.

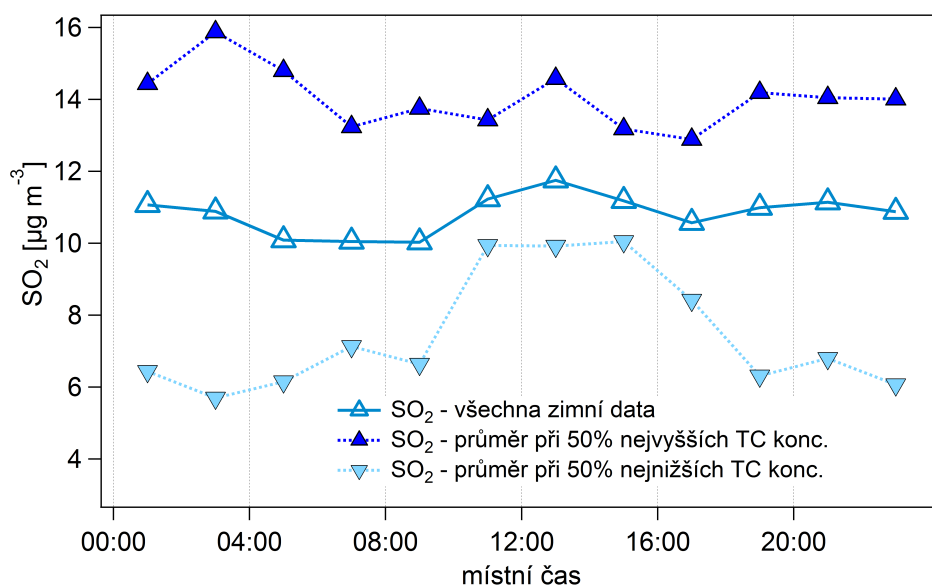


Obr. 14: Průměrné denní trendy koncentrací NO_x a SO₂ během různých ročních období na příměstské stanici Praha-Suchdol.

je také palivem pro velké tepelné elektrárny na severu Čech (oblast zvaná „Černý trojúhelník“), jejichž odsiřováním v devadesátých letech došlo sice k mohutnému poklesu SO₂ v atmosféře (Hůnová et al., 2004), nicméně i přesto zůstávají významným zdrojem antropogenního oxidu siřičitého.

Časová shoda zimních maxim EC (obr. 13A) a SO₂ (obr.14B) s maximální tloušťkou atmosférické mezní vrstvy také ukazuje na možný transport těchto polutantů z vyšších vrstev mezní vrstvy a tím pádem možný vliv vzdálenějších zdrojů, které emitují nečistoty do vyšších vrstev atmosféry. Tuto teorii by potvrdil i fakt, že polední maxima SO₂ byla výraznější ve dnech kdy byly nižší koncentrace TC (viz obr. 15) a tak pravděpodobně také intenzivnější promíchávání atmosféry. Charakteristické polední maximum SO₂ popisuje také Xu et al. (2014), který pro tento jev navrhuje různé důvody, spojené s promícháváním mezní vrstvy a transportem kouřových vleček a/nebo transportem znečišťujících látek z vyšších vrstev atmosféry (nad mezní vrstvou)(Chen et al., 2009). Tyto efekty se mohou promítnout i na stanici Praha-Suchdol.

Na obrázku 16 je hrubý náčrt ukazující jak se teoreticky mohou na suchdolské stanici objevovat imise ze vzdálenějších zdrojů. Zatímco v noci a ráno je mezní vrstva nízká (obr. 16A), takže odděluje imise ve vyšších a nižších vrstvách atmosféry, tak v odpoledních hodinách (obr. 16B) dochází k jejímu rozšíření a imise z vyšších vrstev jsou promíchávány



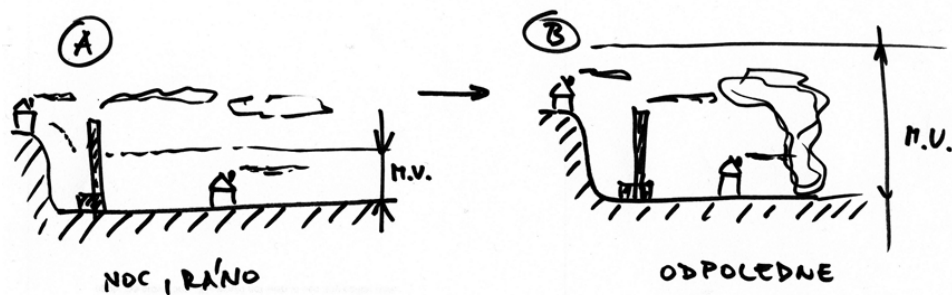
Obr. 15: Průměrné zimní denní trendy koncentrací SO₂ rozdělené v závislosti výši koncentrací TC.

s těmi z nižších vrstev.

Díky promíchávání jsou místní koncentrace TC na nižší úrovni, ale zároveň dojde k momentálnímu zvýšení o koncentrace SO₂ (a případně dalších látek), které pocházejí z vyšších vrstev atmosféry (obr. 15 a 16). Naopak, pokud nedojde k odpolednímu zvýšení mezní vrstvy, tak celkové koncentrace TC a ostatních polutantů zůstávají díky horšímu promíchávání (hlavně kvůli existenci inverzní vrstvy) na vysoké úrovni a relativní změna v trendu SO₂ (obr. 15) je minimální.

Jedním ze vzdálených zdrojů emisí SO₂ a EC mohou být právě výše zmíněné tepelné elektrárny nacházející se severozápadně od stanice na úpatí Krušných hor. Dalším, ne příliš vzdáleným, zdrojem SO₂ a EC mohou být také emise z letadel (např. Starik, 2008), a to buď ze standardního přistávacího koridoru probíhajícího přímo nad Suchdolem nebo z letiště samotného.

Nejvyšší průměrné koncentrace jak EC tak OC (obr. 13B) jsou během zimních večerů



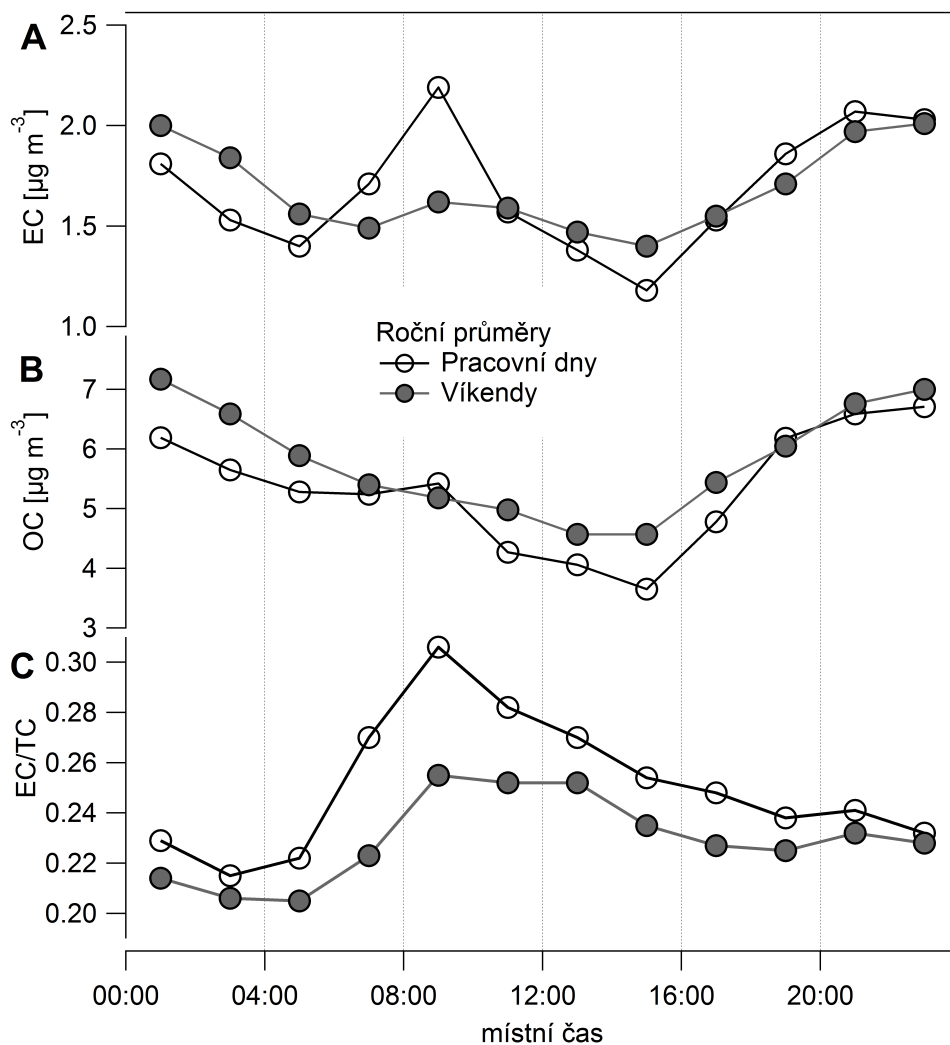
Obr. 16: Náčes teoretického působení změn mezní vrstvy (M.V.) na promíchávání emisí.

a nocí, když je největší potřeba pro vytápění domů. Nicméně, hlavní faktor pro vyšší noční koncentrace aerosolů (a to nejenom v zimě) je nejpravděpodobněji fakt, že noční mezní vrstva je mnohem tenčí v porovnání s denními hodinami (Stull, 1988). Z tohoto důvodu jsou koncentrační minima jak EC tak OC pozorována během odpoledních hodin, když jsou nejvyšší teploty a nejsilnější mezní vrstva, a to bez ohledu na roční období. V porovnání s EC není v denním trendu OC (obr. 13B) viditelné téměř žádné ranní maximum. To je důsledkem relativně velkého příspěvku OC i z jiných zdrojů než jen z dopravy, a to během všech ročních období na suchdolské stanici. Důvodem může být skutečnost, že se stanice vůči městu nachází na návětrné straně pro převládající západní směry větru. Celkově z výše uvedeného plyne, že úroveň koncentrací závisí na intenzitě znečišťujících zdrojů a promíchávání atmosféry během period. Kombinace obou těchto faktorů má za následek nižší koncentrace OC v létě a vyšší v zimě.

Příspěvek různých zdrojů ke koncentracím EC a OC může být lépe pozorován na denních trendech poměru EC/TC (obr. 13C). Ranní maximum z dopravy mezi 8:00-10:00 je velmi zřetelný pro jaro, léto a podzim. Naopak v zimě místo toho pozorujeme široké polední maximum a zároveň hodnota poměru EC/TC mezi 8:00-10:00 je nejnižší ze všech ročních období. Zimní maxima nabývá poměr EC/TC mezi 14:00-16:00, kdy dosahuje stejných hodnot jako na jaře a na podzim. V návaznosti na výše uvedené analýzy trendů EC a OC lze z průběhu EC/TC dovodit, že relativní příspěvek z dopravy má v zimě maximum v odpoledních hodinách, a to jednak z důvodu menší potřeby vytápění a také kvůli pomalejšímu atmosferickému promíchávání, s kterým je spojen pomalejší přenos městských dopravních emisí na stanici. Na druhou stranu, časová shoda zimních maxim poměru EC/TC (obr. 13C) a koncentrací SO₂ (obr. 14B) s maximální šířkou mezní vrstvy v poledních a odpoledních hodinách podporuje výše uvedené argumenty o možném vlivu polutantů z vyšších vrstev atmosféry (např. emise z letadel a tepelných elektráren). Zimní trend poměru EC/TC tak reflektuje špatné promíchávání atmosféry v mezní vrstvě, jakož i příspěvek jiných zdrojů k EC než pouze z dopravy.

V létě je ranní dopravní špička evidentní (obr. 13C), ale poměr EC/TC má naopak výrazný pokles v odpoledních hodinách. To může být způsobeno příspěvkem SOA produkovaných v odpoledních hodinách, když je nejsilnější fotochemická aktivita (Lin et al., 2009; Grivas et al., 2012).

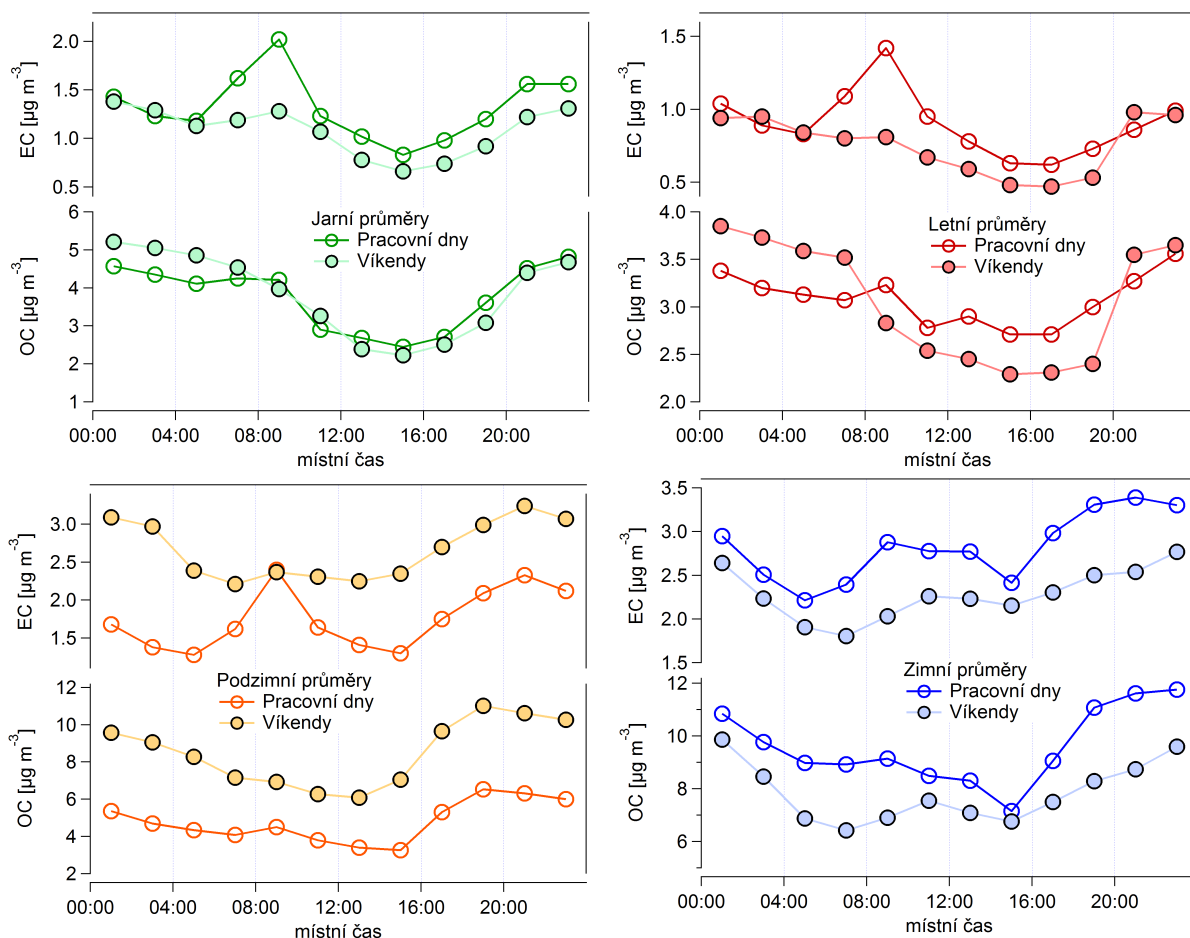
Jarní a podzimní trendy EC/TC (obr. 13C) jsou velmi podobné, přičemž jejich maxima, odpovídající ranní dopravní špičce, jsou vyšší než ve zbývajících sezónách. To je zřejmě kvůli podobnému vlivu počasí a také menšímu vlivu spalování (vůči zimě) a tvorbě SOA (vůči létu). Podobnost jarního a podzimního trendu EC/TC může také ukazovat na relativně nízký vliv primárních biologických částic na OC koncentrace ve zkoumané PM_{2,5} frakci, a to i přes rozdílné biologické procesy, které se v těchto ročních obdobích odehrávají.



Obr. 17: Průměrné denní trendy koncentrací EC a OC o víkendech a pracovních dnech na příměstské stanici Praha-Suchdol.

Na závěr této podkapitoly porovnáme víkendové denní trendy EC a OC vůči pracovním dnům, jejichž průběh pro celoroční data je na obrázku 17. Na ročních trendech je opět zřetelně vidět ranní dopravní maximum EC během pracovních dní, zatímco o víkendech téměř vymizel (obr. 17A).

Denní variace OC (obr. 17B) jsou podobné, přičemž ranní maximum není tak silné (nicméně je viditelné), a to z důvodu i jiných zdrojů OC než jen z dopravy. Víkendové koncentrace OC jsou dokonce vyšší než koncentrace během pracovních dní, což je pravděpodobně z důvodu většího vytápění a víkendovým aktivitám (topení v krbech, pálení zahradního odpadu, děláni táboráků, grilování atp.) v odpoledních a pozdně večerních hodinách. Podobné výsledky se silným ranním dopravním maximem EC během pracovních dní a srovnatelné trendy OC mezi víkendy a všedními dny pozorovala také Saarikoski et al. (2008b) v Helsinkách.



Obr. 18: Průměrné denní trendy koncentrací EC a OC o víkendech a pracovních dnech v různých ročních obdobích na příměstské stanici Praha-Suchdol.

Denní cyklus poměru EC/TC pro pracovní dny a víkendy (obr. 17C) ukazuje vyšší hodnoty pro pracovní dny, kdy je vyšší doprava, nicméně během víkendu je také možno pozorovat zvýšené hodnoty EC/TC v časech od 8:00–14:00, které jsou zřejmě navýšené díky dopravě s nevýraznou dopolední špičkou.

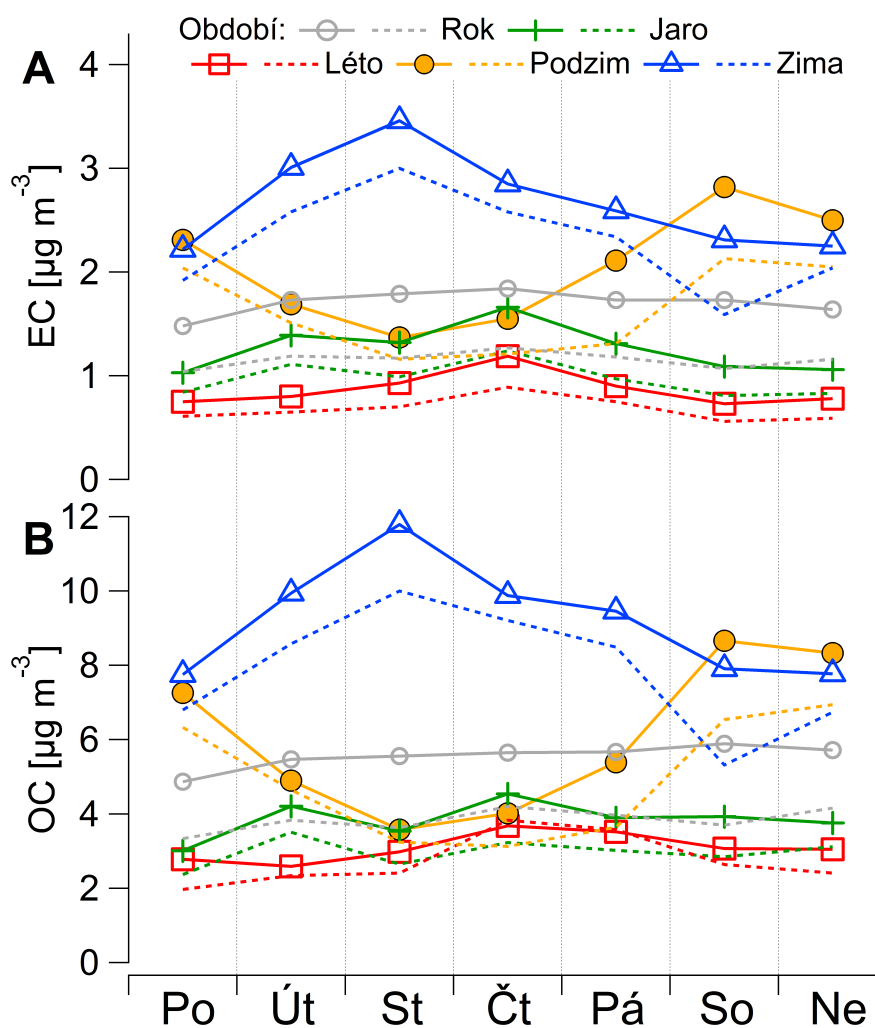
Na obrázku 18 jsou znázorněny průměrné koncentrace EC a OC pro víkendy vs. pracovní dny zvláště pro různá roční období. Sezónní trendy EC během pracovních dní (obr. 18) vykazují jasné ranní maximum ve všech ročních obdobích s výjimkou zimy, což doplňuje argumenty, které byly pro podobný průběh diskutovány výše u denních trendů EC a poměru EC/TC. Během víkendů se ranní maximum EC neobjevuje v žádném ročním období. Koncentrace OC vykazují podobné trendy pro jaro a léto (grafy pro jednotlivá období na obrázku 18 mají pro lepší názornost různá měřítka koncentrací). V zimě jsou vyšší koncentrace OC a EC během pracovních dní, zatímco na podzim byly pozorovány vyšší koncentrace jak OC tak EC o víkendech. K neobvykle zvýšeným víkendovým koncentracím na podzim se blíže věnuje diskuze a závěry v následující podkapitole věnované týdenním cyklům.

5.1.3 Týdenní cykly

Sezónní, měsíční a denní trendy jsou silně ovlivněny přírodními cykly, které mají vazbu na chování ostatních procesů, jako je meteorologie, přírodní události nebo lidské činnosti. Naopak, týdenní cyklus nemá přirozený přírodní původ a může tak reflektovat dopady lidské činnosti a zároveň „odfiltrovat“ vliv přírodních procesů (protože např. neexistuje žádný přírodní týdenní cyklus meteorologických veličin).

Při porovnání dní v týdnu, byly pozorovány vyšší koncentrace OC a zvláště EC během pracovních dní hned v několika studiích (např. Lough et al., 2006; Sheesley et al., 2007; Geron, 2009; Rattigan et al., 2010). Největší rozdíly mezi víkendy a všedními dny pozoroval Dutton et al. (2010) pro EC, zatímco pro OC tyto rozdíly nebyly výrazné a dokonce některé organické markery měly vyšší koncentrace během víkendu.

Obrázek 19 ukazuje týdenní cykly průměrných koncentrací EC a OC na suchdolské stanici během ročních období. Pro ilustraci, že v týdenních trendech nejsou významné

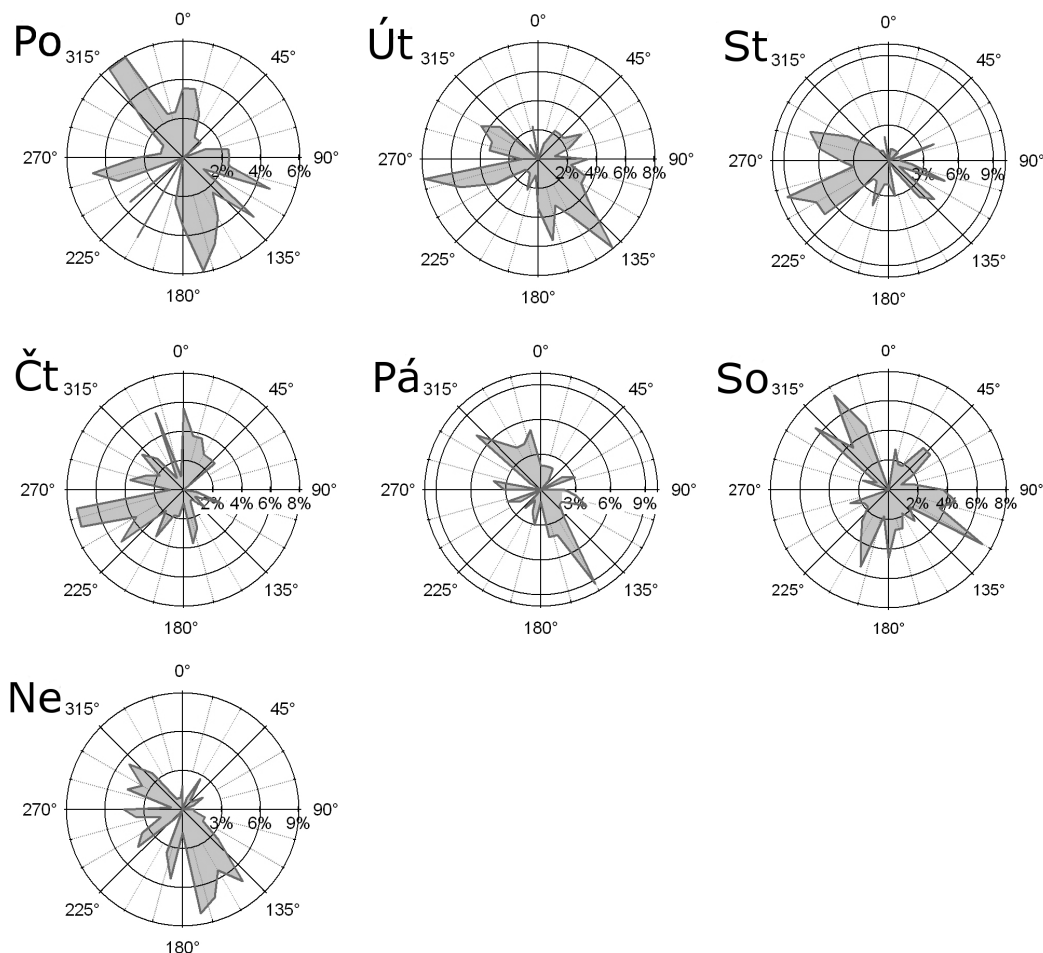


Obr. 19: Týdenní trendy průměrných koncentrací (plná čára) a mediánů koncentrací (čárkované) EC a OC během různých ročních období na příměstské stanici Praha-Suchbátov

odchylky způsobeny odlehlými hodnotami jsou na obrázku 19 ukázány i trendy mediánů (čárkované čáry). Roční trend jak EC tak OC je téměř plochý a podobně bez výrazných změn jsou i jarní a letní trendy, které mají nevýrazná maxima ve čtvrtek a minima na konci a začátku týdne. Zimní týdenní profil EC i OC je podobný předchozím dvěma, až na to, že má maximum ve středu a změna během týdne je velmi výrazná. Podzimní týdenní profil EC a OC je téměř inverzní k zimnímu trendu s maximy v sobotu a minimy ve středu. Podzimní trend EC a OC je tak kompletně odlišný nejen vůči ostatním sezónám v této práci, ale i v kontrastu s jinými studii (Lough et al., 2006; Sheesley et al., 2007; Dutton et al., 2010; Rattigan et al., 2010), kde jsou víkendové koncentrace (hlavně EC) popisovány nižší než během pracovních dní. Pouze práce od Rattigan et al. (2010) prezentuje několikaletá data OC a EC, u kterých navíc porovnává týdenní trendy v létě a zimě, a to s výsledkem, že statisticky významný pokles o víkendu (zejména v neděli) pozorují v létě u EC, což spojují s nižší dopravou (a zároveň absencí jiných zdrojů EC). Týdenní trendy v ostatních výše citovaných člancích nemají tolik vzorků a nejsou uspořádány podle ročních období, takže naše podzimní výsledky ukazují, že nižší víkendové koncentrace EC a OC nejsou vždy pravidlem. Jako jedno z vysvětlení podzimního trendu se nabízí spalování listí (Schmidl et al., 2008) a dalšího zahradního odpadu během víkendových prací na soukromých zahradách. Spalování listí sice není v ČR povoleno, ale je stále rozšířeno, a to speciálně v zahrádkářských koloniích, které jsou i součástí Suchdola.

Druhé vysvětlení neobvyklého podzimního trendu se nabízí, pokud k analýze dat zahrneme i vliv meteorologie, protože ve spojitosti s blízkostí a variabilitou zdrojů mají meteorologické podmínky spolu s pohybem vzdušných mas hlavní vliv na úroveň koncentrací aerosolu. V příloze A (str. 125) jsou vedle týdenních trendů koncentrací plynných polutantů také uvedeny týdenní trendy meteorologických proměnných. Týdenní trend průměrné rychlosti větru pro podzimní měřicí periodu ukazuje vyšší rychlosti během dnů v týdnu (Út, St, Čt) a nižší o víkendu. Trendy rychlostí větru v zimní periodě jsou mimochodem opačné – nízké rychlosti v Út a St a nejvyšší o víkendu. Podobně inverzní trend mezi podzimem a zimou má také relativní vlhkost (viz příloha A). Dalším a celkem podstatným parametrem je směr větru, a to hlavně z hlediska pozice měřicí stanice vůči centru Prahy a místním zdrojům v rámci suchdolské periferie. Pokud se podíváme na obrázek 20 zjistíme, že podzimní trend je pravděpodobně úzce provázán s rozdělením směrů větru v jednotlivých dnech v týdnu. Zatímco ve středu přicházela více než polovina větrů z nejčistšího sektoru (220-300°), tak větry ve dnech s největšími koncentracemi EC a OC (Pá-Po) měly směr převážně z centra Prahy (sektor ca 90-180°) nebo ze starého Suchdola (sektor ca 270-360°), kde jsou zahrádkářské kolonie a domky vytápěné tuhými palivy.

S výše uvedenou analýzou směrů větru (obr. 20) se nabízí k zamyšlení také statistická významnost daného vzorku měření. Z ročního měření je k dispozici 40 až 50 denních



Obr. 20: Větrné růžice pro jednotlivé dny v týdnu v podzimním období (září-listopad 2009) na Suchdolské stanici.

průměrů pro každý den v týdnu a v jednotlivých sezónách je to pak čtvrtina těchto bodů pro každý den. Z toho vyplývá, že zde uvedená sezónní variabilita týdenních koncentrací je silně ovlivněna náhodnou variabilitou meteorologických podmínek a intenzitou zdrojů EC a OC. Z tohoto úhlu pohledu lze konstatovat, že popis sezónních trendů EC a OC během dní v týdnu (obr. 19) (a možné vysvětlení jejich průběhu) je třeba chápat jako pokus o vysvětlení naměřených dat a nikoliv jako popis obecného trendu platného pro každou sezónu.

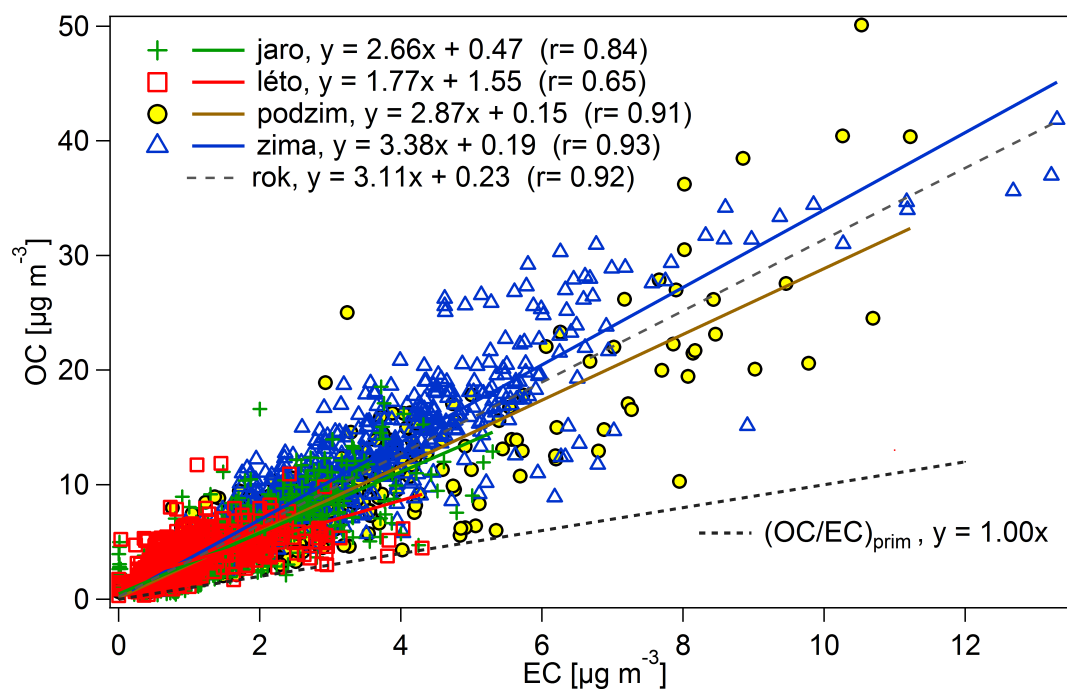
Tuto podkapitolu tak lze uzavřít s tím, že rozdíly v sezónních trendech dní v týdnu jsou způsobeny převládající meteorologií (hlavně rychlostí a směrem větru), která se výrazněji projevuje na malém setu dat (zejména v zimě a na podzim). Z důvodu jejich velké variability a malého počtu vzorkovacích dní během jednotlivých ročních období jsou tak sezónní sety dat pravděpodobně nedostatečné k určení statisticky validního týdenního trendu. Abychom lépe popsali obecný trend sezónních koncentrací EC a OC během dní v týdnu, tak by bylo vhodné mít data z několika let měření.

5.1.4 Korelace OC vs. EC a výpočet sekundárního OC

Sezónní korelace a rovnice lineárních závislostí pouze mezi OC a EC jsou znázorněny na obrázku 21. Nejvyšších hodnot dosahují v zimě (0,93) a na podzim (0,91), což ukazuje na převládající přítomnost primárních zdrojů aerosolů v blízkosti stanice. Naopak, nižší (ale stále významná) korelace mezi EC a OC byla pozorována v létě (0,65), což indikuje pravděpodobnou přítomnost více nezávislých zdrojů OC, které neobsahují EC, jako jsou např. SOA a biogenní aerosoly (Lin et al., 2009).

Pokud analyzujeme sklon přímk (obr. 21), tak vidíme, že zatímco na podzim a na jaře jsou podobné (ca 2,9 a 2,7), tak v zimě je tento sklon vyšší (ca 3,4), což opět indikuje vliv spalování většího množství biomasy, protože, jak píše např. Gelencsér et al. (2007), vyšší poměr mezi OC a EC pro tuto činnost charakteristický.

Podobný rozdíl mezi zimou a ostatními ročními obdobími lze pozorovat při stanovení poměru stanoveného jako spodní limit poměru OC/EC pro dané období, který dále označujeme jako $(OC/EC)_{\text{prim}}$ (viz obr. 21). Poměr $(OC/EC)_{\text{prim}}$ za určitých podmínek reprezentuje poměr pro primární uhlíkaté aerosoly, a to zejména ze spalování fosilních paliv. Mezi tyto podmínky, které uvádí Castro et al. (1999) a Pio et al. (2011), patří že (1) zdroje které produkují OC_{prim} dohromady s EC jsou v čase stabilní, takže poměr $(OC/EC)_{\text{prim}}$ je konstantní během měřicí periody; (2) zdroje OC_{prim} , které neprodukují EC jsou zanedbatelné; (3) během měření by se neměl vyskytovat primární OC z dálkového transportu s rozdílným poměrem OC/EC; (4) v analyzovaném období by neměl být jiný



Obr. 21: Lineární závislosti a korelace mezi OC a EC v různých ročních obdobích, a stanovení poměru $(OC/EC)_{\text{prim}}$ pro celoroční set dat.

zdroj OC kromě toho se stabilním poměrem $(OC/EC)_{\text{prim}}$. Je jasné, že tyto podmínky nemohou být splněny vždy, ale i přesto jsme poměr $(OC/EC)_{\text{prim}}$ stanovili pro všechna roční období, abychom viděli vzájemné rozdíly. Pro celoroční data měl hodnotu 1,00 (viz obr. 21) a pro jednotlivá roční období byly jeho hodnoty následující: jaro 0,95; léto 1,18; podzim 1,18 a zima 1,54. Získaný poměr $(OC/EC)_{\text{prim}}$ může být následně použit pro výpočet sekundárního organického uhlíku (OC_{sec}), a to podle následující rovnice:

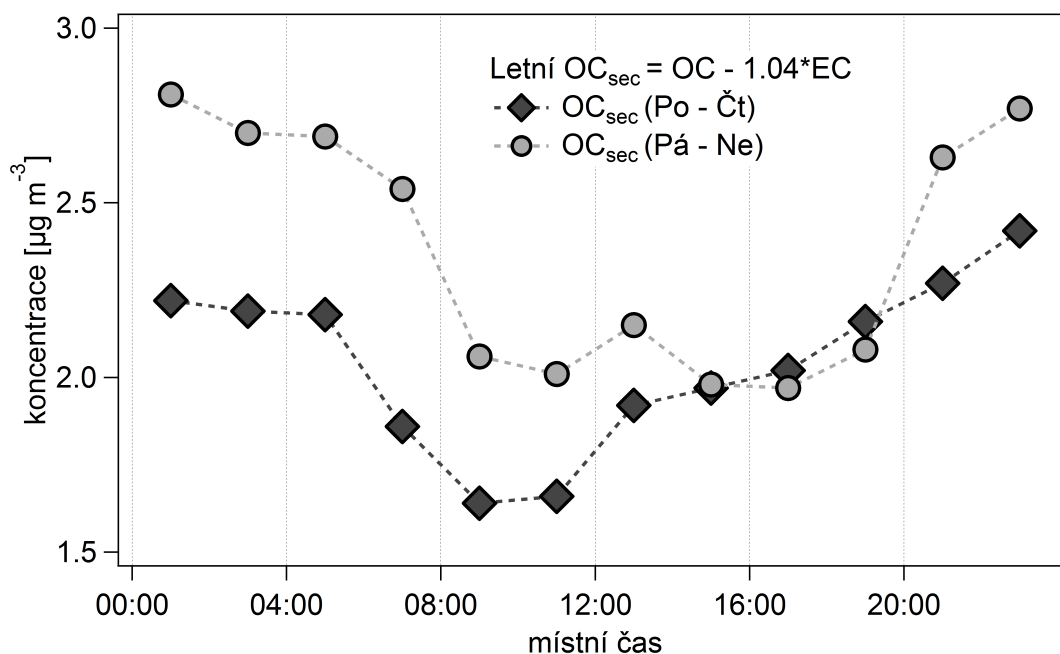
$$OC_{\text{sec}} = OC - (OC/EC)_{\text{prim}} * EC \quad (1)$$

Nicméně, jak shrnuje Pio et al. (2011), tato rovnice je použitelná pouze v případech, když ve vzorcích nejsou přítomny aerosoly ze spalování biomasy.

Pokud se podíváme na výše uvedené hodnoty $(OC/EC)_{\text{prim}}$, tak zjistíme, že zimní hodnota (1,54) je o polovinu vyšší oproti ostatním ročním obdobím. Z různých prací je známo, že poměr mezi OC a EC ze spalování biomasy je významně vyšší (např. Gelencsér et al., 2007) než z motorových vozidel (např. Handler et al., 2008). V tomto kontextu je zřejmé, že zimní emise aerosolů jsou ovlivněny spalováním biomasy, a zároveň silná zimní korelace mezi EC a OC (0,93) ukazuje na velký vliv primárních zdrojů z vytápění v blízkém regionu. Z toho lze dovodit, že suchdolská stanice je silně zatížena emisemi ze spalování biomasy během topné sezóny, která trvá zhruba od poloviny října do poloviny dubna (Schwarz et al., 2008). Z toho důvodu tak není rovnice (1) vhodná pro výpočet OC_{sec} v zimě a částečně ani pro jaro a podzim. Na druhou stranu, suchdolská stanice je pouze vzácně vystavena emisím např. z lesních požárů a tak lze rovnici použít pro výpočet OC_{sec} během léta.

Letní denní trendy OC_{sec} jsou znázorněny na obrázku 22, přičemž jsou rozděleny na vzorky měřené mezi pondělím až čtvrtkem (Po-Čt) a mezi pátkem až nedělí (Pá-Ne). Rozdělení na tyto dva trendy jsme provedli, protože analýzy levoglukosanu, provedených v létě na suchdolské stanici (Schwarz et al., v přípravě), ukazují na pravděpodobné víkendové epizody spalování biomasy (možné grilování, táborové ohně atp. v místní zástavbě). Při pohledu na obrázek 22 má víkendový letní cyklus (do kterého byl zahrnut i pátek) opravdu vyšší koncentrace OC_{sec} , a to zvláště večer a v nočních hodinách. A tak za denní cyklus OC_{sec} na suchdolské stanici (tj. nejméně ovlivněný spalováním biomasy) lze považovat průběh pro Po-Čt. Na základě porovnání s úrovní letních koncentrací denního trendu OC (obr. 13 na str. 42) lze říci, že OC_{sec} tvoří v létě zhruba dvě třetiny celkového OC. Minimální koncentrace OC_{sec} jsou v ranních a dopoledních hodinách, když se začíná rozpínat mezní vrstva atmosféry, a tvorba OC_{sec} začíná během odpoledne, když je fotochemická aktivita a promíchávání mezní vrstvy nejintenzivnější. Maximálních koncentrací pak sekundární OC dosahuje ve večerních hodinách a v noci nastává jeho pomalý úbytek následovaný prudkým ranním poklesem.

V kontextu výše uvedeného a porovnání s jinými pracemi je ještě zajímavé diskutovat



Obr. 22: Průměrné denní trendy letního OC_{sec} .

přesnost stanovení poměru $(OC/EC)_{prim}$, na jehož základě jsou dovozeny některé závěry této podkapitoly. Roční hodnota $(OC/EC)_{prim}$ v této práci je rovna zhruba 1,00, a to pro vzorky frakce $PM_{2,5}$, které byly analyzované protokolem EUSAAR2 short (tab. 4) ve 2-h rozlišení. Nicméně, v předchozí studii na suchdolské stanici stanovil Schwarz et al. (2008) poměr $(OC/EC)_{prim}$ zhruba na hodnotu 3,44, a to pro vzorky frakce PM_{10} analyzované protokolem NIOSH ve 24-h rozlišení. Tak velký rozdíl mezi dvěma hodnotami $(OC/EC)_{prim}$ na stejné stanici ukazuje jak důležité je posoudit všechny detaily při stanovení tohoto poměru. Ohledně velikostních frakcí, Pio et al. (2011) uvádí, že nižší hodnoty $(OC/EC)_{prim}$ získáme u frakce $PM_{2,5}$ oproti PM_{10} , protože do hrubé frakce aerosolů významně přispívají primární biogenní částice. Za druhé, NIOSH protokol systematicky měří nižší koncentrace EC než EUSAAR protokol (např. Cavalli et al., 2010), čehož důsledkem jsou vyšší hodnoty pro poměr OC/EC . A za třetí, lze očekávat, že 2-h vzorkování má vyšší pravděpodobnost, že zachytí pouze primární OC, než 24-h vzorky, které mohou obsahovat větší množství sekundárních aerosolů. Souhrn všech těchto jevů může vysvětlovat velký rozdíl mezi dvěma hodnotami $(OC/EC)_{prim}$ měřeními (s několikaletou mezerou) na této stanici, a také ukazuje, že při jeho stanovení a interpretaci je potřeba určité obezřetnosti.

5.1.5 Korelace EC a OC s meteorologií a stopovými plyny

Možné zdroje a původ EC a OC může pomoci odhalit jejich srovnávací analýza s meteorologií, PM_{10} a plynnými polutanty během různých ročních období, jejichž výsledky jsou vyjádřeny pomocí Spearmanových korelačních koeficientů uvedených v tabulce 6.

Celkem očekávaná je vyrovnaná negativní korelace mezi EC, OC a rychlostí větru ve všech sezónách, protože při vyšších rychlostech větru jsou obecně nižší koncentrace aerosolů. Zajímavější jsou korelace EC a OC s teplotou, které jsou v zimě a na podzim negativní, zatímco v létě jsou, zejména pro OC, pozitivní. Naopak korelace s relativní vlhkostí jsou kladné na podzim a v zimě, a záporné v létě. Jarní korelace jsou slabé nebo statisticky nevýznamné jak pro teplotu a vlhkost a stejně tak pro globální radiaci ve všech obdobích. Korelace s PM_{10} jsou vždy vyšší pro OC než pro EC což odpovídá většímu množství OC (v porovnání s EC) v PM_{10} frakci a nebo skutečnosti, že EC je převážně součástí jemné a nikoliv hrubé frakce částic. Poměrně silné korelace EC a OC ve všech ročních obdobích byly zjištěny pro NO_2 a NO_x . EC vždy koreluje silněji se všemi oxidy dusíku, což potvrzuje jejich shodný původ ve spalovacích procesech. Korelace s SO_2 se mění s ročními obdobími. Je nejsilnější v zimě zatímco statisticky nevýznamná v létě a zhruba tak kopíruje topnou sezónu kdy se ke spalování používá i hnědé uhlí, které obsahuje určité procento síry (Smolík et al., 1999).

Výše uvedené korelace různých proměnných s OC ukazují na rozdílný původ a vznik tohoto aerosolu v zimě a létě. Koncentrace OC v zimě stoupá s vyšší vlhkostí (0,26), nižší teplotou (-0,48) a spolu s oxidy dusíky může souviset i s vyššími koncentracemi SO_2 (0,59). Na druhou stranu, letní koncentrace OC stoupají s nižší vlhkostí (-0,21), vyšší teplotou (0,47) a navíc je zde pozitivní korelace se sumou NO_2+O_3 (0,33), která odráží celkovou úroveň oxidantů v prostředí (Sadanaga et al., 2012). Za zmínku stojí, že korelace

Tab. 6: Spearmanovy korelační koeficienty EC resp. OC s meteorologickými veličinami (rychlost větru, teplota, relativní vlhkost (RH), globální radiace), stopovými plyny, PM_{10} a celkovým množstvím oxidantů NO_2+O_3 , během různých sezón.

		Rychl. větru	Teplota	RH	Glob. rad.	PM_{10}	SO_2	O_3	NO	NO_2	NO_x	NO_2 + O_3
Rok	EC	-0,37	-0,48	0,29	-0,21	0,76	0,42	-0,62	0,57	0,87	0,87	-0,19
	OC	-0,42	-0,42	0,28	-0,27	0,84	0,43	-0,52	0,40	0,77	0,74	-0,12
Jaro	EC	-0,43	0,15	s.n.*	-0,14	0,69	0,32	-0,39	0,21	0,79	0,77	0,07
	OC	-0,49	s.n.	s.n.	-0,24	0,78	0,32	-0,32	s.n.	0,72	0,67	0,10
Léto	EC	-0,45	0,22	-0,09	-0,07	0,52	s.n.	-0,19	0,36	0,84	0,84	0,09
	OC	-0,47	0,47	-0,21	-0,08	0,70	s.n.	0,09	0,16	0,63	0,61	0,33
Podzim	EC	-0,52	-0,34	0,48	s.n.	0,77	0,16	-0,72	0,70	0,83	0,87	-0,36
	OC	-0,48	-0,38	0,50	-0,17	0,83	0,20	-0,64	0,55	0,70	0,73	-0,35
Zima	EC	-0,58	-0,37	0,22	s.n.	0,84	0,56	-0,55	0,47	0,84	0,82	0,15
	OC	-0,59	-0,48	0,26	-0,10	0,90	0,59	-0,55	0,37	0,77	0,74	0,08

* s.n. = statisticky nevýznamné

pouze sekundárního OC (OC_{sec} pro Po-Čt, viz předchozí kapitola) s NO_2+O_3 je ještě vyšší (0,41). Pokud tyto výsledky porovnáme s jinými pracemi, tak např. Dutton et al. (2010) pozoroval negativní korelace teploty s markery spalování dřeva a používání krbů v zimním období. Zároveň v té samé práci uvádí kladnou korelaci OC s teplotou v létě a dává to do souvislosti s emisemi z biogenních procesů, a také s markery rostlinných částí a vosků. Také Gómez-González et al. (2012) uvádí vyšší letní korelace OC (a dalších organických látek) s teplotou, a rovněž Zhang et al. (2010) popisuje teplotní závislost na vyšších letních koncentracích dikarboxylových kyselin, které indikují biogenní a fotochemické zdroje aerosolů.

Protože výsledky letních a zimních korelací v této práci mají podobné trendy jako poslední tři jmenované studie, lze usuzovat i na podobné zdroje. Korelace tak ukazují, že hlavní vliv na zimní koncentrace OC má pravděpodobně lokální spalování, zatímco hlavním příspěvkem v letních měsících jsou SOA (ca 2/3 z OC) vznikající z těkavých organických látek, které mohou být jak přírodního tak antropogenního původu (viz souvislost s NO_x). Korelace v tabulce 6 zároveň ukazují vliv vysokoteplotních spalovacích procesů na tvorbu EC a to během všech sezón.

5.1.6 Vliv směrů větru na koncentrace EC a OC

Větrné růžice znázorněné na obrázku 23 ukazují, že směry větru na stanici Praha-Suchdol nejsou nijak výrazně závislé na ročním období.

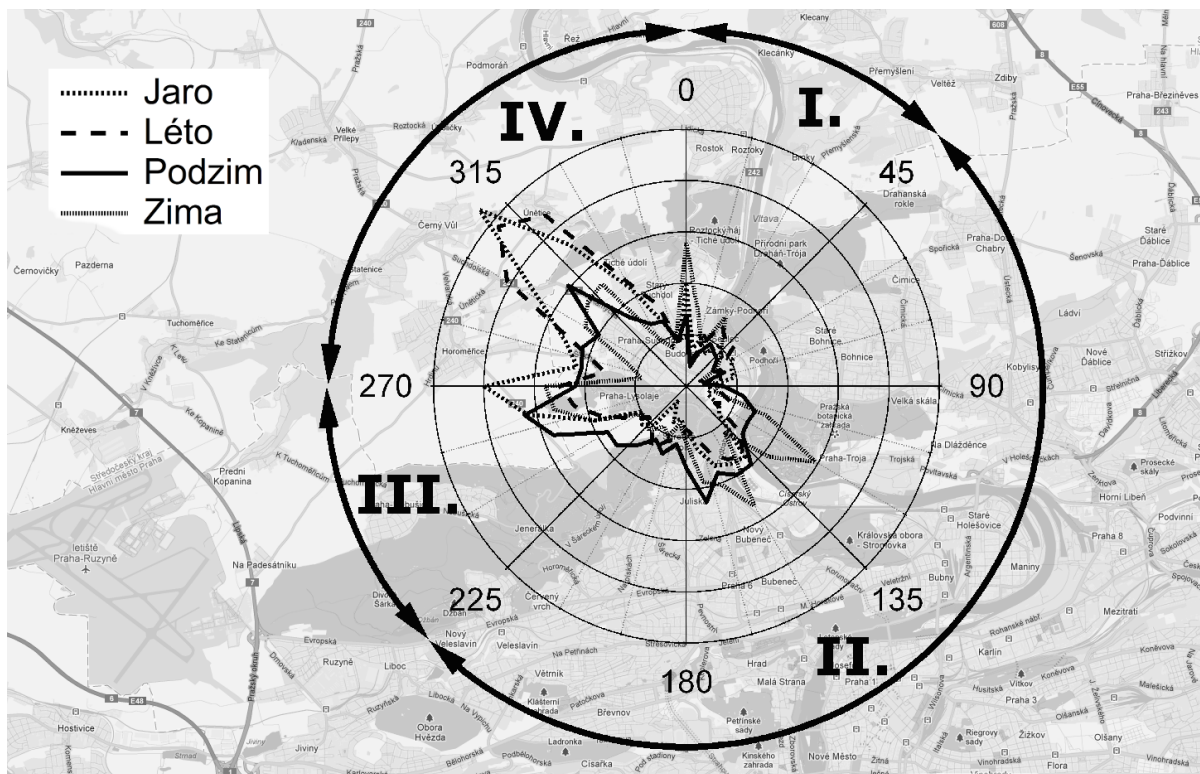
Pro hlubší analýzu vlivu směru větrů na uhlíkaté aerosoly jsme data rozdělili do 4 sektorů, které by, dle našeho mínění, měly reprezentovat směry ze kterých přichází imise o různé kvalitě. Sektory I. - IV. (viz obr. 23) lze charakterizovat následovně:

Sektor I - Sever Směry větrů z oblasti $0-45^\circ$ pokrývají nejbližší (200 m) starší zástavbu rodinných domů, ve které se k vytápění používá uhlí a dřevo. Nejbližší hlavní silnice je ve vzdálenosti 250 m (provoz 10–15 tisíc aut denně) a hlavní zahrádkářská kolonie ca ve vzdálenosti 1 km.

Sektor II - Praha Směry větrů z oblasti $46-225^\circ$ zahrnují jak nejbližší rodinné domy (ca 30 m) s vytápěním na plyn, tak hlavní část Prahy s centrem, která reprezentuje přibližně milión obyvatel, silnou dopravu, vytápění převážně centrální nebo plynové s malým podílem spalování uhlí a biomasy.

Sektor III - Letiště Směry větrů z oblasti $226-270^\circ$ zahrnují pouze malé zastoupení rodinných domů. Jediné významné osídlení je v uzavřeném údolí ca 1 km od stanice, které je následováno několika kilometry polí. Ve vzdálenosti 9 km od stanice se nachází hlavní české letiště a nejbližší část vnějšího městského okruhu.

Sektor IV - Suchdol Směry větrů z oblasti $271-359^\circ$ reprezentují příměstskou část Praha-Suchdol, která má často venkovský charakter se staršími rodinnými domy,



Obr. 23: Větrné růžice na stanici Praha-Suchdol pro roční období během měřicí kampaně (září 2009 - srpen 2010). Mapa na pozadí: Google Maps.

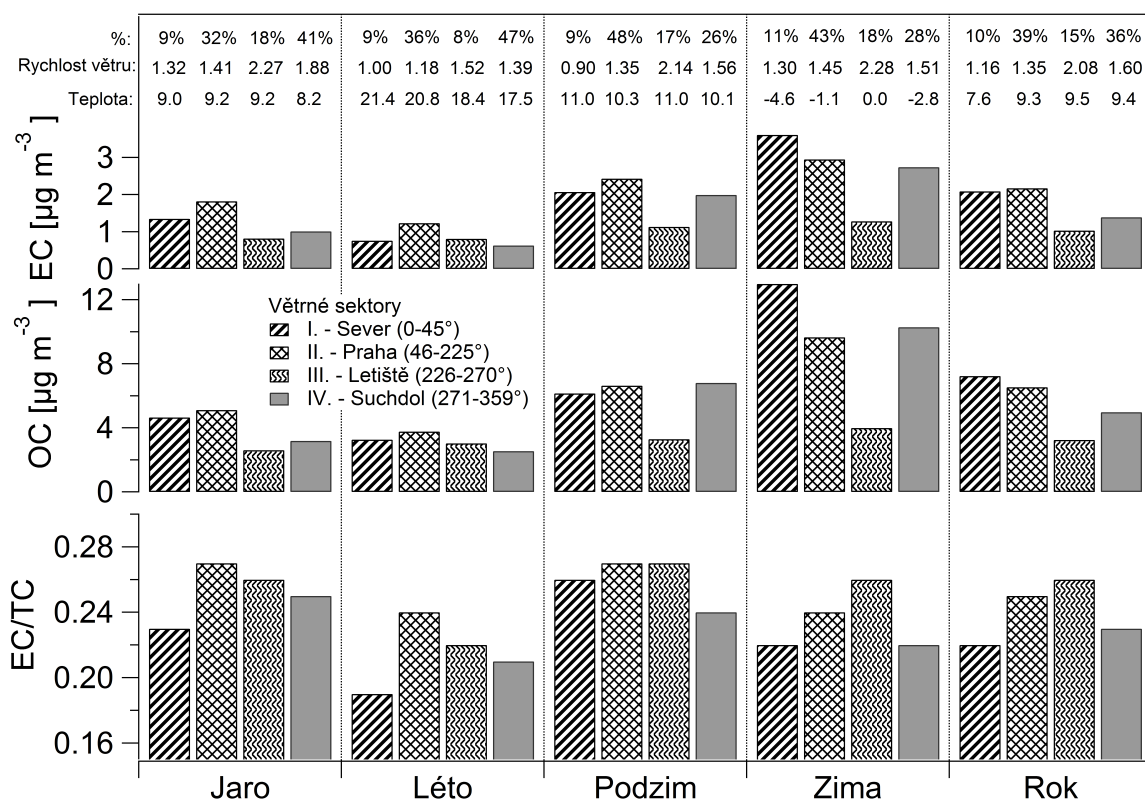
kteří jsou v některých případech vytápěny uhlím a biomasou. Ve vzdálenosti ca 300 m se nachází hlavní Suchdolská silnice (provoz 10–15 tisíc aut denně).

Obrázek 24 znázorňuje trendy průměrných koncentrací EC a OC ve výše definovaných větrných sektorech během různých období. Vedle toho je zde zobrazen poměr EC/TC a vypsáno zastoupení vzorků, průměrné rychlosti větru a teploty.

Obecně platí, že všechny větrné sektory (s výjimkou OC v sektoru III (Letiště), kde je nejvyšší průměrná rychlost větru) mají očekávaný trend EC a OC s nejnižšími koncentracemi v létě, stoupajícími na začátku topné sezóny (podzim) a vrcholící v zimě.

Ve všech sezónách jsou nejvyšší koncentrace EC v sektoru II (Praha), kde je největší podíl dopravy. Výjimkou je zima s nejvyššími koncentracemi jak EC tak OC v sektoru I (Sever), kde se nachází nejbližší rodinné domy používající k vytápění uhlí a biomasou. To může naznačovat vliv lokálního vytápění v tomto sektoru. Ale když se podíváme na data blíže, tak zjistíme, že v sektoru I je v zimě zároveň nejnižší průměrná rychlost větru (1,30 m/s) a nejnižší průměrná teplota ($-4,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), což jsou významné faktory, ukazující, že úroveň koncentrací EC a OC je vedle zdrojů emisí silně spojena s meteorologickými podmínkami spojenými se severními větry na Prahu.

Nejvyšší průměrné roční koncentrace OC jsou v sektoru I (Sever), což může mít souvislost jak s blízkostí zástavby používající k vytápění biomasou a uhlí, tak s celoročně nejnižší průměrnou rychlostí větru (1,16 m/s) v tomto sektoru. Celoročně nejvyšší



Obr. 24: Sezónní a roční průměry koncentrací EC a OC v různých větrných sektorech (viz obr.23). Průměrná rychlost větru v m s⁻¹ a teplota ve °C, %: = procento zastoupení ze všech vzorků v daném sektoru pro dané období.

koncentrace EC jsou pak téměř shodné v sektorech II (Praha) a I (Sever).

Nejvyšší hodnoty poměru EC/TC jsou podle očekávání na jaře a v létě v sektoru II (obr. 24). Zajímavé však je, že v zimě jsou nejvyšší hodnoty EC/TC v sektoru III (Letiště) a na podzim hodnoty mezi sektory Letiště a Praha téměř vyrovnané. Nejvyšší průměrné roční hodnoty EC/TC byly v sektoru Letiště, což ukazuje na možný vliv letecké dopravy a/nebo městského okruhu na úroveň emisí EC. Při bližším pohledu zjistíme, že absolutní hodnoty EC a OC jsou v sektoru III nejnižší, na což má vliv jednak nejvyšší průměrná rychlost větru v tomto sektoru (2,08 m/s), ale také absence dalších významných zdrojů. Právě zvýšený podíl dopravy (i když vzdálené) oproti dalším zdrojům má hlavní vliv na vyšší hodnoty poměru EC/TC v tomto sektoru.

Nejnižší hodnoty poměru EC/TC byla zjištěna v létě v severním sektoru, přičemž důvodem jsou hlavně asi nízké koncentracím EC (a tedy nízké intenzitě dopravy během prázdnin) než vysoké koncentrace OC.

Nejnižší hodnoty ročních průměrů poměru EC/TC jsou v sektorech Sever a Suchdol, kde je méně dopravy a pravděpodobně více spalování biomasy díky venkovskému charakteru těchto sektorů s menšími rodinnými domy, zahradami a zahradními koloniemi. Zimní meteorologické podmínky také mohou ovlivnit tyto výsledky díky nižším teplotám

u severních ($-4,6^{\circ}\text{C}$) a severozápadních ($-2,8^{\circ}\text{C}$) větrů. Vyšší hodnoty EC/TC jsou u sektorů Praha a Letiště díky silné pražské dopravě a emisím z letiště, v jehož sektoru je také nízký podíl zdrojů spalování biomasy.

Vezmeme-li v úvahu podíl směrů větru z každého sektoru, pak je jasné, že sektory Suchdol a Praha jsou nejdůležitější pro průměrné úrovně znečišťujících látek na této příměstské stanici. Po výše provedených analýzách však lze konstatovat, že i když některé směry větru dávají vyšší koncentrace EC a OC než jiné, tak na úroveň jejich koncentrací má větší vliv spíše převládající meteorologická situace (rychlost větru, teplota).

5.1.7 Shrnutí kapitoly 5.1

Největší koncentrace OC a EC jsme podle očekávání pozorovali v zimě a nejnižší v létě. Denní variabilita OC a EC ve všech sezónách byla ovlivněna změnami v tloušťce mezní vrstvy atmosféry, což je jeden z důvodů pro nižší koncentrace EC a OC v odpoledních hodinách a nejvyšší koncentrace ve večerních a nočních hodinách. Jako charakteristický ukazatel dopravy jsme pozorovali typické ranní maximum EC. Korelační srovnání sezónních koncentrací EC a OC se stopovými plyny a meteorologií ukazuje na různý původ těchto aerosolů v létě a zimě. V létě jsou zhruba 2/3 OC tvořeny sekundárním organickým aerosolem, zatímco v zimě je větší podíl primárních emisí, a to pravděpodobně z domácího vytápění.

5.2 Analýza frakcí OC na městské stanici

Jak je uvedeno v rešerši (kap. 2.6 na str. 13), tak analýza frakcí OC zatím není příliš častá, ale může přinést zajímavé dodatečné informace k charakterizaci uhlíkatých aerosolů. Z toho důvodu jsme se rozhodli využít výhodu použitého protokolu EUSAAR2, který od sebe jednotlivé frakce OC dostatečně rozdělí. Hranice mezi frakcemi OC1–OC4 je pevně stanovena (viz tab. 4 na str. 33) a hranice PC závisí na dělicím bodu, který byl stanovený pro každou analýzu zvlášť. Pro analýzu frakcí OC byla využita stejná sada dat jako při studiu EC a OC v předchozí kapitole.

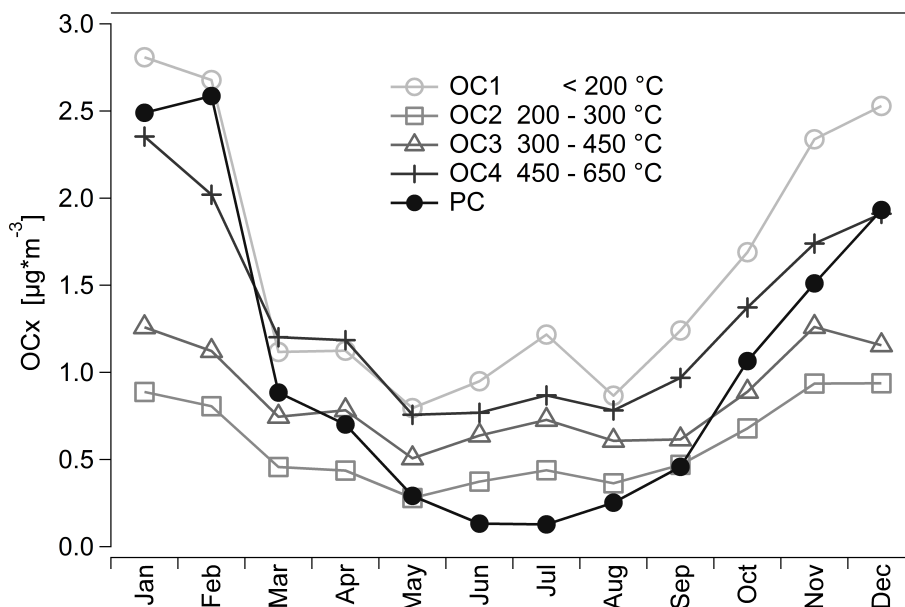
5.2.1 Sezónní a měsíční trendy OC frakcí

Průměrné koncentrace frakcí OC a jejich podíl na celkovém OC v jednotlivých ročních obdobích jsou shrnuty v tabulce 7. Nejvyšší koncentrace všech frakcí OC jsou v zimě, zatímco nejnižší na jaře a v létě (to kopíruje i koncentrace celkového OC). Nejvyšších koncentrací dosahuje OC1, kromě jara, kdy je nejvyšší podíl OC4. V průměru nejnižších koncentrací pak dosahuje frakce OC2. Největší změny jsou v zastoupení PC, jehož podíl na celkovém OC se pohybuje od 5 % v létě do 21 % v zimě.

Změny v zastoupení frakcí OC jsou dobře patrné i z měsíčních trendů na obrázcích 25 a 26. Zatímco v zimě jsou nejvyšší koncentrace OC1 a PC, tak v létě se koncentrace PC sníží téměř k nule, protože u mnoha letních vzorků dochází k oxidaci už při nejvyšší teplotě v heliové fázi a dělicí bod mezi OC a EC je proto již v oblasti frakce OC4. Případně vznikající PC je tak zahrnut dohromady s frakcí OC4. K tomuto jevu dochází pravděpodobně z důvodu vyššího obsahu oxidovaných látek (např. oxidu kovů) (Jung

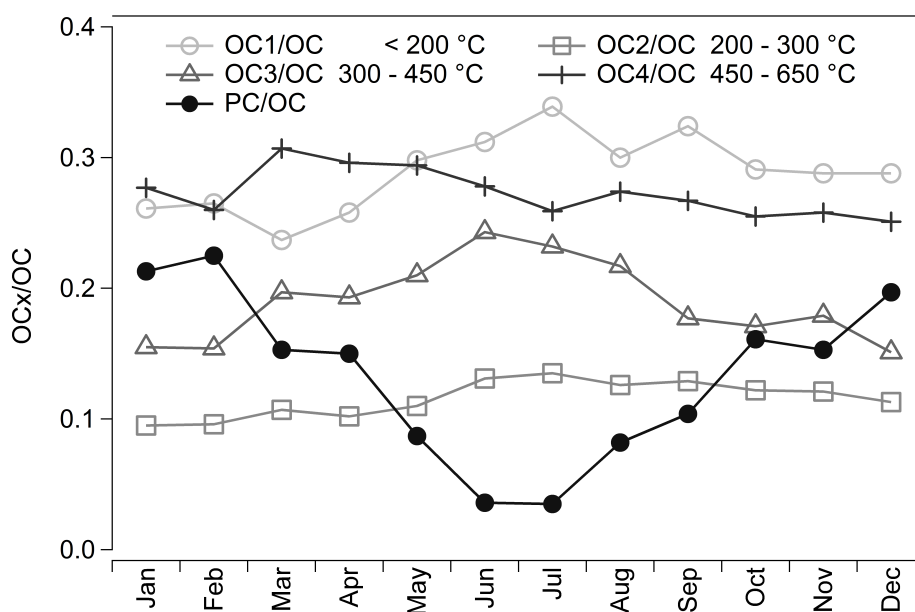
Tab. 7: Sezónní a roční průměry koncentrací (\pm směrodatné odchylky) frakcí OC a jejich průměrné podíly na celkovém OC na příměstské stanici Praha-Suchdol.

	Jaro	Léto	Podzim	Zima	Rok
OC1 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$1,03 \pm 0,88$	$1,05 \pm 0,70$	$1,85 \pm 1,80$	$2,67 \pm 2,17$	$1,64 \pm 1,66$
OC2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$0,40 \pm 0,31$	$0,40 \pm 0,23$	$0,73 \pm 0,69$	$0,88 \pm 0,61$	$0,60 \pm 0,53$
OC3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$0,69 \pm 0,44$	$0,67 \pm 0,33$	$0,98 \pm 0,90$	$1,18 \pm 0,70$	$0,88 \pm 0,65$
OC4 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$1,07 \pm 0,66$	$0,81 \pm 0,43$	$1,42 \pm 1,00$	$2,10 \pm 1,15$	$1,36 \pm 0,99$
PC [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$0,65 \pm 0,78$	$0,16 \pm 0,27$	$1,09 \pm 1,53$	$2,34 \pm 2,40$	$1,08 \pm 1,71$
OC1/OC	$0,26 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,06$	$0,29 \pm 0,07$
OC2/OC	$0,11 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,03$
OC3/OC	$0,20 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,06$	$0,18 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,06$
OC4/OC	$0,30 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,06$
PC/OC	$0,13 \pm 0,10$	$0,05 \pm 0,07$	$0,14 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,10$



Obr. 25: Měsíční trendy průměrných koncentrací OC frakcí na stanici Praha-Suchdol.

et al., 2011) a zároveň nižším absolutním koncentracím uhlíkatých aerosolů. Frakce OC1 převažuje jak v zimě, tak v létě, kdy tvoří nejvýraznější lokální maximum (obr. 25) a nejvíce těkavé OC se tak pravděpodobně nejvíce podílejí na tvorbě SOA (viz str. 41). Také relativní zastoupení OC1 je v létě nejvyšší (obr. 26). Naopak, relativní zastoupení PC (obr. 26) poměrně věrně kopíruje topnou sezónu, což ukazuje na jeho pravděpodobnou spjitost s emisemi ze spalování biomasy, uhlí atp. Chuang et al. (2013) zjistili, za použití

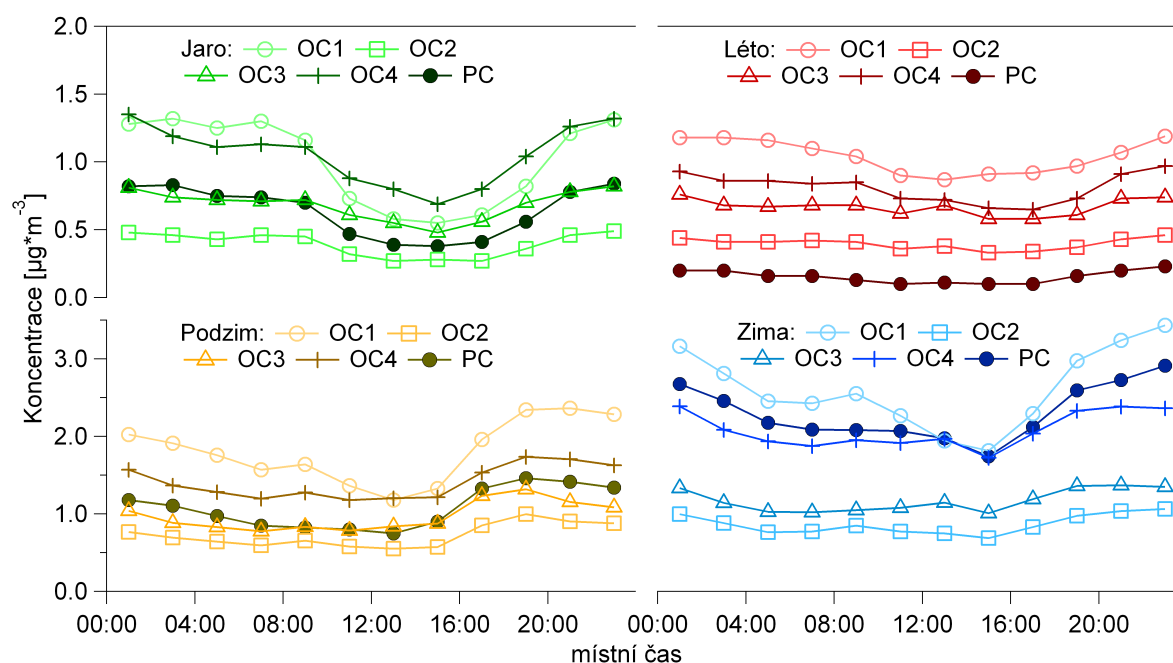


Obr. 26: Měsíční trendy průměrného relativního zastoupení OC frakcí na stanici Praha-Suchdol.

teplotního protokolu IMPROVE, že asi 6% PC v organickém uhlíku pochází ze spalování biomasy, ale jako další frakce OC vznikající při spalování biomasy uvádí OC₄₅₀ a OC₅₅₀ (tj. zhruba ekvivalent OC3 a OC4), což v naší práci nepozorujeme.

Relativní zastoupení frakcí OC2 a OC4 je celoročně poměrně stabilní (obr. 26). Nízké zastoupení OC2 může mít souvislost s tím, že se jedná o teplotní frakci reprezentující změnu pouze o 100 °C (viz tab. 4 na str. 33) nebo, že se jedná o přechodné produkty čerstvých emisí OC1, které se průběžně v atmosféře oxidují na méně těkavé frakce OC3 a OC4. Vysoké zastoupení OC4 ukazuje, že nejméně těkavé složky uhlíkatých aerosolů jsou celoročně hojně zastoupené, ať už je jejich původ jakýkoliv. Zajímavé je také relativní navýšení OC3 v jarních a letních měsících (obr. 26), ukazující na možnou souvislost této frakce s tvorbou více oxidovaných a méně těkavých SOA přírodního původu. Tato pozorování jsou v souladu např. s prací od Donahue et al. (2013), ve které uvádí poměrně rychlou oxidaci (v řádech hodin) SVOC za vzniku méně těkavých organických aerosolů.

Frakce OC2 a OC3 na suchdolské stanici zároveň nejsou hlavní součástí OC, jak to ve svých pracích pozorují např. Bautista VII et al. (2014) na Filipínách (hlavní má ekvivalentní frakce OC₂₈₀ a OC₄₈₀), Kim et al. (2011) (ekvivalentní OC₂₅₀ a OC₄₅₀) v Japonsku nebo Cao et al. (2004) (ekvivalentní OC₂₅₀ a OC₄₅₀) v Číně (delta Perlové řeky). Roli v tom pravděpodobně hraje nejen rozdílný teplotní protokol, ale zřejmě i rozdílný charakter emisí v daných zemích nebo způsob analýzy (semi-online vs. off-line analýza) jak ukážeme dále (kap. 5.3.7 na str. 78).



Obr. 27: Denní trendy průměrných koncentrací OC frakcí v jednotlivých ročních obdobích na stanici Praha-Suchdol.

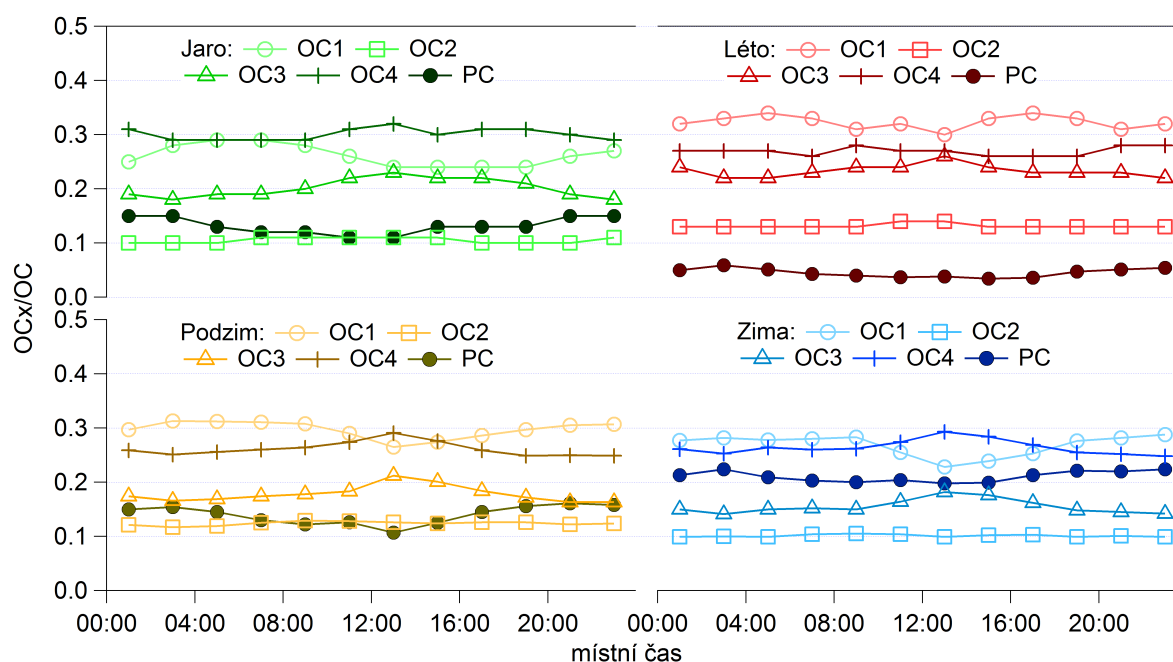
5.2.2 Denní trendy frakcí OC

Denní trendy průměrných koncentrací frakcí OC v jednotlivých ročních obdobích jsou znázorněny na obrázku 27. Nejvyšší koncentrace a zároveň největší změny v denním trendu ve všech sezónách vykazuje nejtěkavější frakce OC1. Výrazné jsou její odpolední minima, zejména na jaře a v zimě, a navýšení ve večerních hodinách.

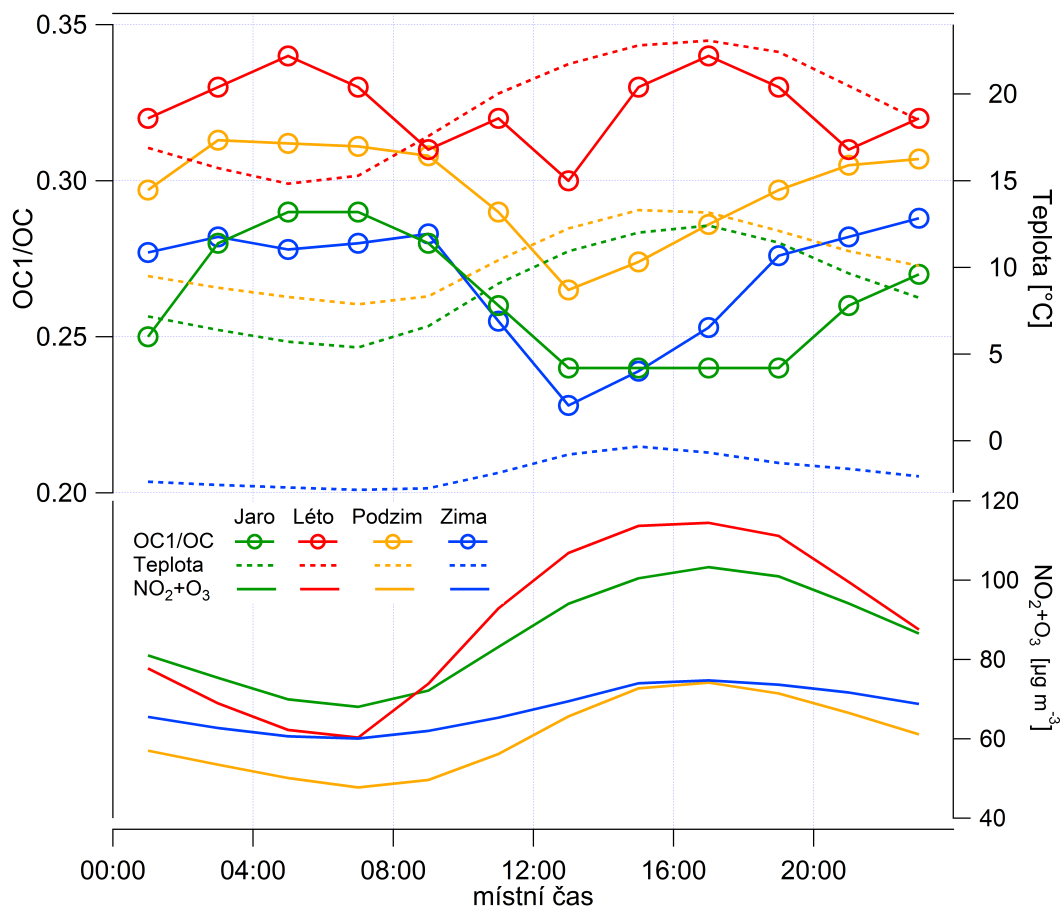
Vysoké zimní koncentrace OC1 ve večerních a nočních hodinách na suchdolské stanici naznačují, že tato frakce je v zimě hlavní složkou čerstvých antropogenních emisí spojených s vytápěním. Podobné výkyvy v zimních trendech jsou také patrné u frakcí OC4 a PC, které mají s frakcí OC1 podobný denní cyklus (obr. 27) a pravděpodobně s ní i souvisejí z hlediska podobných zdrojů.

Středně těkavé frakce OC2 a OC3 mají celoročně poměrně stabilní denní trendy bez výrazných výkyvů. Na jejich zimním trendu je vidět, že na ně nemá výrazný vliv ani odpolední intenzivnější promíchávání atmosféry. Frakce, které jsou nejvíce ovlivněny odpoledním promícháváním (OC1, PC) jsou tak spíše lokálního původu, zatímco OC2 a OC3 můžou mít spíše charakter pozadového aerosolu, na který má promíchávání menší vliv. Frakce OC4, jejíž obsah může být ovlivněn předčasnou oxidací minerálními látkami během analýzy v heliové fázi (Jung et al., 2011), pak obsahuje zřejmě část aerosolu jak lokálního (náležícího spíš k PC) tak pozadového původu (oxidované a málo těkavé aerosoly).

Relativní zastoupení OC frakcí v jednotlivých ročních obdobích na suchdolské stanici je znázorněno na obrázku 28, a nabízí pohled na průběh koncentrací, které jsou nezávislé



Obr. 28: Denní trendy průměrného zastoupení OC frakcí v celkovém OC v jednotlivých ročních obdobích na stanici Praha-Suchdol.



Obr. 29: Denní trendy průměrného zastoupení frakce OC1, teplot a celkové úrovně oxidantů v jednotlivých ročních obdobích na stanici Praha-Suchdol.

na atmosférické ředění aerosolů, což může přinést lepší pohled na jejich původ. Změny v trendech nejsou na první pohled příliš výrazné. Ve všech obdobích je maximální denní zastoupení buď frakce OC1 nebo OC4. Frakce OC4 dominuje na jaře a k mírnému navýšení jejího podílu (ve všech obdobích kromě léta) dochází vždy v poledne, což je doprovázeno také podobným navýšením podílu OC3 a malým úbytkem podílu frakce OC1. To naznačuje, že nárůst podílu OC3 a OC4 může souviset s transportem těchto složek z vyšších vrstev atmosféry během poledního (intenzivnějšího) promíchávání atmosférické mezní vrstvy nebo s oxidací frakce OC1 na méně těžké frakce.

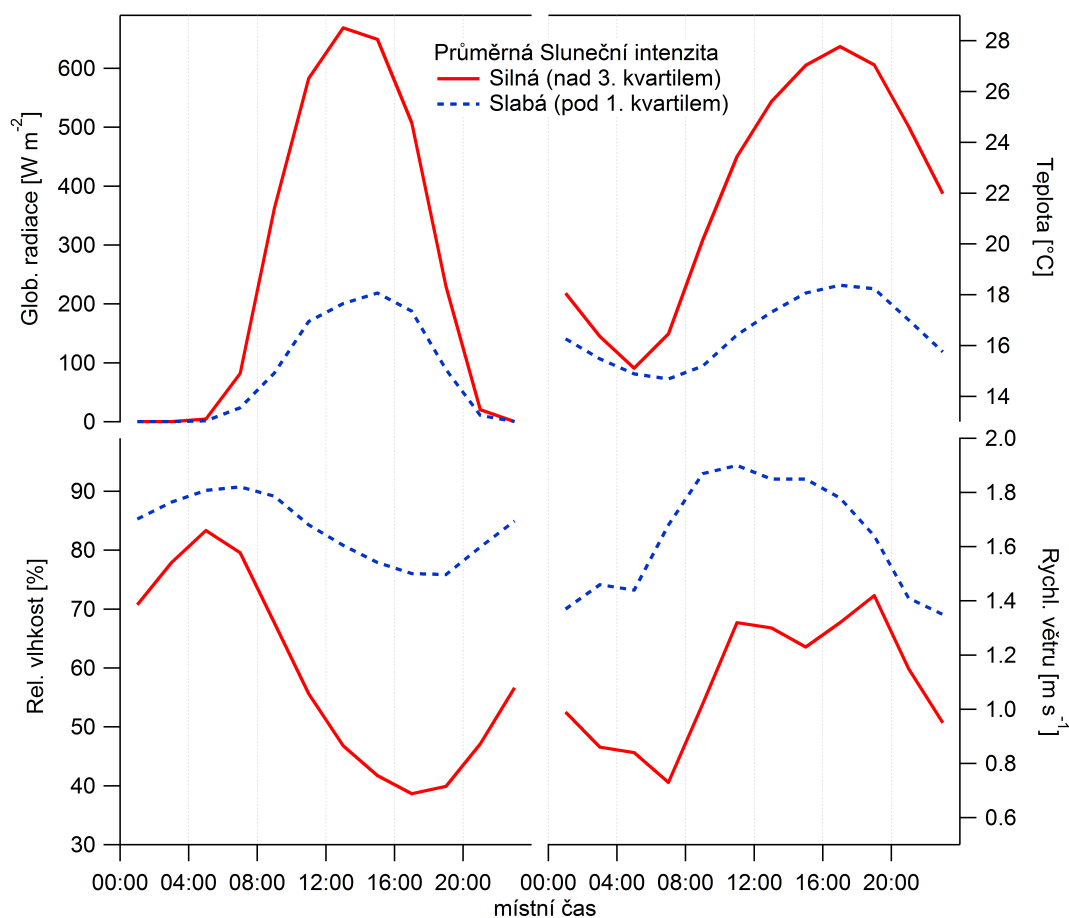
Největší změny v denních trendech podílů jsou u frakce OC1 a proto jsou znázorněny ještě zvlášť na obrázku 29. Ve všech ročních obdobích je maximální podíl frakce OC1 v brzkých ranních hodinách mezi 4:00–8:00, kdy jsou nejnižší teploty (viz obr. 29) a nejvyšší relativní vlhkost. To naznačuje, že ranní podíl OC1 v ovzduší je pravděpodobně silně ovlivněn kondenzací semivolatilních látek při nejnižších teplotách a následnými (nebo doprovodnými) chemickými reakcemi v kapalně fázi, která vzniká při vyšší relativní vlhkosti zejména kvůli hygroskopicitě síranu a dusičnanu amonného v aerosolech.

Na obrázku 29 je také patrné výrazné odpolední maximum OC1/OC během léta, které

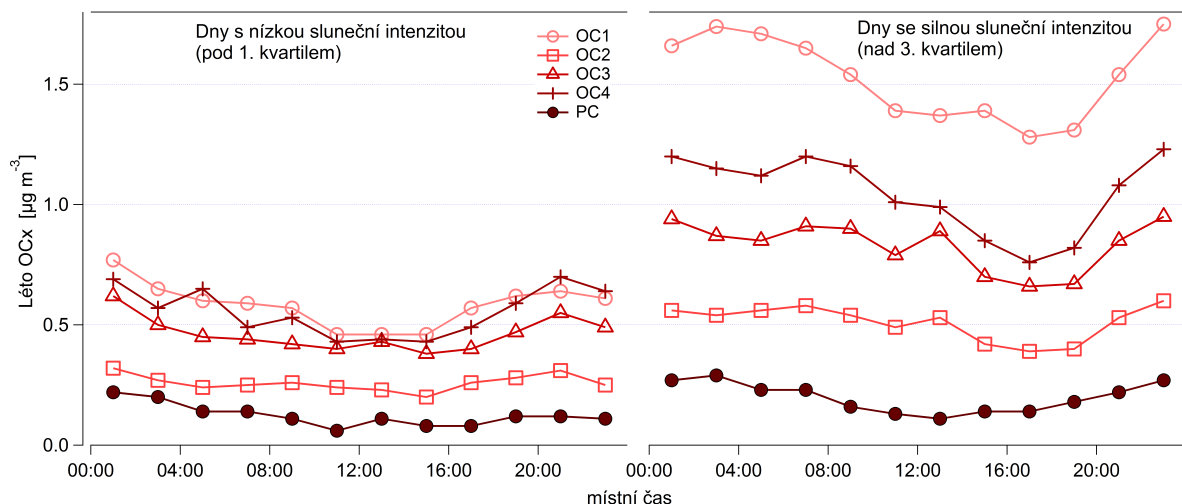
v ostatních sezónách nepozorujeme. Ukazuje to na spojitost frakce OC1 s letní tvorbou SOA v době kdy jsou nejvyšší teploty a úroveň oxidantů (viz obr. 29), což je vše spojeno především se sluneční intenzitou, jak je ukázáno v následující kapitole.

5.2.3 Vliv sluneční intenzity na tvorbu OC

Abychom potvrdili vliv intenzivního slunečního záření na tvorbu OC1 (ale i dalších frakcí OC) rozdělili jsme letní data v závislosti na síle slunečního záření. Spočítali jsme průměrné denní hodnoty globální radiace pro každý letní den a z těch následně průměrnou hodnotu (177 W m^{-2}), medián (185 W m^{-2}), minimum (35 W m^{-2}), 1. kvartil (129 W m^{-2}), 3. kvartil (239 W m^{-2}) a maximum (281 W m^{-2}) pro celou letní sezónu. Pro získání určitého kontrastu mezi dny se silnou a slabou sluneční intenzitou byly pro další analýzu dat vybrány pouze dny kdy byla hodnota globální radiace v rozmezí minimum–1.kvartil (nízká sluneční intenzita) a 3.kvartil–maximum (silná sluneční intenzita). U takto rozdělených dat jsme opět určili průměrné denní trendy plynných polutantů, meteorologických veličin a frakcí OC pro dny se silnou a slabou sluneční aktivitou.



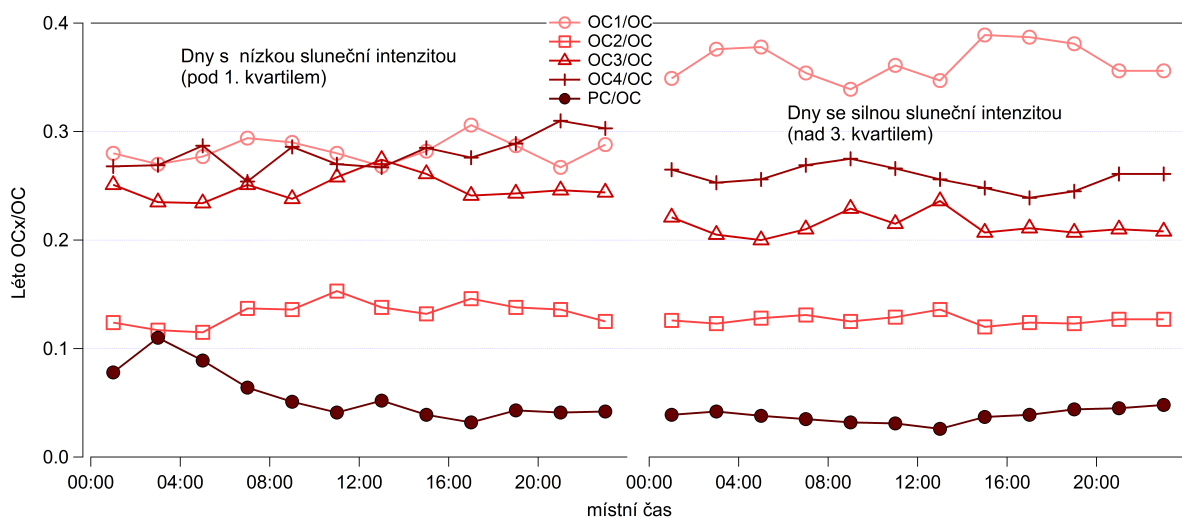
Obr. 30: Letní denní průměrné trendy meteorologických veličin ve dnech se silnou a slabou sluneční intenzitou na stanici Praha-Suchdol.



Obr. 31: Letní denní trendy průměrných koncentrací frakcí OC ve dnech se silnou a slabou sluneční intenzitou na stanici Praha-Suchdol.

Na obrázku 30 je vidět, jak se liší průměrná globální radiace pro analyzovaná data. Největší rozdíly jsou zcela očekávaně během poledních hodin a odpoledne, kdy dělá rozdíl až 500 W m^{-2} , s tím, že v těchto hodinách se také nejvíce prohlubuje rozdíl i mezi ostatními meteorologickými veličinami – silnější sluneční intenzita je doprovázena vyšší teplotou, nižší relativní vlhkostí a také nižší rychlostí větru (obr. 30).

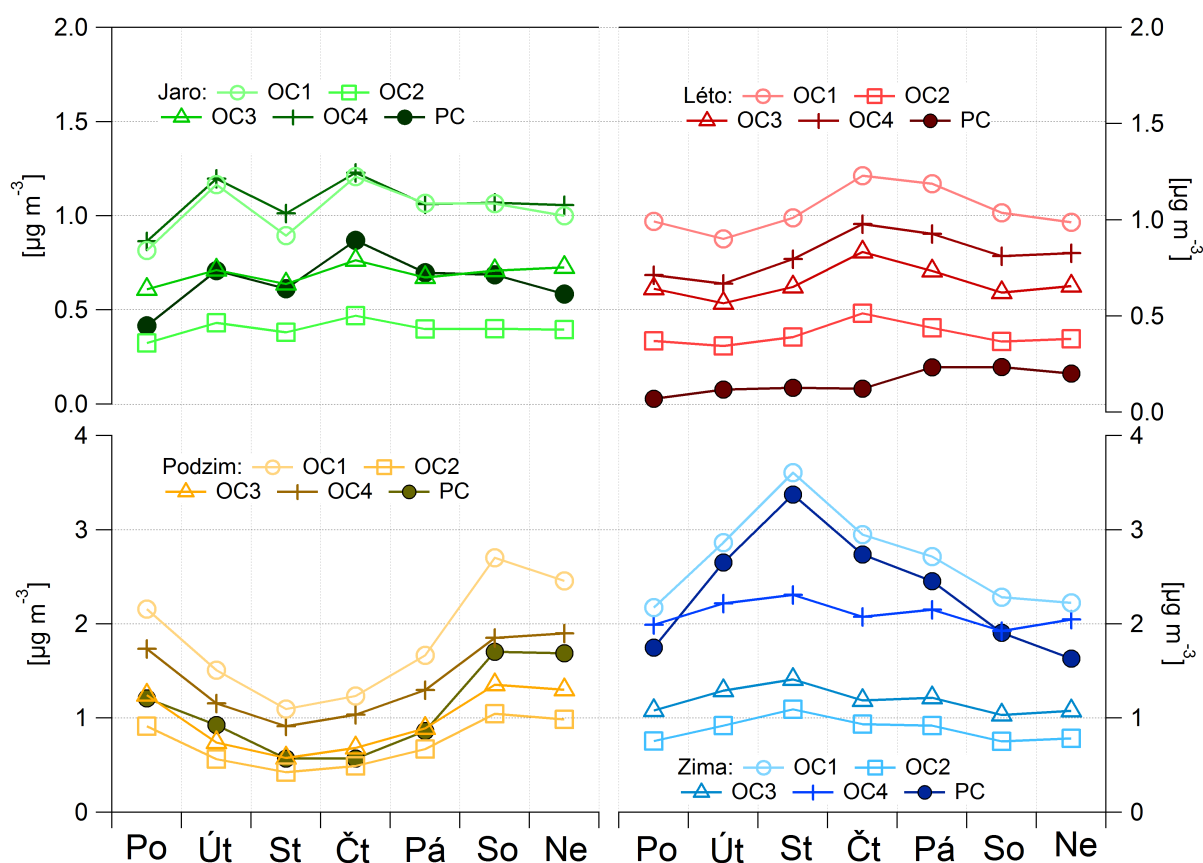
Obrázek 31 ukazuje jak se rozdílná sluneční intenzita v letních dnech promítne na průměrných denních koncentracích frakcí OC. Ve dnech se silnější sluneční intenzitou jsou celkově vyšší koncentrace všech frakcí OC, přičemž hlavně se to projeví u frakcí OC1, OC3 a OC4, u kterých jsou ve dnech se silnou sluneční intenzitou vidět i největší rozdíly mezi nočními a odpoledními koncentracemi. Vyšší noční koncentrace mohou být způsobeny



Obr. 32: Denní trendy průměrného letního zastoupení frakcí OC ve dnech se silnou a slabou sluneční intenzitou na stanici Praha-Suchdol.

jednak kondenzací VOC a SVOC (Riipinen et al., 2011), a dále několikahodinovou časovou prodlevou během které dochází k adsorpci plynných semi-volatilních organických látek (vzniklých během dne díky vyšší sluneční intenzitě) na existujících částicích (Matsunaga et al., 2003).

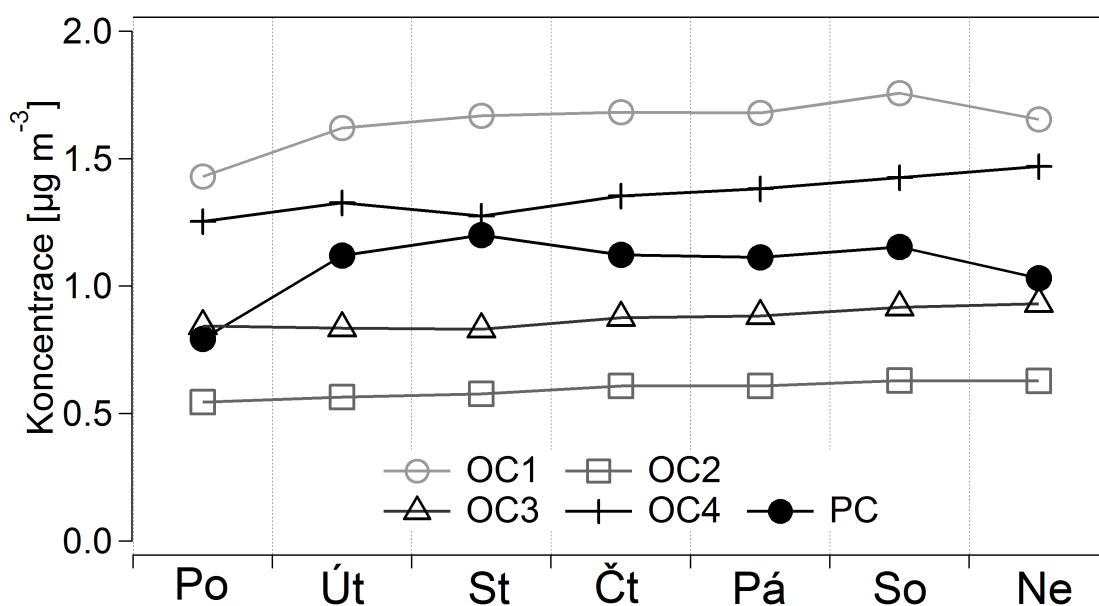
Obrázek 32 ukazuje relativní zastoupení OC frakcí, přičemž je vidět, že vyšší sluneční intenzita má vliv hlavně na zvýšení podílu frakce OC1. Odpolední maximum podílu OC1/OC, které je charakteristické pro léto (viz obr. 29 na str. 63) je výrazné právě ve dnech se silnou sluneční intenzitou (obr. 32). Podíly ostatních frakcí OC toto charakteristické odpolední maximum nemají a ani u nich nedochází k relativnímu navýšení oproti dnům s nízkou sluneční intenzitou. Z porovnání vlivu sluneční intenzity na frakce OC (obr. 31 a 32) tak lze konstatovat, že zvýšená globální radiace (spolu s doprovodnými meteorologickými efekty) má vliv na zvýšený podíl a tvorbu frakce OC1, ze které následnými chemickými reakcemi pravděpodobně vznikají ostatní frakce OC2, OC3 a OC4.



Obr. 33: Průměrné týdenní trendy koncentrací OC frakcí během různých ročních období na příměstské stanici Praha-Suchdol

5.2.4 Týdenní cykly frakcí OC

Všechny týdenní cykly frakcí OC v ročních sezónách jsou na obrázku 33. Jak jsme popsali v kapitole 5.1.3 (str. 48), tak množství naměřených dat zřejmě netvoří dostatečný set k získání statisticky relevantního trendu v jednotlivých sezónách. Nicméně, na obrázku 33 lze vidět, že většinou mají všechny frakce v dané sezóně navzájem podobný trend. V kapitole 5.1.3 jsme popisovali zejména neobvyklý týdenní trend EC a OC na podzim a v zimě. Zatímco na podzimním trendu se podílí všechny frakce OC víceméně stejně (obr. 33), tak za zimní anomálii (výrazná maxima ve středu) jsou zodpovědné hlavně frakce OC1 a PC. Jejich velmi podobný průběh ukazuje, že spolu v zimě navzájem úzce souvisí (stejný zdroj), a to více než zbývající tři frakce. Pokud to srovnáme s průběhy některých meteorologických veličin a koncentrací plynných polutantů (viz příloha A na str. 125), tak zjistíme, že velmi podobný průběh jako OC1 a PC mají v zimě hlavně oxidy dusíku (NO a NO_x) a inverzní průběh pak ozón. To opět posiluje hypotézu, že hlavně frakce OC1 a PC souvisí v zimě s aerosoly produkovanými při spalovacích procesech (vytápění). Zimní střeční minima jsou také u průměrných rychlostí větru (příloha A), což naznačuje, že frakce OC1 a PC pocházejí zejména z lokálních zdrojů znečištění ovzduší.



Obr. 34: Průměrné týdenní trendy koncentrací OC frakcí během celého roku na příměstské stanici Praha-Suchdol

Týdenní trendy OC frakcí z celoročních dat jsou na obrázku 34. Sezónní výkyvy (obr. 33) jsou zde potlačeny (zřejmě dostatečným počtem měření pro tuto analýzu), ale žádné výraznější trendy zde nevidíme. Podobně jako u celkového OC je u většiny frakcí OC víceméně plochý týdenní trend.

5.2.5 Shrnutí kapitoly 5.2

Porovnání OC v závislosti na těkavosti ukázalo, že nejtěkavější složka OC1 je hlavní částí OC, a to jak v zimě tak v létě. Zatímco v zimě je OC1 pravděpodobně původem z emisí z vytápění, tak v létě má na její vznik vliv zvýšená sluneční intenzita a návazné meteorologické jevy, což ukazuje že letní OC1 je z velké části pravděpodobně sekundárního původu (SOA). Největší sezónní variabilitu pozorujeme u PC frakce, jejíž trend zhruba kopíruje topnou sezónu a její výskyt zřejmě úzce souvisí s emisemi z vytápění. Zimní týdenní trendy frakce PC zároveň ukazují na blízkou souvislost se zimní nejtěkavější frakcí OC1. Středně těkavé frakce OC2 a OC3 reprezentují určitý pozadový aerosol.

5.3 Porovnání EC a OC na městské a venkovské stanici

Pro posouzení vlivu města na městské imise EC a OC na příměstské stanici je dobré předchozí výsledky porovnat s daty, které byly naměřeny na venkovské pozadové stanici. Srovnání analýz z těchto dvou stanic poskytne detailnější obrázek o uhlíkatých aerosolech, které jsou charakteristické pro město resp. pro venkov. Z toho důvodu byla provedena dvě paralelní měření EC a OC ve frakci $PM_{2,5}$. Jako srovnávací stanice vůči příměstské stanici Praha-Suchdol byla zvolena česká pozadová observatoř Košetice (viz kap. 4.1.2 na str. 32). V následujícím textu bude příměstské stanice, pro zjednodušení, také označována jako „městská“ a stanice Košetice jako „venkovská“ resp. reprezentující městský a venkovský aerosol. Paralelní měření byla provedena během dvou měřících kampaní, a to v topné (také uváděné jako zimní) a netopné (letní) sezóně.

První srovnávací kampaň byla provedena v topné sezóně od 15. února do 1. dubna 2010, přičemž bylo řádně zanalyzováno 529 vzorků na městské a 518 na Košetické stanici. Druhá měřící kampaň byla uskutečněna během netopné sezóny od 27. května do 31. července 2010, kdy bylo změřeno 708 resp. 753 vzorků pro městskou resp. venkovskou stanici. Časové série OC, EC a frakcí OC, na kterých je možné vidět pokrytí daty, jsou na obrázcích v příloze C (str. 128). Pro analýzy byly použity dva poloautomatické EC/OC analyzátory, které opět měřily v 2-h časovém rozlišení.

5.3.1 Korekce dat ze dvou EC/OC analyzátorů

Přestože měření mezi přístroji je dobře porovnatelné mezi TC, OC a EC (viz např. Bauer et al., 2009), tak frakce OC mohou být zatíženy větší nejistotou, a to jak díky nižším koncentracím každé frakce v porovnání s celkovým OC, tak díky citlivosti frakcí na reálné teplotní kroky v přístroji, které se mohou odlišovat až o desítky °C v rámci jednoho přístroje (Schwarz a Vodička, 2009; Pavlovic et al., 2014; Panteliadis et al., 2015). Z toho důvodu byla určena možná nepřesnost měření EC/OC analyzátorů, a to pomocí paralelních měření obou přístrojů na stanici Praha-Suchdol před a po každé kampani. Výsledkem těchto kolokačních měření jsou korekční faktory vypočítané jako průměry směrnic přímek získaných lineární regrese bodů z měření před a po kampani. Získané faktory byly použity ke korekci dat naměřených na pozadové stanici Košetice. Hodnoty korekčních faktorů byly následující: $OC*1,001\pm0,091$; $EC*0,955\pm0,158$; $OC1*1,019\pm0,130$; $OC2*0,963\pm0,124$; $OC3*1,236\pm0,016$; $OC4*1,285\pm0,132$ a $PC*0,868\pm0,277$ pro měření během topné sezóny; a $OC*0,919\pm0,069$; $EC*0,977\pm0,155$; $OC1*0,675\pm0,071$; $OC2*0,974\pm0,001$; $OC3*0,953\pm0,190$; $OC4*1,047\pm0,068$ a $PC*0,914\pm0,150$ pro letní měření. Grafy těchto srovnání (včetně rovnic lineárních regrese a korelačních koeficientů) jsou pro názornost uvedeny v příloze B (str. 126).

Ze zjištěných hodnot nejvíce vyčnívá rozdíl pro zimní a letní korekční faktor

u frakce OC1, který ukazuje na nutnost určité obezřetnosti při srovnávacích měřeních poloautomatickými OC/EC analyzátory. Nicméně věříme, že tato nejistota neoslabí hlavní závěry vyvozené dále z těchto porovnávacích měření, a to přesto, že může mít určitý vliv zejména na letní absolutní koncentrace OC1 v Košeticích.

5.3.2 Srovnání celkových průměrů na obou stanicích

Průměry, mediány a standardní odchylky koncentrací OC, EC a frakcí OC pro obě stanice a obě kampaně jsou shrnuty v tabulce 8, která ukazuje základní informace o rozdílech mezi městskými a venkovskými koncentracemi. Absolutní množství jak OC tak EC na obou stanicích silně závisí na ročním období. Pozorujeme téměř dvakrát vyšší koncentrace OC a EC v zimě oproti létu, a také EC na městské stanici a oproti venkovské. Na venkovské stanici je zimní OC ca o 30 % vyšší než v létě.

Srovnání s průměrnými hodnotami EC a OC v Košeticích z let 2002 a 2003 nabízí studie, kterou publikovali Yttri et al. (2007) pro 24-h vzorky frakce PM₁₀ analyzované programem NIOSH. Přestože analyzovali pouze 23 resp. 13 vzorků pro zimní resp. letní období, tak jejich koncentrace OC 4,86 μg m⁻³ resp. EC 1,17 μg m⁻³ pro zimu, a OC 4,08 μg m⁻³ resp. EC 0,92 μg m⁻³ pro léto jsou v rozumném souladu s výsledky této práce, zvláště když uvažíme, že zde analyzujeme frakci PM_{2,5} za použití jiného teplotního protokolu. Také jejich hodnoty poměru EC/TC jsou v zimě lehce vyšší (0,20) než v létě (0,18), což je opět v přibližné shodě s našimi výsledky v tabulce 8, takže lze konstatovat, že situace na pozadové stanici je dlouhodobě stabilní.

Příspěvek městských emisí k EC a OC lze zhruba odhadnout metodou, kterou použil Puxbaum et al. (2004) a která je založena na přírůstku průměrných koncentrací vzhledem k venkovské stanici. Takto získaný rozdíl pro OC je v létě 0,18 μg m⁻³ (tab. 8) a je téměř zanedbatelný, zatímco ΔEC s příspěvkem 0,27 μg m⁻³ představuje téměř o 50 % vyšší zátěž vzhledem k venkovské stanici. Rozdíly v topné sezóně jsou však významně vyšší – ΔOC 1,84 μg m⁻³ reprezentuje ca 50 % a ΔEC 0,77 μg m⁻³ pak ca 70 % nárůst v porovnání s venkovskou stanicí. Vliv městského (Praha) OC je srovnatelný s tím, který publikoval Puxbaum et al. (2004) pro Vídeň, ale městský příspěvek EC je v jejich práci vyšší.

Průměrné hodnoty a mediány poměru EC/TC byly podle očekávání nižší na venkovské stanici (oproti městské) jak v létě tak v zimě, a to díky nižšímu vlivu dopravy. Na obou stanicích pak byly hodnoty EC/TC vyšší v zimě než v létě. To je pravděpodobně způsobeno tím, že v zimě jsou zdroje OC spojené převážně se spalováním, zatímco v létě má větší vliv tvorba SOA, což je důležitý faktor při snižování poměru EC/TC. Poměry EC/TC v tabulce 8 se pohybují v rozmezí, které při mezi-laboratorních testovacích měřeních atmosferických vzorků protokolem EUSAAR2 publikovala Chiappini et al. (2014). Poměry OC/EC (tab. 8) uvádíme pro srovnání s podobnou studií provedenou ve Finsku (Aurela et al., 2011). Zatímco Košetické hodnoty poměru OC/EC jsou nižší

Tab. 8: Průměrné koncentrace, mediány (v závorce) a \pm směrodatné odchylky OC, EC, OC frakcí, poměrů EC/TC resp. OC/EC a průměrné rozdíly Δ OC resp. Δ OC pro obě srovnávací kampaně na obou stanicích.

	TOPNÁ SEZÓNA (15.2.-1.4.2010)		NETOPNÁ SEZÓNA (27.5.-31.7.2010)	
	město (Praha-Suchdol)	venkov (Košetice)	město (Praha-Suchdol)	venkov (Košetice)
OC [$\mu\text{g m}^{-3}$]	5,81 (4,33) \pm 4,97	3,96 (3,37) \pm 2,62	3,09 (2,57) \pm 1,76	2,95 (2,76) \pm 1,49
EC [$\mu\text{g m}^{-3}$]	1,95 (1,53) \pm 1,44	1,17 (0,99) \pm 0,88	0,84 (0,68) \pm 0,56	0,59 (0,57) \pm 0,24
OC1 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	1,62 (0,93) \pm 1,69	0,67 (0,49) \pm 0,60	1,07 (0,84) \pm 0,74	0,82 (0,73) \pm 0,57
OC2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	0,57 (0,46) \pm 0,44	0,41 (0,37) \pm 0,30	0,40 (0,36) \pm 0,23	0,36 (0,33) \pm 0,24
OC3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	0,86 (0,77) \pm 0,54	0,74 (0,72) \pm 0,40	0,67 (0,61) \pm 0,33	0,80 (0,74) \pm 0,39
OC4 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	1,41 (1,25) \pm 0,88	0,95 (0,86) \pm 0,58	0,82 (0,73) \pm 0,44	0,73 (0,68) \pm 0,34
PC [$\mu\text{g m}^{-3}$]	1,35 (0,80) \pm 1,71	0,87 (0,60) \pm 0,83	0,13 (0,00) \pm 0,25	0,31 (0,23) \pm 0,31
EC/TC	0,28 (0,26) \pm 0,08	0,25 (0,24) \pm 0,07	0,22 (0,22) \pm 0,07	0,19 (0,16) \pm 0,11
OC/EC	2,88 (2,85) \pm 1,05	3,48 (3,31) \pm 1,51	3,99 (3,53) \pm 1,85	6,64 (5,21) \pm 18,7
Δ OC	1,84 (0,61) \pm 3,58		0,18 (0,08) \pm 1,31	
Δ EC	0,77 (0,45) \pm 1,21		0,27 (0,15) \pm 0,54	

v porovnání s pozadovou stanicí Hyytiälä, tak OC/EC v Praze bylo vyšší než na předměstí Helsinek.

Frakce OC1 vykazuje nejvyšší průměrné koncentrace na městské stanici během obou sezón, zatímco OC4 má nejvyšší medián koncentrací ze všech OC frakcí v zimě. Pokud se zaměříme pouze na venkovskou stanici, tak zde byly nejvyšší koncentrace OC4 v zimě, zatímco v létě byly nejvíce zastoupeny frakce OC1 a OC3. Zajímavým zjištěním je, že jak letní průměr tak medián frakce OC3 na pozadové stanici mají vyšší hodnoty než na městské stanici, což ukazuje, že letní frakce OC3 v nemalém podílu pravděpodobně vzniká oxidací biogenních semi-volatilních látek (Matsunaga et al., 2003), k čemuž má na venkovské stanici více zdrojů. Další možností je, že frakce OC3 vzniká transformací VOC a/nebo těžavější frakce OC1 během jejich transportu z městských oblastí (nejen Prahy) kde vznikají. Frakce OC3, která se jeví jako *pozadová*, má tak na pozadové stanici Košetice vyšší hodnoty koncentrací než ve městě.

PC má v létě na městské stanici nulový medián, což je pravděpodobně způsobeno jednak nízkými letními koncentracemi, ale hlavně možnou oxidací během analýzy již v heliové fázi a tím jeho přiřazení k frakci OC4 (Jung et al., 2011). Obecně však výsledky ukazují, že letní aerosol na obou stanicích má nižší tendenci k pyrolýze v porovnání se zimním obdobím.

5.3.3 Korelace EC/OC mezi stanicemi

Korelační koeficienty studovaných uhlíkatých aerosolů a frakcí mezi stanicemi jsou shrnuty v tabulce 9. Hodnoty korelací pro OC a jeho frakce jsou vysoké na obou stanicích během obou sezón. To ukazuje na určitou homogenitu OC, která je řízena podobnou meteorologií a/nebo shodnými hlavními zdroji, které mají vliv na tyto aerosoly v rámci české kotliny. Nižší korelace mezi frakcemi OC2 je pravděpodobně způsobena jejími nižšími koncentracemi spojenými s vyšší nejistotou při jejím stanovení. Nižší letní korelace PC mezi stanicemi je způsobena extrémně nízkými koncentracemi PC, jejichž hodnoty se pohybovaly na mezi detekce přístroje.

Největší rozdíly jsou mezi letními (0,31) a zimními (0,76) korelacemi EC. To ukazuje, že letní imise EC na městské stanici pochází zejména z lokálního zdroje (doprava) a nemají tak velký vliv na venkovskou stanici. Naopak, doprava není pouze jediným zdrojem EC v zimním období a jeho větší korelace může reflektovat vliv dalších spalovacích procesů (domácí topení uhlím a biomasou), které postihuje obě stanice současně a ve větší míře.

Podobné výsledky v korelacích OC mezi městskou a lesní pozadovou stanicí ve Finsku pozorovala také Aurela et al. (2011), avšak zároveň popisují i podobné korelace pro zimní (0,60) a letní (0,62) EC – tj. nižší než v zimě a vyšší než v létě při porovnání s našimi daty.

Tab. 9: Spearmanovy korelační koeficienty EC, OC a OC frakcí mezi stanicemi Košetice a Praha-Suchdol.

Sezóna	město (Praha-Suchdol) vs. venkov (Košetice)						
	OC vs. OC	EC vs. EC	OC1 vs. OC1	OC2 vs. OC2	OC3 vs. OC3	OC4 vs. OC4	PC vs. PC
Topná	0,80	0,76	0,73	0,66	0,72	0,77	0,75
Netopná	0,76	0,31	0,68	0,59	0,72	0,74	0,44

5.3.4 Korelace EC, OC a frakcí OC s meteorologií a stopovými plyny

Korelace EC a OC s meteorologií a stopovými plyny na příměstské stanici Praha-Suchdol jsou detailně popsány v kapitole 5.1.5 (str. 53) a lze očekávat, že korelační koeficienty pro tuto stanici budou v rámci topné a netopné sezóny podobné (viz tab. 10 a 11). Nicméně, v rámci této kapitoly nás hlavně zajímají rozdíly v korelacích mezi venkovskou (Košetice) a městskou (Praha-Suchdol) stanicí. Srovnání všech korelačních koeficientů je uvedeno v tabulkách 10 a 11.

V topné sezóně lze pozorovat hlavní rozdíl mezi stanicemi v korelacích s O_3 a také s oxidy dusíku (hlavně s NO). Ve městě pozorujeme vysoké negativní korelace EC a

Tab. 10: Spearmanovy korelační koeficienty EC, OC a OC frakcí s meteorologickými veličinami (rychlost větru, teplota, relativní vlhkost (RH), globální radiace), stopovými plyny, PM₁₀ a celkovým množstvím oxidantů NO₂+O₃, během topné sezóny (15.2. - 1.4.2010).

TOPNÁ SEZÓNA		Rychl. větru	Teplota	RH	Glob. rad.	PM ₁₀	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	NO ₂ +O ₃
město (Praha-Suchbátol)	EC	-0,70	-0,27	0,26	-0,11	0,81	0,54	-0,69	0,47	0,88	0,87	0,12
	OC	-0,70	-0,30	0,30	-0,19	0,87	0,59	-0,64	0,36	0,86	0,83	0,13
	OC1	-0,72	-0,31	0,36	-0,23	0,86	0,56	-0,70	0,37	0,88	0,85	s.n.*
	OC2	-0,71	-0,20	0,29	-0,18	0,83	0,48	-0,67	0,37	0,86	0,83	0,10
	OC3	-0,69	s.n.	0,21	-0,16	0,81	0,44	-0,62	0,32	0,83	0,80	0,15
	OC4	-0,72	-0,27	0,29	-0,19	0,87	0,57	-0,65	0,37	0,86	0,83	0,12
	PC	-0,59	-0,43	0,27	-0,14	0,83	0,66	-0,54	0,34	0,79	0,76	0,19
venkov (Košetice)	EC	-0,57	-0,31	0,16	-0,13	0,76	0,55	-0,11	s.n.	0,60	0,58	s.n.
	OC	-0,61	-0,25	0,17	-0,14	0,80	0,52	s.n.	s.n.	0,58	0,55	s.n.
	OC1	-0,59	-0,35	0,26	-0,18	0,83	0,57	-0,16	s.n.	0,65	0,63	s.n.
	OC2	-0,54	-0,26	0,21	-0,15	0,73	0,52	-0,10	s.n.	0,59	0,57	s.n.
	OC3	-0,60	s.n.	0,10	-0,14	0,61	0,34	-0,10	-0,11	0,41	0,38	s.n.
	OC4	-0,61	-0,24	0,16	-0,17	0,78	0,52	-0,10	s.n.	0,58	0,54	s.n.
	PC	-0,53	-0,23	0,10	s.n.	0,77	0,49	s.n.	-0,11	0,52	0,48	0,20

* s.n. = statisticky nevýznamné

OC s O₃ (EC: -0,69; OC: -0,64) zatímco s NO jsou tyto korelace kladné (EC: 0,47; OC: 0,36), což naznačuje na společný původ těchto polutantů ve spalovacích procesech. Podobně negativní korelace s O₃ a pozitivní s oxidy dusíku popisuje Grivas et al. (2012) v městské oblasti (Athény) během chladných period. Na venkovské stanici jsou naopak korelace mezi EC resp. OC a O₃ resp. NO během topné sezóny slabé nebo statisticky nevýznamné, což ukazuje, že městský NO je přítomným ozónem velmi rychle oxidován (Zhang et al., 2004) a nestačí být transportován na delší vzdálenosti. Na druhou stranu v zimě také pozorujeme významné korelace NO₂ s EC (0,88 město; 0,60 venkov) a OC (0,86 město; 0,58 venkov), a to na obou stanicích. Tyto korelace ukazují na silný vztah mezi EC a OC a spalovacími procesy v zimě. Podobně silné zimní korelace SO₂ s EC (0,54 město; 0,55 venkov) a OC (0,59 město, 0,52 venkov) naznačují významný vliv spalování uhlí v české kotlině. Na obou stanicích byla zjištěna silná a očekávaná anti-korelace pro rychlost větru a slabá negativní korelace byla pozorována i pro teploty.

Korelace v netopné sezóně byly, v porovnání se zimou, nízké nebo rozdílné (tab. 11). Hlavní rozdíl mezi stanicemi byl pozorován v korelaci EC s NO₂ (0,84 město; 0,25 venkov), který potvrzuje silný vliv dopravy na městskou stanici v porovnání s venkovskou. Mezi

Tab. 11: Spearmanovy korelační koeficienty EC, OC a OC frakcí s meteorologickými veličinami (rychlost větru, teplota, relativní vlhkost (RH), globální radiace), stopovými plyny, PM₁₀ a celkovým množstvím oxidantů NO₂+O₃, během netopné sezóny (27.5. - 30.7.2010).

NETOPNÁ SEZÓNA	Rychl. větru	Teplota	RH	Glob. rad.	PM ₁₀	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	NO ₂ +O ₃	
město (Praha-Suchbátol)	EC	-0,47	0,25	s.n.	s.n.	0,54	s.n.*	-0,16	0,35	0,84	0,83	0,11
	OC	-0,53	0,53	-0,23	s.n.	0,72	s.n.	0,16	0,14	0,62	0,59	0,40
	OC1	-0,52	0,53	-0,25	s.n.	0,69	s.n.	0,18	0,12	0,57	0,54	0,40
	OC2	-0,43	0,54	-0,17	s.n.	0,64	-0,15	0,14	0,16	0,56	0,54	0,37
	OC3	-0,41	0,55	-0,20	s.n.	0,60	-0,19	0,15	0,16	0,53	0,52	0,38
	OC4	-0,53	0,44	-0,16	-0,08	0,71	s.n.	0,08	0,16	0,66	0,63	0,33
	PC	-0,23	s.n.	s.n.	s.n.	0,31	0,15	s.n.	s.n.	0,31	0,29	0,11
venkov (Košetice)	EC	-0,22	0,22	s.n.	s.n.	0,27	s.n.	0,12	0,13	0,25	0,27	0,14
	OC	-0,48	0,47	-0,24	s.n.	0,60	0,12	0,38	s.n.	0,35	0,35	0,41
	OC1	-0,46	0,35	-0,13	s.n.	0,55	0,12	0,29	s.n.	0,36	0,35	0,31
	OC2	-0,39	0,46	-0,23	s.n.	0,52	0,09	0,37	s.n.	0,31	0,31	0,40
	OC3	-0,47	0,53	-0,27	s.n.	0,43	s.n.	0,38	s.n.	0,26	0,28	0,40
	OC4	-0,49	0,47	-0,23	s.n.	0,62	0,14	0,37	s.n.	0,37	0,36	0,40
	PC	-0,23	0,14	-0,14	s.n.	0,42	0,17	0,20	s.n.	0,16	0,14	0,22

* s.n. = statisticky nevýznamné

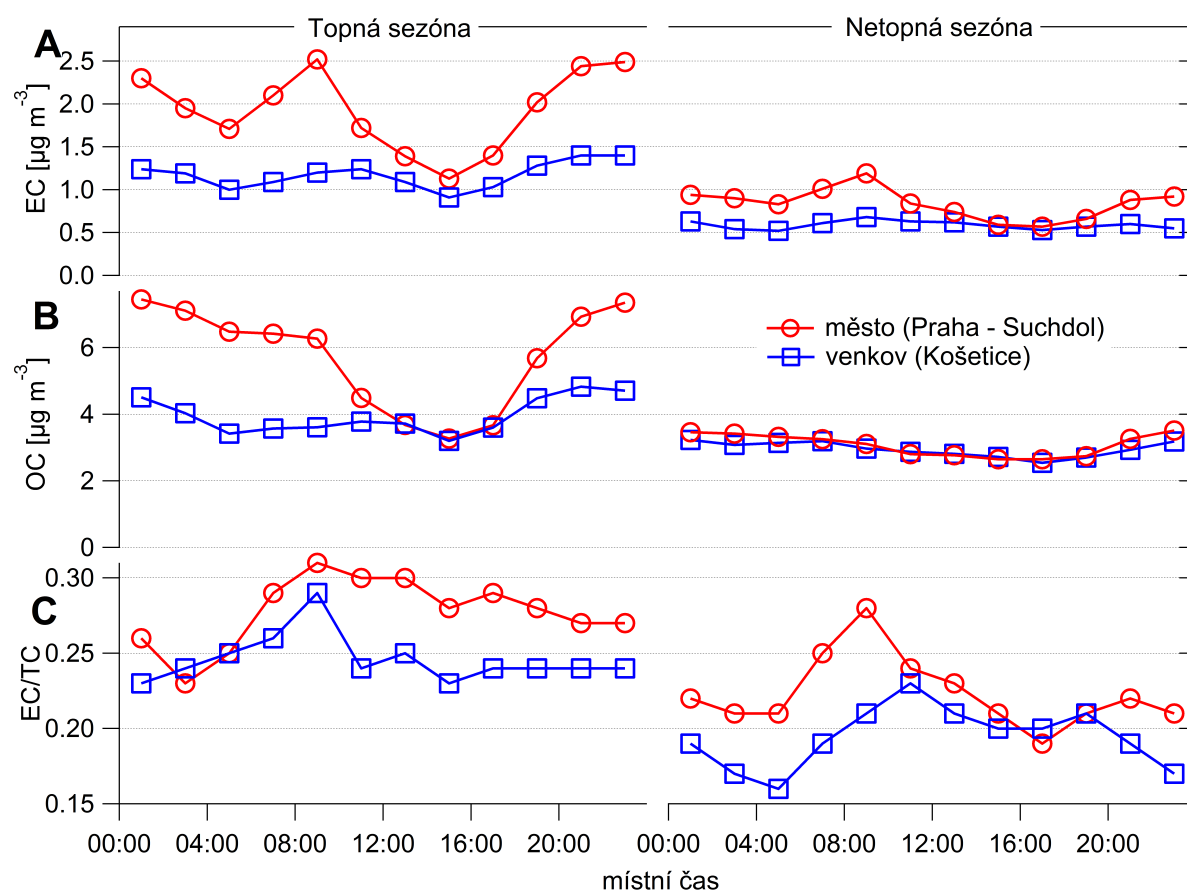
OC a NO₂ tento rozdíl také pozorujeme, ale je mnohem nižší (0,60 město; 0,35 venkov). Letní vztah korelací OC s O₃ mezi městskou a pozadovou stanicí je opačný než v zimě – zatímco ve městě je velmi nízký, tak na venkovské stanici středně silný (0,38), což ukazuje na pravděpodobně rozdílné interakce uhlíkatých aerosolů s ozónem v letním a zimním období (Griffin et al., 1999; Kamm et al., 1999). Pozitivní trend O₃ s tvorbou SOA popisuje také Rattigan et al. (2010). V létě také na obou stanicích pozorujeme (na rozdíl od zimy) pozitivní korelaci OC s teplotou (0,53 město; 0,47 venkov) a se sumou oxidantů NO₂+O₃ (obě 0,4), což naznačuje vliv fotooxidačních mechanismů a tvorbu SOA (Grivas et al., 2012) bez ohledu na typ stanice.

Pro obě stanice a obě sezóny nelze na základě této korelační analýzy usuzovat na celkovou odlišnost některé z frakcí OC oproti ostatním, protože jejich korelace byly podobné hodnotám celkového OC (výjimkou je letní PC, který je však zatížen chybou při měření na hranici meze detekce přístroje).

5.3.5 Srovnání denních trendů EC, OC a EC/TC

Srovnání denních trendů EC, OC a poměru EC/TC mezi stanicemi během topné a netopné sezóny je znázorněno na obrázku 35.

Denní cyklus koncentrací EC a OC v topné sezóně je velmi výrazný zejména na městské stanici, zatímco během netopné sezóny výrazněji vyčnívá pouze ranní maximum EC ve městě. Jinak jsou letní denní trendy OC na obou stanicích a EC na venkově celkem ploché. Charakteristické pro městskou stanici je odpolední minimum jak v trendu EC tak OC. Podobné minimum, ale mnohem méně výrazné je možno pozorovat i na venkovské stanici. Toto odpolední minimum dosahuje u koncentrací OC v topné sezóně na obou stanicích téměř shodných hodnot – důvodem je jednak omezení zdrojů lokálního vytápění během dne a tím nižší úrovně koncentrací aerosolů, a za druhé (a to hlavně) zvýšená intenzita odpoledního promíchávání mezní vrstvy atmosféry (Stull, 1988), díky které dojde (v rámci české kotliny) k rovnoměrnému promíchání imisí na podobnou úroveň. Velké rozdíly v trendech OC a EC na městské stanici během topné sezóny tak ukazují na silný vliv městských zdrojů na zimní koncentrace (zejména OC) během části dne, kdy je slabé promíchávání atmosféry a vyšší potřeba lokálního topení. Téměř stejné trendy koncentrací



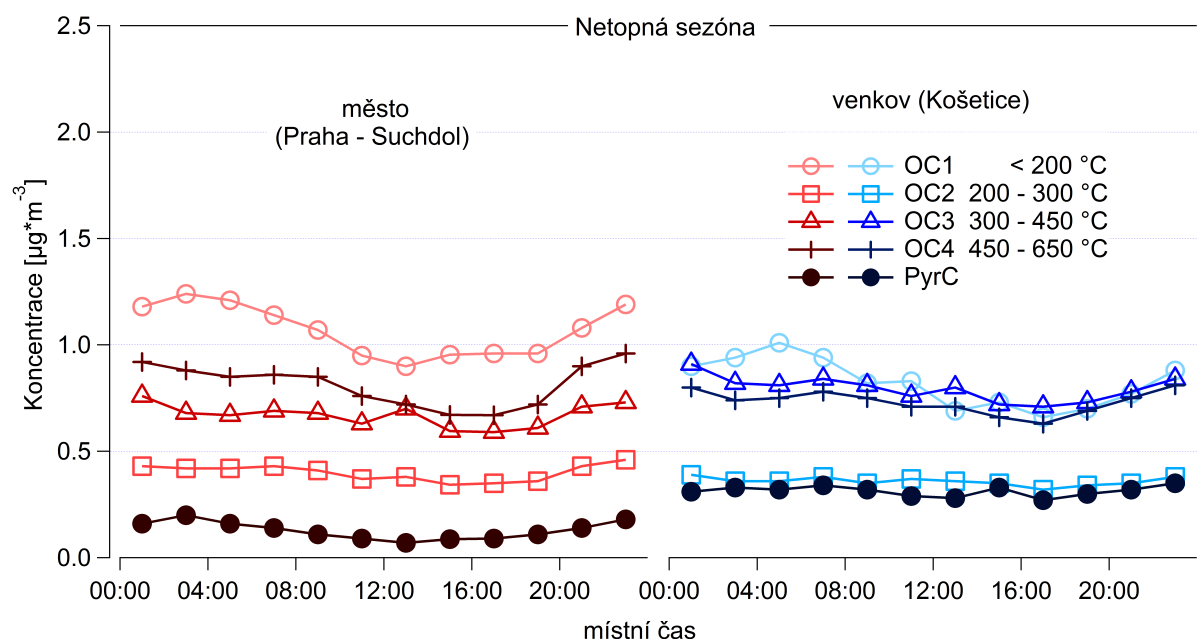
Obr. 35: Průměrné denní trendy EC, OC a poměru EC/TC během topné (15.2. - 1.4.2010) a netopné (27.5. - 30.7.2010) sezóny.

OC v netopné sezóně svědčí o určité homogenitě těchto aerosolů na pozorovaném území a zároveň o absenci výrazných městských zdrojů OC v létě.

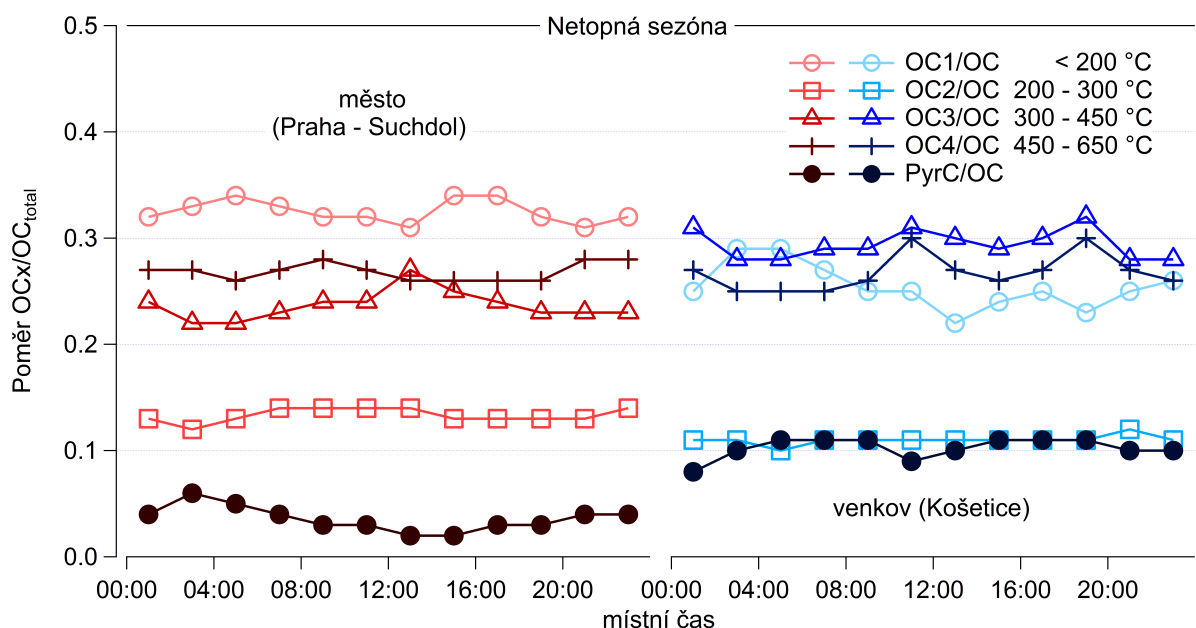
Při pohledu na denní trend EC/TC (obr. 35C) je opět velmi zřetelné ranní maximum dopravní špičky během netopné sezóny na městské stanici, který se na venkovské stanici ukáže zhruba s 2-h zpožděním (a s nižšími hodnotami poměru EC/TC). To může být způsobeno transportem vzdušných mas ze vzdálenějších městských oblastí a/nebo dálnice. Zimní hodnoty poměrů EC/TC jsou na obou stanicích vyšší než v létě, ale místo zřetelného ranního maxima z dopravy je na městské stanici sice ranní zvýšení poměru EC/TC, které však (místo rychlého poklesu jako v létě) klesá velmi pozvolna po celý zbytek dne. Jak bylo zmíněno výše při studiu denních trendů na stanici Praha-Suchdol (viz str. 45), takto rozdílný trend zimního poměru EC/TC může odrážet jednak vliv horšího promíchávání mezní vrstvy a také příspěvek jiných zdrojů, než jen příspěvek EC z dopravy. Původ zimního ranního maxima EC/TC na venkovské stanici je poněkud nejasný, ale pravděpodobně odkazuje na vliv z dálnice nebo jiného dopravního zdroje. Příspěvek spalování uhlí k vyšším hodnotám poměru EC/TC je méně pravděpodobný, protože jak uvádí Zhang et al. (2007) tak hodnota poměru OC/EC je pro uhlí vcelku vysoká (a hodnota poměru EC/TC tedy naopak malá).

5.3.6 Město vs. venkov – frakce OC v létě

Průměrný denní chod frakcí OC na obou stanicích během netopné sezóny je vidět na obrázku 36. Mezi stanicemi jsou pouze malé rozdíly, což bylo vidět již na celkových



Obr. 36: Průměrné denní trendy OC frakcí na městské a venkovské stanici během netopné sezóny (27.5. - 30.7.2010).



Obr. 37: Průměrné relativní denní trendy poměru OC frakcí ku celkovému OC na městské a venkovské stanici během netopné sezóny (27.5. - 30.7.2010).

letních OC koncentracích (obr. 35B). Na městské stanici jsou oproti venkovské lehce vyšší koncentrace frakce OC1, ale koncentrace ostatních frakcí OC jsou více méně podobné. Rozdíl v koncentracích PC může být artefakt z měření způsobený např. vyššími koncentracemi minerálních látek na městské stanici, které způsobují oxidaci části PC již v heliové (OC4) fázi analýzy na starších (vícekrát exponovaných) filtrech (viz příloha C obr.51G nebo také Jung et al. (2011)).

Frakce OC1 vykazuje největší změny v letním denním trendu – na obou stanicích pozorujeme její maximum v brzkých ranních hodinách a (spolu s ostatními frakcemi) minimum během odpoledne. Ranní maximum, v době kdy jsou nejnižší denní teploty, potvrzuje již diskutovaný (kapitola 5.2.2) možný vliv termodynamické rovnováhy mezi plynnou a pevnou fází na koncentrace OC1, a to prostřednictvím kondenzace těkavých látek na existujících částicích, doprovázená jejich stabilizací následnými chemickými reakcemi (Riipinen et al., 2011).

Relativní trendy frakcí OC během netopné sezóny jsou znázorněny na obrázku 37. Frakce OC1 má hlavní podíl ve městě, zatímco OC3 má hlavní podíl na venkovské stanici. Podíl frakce OC1 má, zejména na městské stanici, dobře viditelné maximum během odpoledne, což jak bylo uvedeno v kapitole 5.2.3 (str. 64) souvisí se zvýšenou sluneční intenzitou a pravděpodobně koresponduje s tvorbou SOA. Odpolední relativní maximum OC1 na Košetické stanici je pouze lokální (obr. 37), protože hlavní maximum má podíl OC1 pozdě v noci a brzy ráno. To opět potvrzuje výše zmíněný vliv kondenzace SVOC při nejnižších teplotách.

Nízké absolutní koncentrace letní frakce PC (obr. 36) jsou také reflektovány

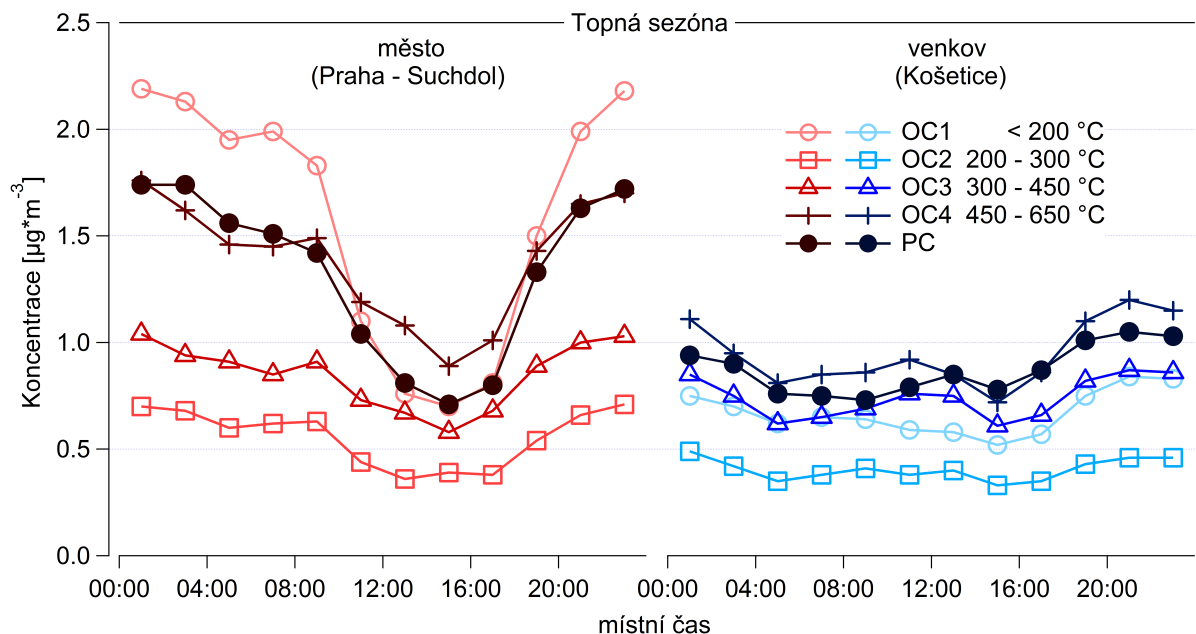
v relativním příspěvku PC (obr. 37), nicméně jak je zmíněno výše PC může být v tomto případě zahrnuto již do frakce OC4.

5.3.7 Město vs. venkov – frakce OC v zimě

Rozdíl v denních trendech koncentrací OC frakcí v netopné sezóně je mezi stanicemi mnohem výraznější (obr. 38), a to obzvláště v porovnání s mírnými rozdíly v létě. Denní trendy všech OC frakcí na venkovské stanici ukazují vývoj méně výrazného maxima během pozdního večera nebo půlnoci. Jinak se průměrná úroveň koncentrací OC frakcí na venkovské stanici obvykle podobná hodnotám odpoledních minim na městské stanici. Mnohem nižší koncentrace OC1 v Košeticích oproti městu není pravděpodobně způsobena pouze ředěním atmosféry během jejího transportu, ale také její postupnou oxidací nebo jinými reakcemi na méně těkavé frakce OC.

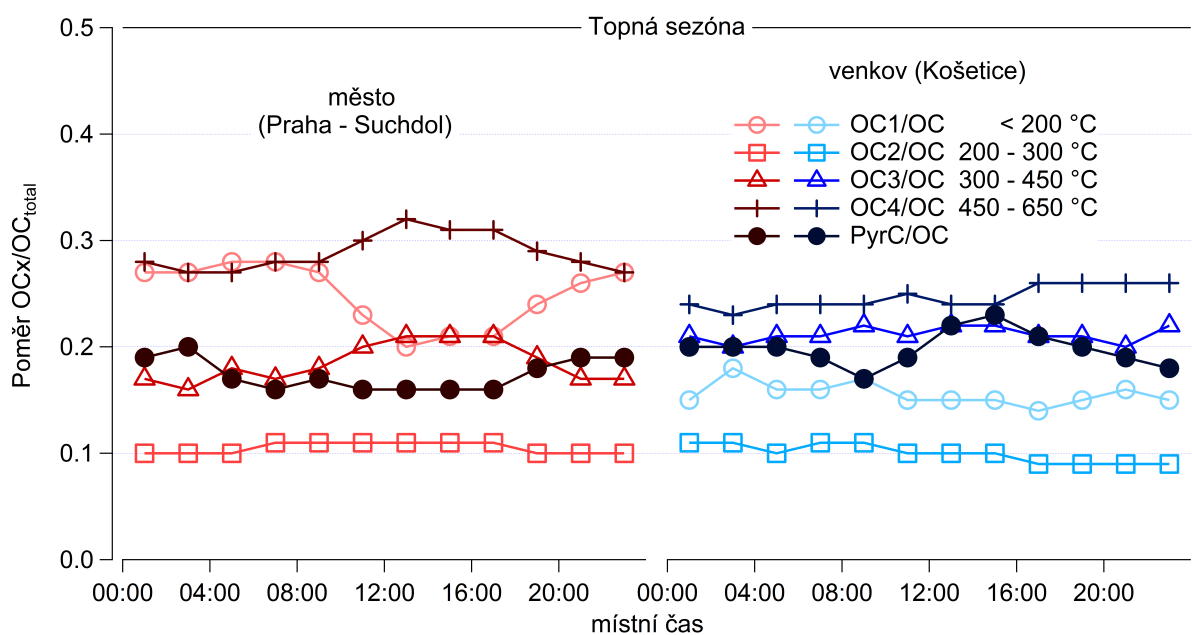
Zimní městské trendy OC frakcí se navzájem výrazně liší. Na první pohled je evidentní převažující role frakcí OC1, OC4 a PC na městské stanici oproti venkovu, ale i oproti letnímu období. Zatímco frakce OC4 a PC jsou relativně vysoké i na venkovské stanici, tak role OC1 je v porovnání s výsledky z pozadové stanici Košetice úplně odlišná. Nárůst frakce OC1 je ještě výraznější pokud zvažíme, že relativní přírůstek OC1 ve městě vůči venkovu dělá 142 %. Pro ostatní frakce činí tento relativní nárůst 42 % pro OC2, 16 % pro OC3, 48 % pro OC4 a 53 % pro PC. Převažující role OC1 zvláště v době s nižším promícháváním atmosféry jasně ukazuje, že jeho zdrojem je převážně lidská činnost v městské oblasti. To samé platí zřejmě pro převážnou část PC, zvláště pokud porovnáme relativní denní trendy OC1 a PC, které jsou na obrázku 39. PC, podobně jako OC1, vykazuje minimum svého podílu v odpoledních hodinách, kdy je atmosférická mezní vrstva nejvyšší. Yu et al. (2002) pozoroval, že PC je tvořeno hlavně z ve vodě rozpustných organických aerosolů, jejichž hlavními zdroji je spalování biomasy (Iinuma et al., 2007) a SOA (Weber et al., 2007). Z toho plyne, že nejvíce pravděpodobnými zdroji PC v zimě je domácí vytápění biomasou, zatímco SOA by mohlo být zdrojem PC v létě. Podobnost trendů OC1 a PC (nejen v této podkapitole) svádí k hypotéze, že PC je při analýze tvořen z OC1. To v jaké fázi vzniká PC je však možno zjistit ze změny intenzity laseru během analýzy. Typický příklad analýzy z topné sezóny je na obrázku 6 (str. 23) a je na něm možno vidět, že pokles intenzity laseru během analýzy frakce OC1 je mnohem menší než např. u frakcí OC3 a OC4. Celkově to pak může znamenat, že část OC, která podléhá pyrolýze, může být emitována současně s frakcí OC1 ze stejných nebo podobných zdrojů. Nelze ale vyloučit ani vícestupňovou pyrolýzu OC, provázenou nejprve tvorbou méně těkavých frakcí a teprve následně, při vyšší teplotě, vznikem PC.

V kontrastu k OC1 a PC je relativní trend frakcí OC3 a OC4, jejichž podíl na celkovém OC tvoří na městské stanici výrazné odpolední maximum (obr. 39). V kombinaci s velmi malým městským přírůstkem to pak vypadá, že hlavně frakce OC3 reprezentuje starší



Obr. 38: Průměrné denní trendy OC frakcí na městské a venkovské stanici během topné sezóny (15.2. - 1.4.2010).

organický aerosol, což je částečně vidět i na slabých korelacích (oproti jiným frakcím) s NO_x a SO_2 (tab. 10 na str. 73). Chování frakcí OC2–OC4 a porovnání jejich koncentrací s venkovskou stanicí zase naznačuje, že mají delší životnost oproti těkavé frakci OC1 a tak mohou mít více regionální původ a/nebo mohou být transportovány na delší vzdálenosti. Relativní trendy méně těkavých frakcí OC3 a OC4 na venkovské stanici vykazují pouze



Obr. 39: Průměrné relativní denní trendy poměru OC frakcí ku celkovému OC na městské a venkovské stanici během topné sezóny (15.2. - 1.4.2010).

malé změny. To ukazuje, že na pozadové stanici převládá starší a oxidovaný organický aerosol. Frakce uvolněné během vyšších teplot (OC3, OC4) jsou občas navrhovány jako produkty pyrolytického rozkladu (např. Grabowsky et al., 2011; Jiang et al., 2011). Naše výsledky však naznačují, že jejich hlavní část existuje jako dlouho přetrvávající součást OC v atmosféře nebo že tyto složky OC jsou více náchylné k pyrolytické tvorbě.

Relativní příspěvek ke frakci OC2 je ve všech případech nízký a jeho trend je konstantní (obr. 37 a 39). To může signalizovat, že frakce OC2 tvoří jakýsi druh pozadí, který se v atmosféře drží delší dobu a tak není původem z lokálních emisí. Nicméně, při této interpretaci je nutná jistá opatrnost, protože frakce OC2 má jednak nejmenší teplotní skok během analýzy a za druhé, a pravděpodobně právě proto, také nejnižší hodnoty absolutních koncentrací (obr. 36 a 38).

Porovnáním s jinými pracemi, zabývajícími se frakcemi OC (viz tab. 2 na str. 14), můžeme pátrat po zdrojích, které způsobují velký nárůst zimního OC1 ve městě. Zhu et al. (2014) pozoroval nejvyšší podíl nejvíce těkavé frakce OC₁₄₀ během silného provozu v tunelu. Dále pozorovali, že spalování biomasy dominující v zimě na venkovské stanici se projevovalo nejvyšším podílem PC, což potvrzuje vliv emisí ze spalování biomasy na tvorbu PC. Podobně jako v této práci uvádí nejnižší koncentrace PC v létě. Na rozdíl od našeho pozorování však nepozorovali dominanci nejvíce těkavé frakce OC, a to ani ve městě ani na venkově. Dopravu uvádí jako hlavní zdroj nejvíce těkavé frakce OC₁₂₀ také Cao et al. (2006). To vysvětluje vyšší úroveň OC1 na městské stanici v létě, ale nevysvětluje dominanci OC1 v zimě. Liu et al. (2006) přiřazoval nejvíce těkavé frakce OC₁₂₀ a OC₂₅₀ částečně spalování uhlí a hlavně faktorů spalování biomasy, avšak jejich absolutní koncentrace byly nižší v porovnání s méně těkavými frakcemi OC.

Existuje zde však jistý faktor, který způsobuje rozdíl u nejvíce těkavé frakce OC mezi naší prací a výše citovanými pracemi zabývajícími se OC frakcemi. Dillner et al. (2009) uvádí až 70% ztráty na frakci OC₁₄₀ díky skladování filtrů při vyšších teplotách. Maximální ztráty přitom navíc uvádí u zimních vzorků.

Poloautomatický EC/OC analyzátor používaný pro měření v této práci má několik vlastností, které mohou způsobit, že jsou naše výsledky rozdílné, a to zvláště u nejvíce těkavých aerosolů v zimě. Za prvé, vzorky jsou analyzovány okamžitě po odběru, a tak nedochází ke ztrátám těkavých aerosolů odpařením během skladování nebo manipulaci s filtry. Krátká doba odběru (2-h) na čerstvě vypálený křemenný filtr předchází odpařování aerosolu již během samotného vzorkování díky adsorpci případně vypařeného semivolatilního aerosolu na těchto filtrech. Za druhé, denuder je, díky svému umístění mimo vyhřívání kontejner, vystaven venkovní teplotě a tak zachycuje pouze VOC a nikoliv semivolatilní organický aerosol. A za třetí, podobně jako v prvním případě, pokud v zimě dojde ke ztrátám tohoto semivolatilního aerosolu při transportu na filtr uvnitř temperovaného kontejneru, tak bude odpařený aerosol většinou hned adsorbován na křemenný filtr, který je čerstvě vypálený z předchozí analýzy. Z těchto důvodů

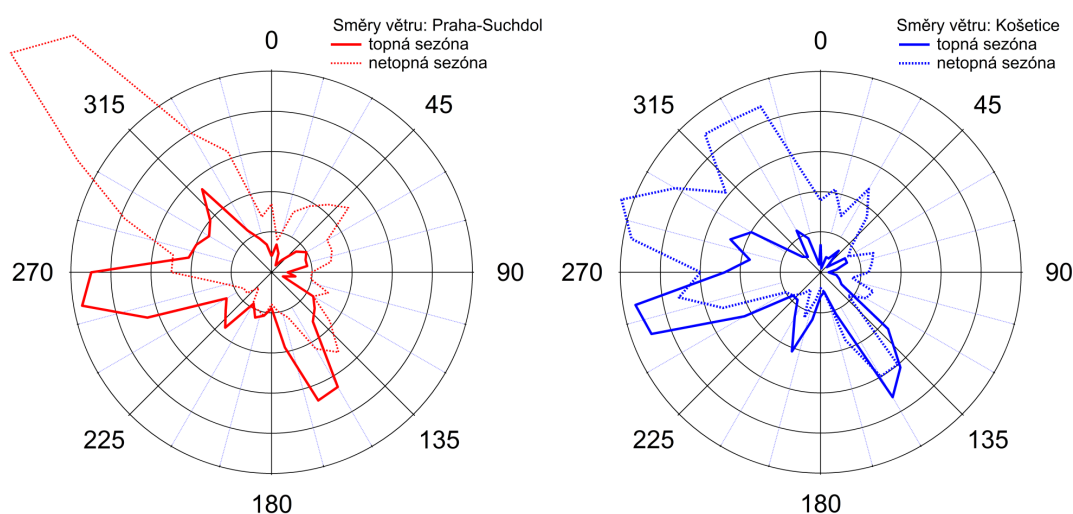
by naše výsledky měly být interpretovány jako výsledky, které odrážejí skutečný stav aerosolů v atmosféře tím, že zahrnují (zvláště v zimě a na rozdíl od off-line metod) také semivolatilní organické aerosoly, které jsou náchylné ke ztrátám odpařením během off-line vzorkování a manipulace dříve, než se dostanou k analýze v laboratoři.

5.3.8 Směry větrů a vliv Prahy na obě stanice

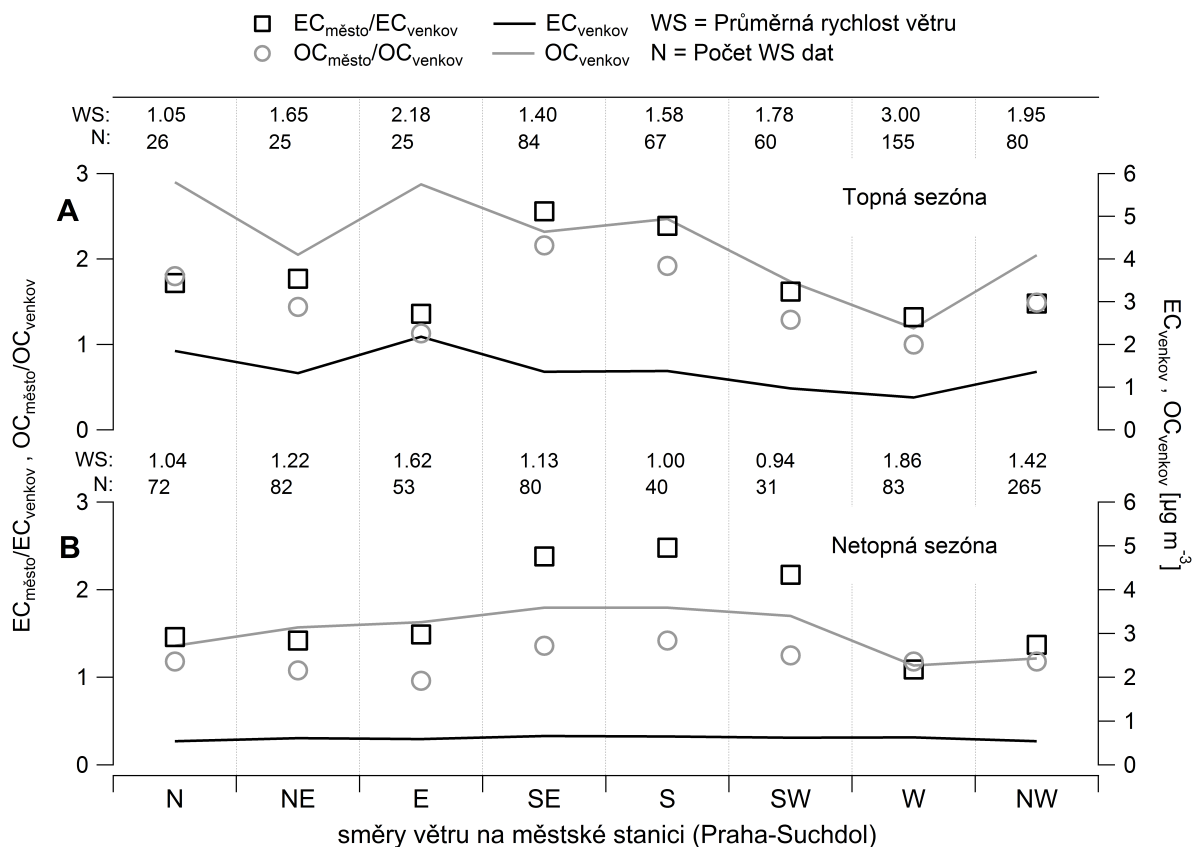
Větrné růžice na obrázku 40 ukazují, že směry větrů na obou stanicích během obou měřicích kampaní byly podobné. Během netopné sezóny převládá severozápadní směr větru zatímco během topné sezóny převládaly větry ze západu a jihovýchodu.

Detailnější analýza vlivů směrů větru provedená pro stanici Praha-Suchdol (kapitola 5.1.6 na str. 55) ukazuje, že hlavní vliv na variabilitu koncentrací EC a OC má pravděpodobně převažující meteorologická situace. Nicméně, přímý vliv městského prostředí na EC a OC aerosoly jsou viditelné na vyšších koncentracích EC, OC a hlavně OC1 během topné sezóny z jihu a jihovýchodu, což jsou směry z městského centra. Během netopné sezóny jsou koncentrace organického uhlíku na městské stanici ze všech směrů vcelku vyrovnané, i když zvýšené koncentrace EC stále převládají v jižním a jihovýchodním směru.

Vliv městských emisí může být, díky pozici stanice na severozápadním okraji Prahy, studován na relativních změnách koncentrací města vůči venkovu v různých směrech větrů. Obrázek 41 ukazuje, že maximální hodnoty poměrů město/venkov jsou z jihovýchodního, jižního a jihozápadního směru větru, přičemž u EC jsou tyto hodnoty vyšší než u OC. Důvodem je, že zdroje EC (hlavně doprava) jsou více koncentrovány ve městě než OC. Toto je v souladu s pozorováním, které prováděl např. Puxbaum et al. (2004) na předměstí Vídně.



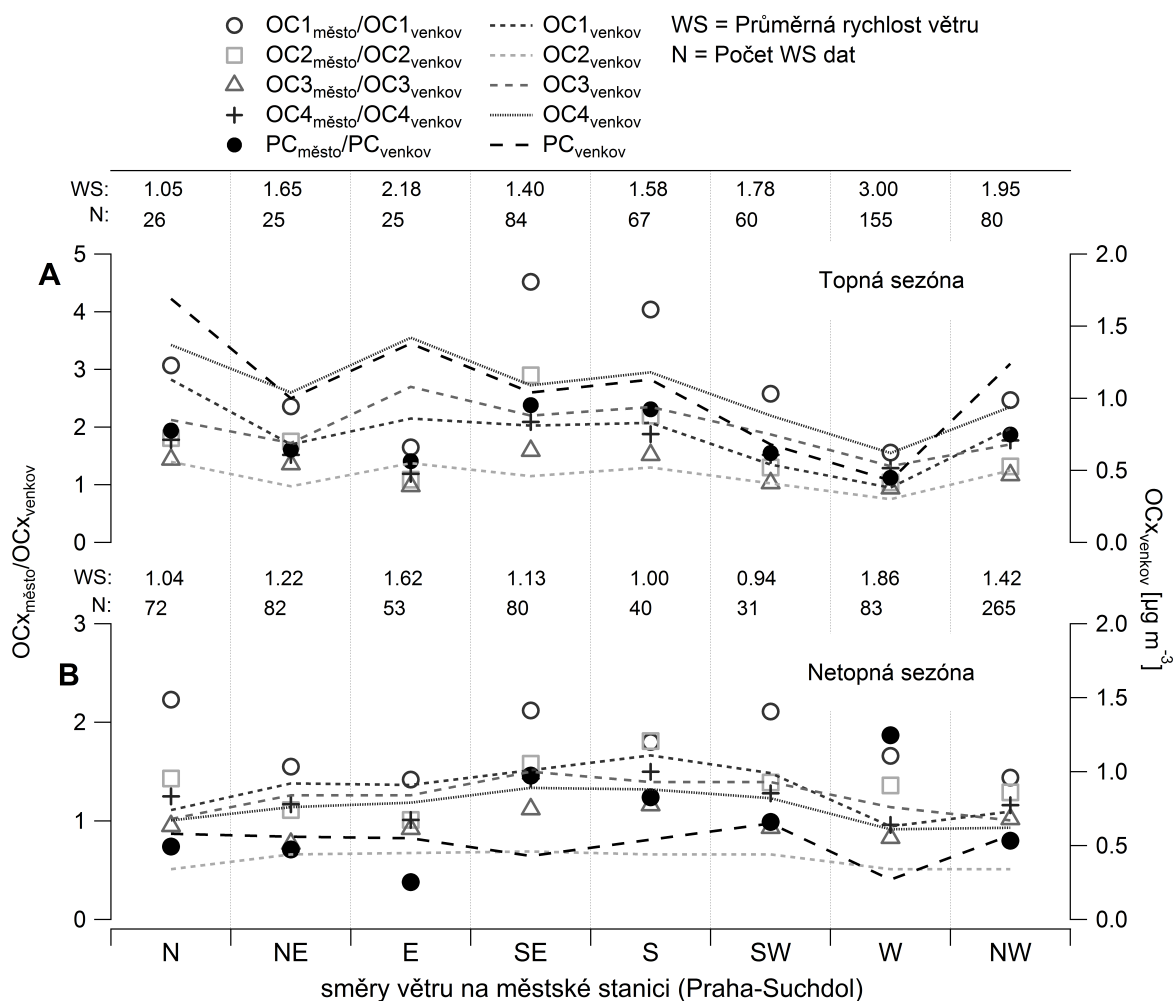
Obr. 40: Směry větrů na stanicích Praha-Suchdol a Košetice během topné (15.2. - 1.4.2010) a netopné (27.5. - 30.7.2010) sezóny.



Obr. 41: Poměry mezi městskými a venkovskými koncentracemi OC (kolečka) a EC (čtverečky) podle směrů větru na městské stanici. Křivky ukazují průměrné koncentrace OC (světlá linka) a EC (tmavá linka) na venkovské stanici během každé kampaně. Rychlosti větru pod $0,5 \text{ m s}^{-1}$ a koncentrace pod $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ byly z analýzy vyloučeny.

Minimální hodnoty poměrů město/venkov pro OC i EC jsme pozorovali pro západní větry, což je díky pozici stanice očekávané, ale to samé pozorujeme i pro východní větry. To je však neočekávané, protože východní větry přichází na příměstskou stanici poté co přejdou přes velkou část Prahy. Proto jsou na obr. 41 také přidány průměrné koncentrace EC a OC na venkovské stanici v daných směrech větru v Praze. To ukazuje, že při západních větrech jsou koncentrace nízké na obou stanicích, zatímco při východních větrech jsou naopak na obou stanicích vysoké. V obou případech je průměrná rychlost větru pro tyto směry nejvyšší během obou kampaní. Na základě analýzy obr. 41 tak lze konstatovat, že pravděpodobnou příčinou vyšších koncentrací OC a EC v $PM_{2,5}$ během studovaných period je dálkový přenos, který zejména v zimě přináší na obě stanice vyšší koncentrace z východních směrů větru.

Jak je vidět na obrázku 42, stejnou analýzu vlivu směrů větru na relativní koncentrace města vůči venkovu jsme udělali i pro frakce OC. Z něj je patrné, že maximální poměry město/venkov jsou v topné sezóně (obr. 42A), a to u nejtěkavější frakce OC1 ve všech směrech, což ukazuje na její převážně lokální původ. Frakce OC1 zároveň dosahuje

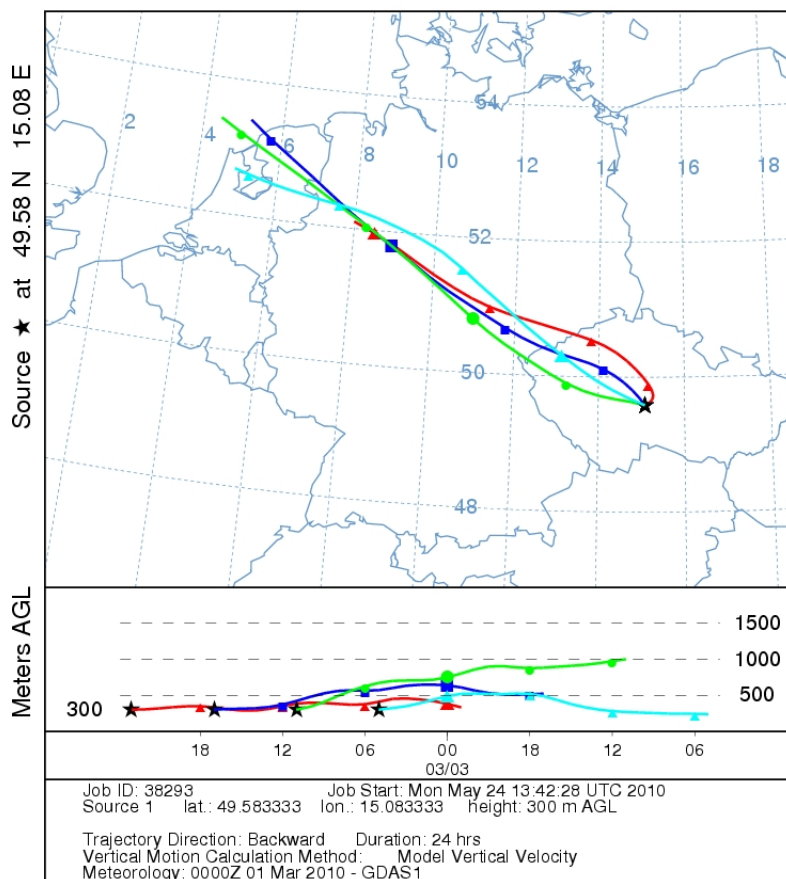


Obr. 42: Poměry mezi městskými a venkovskými koncentracemi u frakcí OC podle směrů větru na městské stanici. Křivky ukazují průměrné koncentrace frakcí OC na venkovské stanici. Rychlosti větru pod $0,5 \text{ m s}^{-1}$ a koncentrace pod $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ byly z analýzy vyloučeny.

maximálních hodnot (až 4 násobně vyšších oproti venkovu) v jižním a jihovýchodním směru, což opět ukazuje na výrazný vliv centra Prahy na zdroj této frakce. Letní hodnoty relativního poměru město/venkov (obr. 42B) jsou opět nejvyšší pro frakci OC1 v jihovýchodním směru (centrum Prahy), ale také od jihozápadu a (na rozdíl od obr. 41) nečekaně i v severním směru. Letní nerovnoměrné výkyvy frakce PC (obr. 42B) jsou patrně zatíženy chybou v jeho stanovení jak již bylo ukázáno v předchozích kapitolách. Za zmínku ještě stojí, že minimální hodnoty (opomineme-li letní PC frakci) má v obou sezónách a všech směrech větru frakce OC3, což opět ukazuje, že je převážně součástí pozadového aerosolu.

Dále, analýzou zpětných trajektorií vzdušných mas jsme hledali zda má jejich původ vliv na koncentrace EC resp. OC na Košetické stanici, a to zvláště zda jsou vyšší koncentrace

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 2300 UTC 03 Mar 10
 GDAS Meteorological Data



Obr. 43: Příklad vzdušných mas, které procházejí od severozápadu přes příměstskou stanicí Praha-Suchdol a centrum Prahy na cestě ke Košetické pozadové stanici. Zdroj obrázku: model HYSPLIT.

těchto aerosolů ze směru od Prahy. Na obrázku 43 je příklad takových vzdušných mas, které přicházejí na Košetickou stanicí od severozápadu přes oblast Prahy. Z toho důvodu jsme za použití NOAA HYSPLIT modelu (Draxler a Rolph, 2013) vypočítali 24-h zpětné trajektorie pro každých šest hodin během každého měřicího dne. Výška příchozích vzdušných mas byla zvolena 300 m nad terénem a trajektorie byly rozděleny do 8 skupin podle směru větru.

I když převládající směr vzdušných mas v topné sezóně byl pozorován od severozápadu (což je směr uvedený i na obr. 43), tak byly v tomto směru pozorovány nejnižší koncentrace jak EC tak OC (OC1) spolu s nejvyššími rychlostmi větru v tomto směru. Nejvyšší zimní koncentrace OC a EC na Košetické stanici byly pozorovány při směrech větru z jihovýchodu, jihu a jihozápadu v jehož směru byla nejpomalejší průměrná rychlost větru. Podobná situace (lehce vyšší koncentrace OC a EC spolu s nižší rychlostí větru od jihozápadu) byla pozorována i během letního měření. Na základě těchto výsledků lze usuzovat, že největší vliv na koncentrace polutantů na Košetické stanici

má převládající meteorologická situace (zvláště rychlost větru) a pravděpodobně také dálkový transport – Atlantické severozápadní vzdušné masy jsou méně znečištěné než kontinentální z jihovýchodu. Větrné růžice ze kterých jsme odvodili výše uvedené jsou v příloze D (str. 130).

Výše uvedené ukazuje, že příměstská stanice je během celého roku ovlivněna emisemi EC a během zimy také emisemi OC, přičemž jejich zdrojem je centrum Prahy.

5.3.9 Shrnutí kapitoly 5.3

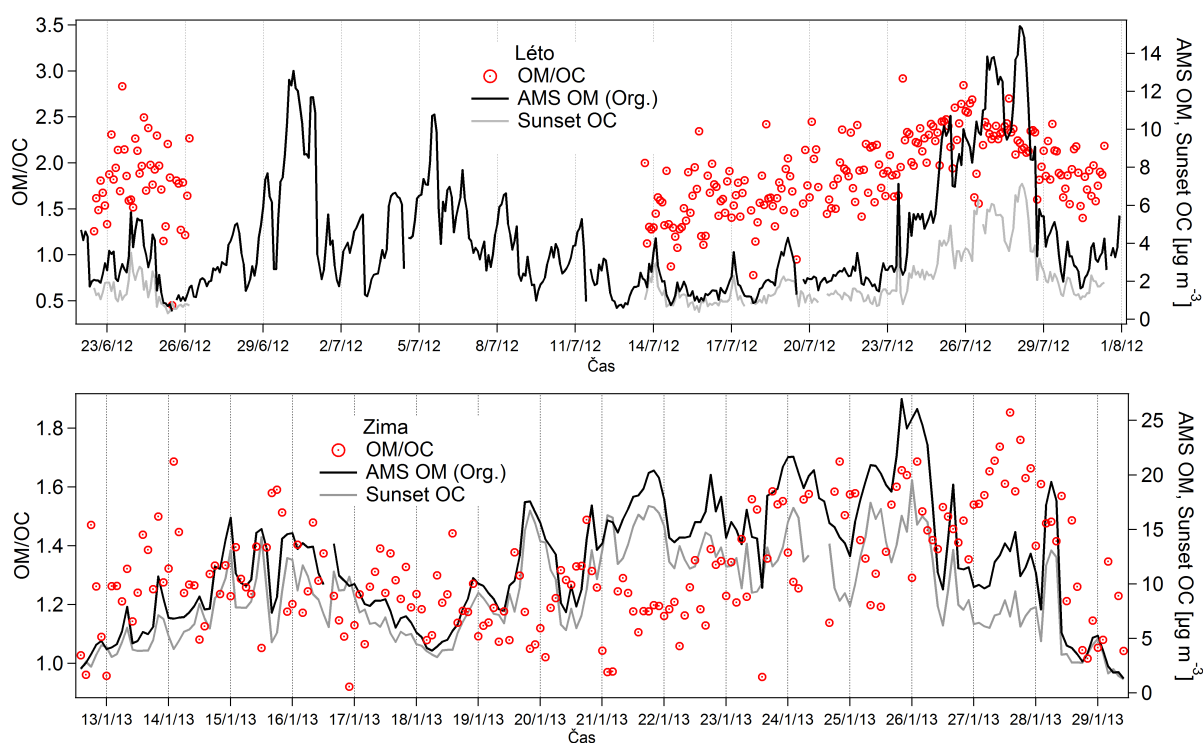
Největší rozdíl v obsahu OC mezi městskou a venkovskou stanicí tvoří podíl nejtěkavější frakce OC1, která převládá zejména v zimě během večera a noci. Spolu s frakcí OC1 dominuje v zimě na městské stanici frakce PC, což ukazuje na jejich antropogenní původ. V létě byl největší rozdíl (mezi městskou a venkovskou stanicí) v koncentracích EC (pravděpodobně z dopravy), zatímco koncentrace OC byly na obou stanicích vyrovnané. Analýza směrů větru vůči koncentracím EC a OC na obou stanicích ukazuje na vliv dálkového přenosu aerosolů z východní Evropy na zvýšení pozadové koncentrace ve střední Evropě (při východním proudění).

Předchozí studie nepozorovaly převažující podíl OC1 v celkovém OC. Důvodem je zřejmě použití semi-online analyzátoru, který, oproti off-line analyzátorům, omezuje možné ztráty semivolatilních OC (zvláště během zimy), což ukazuje, že on-line měření lépe reflektuje koncentrace OC v atmosférickém aerosolu.

5.4 Srovnání výsledků z EC/OC analyzátoru a AMS

Srovnávací měření mezi EC/OC analyzátozem a AMS byla prováděna během dvou měřících kampaní. Protože AMS měří přibližně velikostní frakci PM_{10} byl i na EC/OC analyzátozu používán cyklon pro odběr této frakce aerosolu. Letní měření bylo prováděno v období 22. - 26.6. a 13. - 31.7.2012 a pro porovnání bylo získáno ca 250 měření. Pro zimní srovnání byla vybrána data v období 12. - 29.1.2013 se ziskem ca 200 měření pro srovnání (viz obr. 44). Pro srovnávací analýzu, jejímž účelem bylo zjistit zda můžeme získat nějaké informace o detailnějším chemickém složení nebo původu organických aerosolů pouze z frakcí OC měřených EC/OC analyzátozem, byla použita následující 2-h data:

- EC/OC data: OC, EC, TC, frakce OC1–OC4 a PC, poměr EC/TC a zastoupení jednotlivých frakcí v OC tj. poměr OC_x/OC.
- Všechna data z automatického měření meteorologie a stopových plynů (viz kap. 4.5 na str. 37).
- AMS data: Koncentrace celkového aerosolu, celková organická hmota (OM), organické fragmenty Org43, Org44, Org57 a Org60, poměry f_{43} (Org43/OM), f_{44} , f_{57} a f_{60} vyjadřující zastoupení org. fragmentů v OM, a faktory z ME-2 analýzy.



Obr. 44: Časové řady organické hmoty (OM), organického uhlíku (OC) a jejich poměru OM/OC v létě (22. - 26.6. a 13. - 31.7.2012) a zimě (12. - 29.1.2013).

Vybraná data z AMS popíšeme detailněji aby byla jasnější jejich role ve srovnávací analýze. Vedle celkové organické hmoty (OM) bylo vybráno i několik organických fragmentů, které reprezentují různé typy organických aerosolů. Asi nejvýznamnější je hmotnostní pík m/z 44 (Org44), který je charakteristický pro vysoce oxidované organické aerosoly (Alfarra et al., 2004). Nejdůležitějším přispěvatelem m/z 44 je fragment CO_2^+ , který může být spojován s karboxylovými kyselinami (Takegawa et al., 2007).

Dalším důležitým píkem je m/z 43 (Org43), který většinou sestává z fragmentů C_3H_7^+ a $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, přičemž oxidovaná forma je v atmosferických aerosolech tou dominantnější (např. Poulain et al., 2011). Výsledky těchto prací naznačují, že fragment $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ pochází pravděpodobně z karbonylových skupin nebo jiných oxidovaných látek s výjimkou karboxylových kyselin (Ng et al., 2010). Na rozdíl od m/z 44 však m/z 43 reprezentuje *čerstvější*, méně oxidované emise organických aerosolů.

Také hmota m/z 57 (Org57) je spojována s primárními organickými aerosoly (POA), a to hlavně ze spalování fosilních paliv a emisemi ze spalovacích motorů (Aiken et al., 2008; Canagaratna et al., 2004). Organická hmota m/z 57 se skládá z fragmentů $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ a C_4H_9^+ , přičemž jejich vzájemné zastoupení se mění jak v denním cyklu tak během ročních období (Poulain et al., 2011). Liggio et al. (2010) pozoroval vzrůstání poměru $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ vůči C_4H_9^+ při fotochemickém stárnutí aerosolu na venkovské stanici a navrhuje, že fragment $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ může být spojován se SOA a/nebo oxidovaným POA.

Poslední organickou hmotou, která byla zahrnuta do porovnání, je hmota m/z 60 (Org60) reprezentující iont $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$ (Alfarra et al., 2007). Tento fragment je klíčový tracer organických aerosolů ze spalování biomasy, neboť vzniká fragmentací levoglukosanu a podobných látek (manosan, galaktosan) vznikajících při pyrolýze celulózy. Vznik m/z 60 byl však také pozorován při analýze karboxylových kyselin v SOA (např. DeCarlo et al., 2010) nebo mastných kyselin obsažených v POA během vaření (Mohr et al., 2009). Na základě porovnání několika studií publikoval Cubison et al. (2011), že přibližně 0,3% zastoupení m/z 60 v OM (f_{60}) je v atmosferických aerosolech detekováno neustále, zřejmě jako pozadová koncentrace SOA, která není spojena se spalováním biomasy.

Do porovnání byly také použity normalizované hodnoty výše uvedených hmotnostních fragmentů – f_{43} , f_{44} , f_{57} a f_{60} , které nabízejí detailnější pohled na organické aerosoly měřené AMS. Např. je známo, že fotochemické stárnutí aerosolů vede ke vzrůstajícímu zastoupení f_{44} (Aiken et al., 2008), takže tato veličina může sloužit jako určitý indikátor atmosferického stárnutí. Navíc bylo pozorováno, že pokud je $f_{44} > f_{43}$, obvykle to charakterizuje vysoce oxidované a nízko-těkavé organické aerosoly, zatímco pokud je $f_{44} < f_{43}$, tak se jedná o méně oxidované a semi-volatilní org. aerosoly (Ng et al., 2010). Podobný vztah byl pozorován mezi veličinami f_{44} a f_{60} , který ukazoval, že čím vyšší je zastoupení f_{60} a nižší zastoupení f_{44} tím je vyšší zastoupení organických aerosolů ze spalování biomasy (Cubison et al., 2011).

Z AMS dat byly navíc pro srovnání použity výsledky faktorové analýzy (PMF) popisující organickou složku aerosolu podle původu zdroje, která byla zpracována pomocí ME-2 (Multilinear Engine) algoritmu (Paatero, 1999). Analýzu dat z AMS v tomto konkrétní případě prováděl Makeš et al. (2013) a výsledkem byly časové řady koncentrací následujících složek organického aerosolu. Pro letní kampaň (1) neoxidované organické aerosoly (HOA) související převážně s emisemi z automobilové dopravy, (2) aerosoly vznikající při pálení biomasy (BBOA), (3) semivolatilní oxidované organické aerosoly (SV-OOA) a (4) nízko-těkavé oxidované organické aerosoly (LV-OOA). Pro zimní kampaň byly identifikovány dva faktory spojené s primárními organickými aerosoly spojené s lokálním vytápěním. Jde o organické aerosoly ze (1) spalování dřeva (WBOA) a (2) spalování uhlí (CoalOA). Jako další dva zimní faktory byly stejně jako v létě (3) SV-OOA a (4) LV-OOA.

5.4.1 Korekce EC/OC dat pro srovnání s AMS

Obecně nejsou data ze semi-online EC/OC analyzátorů korigována na měření blanků. V případě srovnání s AMS jsme udělali výjimku, protože i malé změny v průměrných koncentracích mohou hrát velkou roli. Jak bylo uvedeno v kapitole 4.2 (str. 32), blank měření reprezentuje pouze pozadový signál přístroje a není možno při jeho měření určit správnou hranici mezi EC a OC. Hranici mezi EC a OC je nutno stanovit manuálně, což jsme provedli na základě průměrných hodnot získaných během regulérních měření před a po měření blanku. Hranice mezi jednotlivými frakcemi OC jsou stanoveny manuálně již v teplotním protokolu. Hodnota blanku pro PC byla dopočítána ze zjištěné hodnoty OC, od které byly odečteny frakce OC1–OC4. Výsledné hodnoty průměrných blanků pro letní a zimní kampaň, které byly odečteny od koncentrací jednotlivých měření, jsou uvedeny v tabulce 12.

Tab. 12: Průměrné hodnoty měření blanků použité pro korekci letních a zimních dat z EC/OC analyzátoru ke srovnání s AMS daty.

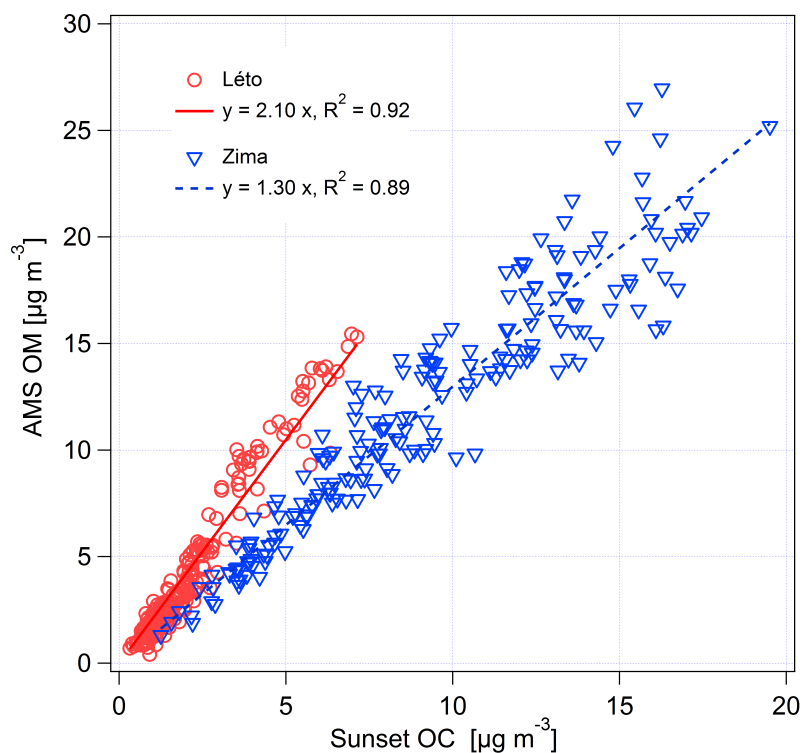
Frakce uhlíku	Léto [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Zima [$\mu\text{g m}^{-3}$]
OC1	0,041	0,019
OC2	0,015	0,016
OC3	0,026	0,019
OC4	0,053	0,048
PC	0,001	0,027
OC	0,138	0,130
EC	0,105	0,045

5.4.2 OM/OC

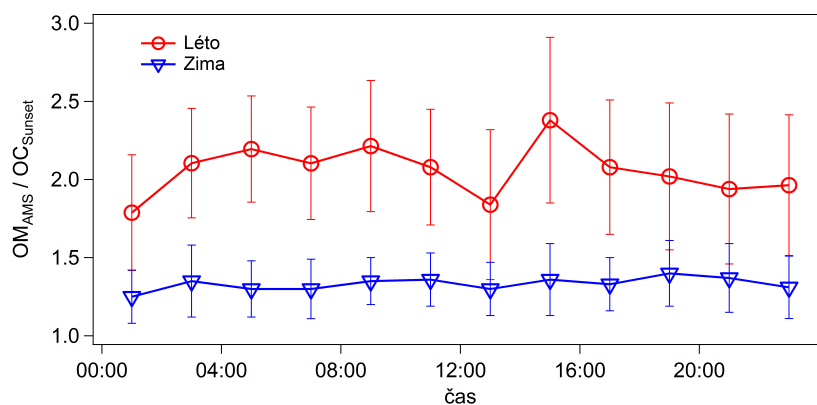
Poměr celkové organické hmoty (OM) a organického uhlíku (OC) je významný parametr chemického složení organického aerosolu. Vyšší hodnoty poměru OM/OC indikují vyšší stupeň oxidace, což naznačuje, že větší část organického aerosolu je buď sekundárního původu nebo je starší (Turpin a Lim, 2001). Vyšší stupeň oxidace organického aerosolu často koresponduje s vyšším stupněm hygroskopicity a nižším povrchovým napětím (viz např. Jimenez et al., 2009; Lambe et al., 2011), což má vliv na jeho radiační vlastnosti, jakož i schopnost působit jako kondenzační jádra. V neposlední řadě je hodnota poměru OM/OC zpětně používána ke stanovení celkové organické hmoty z naměřených hodnot OC (viz např. Xing et al., 2013).

Poměr OM/OC lze stanovit různými metodami (viz např. Turpin a Lim, 2001; Takegawa et al., 2005; Aiken et al., 2008; Xing et al., 2013) a jeho výsledná hodnota závisí na faktorech jako jsou (1) roční období, (2) lokalita, (3) způsob analýzy (jak OM tak OC) nebo (4) typ aerosolové frakce (PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_{10}). Nalezené hodnoty se obecně pohybují v rozmezí od ca 1,3 do 3,0 (Chan et al., 2010; Brown et al., 2013; Xing et al., 2013), přičemž letní resp. venkovské hodnoty bývají vyšší než zimní resp. městské.

V této práci jsme poměr OM/OC stanovili ze srovnání 2-h průměrů celkové organické hmoty změřené pomocí AMS a 2-h koncentrací OC stanovených měřeními na EC/OC



Obr. 45: Porovnání celkové organické hmoty (OM) měřené AMS a organického uhlíku (OC) měřeného EC/OC analyzátořem v létě (22.-26.6. a 13.-31.7.2012) a zimě (12.-29.1.2013).



Obr. 46: Průměrné denní trendy poměru OM/OC \pm směrodatné odchylky v létě (22. - 26.6. a 13. - 31.7.2012) a zimě (12. - 29.1.2013).

analyzátoru. Porovnání mezi letními a zimními měřeními je na obrázku 45 a je vidět, že poměr OM/OC se v těchto ročních obdobích výrazně liší. Průměrná hodnota zimního poměru OM/OC je $1,31 \pm 0,19$ a pohybuje se tak na spodní hranici uváděné ve výše citovaných publikacích. To ukazuje, že v zimě pozorujeme na suchdolské stanici málo oxidovaný, převážně primární organický aerosol (POA). Naopak, letní poměr OM/OC s průměrnou hodnotou $1,89 \pm 0,41$ ukazuje vyšší podíl oxidovaných organických aerosolů, což může být vysvětleno vyšší úrovní jejich fotooxidace a tvorbou SOA.

Je známo, že oxidační stav vyjádřený poměrem OM/OC se může měnit i v rámci denního cyklu. Aiken et al. (2008), Poulain et al. (2011) a Brown et al. (2013) publikovali denní trendy OM/OC zjištěné pouze z měření na aerosolovém hmotnostním spektrometru s vysokým rozlišením (HR-ToF-AMS). Denní variabilita jimi zjištěného poměru OM/OC se pohybovala v rozmezí např. 1,45–1,70 (tedy rozmezí $\Delta 0,25$), což umožňuje detekční limit HR-ToF-AMS. Na obrázku 46 je denní trend OM/OC stanovený z dat AMS a EC/OC analyzátoru, avšak jak na zimním tak letním trendu není vidět téměř žádná variabilita. Důvodem je zřejmě rozdílná přesnost měření přístrojů, která se projeví i ve vysoké standardní směrodatné odchylce (obr. 45), takže variabilita není prakticky patrná. V našem případě tak horší detekční limit EC/OC analyzátoru (rozdíl v detekčních limitech je až o dva řády) zřejmě vnáší do vzájemného porovnání přístrojů příliš velkou chybu pro hlubší analýzu v podobě denních trendů poměru OM_{AMS}/OC_{Sunset}.

Dalším faktorem, který může ovlivňovat výsledky našeho srovnání OC a OM je vliv vlhkosti na vzorkovaný aerosol – zatímco aerosol v AMS byl sušen předřazeným nafionem, tak aerosol odebíraný do EC/OC analyzátoru nebyl sušen. To v obdobích s vyšší vlhkostí (např. ráno) vede ke zvýšení poměru hmotnosti suchého aerosolu vzorkovaného AMS k hmotnosti suchého aerosolu vzorkovaného OC/EC analyzátozem a tedy i ke zvýšení poměru OM/OC. Naopak v obdobích s nižší vlhkostí (obecně odpoledne) se je tento efekt částečně potlačen, což snižuje hodnotu poměru OM/OC. Vzhledem k tomu, že tento efekt působí v protikladu k očekávanému dennímu cyklu poměru OM/OC (nízký ráno

vzhledem k primární emisím a vyšší odpoledne v souvislosti s oxidací a vyšším zastoupením starších aerosolů z vyšších vrstev) je tímto efektem námi určený denní cyklus OM/OC v podstatě potlačen.

5.4.3 Korelace mezi frakcemi OC vs. AMS fragmenty

Možné souvislosti mezi chemickým složením nebo původem frakcí OC v organickém aerosolu byla zjišťována pomocí vzájemných korelací s AMS daty, meteorologií a stopovými plyny v ovzduší. Korelace celkových koncentrací frakcí OC s OM a fragmenty org. aerosolu Org43, Org44, Org57 a Org60 byla silná, podobně jako mezi OC a OM (obr. 45), a vzájemně více méně podobná. Pro zimní set dat se korelace mezi OCx a Org. fragmenty pohybovala v rozmezí 0,95–0,84. Pro letní byly v rozmezí 0,94–0,72 s výjimkou PC, u kterého byly korelace s Org fragmenty v rozmezí 0,48–0,37.

Silné korelace ukazují, že oba analyzátoři měří organické aerosoly správně (shodně), ale to je tak asi vše co nám tato (napříč OC frakcemi homogenní) korelace řekne. U žádné frakce OC nebyla pozorována např. pozitivní korelace s jedním fragmentem Org a negativní korelace s jiným fragmentem Org, takže nelze najít evidentní spojitost mezi frakcemi OC a konkrétním typem aerosolu spojovaného s vybranými AMS fragmenty.

Abychom odstranili vliv celkové hmoty aerosolů provedli jsme proto hlubší analýzu v podobě hledání korelačních vztahů podílu frakcí OC (OCx/OC) vůči podílům organických aerosolů zjištěných z AMS (f_{xx}). Porovnáním relativního zastoupení složek v organickém aerosolu je potlačen vliv celkové hmoty OC vlivem meteorologických podmínek (např. díky ředění). Výsledky korelací relativního zastoupení OC frakcí vůči všem parametrům jsou uvedeny v tabulkách 13 a 14.

Letní korelace mezi podíly OC frakcí a podíly AMS fragmentů jsou buď statisticky nevýznamné nebo velmi slabé. Nejvíce koreluje poměr EC/TC se zastoupením fragmentu f_{57} (0,37), který lze mimo jiné považovat za marker dopravy (Aiken et al., 2008). Jinak jsou korelace EC/TC s ostatními veličinami převážně negativní (tab. 13), a to i v případě korelace s HOA (–0,42), což je faktor, který by měl odrážet také vliv dopravy (Makeš et al., 2013). To opět naznačuje, že za zvýšené koncentrace v létě je odpovědný převážně příspěvek SOA, který přispívá k nízkému poměru EC/TC.

Podíl OC1/OC v létě nejvíce koreloval s podílem fragmentu f_{43} (0,27), ale jedná se již o slabou korelaci. Zastoupení ostatních frakcí OC2–PC/OC pak má ještě slabší a nevypovídající korelace s fragmenty f_{xx} (tab. 13). Pokud se podíváme na letní korelace s ostatními veličinami, tak vidíme, že podíly frakcí OC2 a OC3 se zvyšují při větších rychlostech větru a celkově nižších koncentracích aerosolů, přičemž tento jev pozorujeme i na jejich zimních podílech (detailněji viz níže). Zajímavostí, co stojí za zmínku, je vcelku silná korelace letního podílu OC4/OC s celkovou organickou hmotou (0,51) a podobně s ostatními Org. fragmenty. V souvislosti s negativní korelací s rychlostí větru (–0,43) je

Tab. 13: Spearmanovy korelační koeficienty podílu OC frakcí s AMS frakcemi a jejich podíly, stopovými plyny, meteorologickými veličinami, PM_{2,5} a faktory z ME-2 analýzy v létě (22. - 26.6. a 13. - 31.7.2012).

LÉTO	AMS OM	Org43	Org44	Org57	Org60	f43	f44	f57	f60
EC/TC	-0,54	-0,54	-0,55	-0,46	-0,51	s.n.*	s.n.	0,37	0,18
OC1/OC	0,25	0,28	0,25	0,21	0,21	0,27	s.n.	-0,18	-0,14
OC2/OC	-0,55	-0,53	-0,52	-0,56	-0,60	s.n.	0,16	s.n.	s.n.
OC3/OC	-0,53	-0,52	-0,50	-0,54	-0,59	s.n.	0,13	s.n.	s.n.
OC4/OC	0,51	0,47	0,48	0,56	0,59	-0,18	-0,15	0,15	0,13
PC/OC	0,23	0,20	0,21	0,24	0,32	-0,11	s.n.	0,11	0,25
	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	CO	Tolu- en	Ben- Zen	NO/NO ₂
EC/TC	-0,18	-0,21	0,15	-0,19	-0,15	-0,40	s.n.	s.n.	0,27
OC1/OC	0,17	-0,17	0,13	0,23	0,24	0,21	s.n.	s.n.	s.n.
OC2/OC	-0,25	0,12	s.n.	-0,50	-0,49	-0,35	-0,29	s.n.	0,20
OC3/OC	-0,27	0,13	s.n.	-0,49	-0,48	-0,31	-0,27	-0,17	0,19
OC4/OC	0,19	s.n.	s.n.	0,48	0,47	0,24	0,16	s.n.	-0,21
PC/OC	0,27	s.n.	s.n.	0,26	0,25	0,19	0,16	s.n.	-0,15
	Rychl. větru	Teplota	RH	Glob. rad.	PM _{2,5}	HOA	BBOA	SV- OOA	LV- OOA
EC/TC	0,15	-0,26	s.n.	s.n.	-0,39	-0,42	-0,51	-0,43	-0,52
OC1/OC	-0,18	s.n.	0,20	s.n.	0,28	0,22	0,22	0,36	0,21
OC2/OC	0,41	s.n.	-0,15	0,13	-0,40	-0,53	-0,59	-0,44	-0,47
OC3/OC	0,45	s.n.	-0,18	s.n.	-0,42	-0,52	-0,57	-0,45	-0,44
OC4/OC	-0,43	s.n.	s.n.	s.n.	0,35	0,54	0,57	0,34	0,44
PC/OC	-0,15	s.n.	s.n.	s.n.	0,21	0,20	0,33	0,12	0,20

* s.n. = statisticky nevýznamné

jasné, že letní podíl OC4 se zvyšuje při vyšších koncentracích aerosolu. Nicméně, vzhledem k tomu, že OC4/OC nijak silně nekoreluje s žádným podílem AMS fragmentů f_{xx} ani výlučně s některým faktorem ME-2 analýzy, tak není zcela zřejmé co je jeho zdrojem. Korelace s oxidy dusíku (NO₂: 0,48; NO_x: 0,47) naznačuje na možnou souvislost se spalovacími procesy, která je v zimním období (viz dále) spojována spíše s PC, takže není vyloučeno, že část OC4 je *falešně* určený PC.

V létě jsme tedy nepozorovali žádnou významnou souvislost mezi specifickými frakcemi OC a podíly organických fragmentů měřenými na AMS. Důvodem může být, že letní koncentrace EC a OC frakcí byly příliš nízké a srovnávací výsledky tak mohly

být ovlivněny hodnotami měřeními blízko meze detekce.

Zimní set dat (na rozdíl od letního) však ukázal možné souvislosti relativního zastoupení EC a OCx v závislosti na zastoupení různých fragmentů org. aerosolů (tab. 14).

Podíl EC v celkovém uhlíku v zimě významně nekoreluje s žádným fragmentem organického aerosolu. Významnější je pouze korelace EC/TC s oxidy dusíku, která je očekávaná a známá z předchozích kapitol.

Podíl frakce OC1 koreluje středně silně se vzrůstajícím podílem f_{57} (0,46) a f_{60} (0,35), což ukazuje na souvislost OC1 s čerstvými imisemi resp. emisemi ze spalováním

Tab. 14: Spearmanovy korelační koeficienty podílu OC frakcí s AMS frakcemi a jejich podíly, stopovými plyny, meteorologickými veličinami, $PM_{2,5}$ a faktory z ME-2 analýzy v zimě (12. - 29.1.2013).

ZIMA	AMS OM	Org43	Org44	Org57	Org60	f_{43}	f_{44}	f_{57}	f_{60}
EC/TC	0,19	0,18	0,23	0,17	0,12	s.n.	0,20	-0,12	-0,29
OC1/OC	0,22	0,22	s.n.	0,33	0,32	s.n.	-0,54	0,46	0,35
OC2/OC	-0,79	-0,80	-0,79	-0,72	-0,71	-0,48	0,18	s.n.	s.n.
OC3/OC	-0,75	-0,75	-0,68	-0,74	-0,69	-0,45	0,41	0,27	s.n.
OC4/OC	-0,26	-0,26	-0,17	-0,31	-0,29	-0,23	0,36	-0,32	-0,31
PC/OC	0,70	0,70	0,72	0,60	0,56	0,41	s.n.	s.n.	-0,21
	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	CO	Tolu- en	Ben- Zen	NO/NO ₂
EC/TC	0,17	-0,25	0,49	0,34	0,42	0,22	0,34	0,24	0,46
OC1/OC	-0,21	-0,36	s.n.	0,24	0,22	0,26	0,25	0,19	s.n.
OC2/OC	-0,49	0,39	-0,14	-0,35	-0,32	-0,68	-0,61	-0,73	s.n.
OC3/OC	-0,42	0,57	-0,24	-0,44	-0,43	-0,72	-0,70	-0,74	-0,12
OC4/OC	0,17	0,33	-0,19	-0,24	-0,22	-0,30	-0,29	-0,26	-0,16
PC/OC	0,52	-0,37	0,19	0,30	0,30	0,63	0,59	0,70	s.n.
	Rychl. větru	Teplota	RH	Glob. rad.	PM _{2,5}	WBOA	Coal OA	SV- OOA	LV- OOA
EC/TC	s.n.	-0,17	s.n.	0,28	0,21	s.n.	s.n.	0,12	0,25
OC1/OC	-0,29	s.n.	s.n.	-0,27	s.n.	0,42	0,12	0,29	-0,12
OC2/OC	0,33	0,53	s.n.	0,13	-0,79	s.n.	-0,59	-0,74	-0,70
OC3/OC	0,49	0,48	s.n.	0,23	-0,73	-0,30	-0,61	-0,74	-0,51
OC4/OC	0,17	s.n.	s.n.	0,14	-0,12	-0,17	-0,27	-0,28	s.n.
PC/OC	-0,27	-0,38	s.n.	s.n.	0,75	s.n.	0,67	0,60	0,71

* s.n. = statisticky nevýznamné

biomasy, což dále podporuje středně silná korelace OC1/OC vůči WBOA (0,42). Naopak, záporná korelace OC1/OC vůči f_{44} (-0,54) ukazuje, že podíl frakce OC1 se snižuje se vzrůstajícím podílem starších (oxidovanějších) aerosolů.

Na podílech frakcí OC2 a OC3 je zajímavé, že (podobně jako v létě) silně anti-koreluje s celkovým množstvím organických aerosolů (OC2 vs. OM -0,79; OC3 vs. OM -0,75) a podobně s celkovými aerosoly v $PM_{2,5}$ frakci. Podíl OC2 a OC3 také středně silně koreluje se stoupající rychlostí větru (0,33 a 0,49) a teplotou (0,53 a 0,48), a také negativně koreluje s plynnými polutanty jako je SO_2 , CO, toluen, benzen a oxidy dusíku. Tyto výsledky (podobně jako v předchozích kapitolách) naznačují, že frakce OC2 a OC3 jsou zřejmě pozadový aerosol, jehož podíl se zvyšuje s výraznějším promícháváním atmosféry. Podíl frakce OC3 navíc významněji koreluje s f_{44} (0,41), což může znamenat, že se z velké části jedná o starší oxidovaný aerosol.

Zimní podíl OC4 nekoreluje nijak zvláště silně s žádnou z posuzovaných veličin v tabulce 14. Nejsilněji koreluje se zastoupením organických aerosolů f_{44} (0,36) a naopak anti-koreluje s ostatními frakcemi f_{43} , f_{57} a f_{60} . Podíl frakce OC4 má v zimě slabou negativní korelaci s celkovou organickou hmotou (-0,26), přičemž tato negativní korelace již není tak silná jako u podílu frakce OC3. Celkově z toho lze usuzovat, že zimní frakce OC4 je tvořena dvěma hlavními zdroji, z nichž jeden je starší oxidovaný aerosol (podobný tomu ve frakci OC3) a druhý je původem pravděpodobně z lokálních topenišť.

Zimní podíl PC, na rozdíl od předchozích frakcí, silně koreluje s narůstajícím množstvím OM (0,70) a aerosolu obecně (0,75 s $PM_{2,5}$). Nejlépe ze všech frakcí OC koreluje také s podílem organického aerosolu f_{43} (0,41), který reprezentuje čerstvý aerosol. Zároveň jako jediná z frakcí OC významně koreluje s plynnými polutanty SO_2 (0,52), CO (0,63) (společně indikující spalování uhlí), toluenem (0,59) a benzenem (0,70) (které jsou hlavně antropogenního původu), což frakci PC, ve spojitosti s korelací s faktorem CoalOA (0,67), významně spojuje s emisemi z vytápění uhlím. Celkově z toho plyne, že čím vyšší jsou koncentrace antropogenních emisí ze spalování tím větší je podíl PC. To ukazuje, že čerstvě vznikající OC ze spalování (uhlí, biomasy) má při termo-optické analýze silný sklon k pyrolýze. Vezmeme-li v potaz výsledky z předchozích kapitol, ze kterých plyne určitá shodnost původu zimních frakcí OC1 a PC, pak na základě porovnání s AMS měřeními lze jako jejich společný zdroj předpokládat spalování za účelem vytápění, přičemž frakce OC1 má blíže ke spalování dřeva a biomasy, zatímco frakce PC blíže ke spalování uhlí.

5.4.4 Shrnutí kapitoly 5.4

Poměr OM/OC ukazuje na různou úroveň oxidace uhlíkatých aerosolů v létě a zimě. Zimní srovnání podílu OC frakcí s podíly charakteristických AMS fragmentů potvrdilo souvislost frakce OC1 s čerstvými emisemi resp. emisemi ze spalování. Také zimní frakce PC

významně korelovala s veličinami charakteristickými pro čerstvý aerosol (f_{43}) a spalování uhlí (SO_2 , CO, toluen, benzen). Letní srovnání org. fragmentů z AMS s frakcemi OC přesvědčivě neukázalo na konkrétní možné zdroje frakcí OC, kromě potvrzení souvislosti podílu frakcí OC2 a OC3 s pozadovým aerosolem.

6. ZÁVĚR

Předmětem této práce byla detailní studie uhlíkatých aerosolů klasifikovaných jako elementární a organický uhlík (EC a OC) na stanici Praha-Suchdol reprezentující střeoevropskou příměstskou lokalitu. V první části (kapitola 5.1) byly analyzovány data z ročního měření EC a OC v 2-h rozlišení, což je, dle našich znalostí, zatím nejdetailnější dlouhodobé sledování tohoto druhu aerosolu. Z analýzy ročních dat EC a OC vyplynulo následující:

- Nejvyšší koncentrace jak OC tak EC byly v zimě a nejnižší v létě a jejich úroveň pravděpodobně silně souvisí s topnou a netopnou sezónou.
- Denní variabilita EC a OC je silně ovlivněna denními změnami v tloušťce mezní vrstvy, a dále blízkostí a intenzitou jak antropogenních tak přírodních zdrojů.
- Denní maxima OC jsou ve všech sezónách nejvyšší v noci (nebo pozdě večer). EC vykazuje podobná noční maxima v zimě, zatímco v ostatních sezónách vystupuje také charakteristické ranní maximum způsobené emisemi z dopravy.
- Ranní lokální maximum EC způsobené dopravou lze pozorovat i v zimních a podzimních trendech. Celoročně je toto *dopravní maximum* významně vyšší v pracovních dnech než o víkendech.
- Ranní dopravní špičku potvrzuje také ostré maximum poměru EC/TC ve všech ročních obdobích kromě zimy. Zimní trend poměru EC/TC stoupá od rána a nevýrazného maxima dosahuje v odpoledních hodinách – důvodem pravděpodobně jsou (1) horší promíchávání mezní vrstvy v dopoledních hodinách (oproti jiným sezónám), (2) další zdroje EC vedle dopravy a (3) případné imisní příspěvky z vyšších vrstev atmosféry díky promíchávání v odpoledních hodinách.
- Korelace EC a OC se stopovými plyny a meteorologií ukazuje na různý původ těchto aerosolů v létě a zimě
- Letní odpolední minimum poměru EC/TC naznačuje možnou tvorbu sekundárních organických aerosolů (SOA), přičemž dle našich porovnání jsou ca 2/3 koncentrací OC v této sezóně tvořeny SOA.
- Silná zimní a podzimní korelace mezi EC a OC svědčí o převládajícím vlivu primárních emisí, pravděpodobně ze spalování biomasy a uhlí z domácího vytápění.

Výše uvedená roční data byla dále rozdělena na jednotlivé frakce OC dle jejich těkavosti (OC1 < 200 °C, OC2 200–300 °C, OC3 300–450 °C a OC4 450–650 °C + pyrolytický uhlík (PC) vznikající zuhelnatěním OC při analýze). Analýza takto získaných frakcí OC na příměstské stanici popisuje kapitola 5.2 a ukazuje následující závěry:

- Hlavní složkou OC během zimy i léta na městské stanici je nejtěkavější frakce OC1. Významné během všech ročních období (na jaře dokonce hlavní) je i zastoupení nejméně těkavé frakce OC4.
- Nejvyšší sezónní variabilita je v zastoupení PC – nejvyšších koncentrací dosahuje v zimě a nejnižší v létě. Trend PC tak zhruba kopíruje topnou a netopnou sezónu. Letní nízké koncentrace PC mohou být ovlivněny také skutečností, že část PC mohl být zahrnut a analyzován jako frakce OC4.
- Frakce OC2 a OC3, které jsou zastoupeny nejméně a dle našich výsledků reprezentují pozadový aerosol nebo aerosol u kterého dochází k pozvolné transformaci (oxidaci) na méně těkavou frakci OC4.
- Z porovnání vlivu sluneční intenzity na frakce OC lze usuzovat, že zvýšená globální radiace (spolu s doprovodnými meteorologickými efekty) má vliv na zvýšený podíl a tvorbu frakce OC1 (jakožto SOA), ze které následnými chemickými reakcemi pravděpodobně vznikají ostatní frakce OC2, OC3 a OC4.
- Ranní zvýšené koncentrace podílu frakce OC1 ve všech ročních obdobích jsou pravděpodobně spojeny s kondenzací aerosolu v době s nejnižšími teplotami a nejvyšší relativní vlhkostí.
- Zimní týdenní cykly ukazují úzkou provázanost mezi OC1 a PC, které mají v zimě pravděpodobně shodný původ v emisích z vytápění.

Pro lepší pochopení antropogenního vlivu na uhlíkaté aerosoly byla provedena paralelní měření na městské (Praha-Suchdol) a pozadové (Košetice) stanici během topné a netopné sezóny. Z výsledků, které jsou popsány v kapitole 5.3 plyne následující:

- Hlavní rozdíl mezi městskou a venkovskou stanicí je v příspěvku nejvíce těkavé frakce OC1 (zvláště v noci), z čehož vyplývá, že tato frakce je hlavní částí antropogenních emisí organického uhlíku v zimním období (topné sezóně).
- Koncentrace na městské stanici byly v zimě ca o 50 % vyšší u OC a ca 70 % vyšší u EC. Letní koncentrace OC byly na obou stanicích vyrovnané, zatímco EC bylo ca o 50 % vyšší ve městě.
- Korelace EC a OC s NO_2 na obou stanicích (ale ve městě silnější) během zimy potvrzují převažující vliv spalovacích procesů na koncentraci uhlíkatých aerosolů. V létě je silná korelace NO_2 s EC pouze ve městě, což dokazuje vliv dopravy na tuto stanici.

- Analýzy směrů větru ukazují, že městské uhlíkaté aerosoly přímo ovlivňují hlavně městskou stanici, zatímco vliv Prahy již není pozorován na Košetické stanici vzdálené ca 70 km od městského centra. Dále, koncentrace na obou stanicích byly podobné pro západní i východní větry – v obou případech byly koncentrace nižší při západních směrech větrů a vyšší při východních. To ukazuje na vliv dálkového přenosu aerosolů z východní Evropy na zvýšení pozadové koncentrace ve střední Evropě při tomto proudění
- Letní denní trend frakcí OC a jejich zastoupení v OC byl bez výrazného trendu. Městské OC1 vykazovalo vyšší koncentrace než na venkově a opačné chování bylo pozorováno pro PC. Ostatní frakce OC vykazovaly v létě podobné koncentrace.
- Hlavní rozdíl mezi stanicemi byl pozorován v topné sezóně u nejtěkavější frakce OC1, která značně převažovala (mimo odpoledne) na městské stanici. Spolu s frakcí OC1 dominovaly na městské stanici také frakce PC a OC4, což ukazuje, že tyto frakce jsou pro městskou oblast v zimě charakteristické. Také se nabízí předpoklad, že silný společný trend mezi OC1 a PC by mohl sloužit jako ukazatel spalování biomasy a uhlí.
- Úroveň méně těkavých organických látek (OC2 a OC3) byla během obou kampaní na obou stanicích podobná. Z toho lze usuzovat, že tyto frakce stráví delší dobu v atmosféře a jejich hlavním zdrojem nejsou lokální emise.
- Předchozí studie zabývající se frakcemi OC nepozorovaly významnost nejtěkavější frakce OC1 na městské stanici s výjimkou měření v tunelech. Nejpravděpodobnějším důvodem je rozdíl v použitých analyzátoch. Použití semi-online EC/OC analyzátoru (oproti off-line analyzátoru) pravděpodobně omezuje možné ztráty semi-volatilních organických aerosolů, a to zvláště při měření během zimních měsíců. Ukazuje to, že on-line měření lépe odráží aktuální stav uhlíkatých aerosolů v atmosféře.

Srovnávací analýza OC a jeho frakcí s organickým aerosolem a jeho vybranými fragmenty měřeními AMS spektrometrem (kapitola 5.4) ukázala následující:

- Poměr mezi OM a OC ukazuje na vyšší oxidovanost letních emisí oproti zimním, což podobně jako v předchozích kapitolách 5.1, 5.2 a 5.3 potvrzuje závěry o různém původu OC aerosolů v létě a zimě.
- Porovnání letních dat z EC/OC analyzátoru a AMS neukázalo významné souvislosti mezi frakcemi OC a fragmenty AMS. Důvodem můžou být jednak nízké koncentrace, které jsou u EC/OC analyzátoru blízko meze detekce přístroje, a dále vliv různých zdrojů podílejících se na tvorbě OC frakcí.

- Zimní srovnání podílu OC frakcí s podílem AMS fragmentů ukázaly souvislost frakce OC1 s čerstvými emisemi a emisemi ze spalování biomasy. Podobně PC korelovalo s fragmenty a dalšími ukazateli s emisemi z vytápění (hlavně uhlím). Tím se potvrzuje jejich vzájemná souvislost a podporuje to závěry z kapitol 5.2 a 5.3.
- Korelace frakcí OC2 a OC3 s AMS daty a meteorologií svědčí (podobně jako v kapitolách 5.2 a 5.3) na jejich souvislost s pozadovým, starším a oxidovaným aerosolem.

7. LITERATURA

- AIKEN, A. C. – DECARLO, P. F. – KROLL, J. H. – WORSNOP, D. R. – HUFFMAN, J. A. – DOCHERTY, K. S. – ULBRICH, I. M. – MOHR, C. – KIMMEL, J. R. – SUEPER, D. – SUN, Y. – ZHANG, Q. – TRIMBORN, A. – NORTHWAY, M. – ZIEMANN, P. J. – CANAGARATNA, M. R. – ONASCH, T. B. – ALFARRA, M. R. – PREVOT, A. S. H. – DOMMEN, J. – DUPLISSY, J. – METZGER, A. – BALTENSPERGER, U. – JIMENEZ, J. L. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*. 2008, 42, 12, s. 4478–4485. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es703009q.
- AITKEN, J. On Dust, Fogs, and Clouds. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 1 1881, 30, s. 337–368. ISSN 1755-6929.
- ALFARRA, M. R. – COE, H. – ALLAN, J. D. – BOWER, K. N. – BOUDRIES, H. – CANAGARATNA, M. R. – JIMENEZ, J. L. – JAYNE, J. T. – GARFORTH, A. A. – LI, S.-M. – WORSNOP, D. R. Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, s. 5745–5758. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.01.054.
- ALFARRA, M. R. – PREVOT, A. S. H. – SZIDAT, S. – SANDRADEWI, J. – LANZ, V. A. – SCHREIBER, D. – MOHR, M. – BALTENSPERGER, U. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environmental Science & Technology*. 2007, 41, 16, s. 5770–5777. doi: 10.1021/es062289b.
- ALJAWHARY, D. – LEE, A. K. Y. – ABBATT, J. P. D. High-resolution chemical ionization mass spectrometry (ToF-CIMS): application to study SOA composition and processing. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2013, 6, 11, s. 3211–3224. ISSN 1867-8548. doi: 10.5194/amt-6-3211-2013.
- ALLAN, J. D. – DELIA, A. E. – COE, H. – BOWER, K. N. – ALFARRA, M. – JIMENEZ, J. L. – MIDDLEBROOK, A. M. – DREWICK, F. – ONASCH, T. B. – CANAGARATNA, M. R. – JAYNE, J. T. – WORSNOP, D. R. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*. 2004, 35, 7, s. 909–922. ISSN 00218502. doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.02.007.
- ANDREAE, M. O. – GELENCSEÉR, A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2006, 6, 3, s. 3419–3463.

- ANDREAE, M. O. Atmospheric aerosols versus greenhouse gases in the twenty-first century. *Philosophical transactions of the royal society A, Mathematical, physical, and engineering sciences*. 2007, 365, 1856, s. 1915–23. ISSN 1364-503X. doi: 10.1098/rsta.2007.2051.
- ANDREAE, M. O. – CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols : Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*. 1997, 276, s. 1052–1058.
- ANDREAE, M. O. – RAMANATHAN, V. Climate change. Climate’s dark forcings. *Science*. 2013, 340, 6130, s. 280–281. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.1235731.
- ARHAMI, M. – KUHN, T. – FINE, P. M. – DELFINO, R. J. – SIOUTAS, C. Effects of Sampling Artifacts and Operating Parameters on the Performance of a Semicontinuous Particulate Elemental Carbon/Organic Carbon Monitor. *Environmental Science & Technology*. 2006, 40, 3, s. 945–954. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es0510313.
- AURELA, M. – SAARIKOSKI, S. – TIMONEN, H. – AALTO, P. – KERONEN, P. – SAARNIO, K. – TEINILA, K. – KULMALA, M. – HILLAMO, R. Carbonaceous aerosol at a forested and an urban background sites in Southern Finland. *Atmospheric Environment*. 2011, 45, 7, s. 1394–1401. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.12.039.
- BAE, M.-S. – PARK, S.-S. Thermal distribution of size-resolved carbonaceous aerosols and water soluble organic carbon in emissions from biomass burning. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. 2013, 7, s. 95–104. doi: dx.doi.org/10.5572/ajae.2013.7.2.095.
- BAE, M. S. – SCHAUER, J. J. – DEMINTER, J. T. – TURNER, J. R. – SMITH, D. – CARY, R. a. Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, 18, s. 2885–2893. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.027.
- BAKER, R. R. – DIXON, M. The retention of tobacco smoke constituents in the human respiratory tract. *Inhalation toxicology*. 2006, 17, s. 255–294. ISSN 0895-8378. doi: 10.1080/08958370500444163.
- BARON, P. – WILLEKE, K. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 2001. ISBN 9780471356363.
- BAUER, J. J. – YU, X.-Y. – CARY, R. – LAULAINEN, N. – BERKOWITZ, C. Characterization of the sunset semi-continuous carbon aerosol analyzer. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2009, 59, 7, s. 826–833. ISSN 1096-2247. doi: 10.3155/1047-3289.59.7.826.

- BAUTISTA VII, A. T. – PABROA, P. C. B. – SANTOS, F. L. – RACHO, J. M. D. – QUIRIT, L. L. Carbonaceous particulate matter characterization in an urban and a rural site in the Philippines. *Atmospheric Pollution Research*. 2014, 5, 2, s. 245–252. ISSN 13091042. doi: 10.5094/APR.2014.030.
- BAUTISTA VII, A. T. – PABROA, P. C. B. – SANTOS, F. L. – QUIRIT, L. L. – ASIS, J. L. B. – DY, M. A. K. – MARTINEZ, J. P. G. Intercomparison between NIOSH, IMPROVE_A, and EUSAAR_2 protocols: Finding an optimal thermal-optical protocol for Philippines OC/EC samples. *Atmospheric Pollution Research*. 2015, 6, 2. ISSN 13091042. doi: 10.5094/APR.2015.037.
- BEGUM, B. A. – HOPKE, P. K. Identification of haze-creating sources from fine particulate matter in Dhaka aerosol using carbon fractions. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2013, 63, 9, s. 1046–1057. ISSN 1096-2247. doi: 10.1080/10962247.2013.784716.
- BIRCH, M. E. – CARY, R. A. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology*. 1996, 25, 3, s. 221–241. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786829608965393.
- BLANDO, J. D. – TURPIN, B. J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment*. 2000, 34, 10, s. 1623–1632. ISSN 13522310. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00392-1.
- BOND, T. C. Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion. *Geophysical Research Letters*. 2001, 28, 21, s. 4075–4078. ISSN 00948276. doi: 10.1029/2001GL013652.
- BOND, T. C. – BHARDWAJ, E. – DONG, R. – JOGANI, R. – JUNG, S. – RODEN, C. – STREETS, D. G. – TRAUTMANN, N. M. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850-2000. *Global Biogeochemical Cycles*. 2007, 21, GB2018, s. n/a–n/a. ISSN 08866236. doi: 10.1029/2006GB002840.
- BOPARAI, P. – LEE, J. – BOND, T. C. Revisiting Thermal-Optical Analyses of Carbonaceous Aerosol Using a Physical Model. *Aerosol Science and Technology*. 2008, 42, 11, s. 930–948. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820802360690.
- BROWN, S. G. – FRANKEL, A. – RAFFUSE, S. M. – ROBERTS, P. T. – HAFNER, H. R. – ANDERSON, D. J. Source apportionment of fine particulate matter in Phoenix, AZ, using positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2007, 57, 6, s. 741–752. ISSN 1047-3289. doi: 10.3155/1047-3289.57.6.741.

- BROWN, S. G. – LEE, T. – ROBERTS, P. T. – COLLETT JR., J. L. Variations in the OM/OC ratio of urban organic aerosol next to a major roadway. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2013, 63, 12, s. 1422–1433. ISSN 1096-2247. doi: 10.1080/10962247.2013.826602.
- CANAGARATNA, M. R. – JAYNE, J. T. – JIMENEZ, J. L. – ALLAN, J. D. – ALFARRA, M. R. – ZHANG, Q. – ONASCH, T. B. – DREWICK, F. – COE, H. – MIDDLEBROOK, A. – DELIA, A. – WILLIAMS, L. R. – TRIMBORN, A. M. – NORTHWAY, M. J. – DECARLO, P. F. – KOLB, C. E. – DAVIDOVITS, P. – WORSNOP, D. R. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*. 2007, 26, s. 185–222. doi: 10.1002/mas.
- CANAGARATNA, M. R. – JAYNE, J. T. – GHERTNER, D. a. – HERNDON, S. – SHI, Q. – JIMENEZ, J. L. – SILVA, P. J. – WILLIAMS, P. – LANNI, T. – DREWICK, F. – DEMERJIAN, K. L. – KOLB, C. E. – WORSNOP, D. R. Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles. *Aerosol Science and Technology*. 2004, 38, s. 555–573. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820490465504.
- CAO, J. J. – LEE, S. C. – HO, K. F. – FUNG, K. – CHOW, J. C. – WATSON, J. G. Characterization of roadside fine particulate carbon and its eight fractions in Hong Kong. *Aerosol and Air Quality Research*. 2006, 6, 2, s. 106–122.
- CAO, J. – LEE, S. – HO, K. – ZOU, S. – FUNG, K. – LI, Y. – WATSON, J. G. – CHOW, J. C. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, 27, s. 4447–4456. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.05.016.
- CAO, J. – CHOW, J. – WATSON, J. – WU, F. – HAN, Y. – JIN, Z. – SHEN, Z. – AN, Z. Size-differentiated source profiles for fugitive dust in the Chinese Loess Plateau. *Atmospheric Environment*. 2008, 42, 10, s. 2261–2275. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.041.
- CAO, J. – CHOW, J. C. – LEE, F. S. C. – WATSON, J. G. Evolution of PM_{2.5} measurements and standards in the U.S. and future perspectives for China. *Aerosol and Air Quality Research*. 2013, 13, s. 1197–1211. ISSN 16808584. doi: 10.4209/aaqr.2012.11.0302.
- CASTRO, L. M. – PIO, C. A. – HARRISON, R. M. – SMITH, D. J. T. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*. 1999, 33, s. 2771–2781.
- CAVALLI, F. – FACCHINI, M. C. – DECESARI, S. – MIRCEA, M. – EMBLICO, L. – FUZZI, S. – CEBURNIS, D. – YOON, Y. J. – O'DOWD, C. D. – PUTAUD, J. P. – DELL'ACQUA, A.

- Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*. 2004, 109, s. 1–14. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2004JD005137.
- CAVALLI, F. – VIANA, M. – YTTTRI, K. E. – GENBERG, J. – PUTAUD, J.-P. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2010, 3, 1, s. 79–89. ISSN 1867-8548. doi: 10.5194/amt-3-79-2010.
- CHACON-MADRID, H. J. – DONAHUE, N. M. Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, 11, 20, s. 10553–10563. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-11-10553-2011.
- CHAN, T. W. – HUANG, L. – LEAITCH, W. R. – SHARMA, S. – BROOK, J. R. – SLOWIK, J. G. – ABBATT, J. P. D. – BRICKELL, P. C. – LIGGIO, J. – LI, S.-M. – MOOSMÜLLER, H. Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, 5, s. 2393–2411. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-10-2393-2010.
- CHE, H. – ZHANG, X. – LI, Y. – ZHOU, Z. – QU, J. J. Horizontal visibility trends in China 1981–2005. *Geophysical Research Letters*. 2007, 34, 24, s. L24706. ISSN 0094-8276. doi: 10.1029/2007GL031450.
- CHEN, Y. – BOND, T. C. Light absorption by organic carbon from wood combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, s. 1773–1787.
- CHEN, Y. – ZHAO, C. – ZHANG, Q. – DENG, Z. – HUANG, M. – MA, X. Aircraft study of Mountain Chimney effect of Beijing, China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2009, 114, D08306. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2008JD010610.
- CHENG, Y. – HE, K. B. – DUAN, F. K. – ZHENG, M. – MA, Y. L. – TAN, J. H. Positive sampling artifact of carbonaceous aerosols and its influence on the thermal-optical split of OC/EC. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2009, 9, s. 13739–13773. doi: 10.5194/acpd-9-13739-2009.
- CHIAPPINI, L. – VERLHAC, S. – AUJAY, R. – MAENHAUT, W. – PUTAUD, J. P. – SCIARE, J. – JAFFREZO, J. L. – LIOUSSE, C. – GALY-LACAUX, C. – ALLEMAN, L. Y. – PANTELIDIS, P. – LEOZ, E. – FAVEZ, O. Clues for a standardised thermal-optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2014, 7, s. 1649–1661. ISSN 18678548. doi: 10.5194/amt-7-1649-2014.

- CHOW, J. C. – WATSON, J. G. – CHEN, L. W. A. – ARNOTT, W. P. – MOOSMÜLLER, H. – FUNG, K. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. *Environmental Science & Technology*. 2004a, 38, 16, s. 4414–4422. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es034936u.
- CHOW, J. C. – WATSON, J. G. – PRITCHETT, L. C. – PIERSON, W. R. – FRAZIER, C. A. – PURCELL, R. G. The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. *Atmospheric Environment*. 1993, 27A, 8, s. 1185–1201.
- CHOW, J. C. – WATSON, J. G. – CROW, D. – LOWENTHAL, D. H. – MERRIFIELD, T. Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*. 2001, 34, 1, s. 23–34.
- CHOW, J. C. – WATSON, J. G. – KUHNS, H. – ETYEMEZIAN, V. – LOWENTHAL, D. H. – CROW, D. – KOHL, S. D. – ENGELBRECHT, J. P. – GREEN, M. C. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere*. 2004b, 54, 2, s. 185–208. ISSN 0045-6535. doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.07.004.
- CHOW, J. C. – WATSON, J. G. – CHEN, L.-W. A. – CHANG, M. O. – ROBINSON, N. F. – TRIMBLE, D. – KOHL, S. The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2007a, 57, 9, s. 1014–1023. ISSN 1096-2247. doi: 10.3155/1047-3289.57.9.1014.
- CHOW, J. C. – YU, J. Z. – WATSON, J. G. – HO, S. S. H. – BOHANNAN, T. L. – HAYS, M. D. – FUNG, K. K. The application of thermal methods for determining chemical composition of carbonaceous aerosols: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2007b, 42, 11, s. 1521–1541. ISSN 1093-4529. doi: 10.1080/10934520701513365.
- CHUANG, M. T. – CHOU, C. C. K. – SOPAJAREE, K. – LIN, N. H. – WANG, J. L. – SHEU, G. R. – CHANG, Y. J. – LEE, C. T. Characterization of aerosol chemical properties from near-source biomass burning in the northern Indochina during 7-SEAS/Dongsha experiment. *Atmospheric Environment*. 2013, 78, s. 72–81. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.06.056.
- ČIŽMÁROVÁ, L. Mlha, kouřmo, zákal, smog. *Naše řeč*. 1986, 69, 2, s. 72–77. Dostupné z: <<http://nase-rec.ujc.cas.cz/archiv.php?lang=en&art=6608>>.
- COLBECK, I. *Environmental chemistry of aerosols*. Blackwell Pub., 2008. ISBN 978-1-405-13919-9.

- CUBISON, M. J. – ORTEGA, A. M. – HAYES, P. L. – FARMER, D. K. – DAY, D. – LECHNER, M. J. – BRUNE, W. H. – APEL, E. – DISKIN, G. S. – FISHER, J. A. – FUELBERG, H. E. – HECOBIAN, A. – KNAPP, D. J. – MIKOVINY, T. – RIEMER, D. – SACHSE, G. W. – SESSIONS, W. – WEBER, R. J. – WEINHEIMER, A. J. – WISTHALER, A. – JIMENEZ, J. L. Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, 11, s. 12049–12064. ISSN 16807316. doi: 10.5194/acp-11-12049-2011.
- DECARLO, P. F. – ULBRICH, I. M. – CROUNSE, J. – DE FOY, B. – DUNLEA, E. J. – AIKEN, a. C. – KNAPP, D. – WEINHEIMER, A. J. – CAMPOS, T. – WENBERG, P. O. – JIMENEZ, J. L. Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, s. 5257–5280. ISSN 16807316. doi: 10.5194/acp-10-5257-2010.
- DECARLO, P. F. – KIMMEL, J. R. – TRIMBORN, A. – NORTHWAY, M. J. – JAYNE, J. T. – AIKEN, A. C. – GONIN, M. – FUHRER, K. – HORVATH, T. – DOCHERTY, K. S. – WORSNOP, D. R. – JIMENEZ, J. L. Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical chemistry*. 2006, 78, 24, s. 8281–8289. doi: 8410.1029/2001JD001213.Analytical.
- DILLNER, A. M. – PHUAH, C. H. – TURNER, J. R. Effects of post-sampling conditions on ambient carbon aerosol filter measurements. *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 37, s. 5937–5943. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.009.
- DONAHUE, N. M. – CHUANG, W. – EPSTEIN, S. A. – KROLL, J. H. – WORSNOP, D. R. – ROBINSON, a. L. – ADAMS, P. J. – PANDIS, S. N. Why do organic aerosols exist? Understanding aerosol lifetimes using the two-dimensional volatility basis set. *Environmental Chemistry*. 2013, 10, 3, s. 151. ISSN 1448-2517. doi: 10.1071/EN13022.
- DONAHUE, N. M. – ROBINSON, A. L. – PANDIS, S. N. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 1, s. 94–106. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.055.
- Dopravní statistika ČR. *Osobní automobily registrované v ČR*. 2010. Dostupné z: <https://www.sydos.cz/cs/rocenka2010/rocenka/htm_cz/cz10_420300.html>.
- DRAXLER, R. R. – ROLPH, G. D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). 2013.
- DREWNICK, F. – HINGS, S. S. – DECARLO, P. – JAYNE, J. T. – GONIN, M. – FUHRER, K. – WEIMER, S. – JIMENEZ, J. L. – DEMERJIAN, K. L. – BORRMANN, S. – WORSNOP,

- D. R. A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument description and first field deployment. *Aerosol Science and Technology*. 2005, 39, 7, s. 637–658. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820500182040.
- DUAN, J. – TAN, J. – WANG, S. – CHAI, F. – HE, K. – HAO, J. Roadside, Urban, and Rural comparison of size distribution characteristics of PAHs and carbonaceous components of Beijing, China. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 2012, 69, 4, s. 337–349. ISSN 01677764. doi: 10.1007/s10874-012-9242-5.
- DUTTON, S. J. – RAJAGOPALAN, B. – VEDAL, S. – HANNIGAN, M. P. Temporal patterns in daily measurements of inorganic and organic speciated PM_{2.5} in Denver. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, s. 987–998. ISSN 1352-2310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.06.006.
- EHN, M. et al. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*. 2014, 506, 7489, s. 476–9. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature13032.
- ENGLING, G. – GELENCŠÉR, A. Atmospheric Brown Clouds: From Local Air Pollution to Climate Change. *Elements*. 2010, 6, 4, s. 223–228. ISSN 1811-5209. doi: 10.2113/gselements.6.4.223.
- FENG, Y. – RAMANATHAN, V. – KOTAMARTHI, V. R. Brown carbon : a significant atmospheric absorber of solar radiation ? *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2013, 13, s. 8607–8621. doi: 10.5194/acp-13-8607-2013.
- FLANNER, M. G. – ZENDER, C. S. – RANDERSON, J. T. – RASCH, P. J. Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *Journal of Geophysical Research*. 2007, 112, D11, s. D11202. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2006JD008003.
- GELENCŠÉR, A. – MAY, B. – SIMPSON, D. – SÁNCHEZ-OCHOA, A. – KASPER-GIEBL, A. – PUXBAUM, H. – CASEIRO, A. – PIO, C. – LEGRAND, M. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research*. 2007, 112, s. D23S04. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2006JD008094.
- GENBERG, J. – HYDER, M. – STENSTRÖM, K. – BERGSTRÖM, R. – SIMPSON, D. – FORS, E. O. – JÖNSSON, J. A. – SWIETLICKI, E. Source apportionment of carbonaceous aerosol in southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, 11, s. 11387–11400. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-11-11387-2011.
- GERON, C. Carbonaceous aerosol over a Pinus taeda forest in Central North Carolina, USA. *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 4, s. 959–969. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.053.

- GÓMEZ-GONZÁLEZ, Y. – WANG, W. – VERMEYLEN, R. – CHI, X. – NEIRYNCK, J. – JANSSENS, I. A. – MAENHAUT, W. – CLAEYS, M. Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: Sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2012, 12, 1, s. 125–138. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-12-125-2012.
- GRABER, E. R. – RUDICH, Y. – DAGAN, B. Atmospheric HULIS : How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006, 6, s. 729–753.
- GRABOWSKY, J. – STREIBEL, T. – SKLORZ, M. – CHOW, J. C. – WATSON, J. G. – MAMAKOS, A. – ZIMMERMANN, R. Hyphenation of a carbon analyzer to photo-ionization mass spectrometry to unravel the organic composition of particulate matter on a molecular level. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011, 401, s. 3153–3164. ISSN 1618-2650. doi: 10.1007/s00216-011-5425-1.
- GREATSMOG. GreatSmog — Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2014. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Great_Smog>. [online: přístup 11/11/2014].
- GRIFFIN, R. J. – COCKER, D. R. – FLAGAN, R. C. – SEINFELD, J. H. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*. 1999, 104, s. 3555–3567.
- GRIVAS, G. – CHERISTANIDIS, S. – CHALOULAKOU, A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Science of the Total Environment*. 2012, 414, s. 535–545. ISSN 1879-1026. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.10.058.
- HABRE, R. – MOSHIER, E. – CASTRO, W. – NATH, A. – GRUNIN, A. – ROHR, A. – GODBOLD, J. – SCHACHTER, N. – KATTAN, M. – COULL, B. – KOUTRAKIS, P. The effects of PM_{2.5} and its components from indoor and outdoor sources on cough and wheeze symptoms in asthmatic children. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*. 2014, 24, 4, s. 380–7. ISSN 1559-064X. doi: 10.1038/jes.2014.21.
- HAN, X. – NAEHER, L. P. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environment international*. 2006, 32, 1, s. 106–20. ISSN 0160-4120. doi: 10.1016/j.envint.2005.05.020.
- HANDLER, M. – PULS, C. – ZBIRAL, J. – MARR, I. – PUXBAUM, H. – LIMBECK, A. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermuhlen-Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment*. 2008, 42, s. 2173–2186. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.11.054.

- HANSEN, A. D. A. – ROSEN, H. – NOVAKOV, T. The aethalometer — An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *Science of the Total Environment*. 1984, 36, s. 191–196. ISSN 0048-9697. doi: 10.1016/0048-9697(84)90265-1.
- HARRISON, R. M. – YIN, J. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment*. 2008, 42, 7, s. 1413–1423. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.11.004.
- HAVERS, N. – BURBA, P. – LAMBERT, J. – KLOCKOW, D. Spectroscopic Characterization of Humic-Like Substances in Airborne Particulate Matter. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 1998, 29, s. 45–54.
- HERING, S. – ELDERING, A. – SEINFELD, J. H. Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California. *Atmospheric Environment*. 1997, 31, 1, s. 1–11. ISSN 13522310. doi: 10.1016/S1352-2310(96)00175-6.
- HIDY, G. *Aerosols: An Industrial and environmental science*. Elsevier Science, 1984. ISBN 9780323142519.
- HINDS, W. C. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley-Interscience. Wiley, 1999. ISBN 9780471194101.
- HŮNOVÁ, I. – ŠANTROCH, J. – OSTATNICKÁ, J. Ambient air quality and deposition trends at rural stations in the Czech Republic during 1993-2001. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, 6, s. 887–898. doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.10.032.
- HÖLLER, R. – TOHNO, S. – KASAHARA, M. – HITZENBERGER, R. Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment*. 2002, 36, 8, s. 1267–1275.
- HORVATH, H. Estimation of the average visibility in Central Europe. *Atmospheric Environment*. 1995, 29, 2, s. 241–246.
- HUANG, L. – BROOK, J. – ZHANG, W. – LI, S. – GRAHAM, L. – ERNST, D. – CHIVULESCU, A. – LU, G. Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterization and apportionment. *Atmospheric Environment*. 2006, 40, 15, s. 2690–2705. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.062.
- HUEBERT, B. J. – CHARLSON, R. J. Uncertainties in data on organic aerosols. *Tellus B*. 2000, 52, 5, s. 1249–1255.

- HUEGLIN, C. – GEHRIG, R. – BALTENSBERGER, U. – GYSEL, M. – MONN, C. – VONMONT, H. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*. 2005, 39, 4, s. 637–651. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.10.027.
- HYSLOP, N. P. Impaired visibility: the air pollution people see. *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 1, s. 182–195. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.067.
- IINUMA, Y. – BRÜGGEMANN, E. – GNAUK, T. – MÜLLER, K. – ANDREAE, M. O. – HELAS, G. – PARMAR, R. – HERRMANN, H. Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat. *Journal of Geophysical Research*. 2007, 112, D8, s. D08209. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2006JD007120.
- IPCC. *Intergovernmental Panel on Climate Change — Climate Change 2007: Synthesis Report*. Geneva: IPCC, 2007. Dostupné z: <<http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>>.
- JACOBSON, M. Z. Effects of biomass burning on climate, accounting for heat and moisture fluxes, black and brown carbon, and cloud absorption effects. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2014, 119, s. 8980–9002. doi: 10.1002/2014JD021861.
- JANKOWSKI, N. – SCHMIDL, C. – MARR, I. L. – BAUER, H. – PUXBAUM, H. Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. *Atmospheric Environment*. 2008, 42, 34, s. 8055–8064. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.06.012.
- JAYNE, J. T. – LEARD, D. C. – ZHANG, X. – DAVIDOVITS, P. – SMITH, K. A. – KOLB, C. E. – WORSNOP, D. R. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*. 2000, 33, 1-2, s. 49–70. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/027868200410840.
- JEONG, C.-H. – HOPKE, P. K. – KIM, E. – LEE, D.-W. The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, s. 5193–5204. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.065.
- JIANG, M. – WU, Y. – LIN, G. – XU, L. – CHEN, Z. – FU, F. Pyrolysis and thermal-oxidation characterization of organic carbon and black carbon aerosols. *The Science of the total environment*. 2011, 409, 20, s. 4449–4455. ISSN 1879-1026. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.016.
- JIMENEZ, J. L. et al. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. 2009, 326, 5959, s. 1525–1529. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1180353.

- JUNG, J. – KIM, Y. J. – LEE, K. Y. – KAWAMURA, K. – HU, M. – KONDO, Y. The effects of accumulated refractory particles and the peak inert mode temperature on semi-continuous organic carbon and elemental carbon measurements during the CAREBeijing 2006 campaign. *Atmospheric Environment*. 2011, 45, 39, s. 7192–7200. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.09.003.
- KAMM, S. – MÖHLER, O. – NAUMANN, K.-H. – SAATHOFF, H. – SCHURATH, U. The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol. *Atmospheric Environment*. 1999, 33, s. 4651–4661.
- KARANASIOU, A. – DIAPOULI, E. – CAVALLI, F. – ELEFThERIADIS, K. – VIANA, M. – ALASTUEY, A. – QUEROL, X. – RECHE, C. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2011, 4, s. 2409–2419. ISSN 18671381. doi: 10.5194/amt-4-2409-2011.
- KIM, E. – HOPKE, P. K. Source apportionment of fine particles in Washington, DC, utilizing temperature-resolved carbon fractions. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2004, 54, 7, s. 773–785. ISSN 1096-2247. doi: 10.1080/10473289.2004.10470948.
- KIM, K. H. – SEKIGUCHI, K. – FURUUCHI, M. – SAKAMOTO, K. Seasonal variation of carbonaceous and ionic components in ultrafine and fine particles in an urban area of Japan. *Atmospheric Environment*. 2011, 45, 8, s. 1581–1590. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.12.037.
- KŘŮMAL, K. – MIKUŠKA, P. – VEČEŘA, Z. Využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů. *Chemické Listy*. 2012, 103, s. 95–103.
- KOŘÍNKOVÁ, A. – MIKUŠKA, P. – VEČEŘA, Z. Složení, zdroje a analýza ve vodě rozpustných organických sloučenin v atmosférických aerosolech. *Chemické listy*. 2014, 108, s. 667–672.
- KROLL, J. H. – DONAHUE, N. M. – JIMENEZ, J. L. – KESSLER, S. H. – CANAGARATNA, M. R. – WILSON, K. R. – ALTIERI, K. E. – MAZZOLENI, L. R. – WOZNIAK, A. S. – BLUHM, H. – MYSAK, E. R. – SMITH, J. D. – KOLB, C. E. – WORSNOP, D. R. Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nature chemistry*. 2011, 3, 2, s. 133–9. ISSN 1755-4349. doi: 10.1038/nchem.948.
- KUBELOVÁ, L. – VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – MAKEŠ, O. – CUSACK, M. – ONDRÁČEK, J. – ŽDÍMAL, V. Comparison of summer and winter submicron aerosol composition studied by the aerosol mass spectrometer at urban background site in Prague. *Atmospheric Environment*. 2015, 118, s. 45–57.

- KULMALA, M. – PETÄJÄ, T. – MÖNKKÖNEN, P. – KOPONEN, I. K. – DAL MASO, M. – AALTO, P. P. – LEHTINEN, K. E. J. – KERMINEN, V.-M. On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2005, 5, s. 409–416. doi: 10.5194/acp-5-409-2005.
- LAMBE, A. T. – MIRACOLO, M. A. – HENNIGAN, C. J. – ROBINSON, A. L. – DONAHUE, N. M. Effective Rate Constants and Uptake Coefficients for the Reactions of Organic Molecular Markers (n-Alkanes, Hopanes, and Steranes) in Motor Oil and Diesel Primary Organic Aerosols with Hydroxyl Radicals. *Environmental Science & Technology*. 2009, 43, 23, s. 8794–8800.
- LAMBE, A. – ONASCH, T. B. – MASSOLI, P. – CROASDALE, D. R. – WRIGHT, J. P. – AHERN, A. T. – WILLIAMS, L. R. – WORSNOP, D. R. – BRUNE, W. H. – DAVIDOVITS, P. Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA). *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, 11, 17, s. 8913–8928. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-11-8913-2011.
- LAMBE, A. – AHERN, A. – WRIGHT, J. – CROASDALE, D. – DAVIDOVITS, P. – ONASCH, T. Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot. *Journal of Aerosol Science*. 2015, 79, s. 31–39. ISSN 00218502. doi: 10.1016/j.jaerosci.2014.10.001.
- LIGGIO, J. – LI, S.-M. – VLASENKO, A. – SJOSTEDT, S. – CHANG, R. – SHANTZ, N. – ABBATT, J. – SLOWIK, J. G. – BOTTENHEIM, J. W. – BRICKELL, P. C. – STROUD, C. – LEAITCH, W. R. Primary and secondary organic aerosols in urban air masses intercepted at a rural site. *Journal of Geophysical Research*. 2010, 115, s. D21305. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2010JD014426.
- LIMBECK, A. – KULMALA, M. – PUXBAUM, H. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letters*. 2003, 30, 19, s. 1996. ISSN 0094-8276. doi: 10.1029/2003GL017738.
- LIN, P. – HU, M. – DENG, Z. – SLANINA, J. – HAN, S. – KONDO, Y. – TAKEGAWA, N. – MIYAZAKI, Y. – ZHAO, Y. – SUGIMOTO, N. Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM 2.5 in Beijing and the estimation of secondary organic carbon. *Journal of Geophysical Research*. 2009, 114, s. D00G11. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2008JD010902. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2008JD010902>>.
- LIU, W. – WANG, Y. – RUSSELL, A. – EDGERTON, E. S. Enhanced source identification of southeast aerosols using temperature-resolved carbon fractions and gas phase

- components. *Atmospheric Environment*. 2006, 40, s. 445–466. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.079.
- LOUGH, G. C. – SCHAUER, J. J. – LAWSON, D. R. Day-of-week trends in carbonaceous aerosol composition in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*. 2006, 40, 22, s. 4137–4149. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.009.
- MAKEŠ, O. – VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – CANONACO, F. – PREVOT, A. Rozpoznávání zdrojů organického aerosolu pomocí rozšířené faktorové analýzy. In *Sborník XIV. výroční konference České aerosolové společnosti*, s. 101–104. Česká aerosolová společnost, 2013.
- MAR, T. F. – NORRIS, G. A. – KOENIG, J. Q. – LARSON, T. V. Associations between air pollution and mortality in Phoenix, 1995-1997. *Environmental Health Perspectives*. 2000, 108, 4, s. 347–353. ISSN 00916765. doi: 10.1289/ehp.00108347.
- MARTINS, J. V. – HOBBS, P. V. – WEISS, R. E. – ARTAXO, P. Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil burning asymmetry been in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*. 1998, 103, s. 32051–32057.
- MATSUMOTO, K. – ISHII, Y. – KIM, S. – KANEYASU, N. – KOBAYASHI, H. Volatility of water-soluble organic carbon in ambient aerosols. *Journal of Aerosol Science*. 2014, 67, s. 38–47. ISSN 00218502. doi: 10.1016/j.jaerosci.2013.09.005.
- MATSUNAGA, S. – MOCHIDA, M. – KAWAMURA, K. Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmospheric Environment*. 2003, 37, 15, s. 2045–2050. ISSN 13522310. doi: 10.1016/S1352-2310(03)00089-X.
- MAUDERLY, J. L. – CHOW, J. C. Health effects of organic aerosols. *Inhalation toxicology*. 2008, 20, 3, s. 257–288. ISSN 1091-7691. doi: 10.1080/08958370701866008.
- MEDALIA, A. I. – RIVIN, D. Particulate carbon and other components of soot and carbon black. *Carbon*. 1982, 20, 6, s. 481–492. ISSN 0008-6223. doi: 10.1016/0008-6223(82)90084-7.
- MIDDLEBROOK, A. M. – BAHREINI, R. – JIMENEZ, J. L. – CANAGARATNA, M. R. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using field data. *Aerosol Science and Technology*. 2012, 46, 3, s. 258–271. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786826.2011.620041.
- MOHR, C. – HUFFMAN, J. A. – CUBISON, M. J. – AIKEN, A. C. – DOCHERTY, K. S. – KIMMEL, J. R. – ULBRICH, I. M. – HANNIGAN, M. – JIMENEZ, J. L. Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and

- chamber observations. *Environmental Science and Technology*. 2009, 43, s. 2443–2449. ISSN 0013936X. doi: 10.1021/es8011518.
- NAEHER, L. P. – BRAUER, M. – LIPSETT, M. – ZELIKOFF, J. T. – SIMPSON, C. D. – KOENIG, J. Q. – SMITH, K. R. Woodsmoke health effects: a review. *Inhalation toxicology*. 2007, 19, 1, s. 67–106. ISSN 1091-7691. doi: 10.1080/08958370600985875.
- NG, N. L. – CANAGARATNA, M. R. – ZHANG, Q. – JIMENEZ, J. L. – TIAN, J. – ULBRICH, I. M. – KROLL, J. H. – DOCHERTY, K. S. – CHHABRA, P. S. – BAHREINI, R. – MURPHY, S. M. – SEINFELD, J. H. – HILDEBRANDT, L. – DONAHUE, N. M. – DECARLO, P. F. – LANZ, V. A. – PRÉVÔT, A. S. H. – DINAR, E. – RUDICH, Y. – WORSNOP, D. R. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, s. 4625–4641. ISSN 16807316. doi: 10.5194/acp-10-4625-2010.
- ONASCH, T. B. – TRIMBORN, A. – FORTNER, E. C. – JAYNE, J. T. – KOK, G. L. – WILLIAMS, L. R. – DAVIDOVITS, P. – WORSNOP, D. R. Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: Development, calibration, and initial application. *Aerosol Science and Technology*. 2012, 46, 7, s. 804–817. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786826.2012.663948.
- ONISCHUK, A. A. – STASIO, S. – KARASEV, V. V. – BAKLANOV, A. M. – MAKHOV, G. A. – VLASENKO, A. L. – SADYKOVA, A. R. – SHIPOVALOV, A. V. – PANFILOV, V. N. Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame. *Journal of Aerosol Science*. 2003, 34, s. 383–403. ISSN 00218502. doi: 10.1016/S0021-8502(02)00215-X.
- OSTRO, B. – BROADWIN, R. – GREEN, S. – FENG, W.-Y. – LIPSETT, M. Fine Particulate Air Pollution and Mortality in Nine California Counties: Results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives*. 2006, 114, 1, s. 29–33. ISSN 0091-6765. doi: 10.1289/ehp.8335.
- PAATERO, P. The multilinear engine - a table-driven, least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*. 1999, 8, 4, s. 854–888. doi: 10.1080/10618600.1999.10474853.
- PANTELIADIS, P. – HAFKENSCHIED, T. – CARY, B. – DIAPOULI, E. – FISCHER, A. – FAVEZ, O. – QUINCEY, P. – VIANA, M. – HITZENBERGER, R. – VECCHI, R. – SARAGA, D. – SCIARE, J. – JAFFREZO, J. L. – JOHN, A. – SCHWARZ, J. – GIANNONI, M. – NOVAK, J. – KARANASIOU, A. – FERMO, P. – MAENHAUT, W. ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction & instrument

- diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2015, 8, s. 779–792. ISSN 1867-8548. doi: 10.5194/amt-8-779-2015.
- PAVLOVIC, J. – KINSEY, J. S. – HAYS, M. D. The influence of temperature calibration on the OC-EC results from a dual-optics thermal carbon analyzer. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2014, 7, s. 2829–2838. doi: 10.5194/amt-7-2829-2014.
- PELTIER, R. E. – WEBER, R. J. – SULLIVAN, A. P. Investigating a Liquid-Based Method for Online Organic Carbon Detection in Atmospheric Particles. *Aerosol Science and Technology*. 2007, 41, 12, s. 1117–1127. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820701777465.
- PETERSON, M. R. – RICHARDS, M. H. Thermal-optical-transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX2 in PM2.5 by the EPA/NIOSH method. In *Proceedings, Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology*, s. 1–20. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 2002. Dostupné z: <http://www.rti.org/pubs/oc-ec_paper_83_3b.pdf>.
- PIO, C. A. – LEGRAND, M. – OLIVEIRA, T. – AFONSO, J. – SANTOS, C. – CASEIRO, A. – FIALHO, P. – BARATA, F. – PUXBAUM, H. – SANCHEZ-OCHOA, A. – KASPERGIEBL, A. – GELENCSEÉR, A. – PREUNKERT, S. – SCHOCK, M. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research*. 2007, 112, D23, s. D23S02. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2006JD008038.
- PIO, C. – CERQUEIRA, M. – HARRISON, R. M. – NUNES, T. – MIRANTE, F. – ALVES, C. – OLIVEIRA, C. – SANCHEZ DE LA CAMPA, A. – ARTIÑANO, B. – MATOS, M. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*. 2011, 45, s. 6121–6132. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.045.
- PODZIMEK, J. John Aitken's contribution to atmospheric and aerosol sciences - one hundred years of condensation nuclei counting. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 1989, 70, 12, s. 1538–1545.
- POULAIN, L. – SPINDLER, G. – BIRMILI, W. – PLASS-DÜLMER, C. – WIEDENSOHLER, A. – HERRMANN, H. Seasonal and diurnal variations of particulate nitrate and organic matter at the IfT research station Melpitz. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, 11, s. 12579–12599. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-11-12579-2011.
- PUTAUD, J. P. et al. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across

- Europe. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 10, s. 1308–1320. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.011.
- PUXBAUM, H. – GOMISCEK, B. – KALINA, M. – BAUER, H. – SALAM, A. – STOPPER, S. – PREINING, O. – HAUCK, H. A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, 24, s. 3949–3958. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.12.043.
- RATTIGAN, O. V. – DIRK FELTON, H. – BAE, M. S. – SCHWAB, J. J. – DEMERJIAN, K. L. Multi-year hourly PM_{2.5} carbon measurements in New York: Diurnal, day of week and seasonal patterns. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 16, s. 2043–2053. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.01.019.
- RIIPINEN, I. – PIERCE, J. R. – YLI-JUUTI, T. – NIEMINEN, T. – HÄKKINEN, S. – EHN, M. – JUNNINEN, H. – LEHTIPALO, K. – PETÄJÄ, T. – SLOWIK, J. – CHANG, R. – SHANTZ, N. C. – ABBATT, J. – LEAITCH, W. R. – KERMINEN, V. M. – WORSNOP, D. R. – PANDIS, S. N. – DONAHUE, N. M. – KULMALA, M. Organic condensation: A vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, 11, 8, s. 3865–3878. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-11-3865-2011.
- ROGULA-KOZŁOWSKA, W. – KLEJNOWSKI, K. – ROGULA-KOPIEC, P. – OŚRÓDKA, L. – KRAJNY, E. – BŁASZCZAK, B. – MATHEWS, B. Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland. *Air quality, atmosphere, & health*. 2014, 7, 1, s. 41–58. ISSN 1873-9318. doi: 10.1007/s11869-013-0222-y.
- SAARIKOSKI, S. – TIMONEN, H. – SAARNIO, K. – AURELA, M. – JÄRVI, L. – KERONEN, P. – KERMINEN, V.-M. – HILLAMO, R. Sources of organic carbon in PM₁ in Helsinki urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2008a, 8, 2, s. 7805–7846. ISSN 1680-7375. doi: 10.5194/acpd-8-7805-2008.
- SAARIKOSKI, S. – TIMONEN, H. – SAARNIO, K. – AURELA, M. – JÄRVI, L. – KERONEN, P. – KERMINEN, V.-M. – HILLAMO, R. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2008b, 8, s. 6281–6295.
- SAARIKOSKI, S. K. – SILLANPÄÄ, M. K. – SAARNIO, K. M. – HILLAMO, R. E. – PENNANEN, A. S. – SALONEN, R. O. Impact of biomass combustion on urban fine particulate matter in Central and Northern Europe. *Water, Air, and Soil Pollution*. January 2008c, 191, 1-4, s. 265–277. ISSN 0049-6979. doi: 10.1007/s11270-008-9623-1.

- SADANAGA, Y. – SENGEN, M. – TAKENAKA, N. – BANDOW, H. Analyses of the ozone weekend effect in Tokyo, Japan: Regime of oxidant (O₃ + NO₂) production. *Aerosol and Air Quality Research*. 2012, 12, s. 161–168. ISSN 16808584. doi: 10.4209/aaqr.2011.07.0102.
- SAHU, M. – HU, S. – RYAN, P. H. – LE MASTERS, G. – GRINSHPUN, S. A. – CHOW, J. C. – BISWAS, P. Chemical compositions and source identification of PM_{2.5} aerosols for estimation of a diesel source surrogate. *The Science of the total environment*. 2011, 409, 13, s. 2642–51. ISSN 1879-1026. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.03.032.
- SALMA, I. – CHI, X. – MAENHAUT, W. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmospheric Environment*. January 2004, 38, 1, s. 27–36. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.047.
- SAMARA, C. – TSITOURIDOU, R. Fine and coarse ionic aerosol components in relation to wet and dry deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2000, 120, 1-2, s. 71–88. ISSN 0049-6979. doi: 10.1023/A:1005267021828.
- SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A. M. – PIO, C. – ROSA, J. D. – QUEROL, X. – ALASTUEY, A. – GONZÁLEZ-CASTANEDO, Y. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research*. 2009, 109, 6, s. 671–681. ISSN 1096-0953. doi: 10.1016/j.envres.2009.05.002.
- SCHAUER, J. J. – MADER, B. T. – DEMINTER, J. T. – HEIDEMANN, G. – BAE, M. S. – SEINFELD, J. H. – FLAGAN, R. C. – CARY, R. A. – SMITH, D. – HUEBERT, B. J. – BERTRAM, T. – HOWELL, S. – KLINE, J. T. – QUINN, P. – BATES, T. – TURPIN, B. – LIM, H. J. – YU, J. Z. – YANG, H. – KEYWOOD, M. D. ACE-Asia Intercomparison of a Thermal-Optical Method for the Determination of Particle-Phase Organic and Elemental Carbon. *Environmental Science & Technology*. 2003, 37, 5, s. 993–1001. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es020622f.
- SCHICHEL, B. A. – MALM, W. C. – BENCH, G. – FALLON, S. – MCDADE, C. E. – CHOW, J. C. – WATSON, J. G. Fossil and contemporary fine particulate carbon fractions at 12 rural and urban sites in the United States. *Journal of Geophysical Research*. 2008, 113, D2, s. D02311. ISSN 0148-0227. doi: 10.1029/2007JD008605.
- SCHMIDL, C. – BAUER, H. – DATTLER, A. – HITZENBERGER, R. – WEISSENBOECK, G. – MARR, I. L. – PUXBAUM, H. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmospheric Environment*. December 2008, 42, s. 9070–9079. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.010. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008008406>>.

- SCHNEIDEMESSER, E. – ZHOU, J. – STONE, E. A. – SCHAUER, J. J. – QASRAWI, R. – ABDEEN, Z. – SHPUND, J. – VANGER, A. – SHARF, G. – MOISE, T. – BRENNER, S. – NASSAR, K. – SALEH, R. – AL-MAHASNEH, Q. M. – SARNAT, J. A. Seasonal and spatial trends in the sources of fine particle organic carbon in Israel, Jordan, and Palestine. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 30, s. 3669–3678. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.06.039.
- SCHWARZ, J. – VODIČKA, P. Tuning of Sunset EC/OC field instruments to obtain more than comparable data. In *European Aerosol Conference 2009, Program and Abstracts, poster T150A29*, 2009. Karlsruhe, Germany, 06-11 September 2009.
- SCHWARZ, J. – CHI, X. – MAENHAUT, W. – CIVIŠ, M. – HOVORKA, J. – SMOLÍK, J. Elemental and organic carbon in atmospheric aerosols at downtown and suburban sites in Prague. *Atmospheric Research*. 2008, 90, s. 287–302. ISSN 01698095. doi: 10.1016/j.atmosres.2008.05.006.
- SCHWARZ, J. – KARBAN, J. – CHALUPNÍČKOVÁ, E. – POKORNÝ, R. – NOVÁK, J. – SMOLÍK, J. The influence of biomass burning on PM_{2.5} at urban and rural background sites in the Czech Republic. v přípravě.
- SHEESLEY, R. J. – SCHAUER, J. J. – MEIRITZ, M. – DEMINTER, J. T. – BAE, M.-S. – TURNER, J. R. Daily Variation in Particle-Phase Source Tracers in an Urban Atmosphere. *Aerosol Science and Technology*. 2007, 41, 11, s. 981–993. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820701644277.
- SHU, J. – GAO, S. – LI, Y. A VUV photoionization Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with a RF-Powered VUV lamp for laboratory-based organic aerosol measurements. *Aerosol Science and Technology*. 2008, 42, 2, s. 110–113. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820701787977.
- SILLANPÄÄ, M. – FREY, A. – HILLAMO, R. – PENNANEN, A. S. – SALONEN, R. O. Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2005, 5, s. 2869–2879.
- SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*. 2002, 17, 3, s. 129–162. ISSN 0883-2927. doi: 10.1016/S0883-2927(01)00061-0.
- SLOWIK, J. G. – STROUD, C. – BOTTENHEIM, J. W. – BRICKELL, P. C. – CHANG, R. Y. – LIGGIO, J. – MAKAR, P. A. Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, s. 2825–2845.

- SMITH, C. J. – PERFETTI, T. A. – RUMPLE, M. A. – RODGMAN, A. – DOOLITTLE, D. J. 'IARC Group 2A Carcinogens' reported in cigarette mainstream smoke. *Food and Chemical Toxicology*. 2000, 38, s. 371–383. ISSN 02786915. doi: 10.1016/S0278-6915(99)00156-8.
- SMOLÍK, J. – SCHWARZ, J. – VESELÝ, V. – SÝKOROVÁ, I. – KUČERA, J. – HAVRÁNEK, V. Characterization of solid emissions from atmospheric fluidized-bed combustion of two Czech lignites. *Environmental Science and Technology*. 1999, 33, 20, s. 3543–3551.
- SPINDLER, G. – GRÜNER, A. – MÜLLER, K. – SCHLIMPER, S. – HERRMANN, H. Long-term size-segregated particle (PM10, PM2.5, PM1) characterization study at Melpitz – influence of air mass inflow, weather conditions and season. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 2013, 70, 2, s. 165–195. ISSN 0167-7764. doi: 10.1007/s10874-013-9263-8.
- SPRACKLEN, D. V. – BONN, B. – CARSLAW, K. S. Boreal forests, aerosols and the impacts on clouds and climate. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*. 2008, 366, 1885, s. 4613–26. ISSN 1364-503X. doi: 10.1098/rsta.2008.0201.
- SPURNÝ, K. R. Methods of Aerosol Measurement before the 1960s. *Aerosol Science and Technology*. 1998, 29, 4, s. 329–349. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786829808965573.
- SRÁM, R. J. – BINKOVA, B. – DOSTAL, M. – MERKEROVA-DOSTALOVA, M. – LIBALOVA, H. – MILCOVA, A. – ROSSNER, P. – ROSSNEROVA, A. – SCHMUCZEROVA, J. – SVECOVA, V. – TOPINKA, J. – VOTAVOVA, H. Health impact of air pollution to children. *International journal of hygiene and environmental health*. 2013, 216, 5, s. 533–540. ISSN 1618-131X. doi: 10.1016/j.ijheh.2012.12.001.
- STARIK, A. M. *Gaseous and particulate emissions with jet engine exhaust and atmospheric pollution*. In *Advances on propulsion technology for high-speed aircraft*, Educational Notes RTO-EN-AVT-150, Článek 15., s. 15–1 – 15–22. RTO, Neuilly-sur-Seine, France, 2008. Dostupné z: <<http://www.rto.nato.int>>.
- Statistical Yearbook. *Statistical Yearbook of Finland 2007*. Multiprint Oy, Helsinki, 2007. Dostupné z: <<http://pxweb2.stat.fi>>. ISBN 978–952–467–736–3.
- Statistická ročenka. *Statistická ročenka životního prostředí České Republiky 2010*. MŽP, ČSÚ, Cenia, 2010. Dostupné z: <<http://www.cenia.cz>>.
- STULL, R. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. Springer Netherlands, 1988. ISBN 9789027727695.

- SUBRAMANIAN, R. – KHLYSTOV, A. Y. – CABADA, J. C. – ROBINSON, A. L. Positive and Negative Artifacts in Particulate Organic Carbon Measurements with Denuded and Undenuded Sampler Configurations Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. *Aerosol Sci. Technol.* 2004, 38, sup1, s. 27–48. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820390229354.
- SUEPER, D. T. SQUIRREL - ToF-AMS Analysis Software, 2014. Dostupné z: <<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/>>. [online: přístup 11/11/2014].
- TAKEGAWA, N. – MIYAZAKI, Y. – KONDO, Y. – KOMAZAKI, Y. – MIYAKAWA, T. – JIMENEZ, J. L. – JAYNE, J. T. – WORSNOP, D. R. – ALLAN, J. D. – WEBER, R. J. Characterization of an Aerodyne aerosol mass spectrometer (AMS): Intercomparison with other aerosol instruments. *Aerosol Science and Technology*. 2005, 39, s. 760–770. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820500243404.
- TAKEGAWA, N. – MIYAKAWA, T. – KAWAMURA, K. – KONDO, Y. Contribution of selected dicarboxylic and ω -oxocarboxylic acids in ambient aerosol to the m/z44 signal of an Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology*. 2007, 41, s. 418–437. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820701203215.
- TANNER, R. L. – GAFFNEY, J. S. – PHILLIPS, M. F. Determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol samples by thermal evolution. *Analytical chemistry*. 1982, 54, 9, s. 1627–1630. ISSN 0003-2700. doi: 10.1021/ac00246a036.
- TOBIAS, H. J. – KOOIMAN, P. M. – DOCHERTY, K. S. – ZIEMANN, P. J. Real-time chemical analysis of organic aerosols using a thermal desorption particle beam mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology*. 2000, 33, 1-2, s. 170–190. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/027868200410912.
- TOLOCKA, M. P. – JANG, M. – GINTER, J. M. – COX, F. J. – KAMENS, R. M. – JOHNSTON, M. V. Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*. 2004, 38, 5, s. 1428–1434. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es035030r.
- TONNE, C. – MELLY, S. – MITTLEMAN, M. – COULL, B. – GOLDBERG, R. – SCHWARTZ, J. A case-control analysis of exposure to traffic and acute myocardial infarction. *Environmental Health Perspectives*. 2007, 115, s. 53–57. ISSN 00916765. doi: 10.1289/ehp.9587.
- TRITSCHER, T. – JURÁNYI, Z. – MARTIN, M. – CHIRICO, R. – GYSEL, M. – HERINGA, M. F. – DECARLO, P. F. – SIERAU, B. – PRÉVÔT, A. S. H. – WEINGARTNER, E. – BALTENSPERGER, U. Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of

- diesel soot. *Environmental Research Letters*. 2011, 6, s. 034026. ISSN 1748-9326. doi: 10.1088/1748-9326/6/3/034026.
- TRIVITAYANURAK, W. – ADAMS, P. J. Does the POA-SOA split matter for global CCN formation? *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2014, 14, s. 995–1010. ISSN 16807316. doi: 10.5194/acp-14-995-2014.
- TURPIN, B. J. – CARY, R. A. – HUNTZICKER, J. J. An In Situ, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon. *Aerosol Science and Technology*. 1990, 12, 1, s. 161–171. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786829008959336.
- TURPIN, B. J. – HUNTZICKER, J. J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*. 1995, 29, 23, s. 3527–3544.
- TURPIN, B. J. – LIM, H.-J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*. 2001, 35, 1, s. 602–610. ISSN 0278-6826. doi: 10.1080/02786820119445.
- U.S.EPA. National Air Toxics Assessments, 2006. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/airtoxics/natamain/>>. [online: přístup 11/11/2014].
- U.S.EPA. Particulate Matter (PM) Standards, 2014. Dostupné z: <http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_index.html>. [online: přístup 11/11/2014].
- VÁŇA, M. – DVORSKÁ, A. *Košetice observatory – 25 years*. Czech Hydrometeorological Institute, 1. edition, 2014. ISBN 978-80-87577-40-0.
- VÁŇA, M. – HOLOUBEK, I. *Košetice observatory – 20 years*. Czech Hydrometeorological Institute, 1. edition, 2007. ISBN 978-80-86690-46-9.
- VIANA, M. – MAENHAUT, W. – BRINK, H. M. – CHI, X. – WEIJERS, E. – QUEROL, X. – ALASTUEY, A. – MIKUŠKA, P. – VEČEŘA, Z. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*. 2007, 41, 28, s. 5972–5983. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.03.035.
- VIIDANOJA, J. – SILLANPÄÄ, M. – LAAKIA, J. – KERMINEN, V.-M. – HILLAMO, R. – PÄIVI, A. – KOSKENTALO, T. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*. 2002, 36, s. 3183–3193.

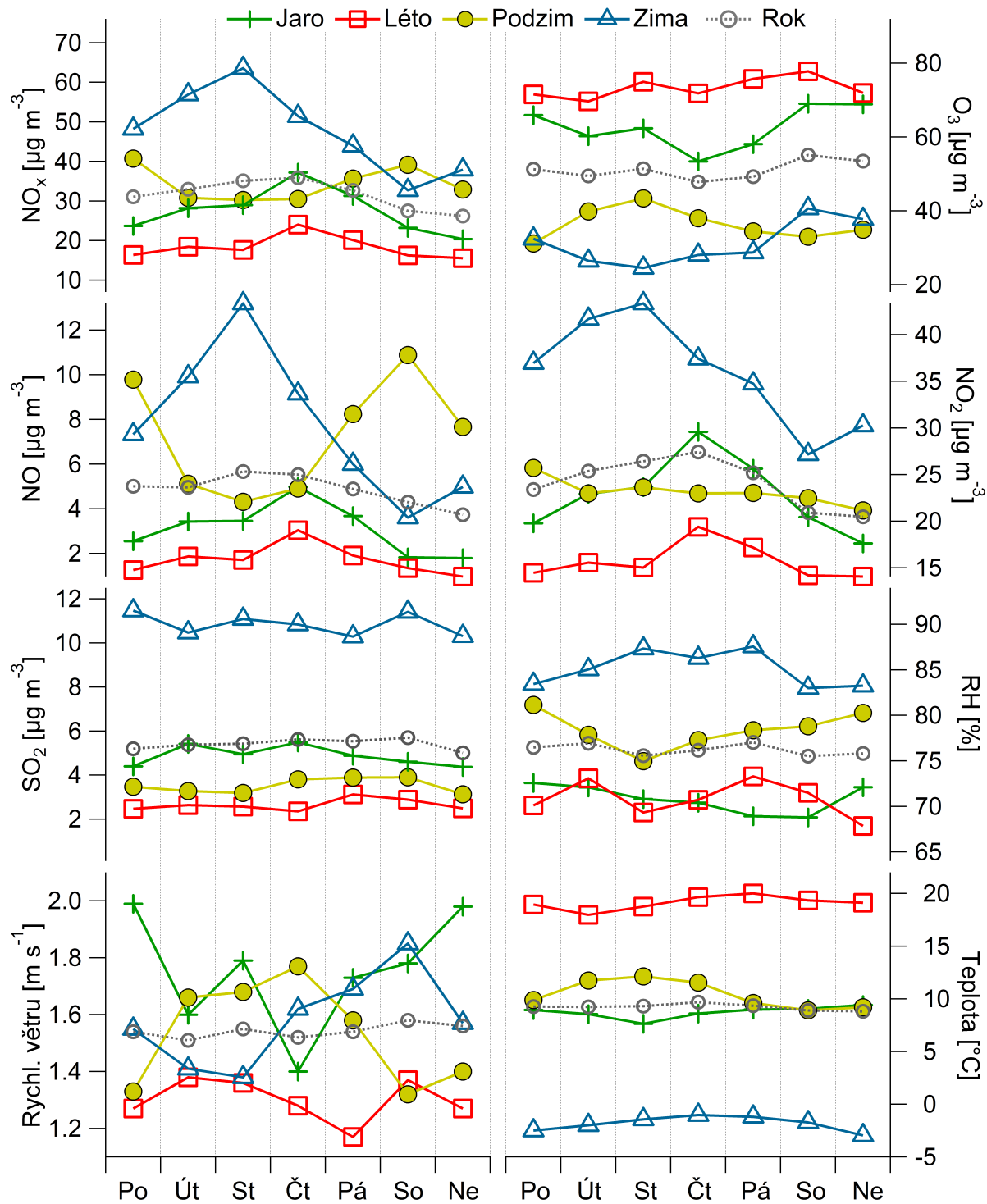
- VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – ŽDÍMAL, V. Analysis of one year's OC/EC data at a Prague suburban site with 2-h time resolution. *Atmospheric Environment*. 2013, 77, s. 865–872. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.06.013.
- VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – CUSACK, M. – ŽDÍMAL, V. Detailed comparison of OC/EC aerosol at an urban and a rural Czech background site during summer and winter. *Science of the Total Environment*. 2015, 518–519, s. 424–433. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.029.
- VOJTISEK-LOM, M. – PECHOUT, M. – DITTRICH, L. – BERÁNEK, V. – KOTEK, M. – SCHWARZ, J. – VODIČKA, P. – MILCOVÁ, A. – ROSSNEROVÁ, A. – AMBROŽ, A. – TOPINKA, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their genotoxicity in exhaust emissions from a diesel engine during extended low-load operation on diesel and biodiesel fuels. *Atmospheric Environment*. 2015, 109, s. 9–18. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.02.077.
- WATSON, J. G. – CHOW, J. C. – LOWENTHAL, D. H. – PRITCHETT, L. C. – FRAZIER, C. A. – NEUROTH, G. R. – ROBBINS, R. Differences in the carbon composition of source profiles for diesel- and gasoline-powered vehicles. *Atmospheric Environment*. 1994, 28, s. 2493–2505. doi: 10.1016/1352-2310(94)90400-6.
- WATSON, J. G. – CHOW, J. C. – CHEN, L. A. Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research*. 2005, 5, 1, s. 65–102.
- WEBER, R. J. – SULLIVAN, A. P. – PELTIER, R. E. – RUSSELL, A. – YAN, B. – ZHENG, M. – GOUW, J. – WARNEKE, C. – BROCK, C. – HOLLOWAY, J. S. – ATLAS, E. L. – EDGERTON, E. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. July 2007, 112, D13302. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2007JD008408.
- WENT, F. W. Blue hazes in the atmosphere. *Nature*. 1960, 187, s. 641–643.
- WENTZEL, M. – GORZAWSKI, H. – NAUMANN, K.-H. – SAATHOFF, H. – WEINBRUCH, S. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*. 2003, 34, 10, s. 1347–1370. ISSN 00218502. doi: 10.1016/S0021-8502(03)00360-4.
- WILLIAMS, B. J. – GOLDSTEIN, A. H. – KREISBERG, N. M. – HERING, S. V. – WORSNOP, D. R. – ULBRICH, I. M. – DOCHERTY, K. S. – JIMENEZ, J. L. Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, 23, s. 11577–11603. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-10-11577-2010.

- XING, L. – FU, T.-M. – CAO, J. J. – LEE, S. C. – WANG, G. H. – HO, K. F. – CHENG, M.-C. – YOU, C.-F. – WANG, T. J. Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2013, 13, 8, s. 4307–4318. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-13-4307-2013.
- XU, W. Y. – ZHAO, C. S. – RAN, L. – LIN, W. L. – YAN, P. – XU, X. B. SO₂ noontime-peak phenomenon in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2014, 14, 15, s. 7757–7768. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-14-7757-2014.
- YANG, H. – LI, Q. – YU, J. Z. Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*. 2003, 37, 6, s. 865–870. ISSN 13522310. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00953-6.
- YTTRI, K. E. – AAS, W. – BJERKE, A. – CAPE, J. N. – CAVALLI, F. – CEBURNIS, D. – DYE, C. – EMBLICO, L. – FACCHINI, M. C. – FORSTER, C. – HANSSON, J. E. – HANSSON, H. C. – JENNINGS, S. G. – MAENHAUT, W. – PUTAUD, J. P. – TØRSETH, K. Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2007, 7, s. 5711–5725. ISSN 1680-7375. doi: 10.5194/acpd-7-3859-2007.
- YU, J. Z. – XU, J. – YANG, H. Charring Characteristics of Atmospheric Organic Particulate Matter in Thermal Analysis. *Environmental science & technology*. 2002, 36, 4, s. 754–761.
- ZHANG, R. J. – CAO, J. J. – LEE, S. C. – SHEN, Z. X. – HO, K. F. Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, 19, 5, s. 564–571.
- ZHANG, R. – LEI, W. – TIE, X. – HESS, P. Industrial emissions cause extreme urban ozone diurnal variability. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2004, 101, 17, s. 6346–50. doi: 10.1073/pnas.0401484101.
- ZHANG, R. – WANG, L. – KHALIZOV, A. F. – ZHAO, J. – ZHENG, J. – MCGRAW, R. L. – MOLINA, L. T. Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2009, 106, 42, s. 17650–4. ISSN 1091-6490. doi: 10.1073/pnas.0910125106.
- ZHANG, Y. Y. – WINTERHALTER, R. – MOORTGAT, G. K. – HOFFMANN, T. – MÜLLER, L. – PÖSCHL, U. Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, 16, s. 1–26. ISSN 1680-7324. doi: 10.5194/acp-10-7859-2010.

- ZHAO, W. – HOPKE, P. Source apportionment for ambient particles in the San Geronio wilderness. *Atmospheric Environment*. 2004, 38, 35, s. 5901–5910. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.011.
- ZHAO, W. – HOPKE, P. K. Source identification for fine aerosols in Mammoth Cave National Park. *Atmospheric Research*. 2006, 80, 4, s. 309–322. ISSN 01698095. doi: 10.1016/j.atmosres.2005.10.002.
- ZHENG, G. J. – CHENG, Y. – HE, K. B. – DUAN, F. K. – MA, Y. L. A newly identified calculation discrepancy of the Sunset semi-continuous carbon analyzer. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2014, 7, 1996, s. 1969–1977. ISSN 18678548. doi: 10.5194/amt-7-1969-2014.
- ZHI, G. – CHEN, Y. – SUN, J. – CHEN, L. – TIAN, W. – DUAN, J. – ZHANG, G. – CHAI, F. – SHENG, G. – FU, J. Harmonizing Aerosol Carbon Measurements between Two Conventional Thermal / Optical Analysis Methods. *Environmental science & technology*. 2011, 45, s. 2902–2908. doi: dx.doi.org/10.1021/es102803f.
- ZHU, C. S. – CHEN, C. C. – CAO, J. J. – TSAI, C. J. – CHOU, C. C. K. – LIU, S. C. – ROAM, G. D. Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 23, s. 2668–2673. ISSN 13522310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.042.
- ZHU, C. S. – CAO, J.-j. – TSAI, C.-j. – SHEN, Z.-x. Science of the Total Environment Comparison and implications of PM_{2.5} carbon fractions in different environments. *Science of the Total Environment, The*. 2014, 466-467, s. 203–209. ISSN 0048-9697. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.029.
- ZUBERI, B. – JOHNSON, K. S. – ALEKS, G. K. – MOLINA, L. T. – MOLINA, M. J. – LASKIN, A. Hydrophilic properties of aged soot. *Geophysical Research Letters*. 2005, 32, s. L01807. ISSN 00948276. doi: 10.1029/2004GL021496.

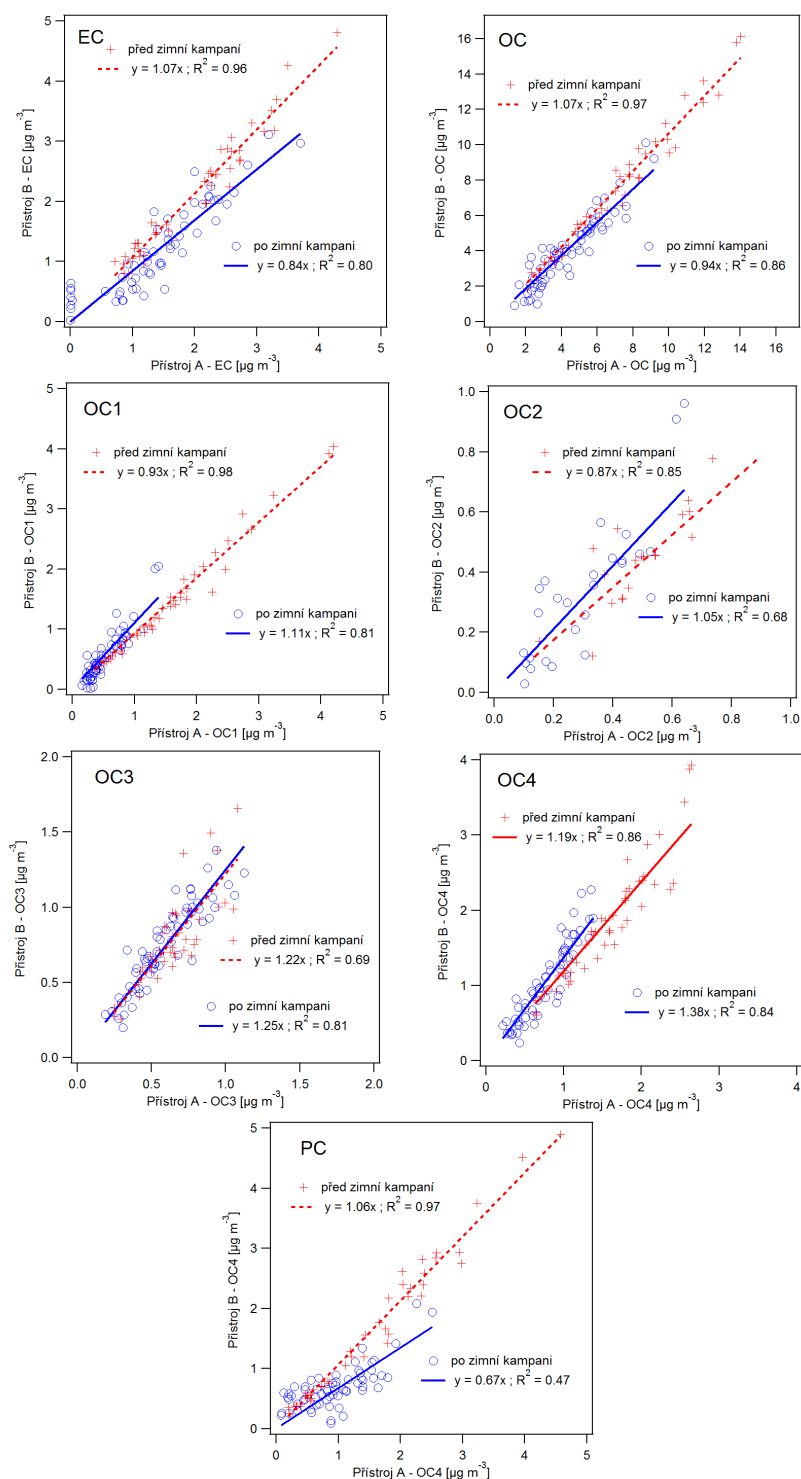
8. PŘÍLOHY

A Týdenní trendy plynů a meteorologie na městské stanici

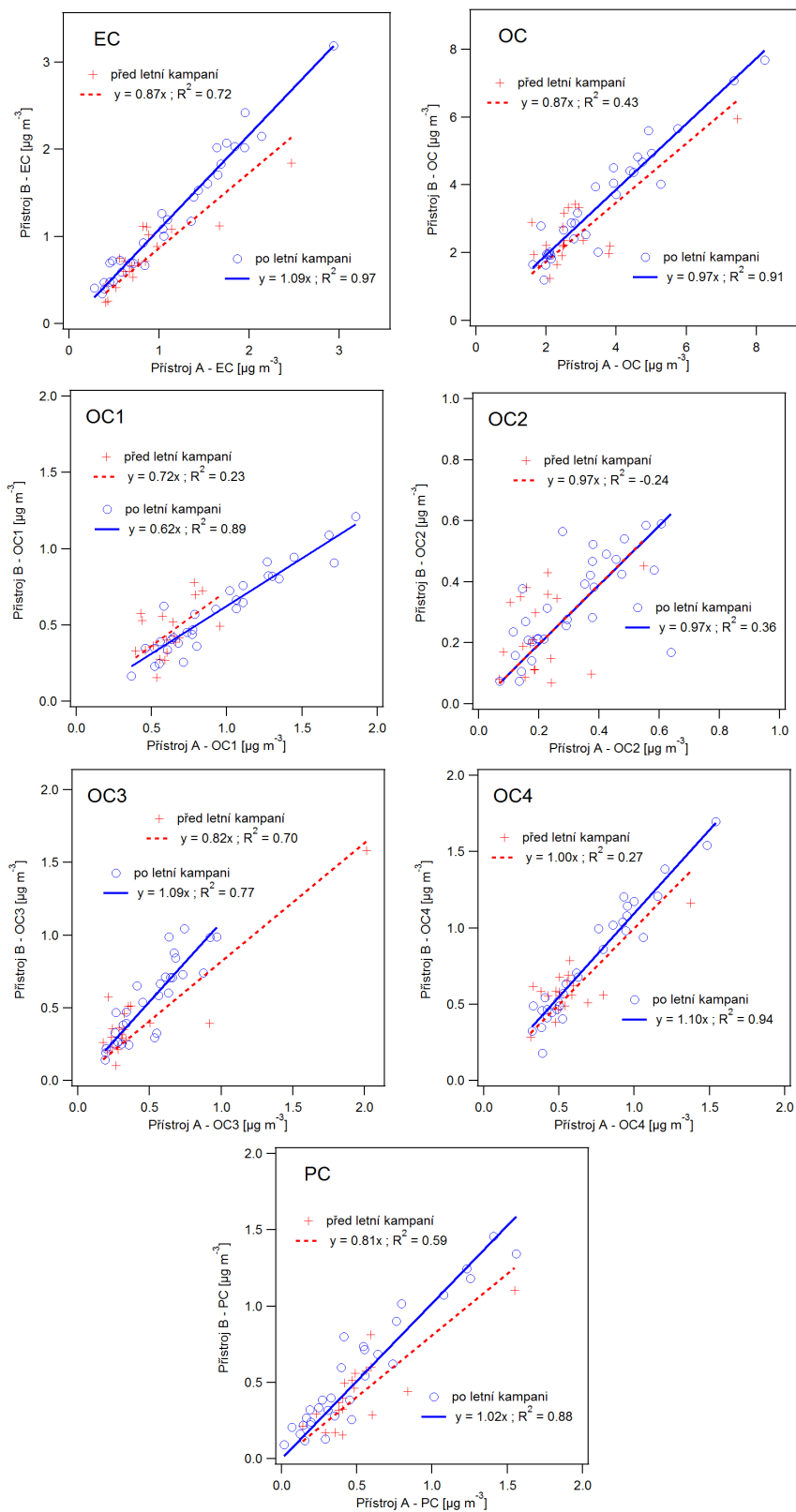


Obr. 47: Průměrné týdenní trendy koncentrací stopových plynů a vybraných meteorologických veličin v různých sezónách na příměstské stanici Praha-Suchbátov.

B Srovnávací měření EC/OC analyzátorů

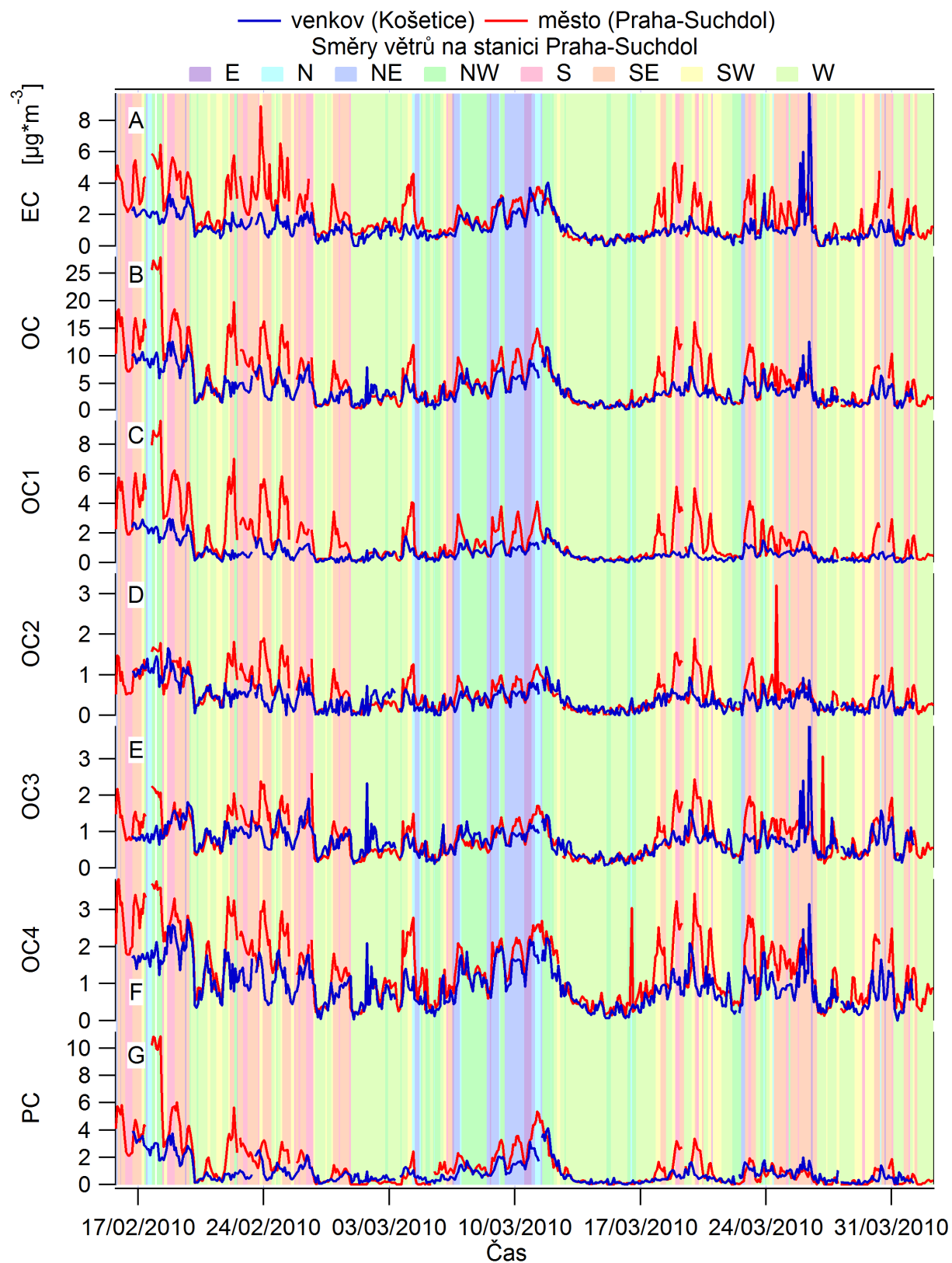


Obr. 48: Grafy srovnání OC, EC a OC frakcí z porovnání přístrojů na městské stanici (Praha-Suchdol) před (11. - 15.2.2010) a po (2. - 8.4.2010) zimní měřicí kampani. Přístroj A = RT3114, Přístroj B = RT3115 (použitý k měření na venkovské stanici Košetice).

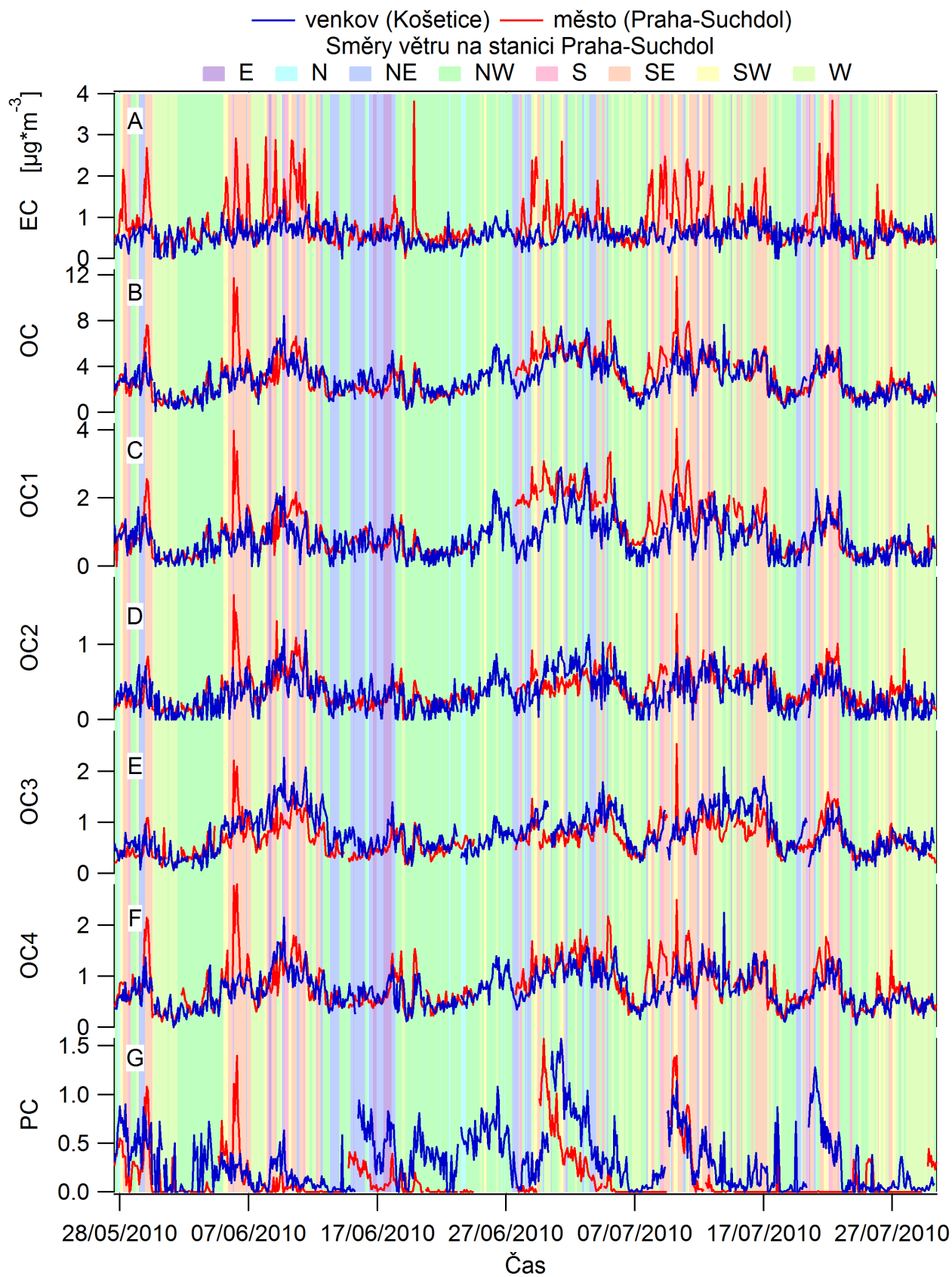


Obr. 49: Grafy srovnání OC, EC a OC frakcí z porovnání přístrojů na městské stanici (Praha-Suchdol) před (24. - 26.5.2010) a po (30.7. - 2.8.2010) letní měřicí kampani. Přístroj A = RT3114, Přístroj B = RT3115 (použitý k měření na venkovské stanici Košetice).

C Časové řady: město (Praha-Suchdol) vs. venkov (Košetice)



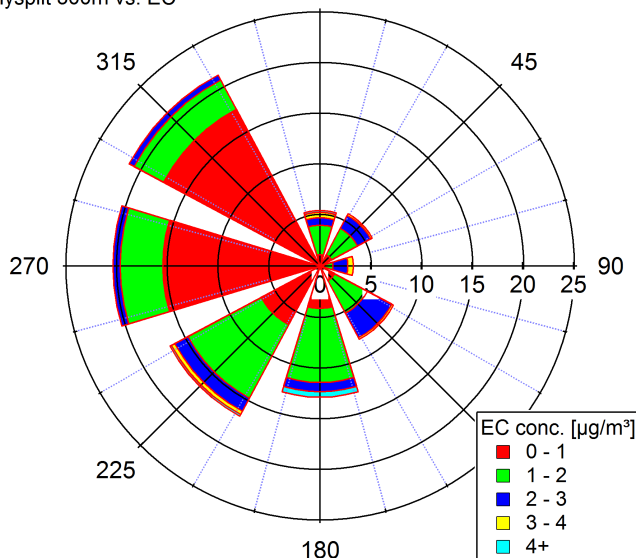
Obr. 50: Časové řady EC, OC a OC frakcí na městské stanici (Praha-Suchdol) a venkovské stanici (Košetice) během zimní měřicí kampaně (15.2. - 1.4.2010).



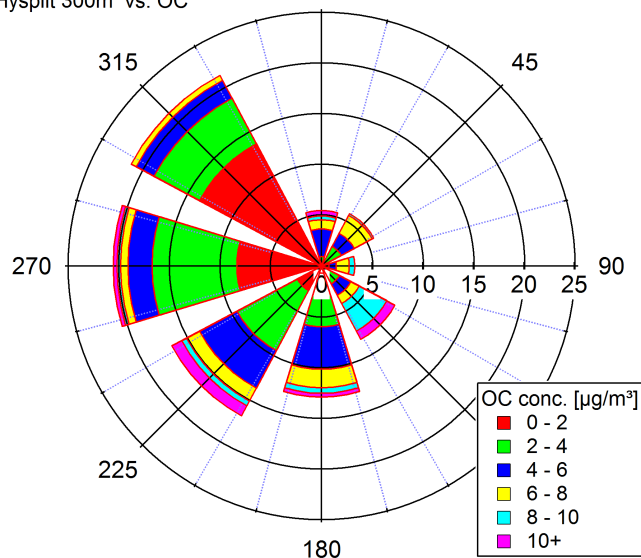
Obr. 51: Časové řady EC, OC a OC frakcí na městské stanici (Praha-Suchdol) a venkovské stanici (Košetice) během letní měřicí kampaně (27.5. - 30.7.2010).

D Analýzy směrů větru na městské a venkovské stanici

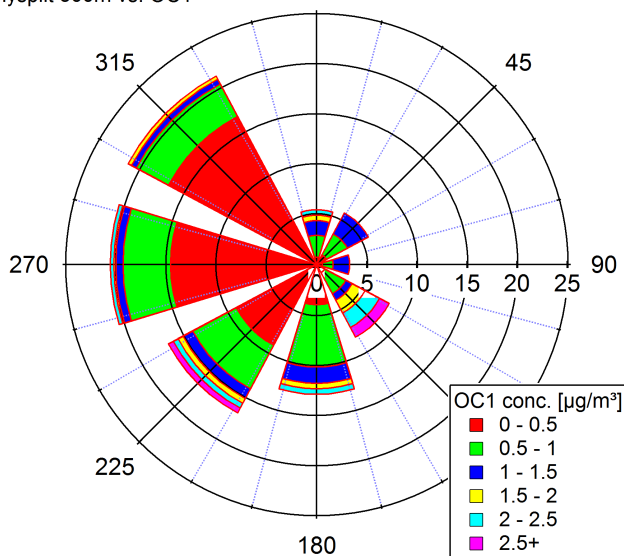
venkov (Košetice) - Topná sezóna 0
Hysplit 300m vs. EC



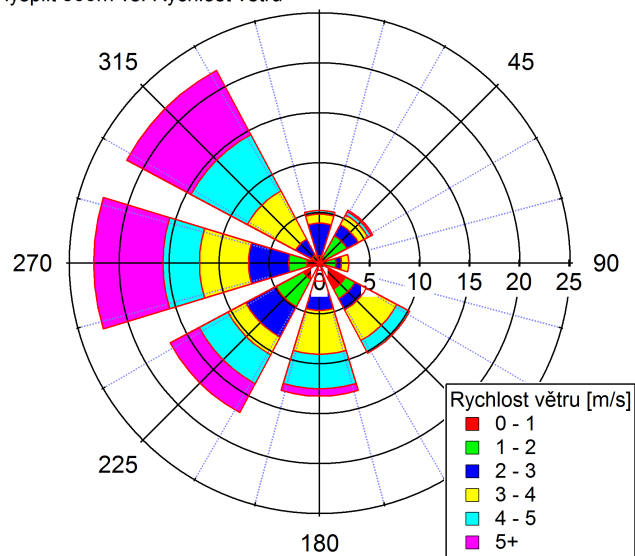
venkov (Košetice) - Topná sezóna 0
Hysplit 300m vs. OC



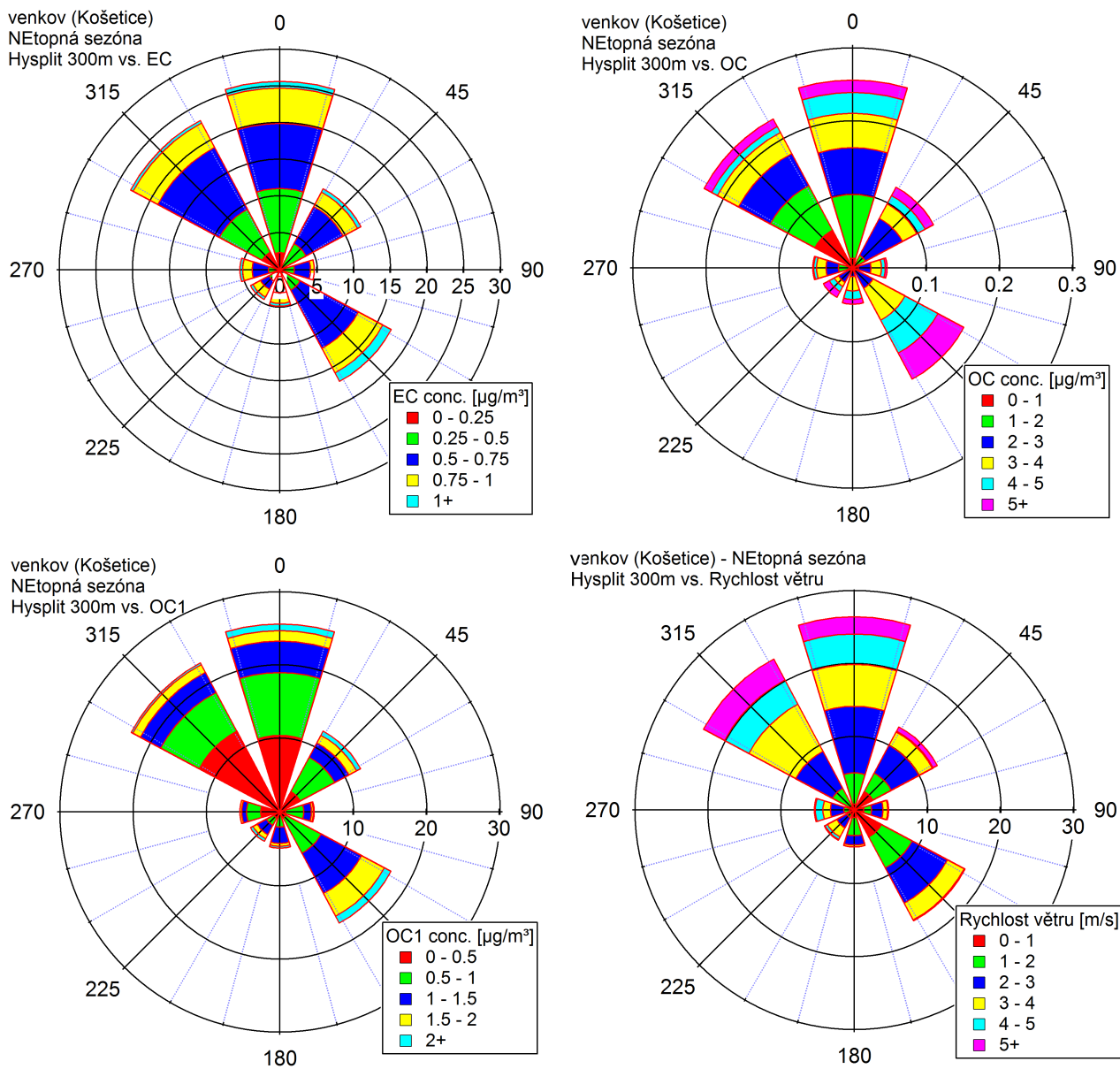
venkov (Košetice) - Topná sezóna 0
Hysplit 300m vs. OC1



venkov (Košetice) - Topná sezóna 0
Hysplit 300m vs. Rychlost větru

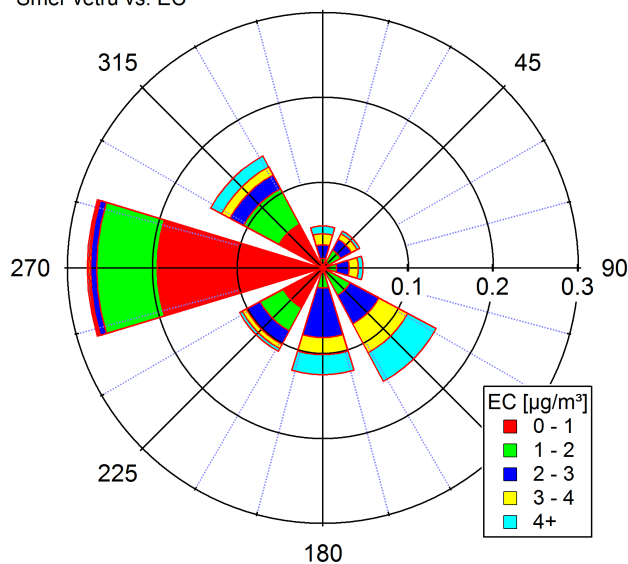


Obr. 52: Závislost směrů větru (zpětné trajektorie ve 300m z modelu Hysplit) na koncentracích EC, OC a OC1, a rychlosti větru na venkovské stanici (Košetice) během topné sezóny (15.2. - 1.4.2010).

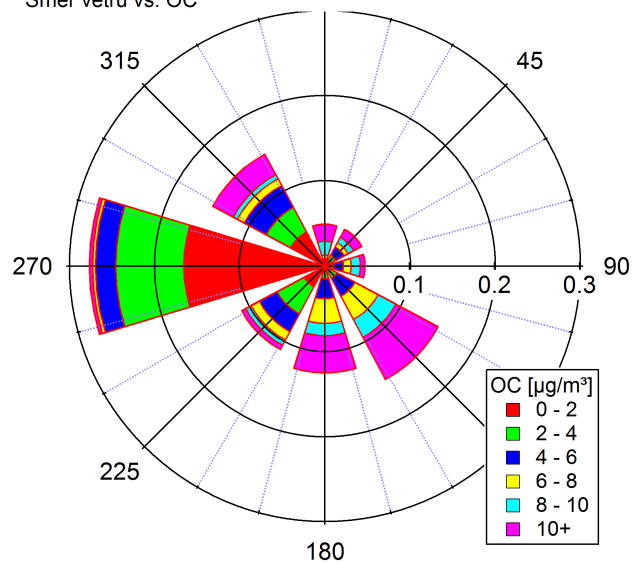


Obr. 53: Závislost směrů větru (zpětné trajektorie ve 300m z modelu Hysplit) na koncentracích EC, OC a OC1, a rychlosti větru na venkovské stanici (Košetice) během NETopné sezóny (27.5. - 30.7.2010).

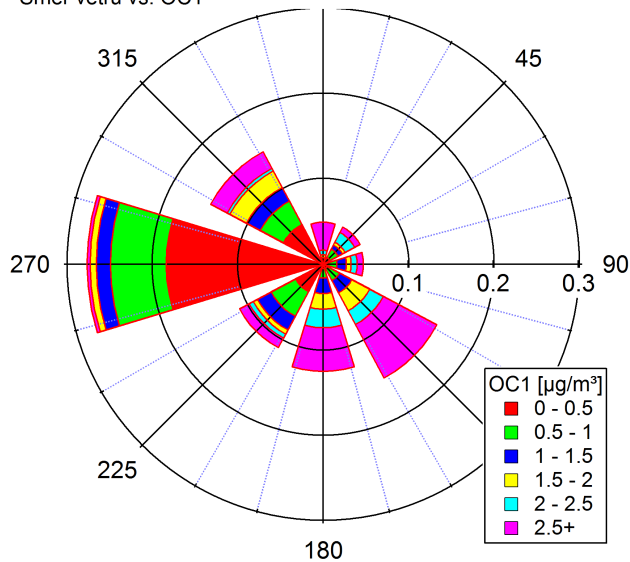
město (Praha-Suchdol) - Topná sezóna
Směr větru vs. EC



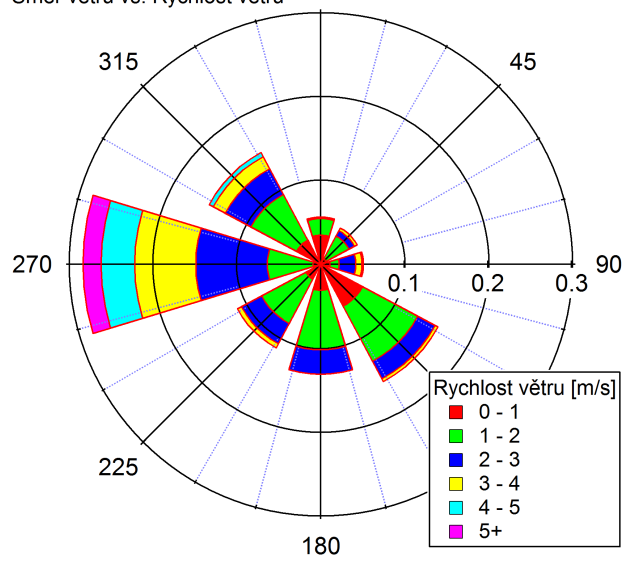
město (Praha-Suchdol) - Topná sezóna
Směr větru vs. OC



město (Praha-Suchdol) - Topná sezóna
Směr větru vs. OC1

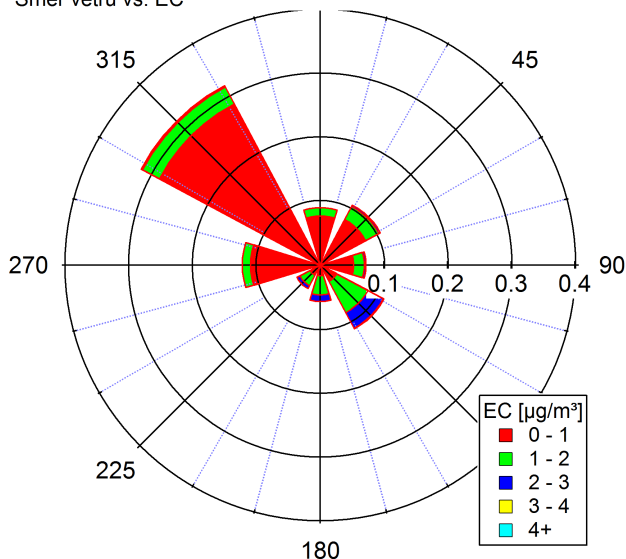


město (Praha-Suchdol) - Topná sezóna
Směr větru vs. Rychlost větru

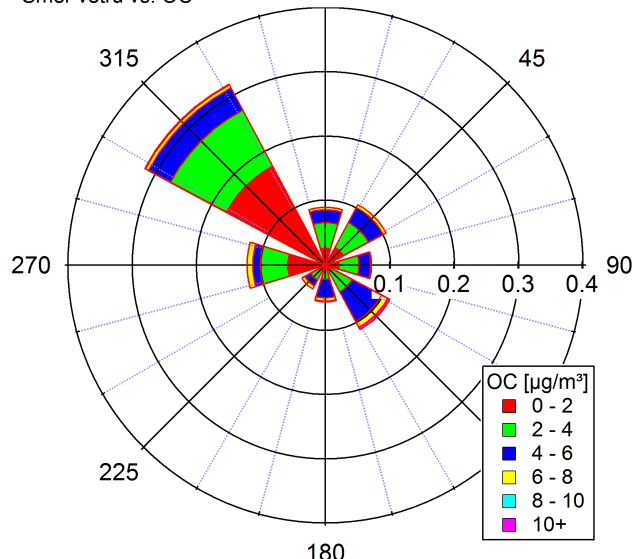


Obr. 54: Závislost směrů větru na koncentracích EC, OC a OC1, a rychlosti větru na městské stanici (Praha-Suchdol) během topné sezóny (15.2. - 1.4.2010).

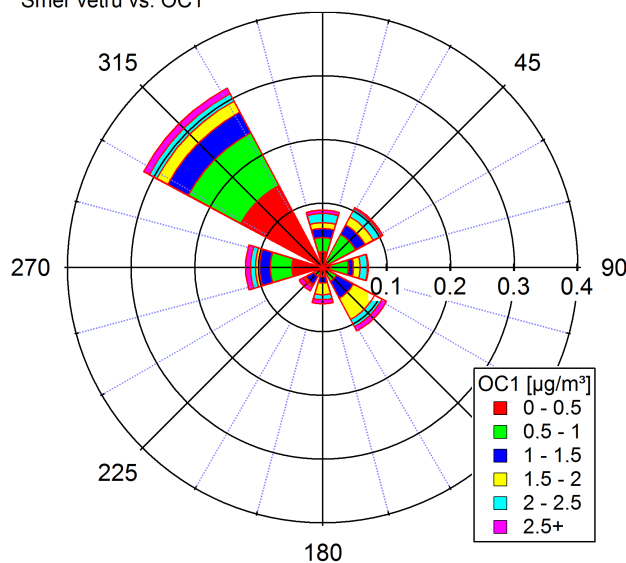
město (Praha-Suchdol) - NEtopná sezóna
Směr větru vs. EC



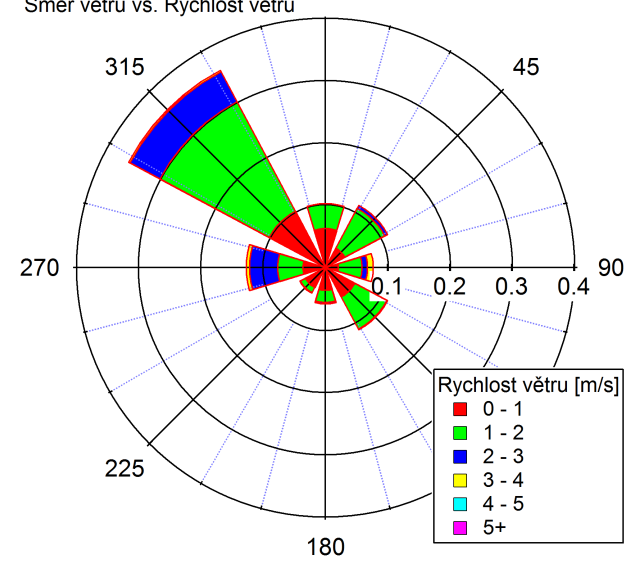
město (Praha-Suchdol) - NEtopná sezóna
Směr větru vs. OC



město (Praha-Suchdol) - NEtopná sezóna
Směr větru vs. OC1



město (Praha-Suchdol) - NEtopná sezóna
Směr větru vs. Rychlost větru



Obr. 55: Závislost směrů větru na koncentracích EC, OC a OC1, a rychlosti větru na městské stanici (Praha-Suchdol) během NEtopné sezóny (27.5. - 30.7.2010).

9. PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Níže jsou uvedeny pouze články publikované v době postgraduálního studia.

1. VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – ŽDÍMAL, V. Analysis of one year's OC/EC data at a Prague suburban site with 2-h time resolution. *Atmospheric Environment*. 2013, 77, s. 865–872.
2. VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – CUSACK, M. – ŽDÍMAL, V. Detailed comparison of OC/EC aerosol at an urban and a rural Czech background site during summer and winter. *Science of the Total Environment*. 2015, 518–519, s. 424–433.
3. ONDRÁČEK, J. – SCHWARZ, J. – ŽDÍMAL, V. – ANDĚLOVÁ, L. – VODIČKA, P. – BÍZEK, V. – TSAI, C.-J. – CHEN, S.-C. – SMOLÍK, J. Contribution of the road traffic to air pollution in the Prague city (busy speedway and suburban crossroads) *Atmospheric Environment*. 2011, 45, s. 5090–5100.
4. MAŠKOVÁ, L. – SMOLÍK, J. – VODIČKA, P. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives. *Atmospheric Environment*. 2015, 107, s. 217–224.
5. BARTL, B. – MAŠKOVÁ, L. – PAULUSOVÁ, H. – SMOLÍK, J. – BARTLOVÁ, L. – VODIČKA, P. The effect of dust particles on cellulose degradation. *Studies in Conservation*. 2015, doi:10.1179/2047058414Y.0000000158.
6. VOJTÍŠEK-LOM, M. – PECHOUT, M. – DITTRICH, L. – BERÁNEK, V. – KOTEK, M. – SCHWARZ, J. – VODIČKA, P. – MILCOVÁ, A. – ROSSNEROVÁ, A. – AMBROŽ, A. – TOPINKA, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their genotoxicity in exhaust emissions from a diesel engine during extended low-load operation on diesel and biodiesel fuels. *Atmospheric Environment*. 2015, 109, s. 9–18.
7. DVORSKÁ, A. – SEDLÁK, P. – SCHWARZ, J. – FUSEK, M. – HANUŠ, V. – VODIČKA, P. – TRUSINA, J. Atmospheric Station Křešín u Pacova, Czech Republic – a Central European research infrastructure for studying greenhouse gases, aerosols and air quality. *Advances in Science and Research*. 2015, 12, s. 79–83.
8. MORAVEC, P. – SMOLÍK, J. – ONDRÁČEK, J. – VODIČKA, P. – FAJGAR, R. Lead and/or lead oxide nanoparticle generation for inhalation experiments. *Aerosol Science and Technology*. 2015, 49, s. 655–665.
9. KUBELOVÁ, L. – VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – CUSACK, M. – MAKEŠ, O. – ONDRÁČEK, J. – ŽDÍMAL, V. A study of summer and winter highly time resolved

submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague. *Atmospheric Environment*. 2015, 118, s. 45–57.

10. WONASCHÜTZ, A. – DEMATTIO, A. – WAGNER, R. – BURKART, J. – ZÍKOVÁ, N. – VODIČKA, P. – LUDWIG, W. – STEINER, G. – SCHWARZ, J. – HITZENBERGER, R. Seasonality of new particle formation in Vienna, Austria – influence of air mass origin and aerosol chemical composition. *Atmospheric Environment*. 2015, 118, s. 118–126.

Kapitoly v monografii:

11. VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – ŽDÍMAL, V. Comparison of EC and OC aerosols in PM_{2,5} at the Košetice Observatory and at the Prague-Suchdol background sites with two-hour time resolution. 2014, s. 64–68 v publikaci: VÁŇA, M. – DVORSKÁ, A. *Košetice Observatory - 25 Years*. 1.vydání, editor: Holubová Šmejkalová A., Prague: Czech Hydrometeorological Institute, ISBN 978-80-87577-40-0.
12. ONDRÁČEK, J. – VODIČKA, P. – SCHWARZ, J. – SMOLÍK, J. – ŽDÍMAL, V. Long term measurement of aerosol hygroscopicity at rural background station Košetice, Czech republic. 2014, s. 55–58 v publikaci: VÁŇA, M. – DVORSKÁ, A. *Košetice Observatory - 25 Years*. 1.vydání, editor: Holubová Šmejkalová A., Prague: Czech Hydrometeorological Institute, ISBN 978-80-87577-40-0.

V průběhu studia byly výsledky prací prezentovány na více než 30-ti konferenčních příspěvcích, z toho na 12-ti jako první (prezentující) autor.

Profil na webu: https://www.researchgate.net/profile/Petr_Vodicka2