

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Jana Vítová

Porovnání přístrojů k měření koncentrací černého uhlíku

Black carbon measurements comparison

Diplomová práce

Školitel: RNDr. Naděžda Zíková, Ph.D.

Praha, 2023

Abstrakt

Tato diplomová práce se zaměřuje na srovnání tří zařízení určených pro měření ekvivalentního černého uhlíku (dále jen eBC – equivalent black carbon), konkrétně přístroje MAAP (Víceúhlový absorpční fotometr) model 5012, Aethalometer model AE33 a semi-kontinuální analyzátor organického a elementárního uhlíku. Přístroje sbíraly koncentrace eBC v areálu Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. (ÚCHP) na severozápadě Prahy od 4.10.2021 do 30.9.2022. Nejprve byly porovnány celkové koncentrace eBC mezi všemi zmíněnými přístroji neparametrickým Wilcoxonovým testem, dále byly z výsledků zjištěny denní, týdenní a roční chody BC. Nakonec byly vypočteny hodnoty Ångströemova absorpčního koeficientu, průřezu absorpce hmoty - MAC (Mass absorption cross section) a harmonizačního faktoru C, který pro zmíněnou oblast měření nebyl dosud určen.

U všech přístrojů jsme zjistili vzájemnou shodu, kterou potvrdily koeficienty korelace u AE33 a MAAP $r=0,88$, u AE33 a OC/EC $r=0,83$ a u MAAP a OC/EC $r=0,76$ a také hodnoty koeficientů determinace mezi jednotlivými přístroji, které vyšly u AE33 a OC/EC $R^2=0,68$, u OC/EC a MAAP $R^2=0,57$ a u AE33 a MAAP $R^2=0,77$. Největší shoda byla nalezena mezi přístroji AE33 a MAAP, s koeficientem determinace $R^2 = 0,77$ a korelační koeficient $r= 0,88$ při hodnocení hodinových průměrů. Hmotnostní absorpční průřez (MAC) jsme pro tuto práci vypočítali jako $6,91 \pm 4,81 \text{ m}^2/\text{g}$. Harmonizační faktor vyšel 1,97, což se liší od univerzálního faktoru pro Evropu o 40 %. Ångströemův absorpční koeficient (AAK) ukázal mírný pokles během zimních měsíců s průměrnou hodnotou $1,18 \pm 0,26$. Naopak, v letních měsících dosahovala hodnota AAK $1,42 \pm 0,32$. V celkovém průběhu měření nedosáhla hodnota Ångströemova absorpčního koeficientu hodnoty nižší než 1.

Práce svými výsledky přispěla k pochopení problematiky emisí BC v pozadových lokalitách Střední Evropy.

Klíčová slova: černý uhlík, aethalometer, MAAP model 5012, semi-kontinuální analyzátor organického a elementárního uhlíku, průřez absorpce hmoty, harmonizační faktor, Ångströemův absorpční koeficient

Abstract

This thesis focuses on comparing three devices designed for measuring equivalent black carbon (referred to as eBC – equivalent black carbon), specifically the MAAP instrument (Multi-Angle Absorption Photometer) model 5012, the Aethalometer model AE33, and a semi-continuous analyzer of organic and elemental carbon. The instruments collected eBC concentrations at the Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences (Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.) in the northwest of Prague from October 4, 2021, to September 30, 2022. Initially, total eBC concentrations were compared between all mentioned instruments using the non-parametric Wilcoxon test. Subsequently, daily, weekly, and annual variations in BC were determined. Finally, values of the Ångström absorption coefficient, mass absorption cross section (MAC), and harmonization factor C, which had not been determined for the mentioned measurement area, were calculated.

For all instruments, a mutual agreement was found, confirmed by correlation coefficients: AE33 and MAAP with $r=0.88$, AE33 and OC/EC with $r=0.83$, and MAAP and OC/EC with $r=0.76$. The coefficients of determination between individual instruments were also obtained: AE33 and OC/EC with $R^2=0.68$, OC/EC and MAAP with $R^2=0.57$, and AE33 and MAAP with $R^2=0.77$. The highest agreement was found between AE33 and MAAP instruments, with a coefficient of determination $R^2=0.77$ and a correlation coefficient $r=0.88$ when evaluating hourly averages.

The mass absorption cross section (MAC) was calculated for this work as $6.91 \pm 4.81 \text{ m}^2/\text{g}$. The harmonization factor resulted in 1.97, which differs by 40% from the universal factor for Europe. The Ångström absorption coefficient (AAK) showed a slight decrease during the winter months with an average value of 1.18 ± 0.26 . In contrast, during the summer months, the AAK value reached 1.42 ± 0.32 . Throughout the measurement period, the Ångström absorption coefficient did not fall below 1.

The results of this thesis contribute to the understanding of the issue of BC emissions in background locations in Central Europe.

Key words: black carbon, aethalometer, MAAP model 5012, semi-continuous organic and elemental carbon analyzer, mass absorption cross section, harmonization factor, Ångström absorption coefficient

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány.

V Praze, dne

Podpis

Poděkování:

Mé srdečné poděkování patří školitelce RNDr. Nadě Zíkové, Ph.D., za pomoc s výběrem této práce, za vedení a cenné rady. Dále bych chtěla vyjádřit svůj dík Ústavu chemických procesů AV ČR, kde po celou dobu měřili přístroje použité pro tuto práci. Závěrem bych ráda poděkovala Mgr. Radku Lhotkovi za jeho cenné rady a výstižné připomínky a v neposlední řadě svým přátelům a rodině za podporu, pomoc a trpělivost.

Obsah

Úvod.....	9
1 Cíle práce a hypotézy	11
2 Teoretická část	12
2.1 Černý uhlík	12
2.2 Klimatické účinky černého uhlíku.....	13
2.3 Vliv černého uhlíku na zdraví člověka	14
2.3.1 Plicní onemocnění	14
2.3.2 Kardiovaskulární problémy	16
2.4 Měření černého uhlíku.....	17
2.4.1 Aethalometr AE33.....	17
2.4.2 MAAP	21
2.4.3 OC/EC analyzátor	23
2.5 Opravné algoritmy pro absorpční koeficient světla u aethalometru.....	25
2.5.1 Korekce dle Weingartner	25
2.5.2 Korekce dle Arnott	26
2.5.3 Korekce dle Schmid	26
2.5.4 Korekce dle Virkkula filter-loading	27
2.5.5 Korekce dle Collaud Coen	27
2.6 MAC	29
2.7 Harmonizační faktor	29
2.8 Ångströmův absorpční koeficient.....	30
3 Metodika	31
3.1 Lokalita a doba měření	31
3.2 Meteorologická data	32

3.3	Zpracování dat	35
4	Výsledky	36
4.1	Porovnání celkových koncentrací.....	36
4.2	Denní chod.....	39
4.3	Týdenní chod	40
4.4	Roční chod.....	42
4.5	AAK.....	45
4.6	MAC	46
4.7	Harmonizační faktor	47
5	Závěr	49
6	Seznam literatury	51

Seznam užitých zkratk

Zkratka	Význam
AE	Aethalometer
ATN	Optical attenuation (Optický pokles intenzity záření)
BC	Black carbon (černý uhlík)
EC	Elemental Carbon (elementární uhlík)
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (Evropské centrum pro střednědobé předpovědi počasí)
GAW	Global Atmosphere Watch Programme (Program globálního sledování atmosféry)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Mezivládní panel pro ochranu klimatu)
MAAP	Multi Angle Absorption Photometer (Víceúhlový absorpční fotometr)
MAC	Mass Absorption Cross section (Hmotnostní absorpční průřez)
NDIR	nondispersive infrared sensor (Nedisperzní infračervený senzor)
OC	Organic Carbon (organický uhlík)
PM _x	Částice atmosférického aerosolu o aerodynamickém průměru menším než x μm, např. PM _{2.5} , PM ₁₀
PSAP	Particle Soot Absorption Photometer (Absorpční fotometr částic sazí)
TOA	Termální optická analýza Atmosféry
TC	Total Carbon (celkový uhlík)
UNEP	United Nations Environmental Programme (Program OSN pro životní Prostředí)
WHO	World Health Organisation (Světová zdravotnická organizace)
WMO	World Meteorological Organization (Světová meteorologická organizace)

Úvod

Jedním z nejvíce řešených problémů posledních let v oblasti ochrany životního prostředí se stává klimatická změna. V historii planety vždy docházelo ke změně klimatu, a i nadále docházet bude. Jenže v posledních letech k tomu člověk přispívá více a více a klimatickou změnu tím urychluje (Pörtner, 2022). Nejvíce k této změně přispívá spalováním fosilních paliv a biomasy, kvůli kterému se mění chemické složení atmosféry. Spalováním se do atmosféry uvolňuje také uhlík, který pak narušuje rovnováhu uhlíkového cyklu. Uhlíkaté částice jsou jedním z nejdůležitějších vedlejších produktů spalování hned vedle CO₂, které ke změně cyklu přispívají (Petzold, 2013).

Uhlíkaté částice jsou zároveň nedílnou a důležitou složkou atmosférického aerosolu a většinou tvoří mezi 20 % a 50 % celkové hmotnosti aerosolu (Kanakidou et al., 2005; Putaud, 2018). Část uhlíkatého aerosolu vznikající nedokonalým spalováním fosilních paliv a biomasy se běžně označuje jako saze, které pak rozlišujeme na černý uhlík (black carbon, BC) nebo elementární uhlík (elemental carbon, EC) (Bond et al., 2013). Částice černého uhlíku se do ovzduší dostávají jako primární znečišťující látka, zejména z antropogenních zdrojů jako je doprava, průmysl a domácí spalování pevných paliv a biomasy (Petzold et al., 2013; Zioła et al., 2021). Toto spalování se během minulého století rapidně zvýšilo a následně drasticky zvýšilo vstup černého uhlíku do životního prostředí. Díky atmosférické cirkulaci je černý uhlík rozptýlen po celé zeměkouli, takže ho pak kromě atmosféry lze najít i v půdě, sladkovodních a mořských sedimentech a ledu, což je zvláště nebezpečné, protože černý uhlík uložený v ledu a na sněhu může urychlit jejich tání zvýšením jejich povrchové teploty (Bauer et al., 2013; Koelmans et al., 2006).

Po uvolnění do atmosféry nemá černý uhlík vliv jen na životní prostředí a jeho ekosystémy, ale také i na lidské zdraví. Životní prostředí ovlivňuje zejména tím, že silně absorbuje viditelné světlo a tím ohřívá okolní vzduch a je tedy jedním z hlavních přispěvatelů ke změně klimatu (Gul et al., 2021). Pro člověka je nebezpečný svou velikostí a rozvinutým povrchem, díky kterým se spolu s možnými absorbovanými těžkými kovy a polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAU) na povrchu mohou dostat do plic a do plicních sklípků a poté do jiných orgánů spolu s krevním řečištěm. To vše poté může vést k vážným problémům, včetně respiračních, kardiovaskulárních a cerebrovaskulárních onemocnění, ovlivňujících nemocnost a úmrtnost (Toro Araya et al., 2014; Magalhaes et al., 2018).

Množství černého uhlíku v atmosféře se může měřit na základě jeho optických vlastností, kdy se z útlumu (extinkce) světla na částicích určuje hmotnostní koncentrace

(Hansen, 2005). Nejpoužívanějšími přístroji pro tato optická měření jsou aethalometry a Multi-angle Absorption Photometry (MAAPy) (Bond et al., 2013), které jsou použity i pro tuto práci.

V této práci budou prozkoumána data ze tří přístrojů na měření koncentrací černého uhlíku a bude vypočten harmonizační faktor pro stanici, na které měření probíhá. Jedná se o faktor, který je používán na přepočtení koncentrace ze zeslabení světla, které je reálně měřeno a doposud je pro výpočty používán univerzální faktor pro Evropu, který se však může lišit od faktoru na daném místě. Tento faktor poté bude v budoucnu možné využít k přesnějšímu měření a korekcím již naměřených dat, tudíž pomůže zlepšit informace o černém uhlíku v Praze (potažmo v ČR) a pomůže lépe odhadnout jeho působení a jeho změny v budoucnu.

1 Cíle práce a hypotézy

Cílem této práce je vzájemně porovnat 3 přístroje na měření ekvivalentního černého uhlíku: MAAP (Multi Angle Absorption Photometer/Víceúhlový absorpční fotometr) model 5012, Aethalometer model AE33 a Semi-kontinuální analyzátor organického a elementárního uhlíku. U těchto přístrojů pak zjistit, jaká je jejich shoda, popřípadě jejich odchylka v závislosti na dni v týdnu či sezóně a také na typu, resp. zdroji atmosférického aerosolu, který je oproti laboratornímu aerosolu relevantnější pro popis účinku na klima nebo na lidské zdraví.

Dalším cílem práce bude vypočítat pro jednotlivé zdroje aerosolu v Praze MAC (mass absorption cross-section), tedy hmotnostní absorpční průřez černého uhlíku, který udává závislost absorpce černého uhlíku na jeho hmotnosti.

A v neposlední řadě je cílem práce vypočítat harmonizační faktor, a to hlavně pro budoucí výpočty a korekce již naměřených dat. Díky tomuto faktoru bude možný přepočet koncentrace černého uhlíku z měřených zeslabení bez aproximovaných konstantních hodnot nejen v budoucnu, ale bude možné tímto faktorem korigovat i již naměřená data.

Pro tuto práci bylo vytyčeno několik hypotéz. První hypotézou je, že předpokládáme výrazné rozdíly ve shodě v sezónách (léto, zima), kvůli rozdílnému obsahu sekundárního aerosolu a proměnlivé koncentraci primárních částic z lokálních topenišť.

Ve druhé hypotéze předpokládáme, že harmonizační faktor, odvozený ze souměření, se bude lišit od univerzálního faktoru pro Evropu, kvůli odlišnému složení aerosolů a jejich zdrojů aerosolů.

2 Teoretická část

2.1 Černý uhlík

Černý uhlík (black carbon, BC) je tvořen z téměř čistého elementárního uhlíku, kyslíku a vodíku vázaného do vrstvené hexagonální struktury (Dorling, 1997). Najdeme ho jako součást jemných aerosolových částic menších než 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$), ale jeho velikost v rámci $\text{PM}_{2,5}$ je variabilní.

Do atmosféry se částice černého uhlíku dostávají díky nedokonalým spalovacím procesům uhlíkatých látek, jako je spalování biomasy a fosilních paliv, přičemž 53-57 % z celkového černého uhlíku pochází ze spalování fosilních paliv (Yang et al., 2019). Černý uhlík může vzniknout také jako produkt pyrolýzy uhlíkatých látek, tzn. změni se struktura sloučeniny uhlíku z důvodu ztráty atomů vodíku nebo kyslíku při teplotách nad 250 °C, nebo může vzniknout dehydratací cukru (Petzold et al., 2013).

Velikost a vlastnosti částic černého uhlíku jsou závislé na tom, z jakého pochází zdroje, na typu paliva a na podmínkách spalování. Je výrazný rozdíl mezi částicemi černého uhlíku pocházejících ze spalování fosilních paliv nebo ze spalování biomasy (Bond et al., 2013). Obecně větší velikost mají částice vzniklé spalováním fosilních paliv, jako je uhlí, ropa a nafta. Při spalování biomasy, jako jsou požáry nebo spalování dřeva v domácnostech jsou částice menší a mají širší rozsah velikostí částic (Bond et al., 2013). A částice emitované z diesellových motorů mají naopak úzký rozsah velikostí v řádech desítek nm, například částice BC produkované leteckými proudovými motory mají střední průměr asi 30 nm (Bond et al., 2013, Petzold et al., 2005). Velikost ale závisí ještě i na spoustě dalších různých faktorů, jako jsou podmínky spalování či složení paliva.

Na velikosti částic černého uhlíku závisí doba setrvání v atmosféře (Hansen, 2005; Virkkula et al., 2007). Částice černého uhlíku jsou odolné vůči chemické transformaci, jsou chemicky inertní a díky tomu jsou schopné dálkového transportu (Petzold et al., 2013). Životnost částic v atmosféře je několik dní. Odstraňují je procesy jako suchá nebo mokrá depozice (Gul et al., 2021). Mokrá depozice je považována za hlavní proces odstraňující černý uhlík z atmosféry, která tak omezuje jeho životnost, a tak i jeho dopad na životní prostředí a klima (Yang et al., 2019).

2.2 Klimatické účinky černého uhlíku

Černý uhlík má výrazné environmentální a klimatické účinky, a to jak přímé, tak nepřímé radiační působení. Přímé radiační účinky jsou u černého uhlíku menší než u CO₂, který je považován za nejvýznamnější antropogenní látku, přispívající ke změně klimatu – černý uhlík je ale hned na druhém místě (Bond et al., 2013; Novakov a Rosen, 2013).

Částice černého uhlíku díky svému vysokému hmotnostnímu absorpčnímu průřezu silně absorbují sluneční záření a díky tomu mohou přispívat ke změně radiační rovnováhy Země (Gul et al., 2021). Pokud je černý uhlík přítomen na povrchu ledu nebo sněhu, snižuje jeho albedo a sních či led tudíž odráží méně slunečního záření, čímž se urychluje jeho tání a tím opět ovlivňuje globální klima (Wang et al., 2020).

Nepřímé účinky černého uhlíku na klima se týkají jeho působení jako kondenzačních jader, kdy mění mikrofyzikální a radiační vlastnosti oblaků a jejich životnost. Černý uhlík může podporovat výskyt srážek v ledovém oblaku nebo ve smíšené fázi, zatímco v tropických oblastech může mít vliv na umístění a intenzitu srážek (Yang et al., 2019). I když byl černý uhlík nalezen v kapkách, mlze i ledových krystalech, jeho působení jako kondenzační jádra je stále nejednoznačné, a to dává velkou nejistotu v jeho vlivu na klima (Yang et al., 2019). IPCC (The Intergovernmental Panel on Climate Change/Mezivládní panel pro změnu klimatu) ve své 6. hodnotící zprávě uvádí, že jedna z hlavních nejistot odhadu budoucího klimatu souvisí se složitými interakcemi mezi černým uhlíkem a dalšími činiteli ovlivňující klima, jakou jsou skleníkové plyny a aerosoly. Mezi další nejistoty také patří závislost účinků černého uhlíku na různých faktorech včetně nadmořské výšky, ve které se černý uhlík nachází, nebo velikosti a tvaru částic a povrchu, na kterém je uložen.

I přes tyto nejistoty IPCC uvádí, že černý uhlík je silným klimatickým činitelem s oteplovacím účinkem na klimatický systém a snížení jeho emisí může mít okamžitý vliv na snížení oteplování a jeho dopadů a následné zlepšení kvality ovzduší. I tak je nadále potřeba dalšího výzkumu, aby se dalo lépe porozumět jeho roli v klimatu Země a vytvořit tak účinné strategie pro zmírnění jeho dopadů. Černý uhlík byl zahrnut do strategického plánu Global Atmosphere Watch (GAW) Světové meteorologické organizace (WMO) a je taky součástí krátkodobé strategie na zmírňování dopadu antropogenních emisí na klima v rámci např. integrovaného hodnocení černého uhlíku a troposférického ozonu UNEP / WMO (2011) (Petzold et al., 2013).

2.3 Vliv černého uhlíku na zdraví člověka

Zabývat se uhlíkatými aerosoly je v dnešní době potřeba nejen z důvodu jejich vlivu na klima, ale i z důvodu jejich škodlivých účinků na lidské zdraví. Tyto velmi jemné a částečně karcinogenní aerosoly (EEA, 2013) při vdechnutí pronikají do hlubších částí plic a tam se zdržují (Weingartner et al., 2003). Jsou také natolik jemné, že se dokáží dostat do krevního oběhu, a tak do dalších orgánů. Tím mohou způsobit jak respirační, tak i kardiovaskulární onemocnění (WHO 2005, 2013; Masey et al., 2020). To znamená, že částice mají dopad i na tkáň vzdálené od původního místa ukládání (Highwood et al., 2006).

Studie WHO z roku 2003 odhadovala, že expozice jemných částic vede v Evropě každý rok přibližně k 100 000 předčasných úmrtí a 725 000 let ztracených životů (WHO, 2003). Přestože je více druhů aerosolů, které mají nepříznivé zdravotní účinky, aerosoly pocházející ze spalování jsou zvláště významné, pokud jde o jejich zdravotní účinky (Highwood et al., 2006).

Pozdější studie potvrdila, že i nadále je vystavení znečištěnému ovzduší hlavním problémem veřejného zdraví pro Evropu. V roce 2020 zůstala úmrtnost spojená s vystavením znečištění ovzduší v celé Evropě vysoká, zejména pak v zemích střední a jihovýchodní Evropy (IPCC, 2021). Největší úmrtnost připadla na PM_{2,5}, za ní na NO₂ a poté O₃. Znečištěné ovzduší mělo za následek 275 000 předčasných úmrtí souvisejících s expozicí PM_{2,5} ve 40 zemích zahrnutých do hodnocení. Studie také odhalila výrazné nerovnosti v expozici znečištění ovzduší, kdy lidé žijící ve městských oblastech a nižší socioekonomické skupiny častěji zažívají vysoké úrovně znečištění (Soares, 2022). Obzvláště závažné zdravotní problémy kvůli černému uhlíku postihují země s nízkými a středními příjmy, kde je spalování biomasy pro vaření a vytápění hlavním zdrojem emisí černého uhlíku. A ženy a děti, které tráví více času uvnitř, jsou zvláště zranitelné vůči zdravotním účinkům vystavení černému uhlíku (IPCC, 2021).

2.3.1 Plicní onemocnění

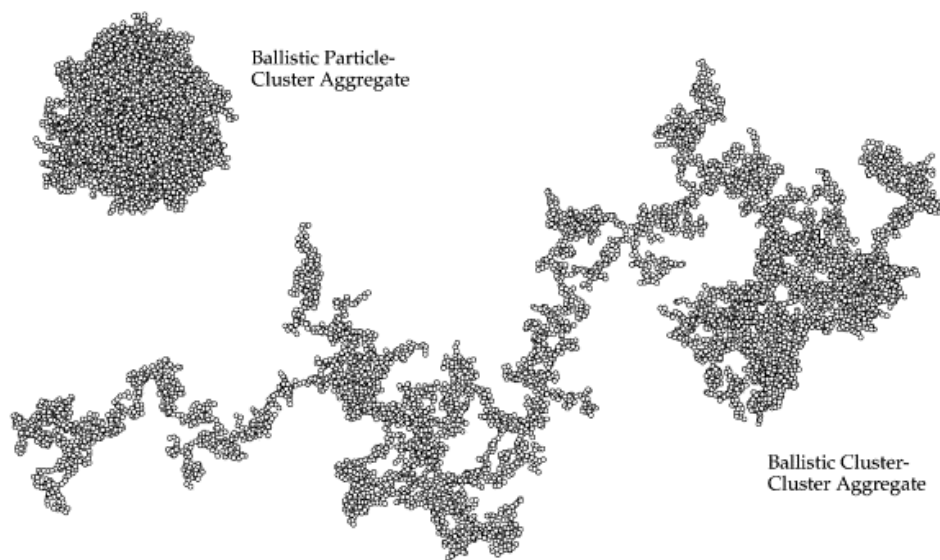
To, že vdechování pevných částic má nepříznivé účinky na lidské zdraví, se ví již mnoho let (Highwood et al. 2006). V historii tato poznání vycházely z práce v prostředích jako je např. těžba uhlí, kde byli pracovníci vystaveni po celé dny koncentracím mnoha miligramů pevných částic na metr krychlový vzduchu a kvůli tomu se u nich začaly projevovat plicní onemocnění, jako je chronická bronchitida a rakovina plicní výstelky. Výskyt nemocí u těchto pracovníků byl nadměrný a byla přijata opatření k omezení jejich expozice. (Highwood et al. 2006).

Během několika výzkumů bylo zjištěno, že jak jemné frakce, tak i hrubé frakce atmosférického aerosolu vyvolávaly zánět in vitro, ale bylo zjištěno, že u každé frakce byla jiná

příčina. U hrubé frakce zánětlivost vysvětlila relativně vysoká přítomnost endotoxinu, skupiny lipopolysacharidů známá právě pro svou zánětlivou schopnost. U jemných frakcí se ukázalo, že částice jsou schopné iniciovat produkci volných radikálů (Highwood et al. 2006).

Typické uhlíkaté částice v atmosféře mají jádrovou strukturu z grafitických kuliček o průměru 20-40 nm, seskupených do fraktálních agregátů (obrázek 1). Výsledné částice tak mají větší povrch pro produkci radikálů než ekvivalentní pevná koule. Ultrajemné částice (průměr < 100 nm) černého uhlíku mají tedy větší potenciál způsobit zánět než částice větší, a to na základě jejich větší plochy. Dále se zvyšuje rychlost ukládání do plic s klesající velikostí částic pod 100 nm a ultrajemné částice vykazují větší stupeň aktivní inhibice fagocytózy, kterou jsou částice odstraňovány z nejhlubších částí plic (Borm et al., 2004). Jemné částice mohou přetrvávat v plicích ve vyšších koncentracích déle než částice hrubší, díky velmi nízké rozpustnosti (Highwood et al. 2006). Částice černého uhlíku jsou tedy při vdechnutí velmi škodlivé, dokonce i smrtelné právě kvůli své malé velikosti a na nich navázaným nebezpečným složkám (Yang et al., 2019).

Působení černého uhlíku bylo také spojeno se zvýšeným obsahem oxidu dusnatého ve vydechovaném dechu, který je ukazatelem zánětu dýchacích cest (Geng et al., 2013). A dlouhodobé vystavení černému uhlíku je také spojováno se sníženou funkcí plic a zvýšeným rizikem rozvoje chronické obstrukční nemoci (IPCC, 2021).



Obrázek 1: fraktální agregát (Kimura, 2001)

2.3.2 Kardiovaskulární problémy

Ultrajemné částice černého uhlíku mohou proniknout skrze výstelku plic do krve, ve které mohou mít řadu dalších škodlivých účinků jako je zvýšení viskozity plazmy a zvýšení koncentrací srážecího proteinu fibrinogenu (IPCC, 2021). Dále se černý uhlík může akumulovat v jiných orgánech, například v játrech, nebo transportovat přes nervové axiony do mozku. Částice také mohou mít vliv na autonomní nervový systém, který řídí srdeční frekvenci a tím může docházet k fatálním arytmiím. Kvůli těmto účinkům a skutečností, že v posledních letech je častější srdeční onemocnění než vážné plicní stavy, není překvapivé, že během epizod městského znečištění ovzduší umírá více lidí na kardiovaskulární než na plicní onemocnění (Highwood et al. 2006).

V mnoha studiích provedených převážně v Severní Americe a Evropě se uvádí velká souvislost mezi černým uhlíkem a kardiopulmonální mortalitou a spojením mezi expozicí černého uhlíku a zhoršením kardiopulmonálních poruch (Gold et al., 2005, Henneberger et al., 2005). Například v Německu zkoumali 56 mužů s anamnézou srdečního onemocnění pomocí elektrokardiogramů a zjistili významné souvislosti mezi koncentracemi černého uhlíku a změnami v repolarizaci myokardu, což by mohlo mít za následek zvýšení rizika náhlé srdeční smrti (Henneberger et al., 2005).

2.4 Měření černého uhlíku

Uhlíkaté aerosoly, mezi které se řadí i černý uhlík, mají různé metody měření. Využívá se při tom jejich optických, tepelných a termo-optických vlastností (Petzold et al. 2013), což vede k měření elementárního uhlíku (EC), organického uhlíku (OC) a černého uhlíku (BC). Pro výpočet EC a OC se používají termo-optické nebo termické metody a pro BC optické metody, využívající absorpčních vlastností aerosolu. U optické metody se hmotnostní koncentrace BC získává nepřímo z měření útlumu světla, a proto se používá termín ekvivalentní BC (eBC) (Bond et al., 2013).

V případě zanedbatelného rozptylu světla lze absorpci dobře popsat Beer-Lambertovým zákonem. Ten říká, že míra absorpce je úměrná koncentraci absorbéru, a že každá následující vrstva absorbéru absorbuje stejný zlomek dopadajícího světla bez ohledu na intenzitu záření (Gong & Krishnan, 2019). Absorpční koeficient (b_{abs}) je definován Lambert-Beerovým zákonem jako (Weingartner et al., 2003):

$$I = I_0 e^{-b_{abs} \cdot x}, \quad (1)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího světla, a I intenzita světla po průchodu skrz médium o tloušťce x . Absorpce se dá měřit buď na deponovaných vzorcích, což jsou metody využívající filtry, nebo přímo in-situ, což jsou např. fotoakustické techniky.

V této diplomové práci jsou využity dva přístroje založené na měření přes filtr, a jeden, který využívá metody termální optické analýzy.

2.4.1 Aethalometr AE33

Aethalometr AE33 je plně automatický přístroj, který měří koncentrace částic černého uhlíku ve vzduchu v reálném čase (obrázek 2 a 3). Přístroj používá metodu kontinuální filtrace a optického měření, které provádí přímo na místě (Magee scientific, 2022). Přístroj nasaje vzorek vzduchu dovnitř a deponuje aerosolové částice na pásku. Průtok vzduchu se dá kontrolovat a nastavit na požadovanou hodnotu pomocí hmotnostního průtokoměru v rozmezí 2-5 litrů za minutu. Páska je osvětlena a citlivé detektory měří intenzitu světla procházející exponovanou a neexponovanou částí pásky. Neexponované části pásky fungují jako referenční body oproti exponovanému sběrnému místu.

Zdrojem světla v přístroji je soustava LED lamp, které jsou postupně aktivovány a osvětlují vzorek vzduchu. K osvětlení se používá sedm vlnových délek – 370, 470, 520, 590, 660, 880 a 950 nm. Takto můžeme určit pokles intenzity světla v celém spektru záření od ultrafialové až po blízké infračervenému (Coen, 2010). Data získaná z kanálu 6 (880nm)

se berou jako standart používaný pro koncentrace černého uhlíku. Data z ostatních kanálů se používají například pro určení zdrojů uhlíku.

Jak se na sběrném místě hromadí opticky pohlcující materiál, intenzita světla 7 různých vlnových délek (od 370 nm do 950 nm) procházející filtrační páskou klesá a informace získané při tomto průchodu se používají k určení optického útlumu ATN , který se obvykle udává v procentech a je definován vztahem (Schmid et al., 2005):

$$ATN = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (2)$$

kde I udává intenzitu světla procházející exponovanou částí filtrační pásky s aerosolovými částicemi a I_0 intenzitu světla procházející přes referenční, neexponovanou část pásky.

Optický útlum ATN se následně použije pro výpočet koeficient útlumu b_{ATN} . U aethalometru je předpokládáno, že díky zvýšené koncentraci aerosolu BC na filtru pokles intenzity světla poroste na základě zvýšené absorpce (Virkkula et al., 2007). Při hromadění aerosolu na filtru se tedy pro koeficient útlumu b_{ATN} používá vztah (Magee scientific, 2016):

$$b_{ATN} = \frac{S * \left(\frac{\Delta ATN}{100}\right)}{F_{in} \Delta t}, \quad (3)$$

kde S je plocha vzorkovacího místa na filtru, ΔATN je změna útlumu v časovém intervalu Δt a F_{in} je průtok vypočtený jako (Magee scientific, 2016):

$$F_{in} = F_{out} * (1 - \zeta), \quad (4)$$

kde F_{out} je měřený průtok a ζ je faktor úniku, který je získáván jako rozdíl mezi průtokem vstupujícím a průtokem procházejícím systémem za filtrem. Tento rozdíl je způsoben tangenciálním únikem přes okraje filtrační pásky a průměrně tvoří asi 3 % při průtoku 5 litrů za minutu.

Koeficient útlumu b_{ATN} je pak použit pro výpočet absorpčního koeficientu (Weingartner et al., 2003):

$$b_{abs} = \frac{b_{ATN}}{C}, \quad (5)$$

kde C je parametr vylepšení vícenásobného rozptylu ($C=2,14$ dle Weingartner et al., 2003). Absorpční koeficient se následně použije pro výpočet koncentrace černého uhlíku, c_{BC} (Magee scientific, 2016):

$$c_{BC} = \frac{b_{abs}}{MAC}, \quad (6)$$

kde MAC je hmotnostní absorpční průřez (mass absorption crosssection). MAC hodnoty pro Aethalometr AE33 udává Tabulka 1.

Tabulka 1: Tabulka hodnot MAC pro jednotlivé vlnové délky, které se používají ve výpočtech BC v rovnici (6) (Magee scientific, 2016)

Kanál	Vlnová délka (nm)	MAC (m²/g)
1	370	18,47
2	470	14,54
3	520	13,14
4	590	11,58
5	660	10,35
6	880	7,77
7	950	7,19

Verze přístroje 33 umí automaticky udělat i korekce, které dřívější verze neuměly a musely se dopočítávat. Jde o korekci na „loading effect“ dle Virkula et al., 2007:

$$BC = \frac{BC_0}{(1+k_i*ATN)}, \quad (7)$$

kde BC_0 je původní koncentrace černého uhlíku, ATN její odpovídající útlum a k je korekční faktor definovaný jako (Virkula et al., 2007):

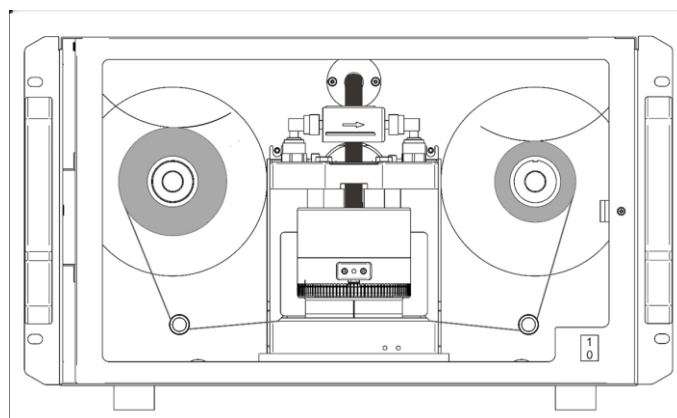
$$k_i = \frac{BC_0(t_{i+1,první}) - BC_0(t_{i,poslední})}{ATN(t_{i,poslední}) * BC_0(t_{i,poslední}) - ATN(t_{i+1,první}) * BC_0(t_{i+1,první})}, \quad (8)$$

kde $BC_0(t_{i+1, první})$ a $BC_0(t_{i, poslední})$ jsou nekorigované koncentrace BC naměřené v prvním časovém kroku t v $i+1$ měřicím bodě, a nekorigované koncentrace naměřené jako poslední v bodě i . $ATN(t_{i+1, první})$ a $ATN(t_{i, poslední})$ jsou odpovídající hodnoty optického útlumu.

Konečná rovnice pro určení koncentrace ekvivalentního černého uhlíku eBC je (Magee scientific, 2016):

$$eBC = \frac{S * \left(\frac{\Delta ATN}{100}\right)}{F_{in}(1-\zeta) * MAC * C * (1+k_i * ATN) * \Delta t} \quad (9)$$

kde S je plocha měřicího místa filtru, ΔATN změna útlumu v časovém intervalu Δt a F_I průtok.



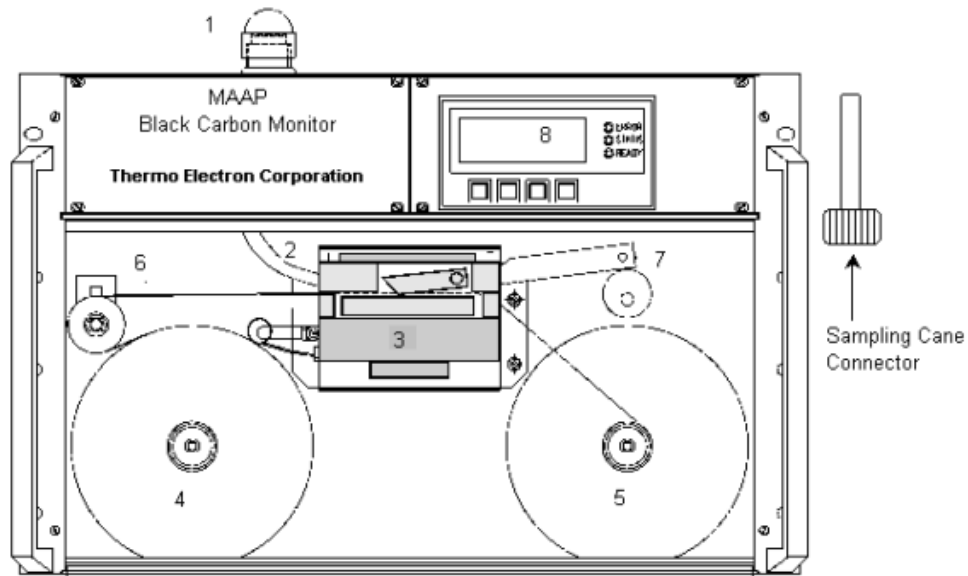
Obrázek 2: Přístroj AE33-přední pohled (Magee scientific, 2016)



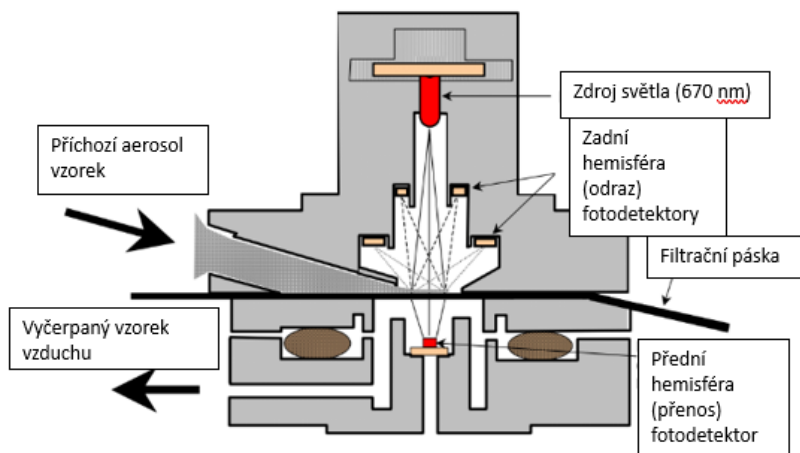
Obrázek 3: Přístroj AE33(Magee scientific, 2016)

2.4.2 MAAP

Multi Angle Absorption Photometer (MAAP), model 5012 (obrázek 4), měří stejně jako aethalometr koncentraci ekvivalentního černého uhlíku přímo na místě odběru na filtrační pásku. Přístroj měří procházející a rozptýlené světlo v několika různých úhlech v rozmezí od 7 do 170 stupňů. V každém úhlu určuje přístroj množství světla, které je absorbováno aerosolovými částicemi (Thermo Scientific instruction manual model 5012, 2009).



Obrázek 4: Přístroj MAAP Model 5012, přední panel (1) vstup vzorku (2) přívod vzduchu do detekční komory (3) spodní detekční komora (4) přívodní cívka filtrační pásky (5) cívka pro navijení filtrační pásky (6) zpětný válec a senzor pohybu filtrační pásky (7) komorová kamera (8) displej (Thermo Scientific instruction manual model 5012, 2009).



Obrázek 5: Detekční komora Model 5012 (Thermo Scientific instruction manual model 5012, 2009).

Základ optické metody tvoří měření útlumu světelného paprsku, který prochází vzorkem naneseným na filtrační pásku ze skleněných vláken. Vzorek je do přístroje nasán a deponován na tuto filtrační pásku. Páska spolu se vzorkem pak přejde do detekční komory (obrázek 5), kde se nachází zdroj viditelného světla o vlnové délce 637 nm (Muller et al. 2011), kterým je vzorek prosvěcován. Světlo nejprve prochází přes přední měřicí hemisféru a odráží se do zadní hemisféry, cestou je snímáno řadou fotodetektorů (Petzold et al., 2004). Tyto detektory měří množství světla, které prochází vzorkem pod specifickým úhlem. Přístroj pak měří rozdíl mezi intenzitou procházejícího světla a původní intenzitou světla, aby určil množství světla absorbovaného aerosolovými částicemi (Thermo scientific Instruction manual model 5012, 2009).

Hmotnost černého uhlíku na filtru, mBC , se vypočítá jako (Thermo Scientific instruction manual model 5012, 2009):

$$mBC = (1 - \omega_0) * X1 * Area/MAC, \quad (10)$$

kde ω_0 je albedo jednoduchého rozptylu (single scattering albedo), $X1$ je propustnost, $Area$ je plocha místa zachycení aerosolu (2,0 cm²) a MAC je hmotnostní absorpční průřez (v přístroji nastaven jako 6,6 m²/g).

Koncentraci cBC lze následně vypočítat jako:

$$cBC = \Delta mBC / Vol, \quad (11)$$

kde ΔmBC je změna hmotnosti černého uhlíku v čase a Vol je objem vzduchu.

2.4.3 OC/EC analyzátor

OC/EC analyzátor společnosti Sunset Laboratory využívá metody termální optické analýzy (TOA) pro zjištění celkového uhlíku (total carbon, TC), organického uhlíku (OC) a elementárního uhlíku (EC) (Bauer et al., 2009). V této metodě se uhlíkaté sloučeniny nejprve desorbují v inertní atmosféře (He) a poté v oxidační atmosféře (směs He a O₂) (Karanasiou et al., 2020). V přístroji je křemenný filtr, přes který se vzorek sbírá po určitý časový úsek. Křemenný filtr se používá z důvodu vysoké teploty během analýzy. Po dokončení sběru vzorku se pec v přístroji propláchne heliem a postupně se zvýší teplota na 850 °C. Tepelně se desorbují organické sloučeniny a produkty pyrolýzy do oxidační pece spolu s oxidem manganičitým (MnO₂). V peci se proudící uhlíkové fragmenty mění na plynný CO₂, který je odveden proudem helia z oxidační pece a měřen samostatným nedisperzním infračerveným detekčním systémem (NDIR). Pak nastane druhá teplotní část v proudu oxidačního plynu a všechen elementární uhlík se oxiduje z filtru do oxidační pece a NDIR. Elementární uhlík je pak detekován stejným způsobem jako organický uhlík (Sunset laboratory Inc., 2005). Jak přístroj vypadá a funguje uvnitř je znázorněno na obrázku 6.

Kromě tepelně stanovených EC a OC přístroj umožňuje stanovit také tzv. optický elementární uhlík (OptEC) pomocí měření propustnosti laserového paprsku (vlnová délka 660 nm) přes filtr při odběru vzorků i při analýze. Nepřetržitě ztmavování filtru během vzorkování se zaznamenává v minutových intervalech a po přepočtu se uvádí jako „minutový OptEC“. Tato měření OptEC jsou podobná měřením eBC pomocí aethalometrů. Existuje však jiný způsob získání koeficientu útlumu na koncentraci eBC, což vede k odlišným hodnotám eBC získaných z aethalometru a OptEC (Zíková et al., 2016). Kde se dle Zíková et al., 2016 nejprve vypočítá ATN z nezpracovaných dat podobně jako u aethalometru pomocí vztahu dle (Hansen et al., 1984; Hansen, 2005):

$$ATN_i = -100 * \ln \left(\frac{I_i}{I_0} \right), \quad (12)$$

kde I_0 je počáteční intenzita laseru a I_i je intenzita během analýzy pro každý bod měření. Z ATN_i získané v následujících časových intervalech, se vypočte ΔATN jako

$$\Delta ATN_{i+1} = ATN_{i+1} - ATN_i, \quad (13)$$

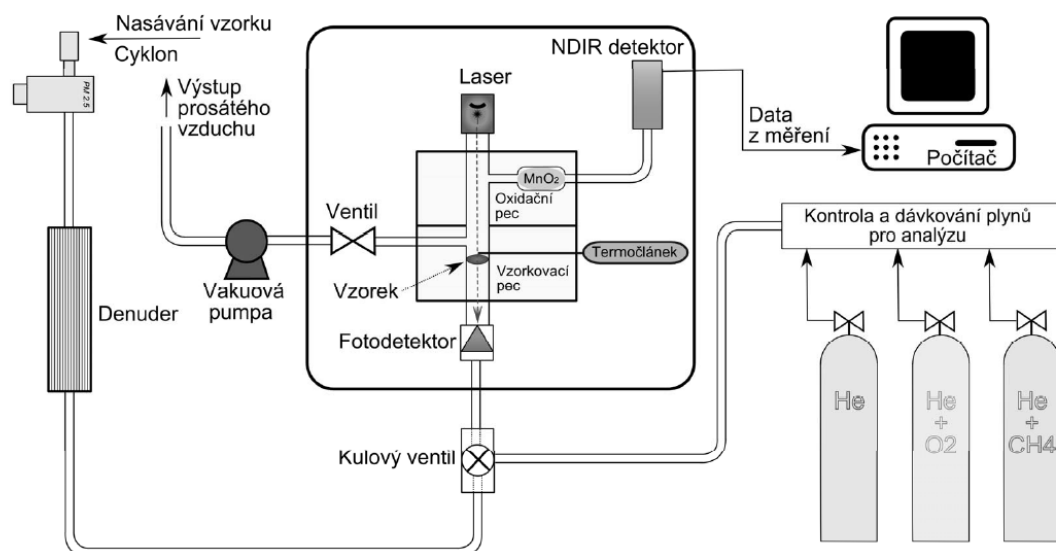
a dále pomocí hmotnostního útlumu průřezu σ_{ATN} , který je pro aethalometr brán jako $14625/\lambda$ [m²/g] (vlnová délka udávaná v nm), aby se dosáhlo zvýšení povrchového zatížení EBC na filtru $dEBC$ jako (Hansen, 2005):

$$dEBC = \frac{\Delta ATN}{\lambda} \cdot \frac{14625}{\lambda} \quad (14)$$

Při vlnové délce laseru $\lambda = 660 \text{ nm}$, σ_{ATN} odpovídá $22,2 \text{ m}^2/\text{g}$. A celkový výpočet pro EBC_{Sunset} v ng/m^3 je dán jako (Hansen, 2005):

$$EBC_{Sunset} = 10^6 * \frac{dEBC * A}{Q * t}, \quad (15)$$

kde A je plocha měřícího místa filtru v cm^2 , Q je průtok v l/min a t je minutový časový interval.



Obrázek 6: Schéma přístroje pro semi-online analýzu organického a elementárního uhlíku v aerosolech (Vodička a Schwarz, 2017)

2.5 Opravné algoritmy pro absorpční koeficient světla u aethalometru

Většina absorpčních technik, které určují absorpční koeficient aerosolu na základě zeslabení světla procházejícího filtrem s aerosolem, trpí různými systematickými chybami, které je třeba opravit (Liousse et al., 1993; Petzold et al., 1997; Bond et al., 1999).

Prvním problémem je zesilování útlumu procházejícího světla mnohonásobným rozptylem filtračních vláken, což zvyšuje optickou dráhu. Tato korekce je tzv. „multiple scattering correction“. Druhým problémem je útlum světla, který je zesílen kvůli částicím, které se hromadí ve filtru, čímž se snižuje optická dráha pro zaplněný filtr, tzv. „filter-loading correction“ (Coen, 2010). V nadcházející kapitole je poskytnut souhrn těchto korekcí.

2.5.1 Korekce dle Weingartner

Weingartner et al., (2003) navrhli korekci R_w pro efekt útlumu v důsledku zatížení filtru a stanovili kalibrační faktor C_{ref} pro různé typy aerosolů produkovaných v aerosolové komoře AIDA ve FZ Karlsruhe v Německu pro korekci mnohonásobného rozptylu (multiple scattering). Výsledný n -tý absorpční koeficient $b_{abs,n}$ je pak dán vztahem:

$$b_{abs,n} = \frac{b_{ATN,n}}{C_{ref} * R_{w,n}} = \frac{b_{ATN,n}}{C_{ref} * \left[\left(\frac{1}{f} - 1 \right) * \frac{\ln ATN_n - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1 \right]}, \quad (16)$$

kde C_{ref} se stanoví porovnáním b_{ATN} s koeficientem absorpce ($b_{abs,ref}$) měřeným současně jiným referenčním přístrojem, často MAAPem při nízkých hodnotách zeslabení paprsku ATN (nejčastěji $ATN < 10$), kdy není nutná korekce na zatížení filtru (tedy platí, že $R_{w,n} = 1$):

$$C_{ref} = \frac{b_{ATN}}{R_w * b_{abs,ref}}. \quad (17)$$

Dále je zaveden parametr $f(\lambda)$, který charakterizuje strmost závislosti mezi $b_{ATN,n}$ a $\ln(ATN_n)$ a parametrizuje korekci zatížení filtru R_w . Jasná závislost f na $1 - \omega_0$ byla také pozorována pro čisté, vnitřně a externě smíšené částice dieselových sazí, což vede k následujícímu kvazilineárnímu vztahu

$$f = m * (1 - \omega_0) + 1 \quad (18)$$

Kde m je téměř konstantní (0,87 až 0,85) pro $\lambda=470$ až 660 nm.

Weingartnerův korekční parametr R_w může záviset na vlnové délce světla, ale C_{ref} ne. Proto byla zvolena konstantní hodnota C_{ref} v širokém spektrálním rozsahu (370–950 nm). Weingartner a kol. (2003) také stanovili hodnoty f pro různé typy aerosolů.

2.5.2 Korekce dle Arnott

Arnott a kol. (2005) navrhli korekci, která zahrnuje jasnou korekci rozptylu podobně jako korekce běžně používané na PSAP (Particle Soot Absorption Photometer). Podoba této korekce rozptylu ($-\alpha * b_{scat}$), byla odvozena z nenulové hodnoty b_{ATN} měřené pomocí AE (Aethalometer) s čistě rozptylovým aerosolem. Koeficient rozptylu b_{scat} vážený hodnotami α byl proto odečten od b_{ATN} pro korekci rozptylového artefaktu rovnice 14. Arnottova korekce zatížení filtru RA byla odvozena z teorie vícenásobného rozptylu, která ukazuje, že exponenciální chování absorpce světla při silném vícenásobném limitu rozptylu, se rovná druhé odmocnině celkové absorpční optické hloubce. Opravené b_{abs} je dáno:

$$b_{abs,n} = \frac{b_{ATN,n} - \alpha * b_{scat,n}}{C_{ref} * R_{A,n}} = \frac{b_{ATN,n} - \alpha * b_{scat,n}}{C_{ref}} \sqrt{1 + \frac{V * \Delta t * \sum_{i=1}^{n-1} b_{abs,i}}{A * \tau_{a,fx}}} \quad (19)$$

$$\alpha(\lambda) = \beta_{scat,non-abs}^{d-1} * c * \lambda^{-\alpha_{scat,non-abs} * (d-1)} \quad (20)$$

Kde A je plocha vzorku, V objemový průtok, $\beta_{scat, non-abs}$ a $\alpha_{scat, non-abs}$ jsou získány z měření aerosolu síranu amonného a odpovídají mocninné závislosti na vlnové délce $b_{scat, non-abs}$:

$$b_{scat, no-abs} = \beta_{scat, non-abs} * \lambda^{-\alpha_{scat, non-abs}} \quad (21)$$

c a d jsou získány z naměřených nenulových hodnot b_{ATN} v přítomnosti neabsorbujícího aerosolu a odpovídají vztahu mezi $b_{scat, non-abs}$ a b_{ATN} :

$$b_{ATN} = c * b_{scat, non-abs}^d \quad (22)$$

$\tau_{a,fx}(\lambda)$ je optická hloubka absorpce filtru pro filtrační frakci x . C_{ref} se získá srovnáním absorpčních koeficientů AE a PAS. $\tau_{a,fx}(\lambda)$ a $C_{ref}(\lambda)$ byly stanoveny z měření petrolejových sazí během experimentu Reno Aerosol Optics Experiment za podmínky, že $b_{abs}(\lambda)$, když byly extrapolovány na $\lambda=532$ nm s $a_{abs}=1$, byly všechny rovny PAS měření při $\lambda=532$ nm. V této Arnottově korekci závisí všechny uváděné kalibrační konstanty na vlnové délce světla. Šest týdnů měření okolního prostředí v městské lokalitě umožnilo otestovat navrhovanou korekci, která ukázala, že pro aerosol vytvářený v okolním prostředí a laboratorně vytvářený aerosol jsou potřeba různé hodnoty výše popsaných parametrů. Arnott a kol. (2005) také předpokládali, že změna těchto parametrů souvisí s cykly předběžné úpravy AE, které zčernaly filtry před zahájením měření.

2.5.3 Korekce dle Schmid

Schmid et al., (2005) navrhli korekci zatížení filtru R_w s konstantními hodnotami f a vícenásobnou rozptylovou korekcí C_{ref} vyvinutou Weingartner et al., (2003). A porovnáním Arnott a Weingartner odvodili novou korekci rozptylu v závislosti na ω_0 a $\alpha(\lambda)$ konstantách

odvozených Arnottem, která nahrazuje zavedenou korekci rozptylu právě od Arnotta. Namísto odečtení b_{scat} v čitateli u Arnotta, Schmidova korekce rozptylu přidá termín C_{scat} k C_{ref} do jmenovatele, což vede ke korekci, která zahrnuje, jak vícenásobný rozptyl, tak korekci rozptylu:

$$b_{abs,n}(\lambda) = \frac{b_{ATN,n}}{(C_{ref} + C_{scat,n} * RW,n)} = \frac{b_{ATN,n}}{\left(C_{ref} + \alpha * \frac{\omega_{0,n}}{1 - \omega_{0,n}}\right) * \left[\left(\frac{1}{f} - 1\right) * \frac{\ln ATN_n - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1\right]} \quad (23)$$

Korigované b_{abs} měřené buď AE nebo PSAP byly porovnány s b_{abs} měřenými PAS při $\lambda=532\text{nm}$ po několik dní měření v AMA, což vedlo k vysokým korelacím a poměrům mezi AE a PAS b_{abs} mezi 0,94 a 1,03.

2.5.4 Korekce dle Virkkula filter-loading

Virkkula et al. (2007) navrhli korekci zatížení filtru R_V :

$$b_{ATN,R \text{ corrected},n} = \frac{b_{ATN,n}}{R_V} = (1 + k_i * ATN) * b_{AATN,n} \quad (24)$$

pomocí korekčního faktoru k :

$$k_i = \frac{BC_0(t_{i+1,first}) - BC_0(t_{i,last})}{ATN(t_{i,last}) * BC_0(t_{i,last}) - ATN(t_{i+1,first}) * BC_0(t_{i+1,first})} \quad (25)$$

Kde BC_0 je originální koncentrace černého uhlíku a ATN její odpovídající útlum. $t_{i, last}$ je čas posledního měření na filtračním místě i a $t_{i+1, first}$ je čas prvního měření na dalším filtračním místě $i+1$. Hodnota k je proto určena pro každý bod filtru a aplikovaná na všech n měření na i -tém místě filtru. $ATN_{(i+1, first)}$ a $ATN_{(i, last)}$ jsou odpovídající hodnoty útlumu. Tato korekce byla ověřena se současně probíhajícími měřeními objemové koncentrace aerosolu na třech místech s různými typy aerosolů (Coen, 2010).

Virkkula et al. (2007) však nezavedli vícenásobnou korekci rozptylu, proto je korekce považována pouze za korekci zatížení filtru a nikoli za celkovou korekci koeficientu útlumu, protože korekce vícenásobného rozptylu není zanedbatelná (Coen, 2010).

2.5.5 Korekce dle Collaud Coen

Collaud Coen et al. (2010) zavedli novou vylepšenou korekci vícenásobného rozptylu.

$$R_{new,s,n} = \left(\frac{1}{m * (1 - \omega_{0,s,n}) + 1} - 1 \right) * \frac{ATN_n}{50\%} + 1 \quad (26)$$

kde ATN_n je útlum záření v % a $\omega_{0,n}$ je průměr n albeda jednoduchého rozptylu naměřeného od změny skvrny filtru, kde dolní index s udává, že se berou v úvahu střední optické vlastnosti aerosolových částic uložených ve filtrační skvrně, a nikoli pouze n -tého měření.

Tato korekce bere v úvahu skutečné rozptylové vlastnosti měřeného aerosolu, a proto je aplikován na schémata korekce rozptylu podle Arnotta a Schmida, což vede ke dvěma novým korekcím.

2.6 MAC

Při výpočtu hmotnosti černého uhlíku ze zeslabení paprsku dle rovnice 5 je nutné znát hmotnostní absorpční průřez (angl. mass absorption cross-section, MAC), který udává závislost absorpce černého uhlíku na jednotku hmotnosti (Knox et al., 2009) jako:

$$MAC = \frac{b_{abs}}{m_{BC}}, \quad (27)$$

kde b_{abs} je absorpční koeficient a m_{BC} je hmotnost černého uhlíku.

MAC je podle mnoha studií závislý na stavu smíšení částic. Primární částice vzniklé ze spalování krátce po emisi agregují. Agregáty málo kdy najdeme jako čistý černý uhlík, většinou jsou smíšené s jinými druhy aerosolu, které na nich tvoří tzv. povlaky (angl. coating). Tyto povlaky sestávají z více vrstev, které částice černého uhlíku sbírají po celý svůj atmosférický život, zpravidla prostřednictvím kondenzace. Stupeň či míra potažení se označuje jako stav smíšení (angl. mixing state) (Knox et al., 2009).

Povlaky neabsorbujících látek, které vznikají na částicích černého uhlíku, mohou způsobovat tzv. efekt čočky, který zaostřuje světlo do jádra částice a zvyšuje tak absorpci na jednotku hmotnosti BC, čímž se zvyšuje hodnota MAC (Knox et al., 2009). Proto je někdy využíván faktor vylepšení MAC, E , definován jako (Yuan et al., 2021):

$$E = \frac{MAC_{BC,smíšený}}{MAC_{BC,holý}}, \quad (28)$$

kde $MAC_{BC,smíšený}$ je MAC smíšené částice a $MAC_{BC,holý}$ je MAC holého BC.

Efekt čočky nemůže vést k neomezenému zvýšení absorpce světla. Místo toho dochází k bodu nasycení, nad nímž se efekt čočky s pokračujícím zvyšováním tloušťky povlaku dále nezvyšuje. Maximální faktor zvýšení MAC, kterého lze dosáhnout u jádra BC, závisí na morfologii (tzn. tvar částice a jádra, poloha jádra v částici černého uhlíku) a velikosti částic, s vyššími hodnotami pro menší jádra. Výpočty dle Mieovy teorie (Bohren a Huffman, 1998) ukazují, že efekt čočky se saturuje s faktorem vylepšení 2-3 pro soustředné povlaky kolem jader BC s průměry v rozsahu mezi 100-300 nm (Bond et al., 2006).

2.7 Harmonizační faktor

Faktor C_{ref} neboli harmonizační faktor je používán k výpočtu korekce vícenásobného rozptylu a vypočteme ho pomocí rovnice 17. Díky rozptylu světla může dojít ke zkreslení měření, a to může mít za následek nadhodnocené koncentrace černého uhlíku. Tento faktor se tedy používá k odstranění vlivu rozptylu světla na měření a je důležitý zejména při porovnání dat z různých měření a studií (Luoma, et al.2021).

Faktor se vypočte u nízkých hodnot ATN, tj. ATN mezi 10 a 20 % (Weingartner et al. 2003), protože by měl být výsledkem vlastnosti filtru nikoli usazeného aerosolu (Collaud Coen et al. 2010). Protože doposud neexistuje žádná obecně uznávaná metoda pro odvození hodnot C_{ref} , tak se metody výpočtu v různých studiích liší, což také ovlivňuje jejich výsledky (Luoma, et al., 2021). Například ve studii Collaud Coen et al. (2010) měřili C_{ref} v čistých horských lokalitách, v přímořských lokalitách a v městských lokalitách a naměřili hodnoty mezi 2,9 a 4,3. Backman et al. (2017) studovali C_{ref} v arktických lokalitách s výsledkem 3,45 a Schmid et al. (2005) v Amazonii s výsledkem 4,55.

2.8 Ångströmův absorpční koeficient

Ångströmův absorpční koeficient (AAK) je veličina, která hodnotí absorpci na částici aerosolu v závislosti na vlnové délce světla. Původně byl Ångströmův koeficient zaveden pro rozptyl světla na atmosférických aerosolech, kdy umožňoval odhad velikosti částic (Ångström, 1929). V případě AAK není ústředním faktorem jen velikost částice, ale záleží na velikosti částice, jejím povrchu a chemickém složení (Moosmüller et al., 2011). AAK lze vypočítat jako (Moosmüller et al., 2009):

$$AAK(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{\ln(b_{abs}(\lambda_1)) - \ln(b_{abs}(\lambda_2))}{\ln(\lambda_1) - \ln(\lambda_2)}, \quad (29)$$

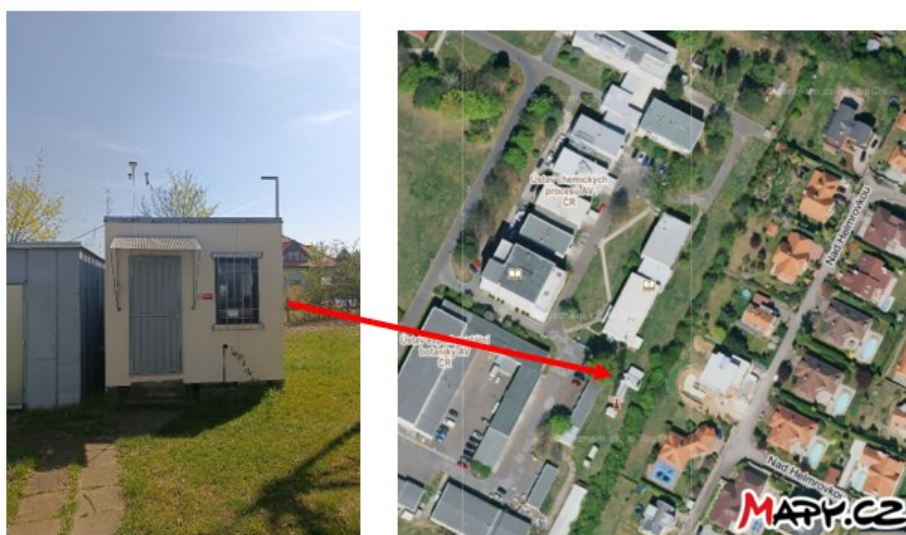
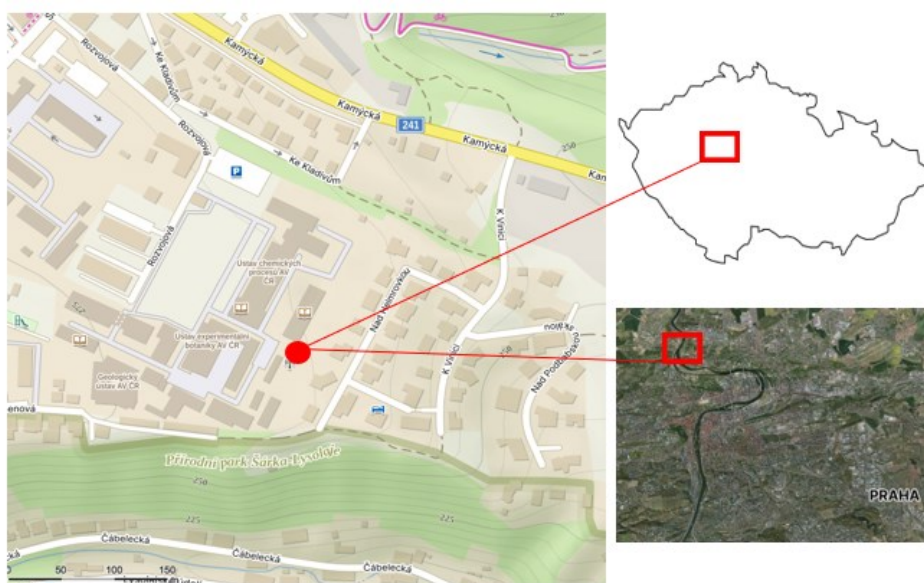
kde $b_{abs}(\lambda_1)$ a $b_{abs}(\lambda_2)$ jsou absorpční koeficienty na vlnových délkách λ_1 a λ_2 .

Hodnoty AAK se pohybují od 1 do 3 při vlnových délkách mezi 300 nm a 1000 nm. Obecně jsou aerosoly s obsahem uhlíku, které mají hodnoty blížíící se 1, často městské polutanty většinou z automobilové dopravy, zatímco aerosoly s hodnotami blížíícími se k 2 pocházejí ze spalování biomasy Bergstrom et al., 2007; Moosmüller, Chakrabarty, Ehlers, & Arnott, 2011).

3 Metodika

3.1 Lokalita a doba měření

Všechny 3 přístroje (AE33, MAAP, OC/EC) měřily na Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. (ÚCHP) na severozápadě Prahy, na Suchdole (50°7'36.47"N, 14°23'5.51"E, 277 m.n.m). Jedná se o lokalitu bez průmyslových či jiných zdrojů znečištění, oficiálně klasifikovanou jako městská pozadřová stanice. Je vzdálena zhruba 250 m od nejbližší silnice, na které dle posledního sčítání dopravy z roku 2020 projede zhruba 5628 aut denně (ŘSD ČR, 2023).



Obrázek 7: Poloha měřicí stanice (mapy.cz)

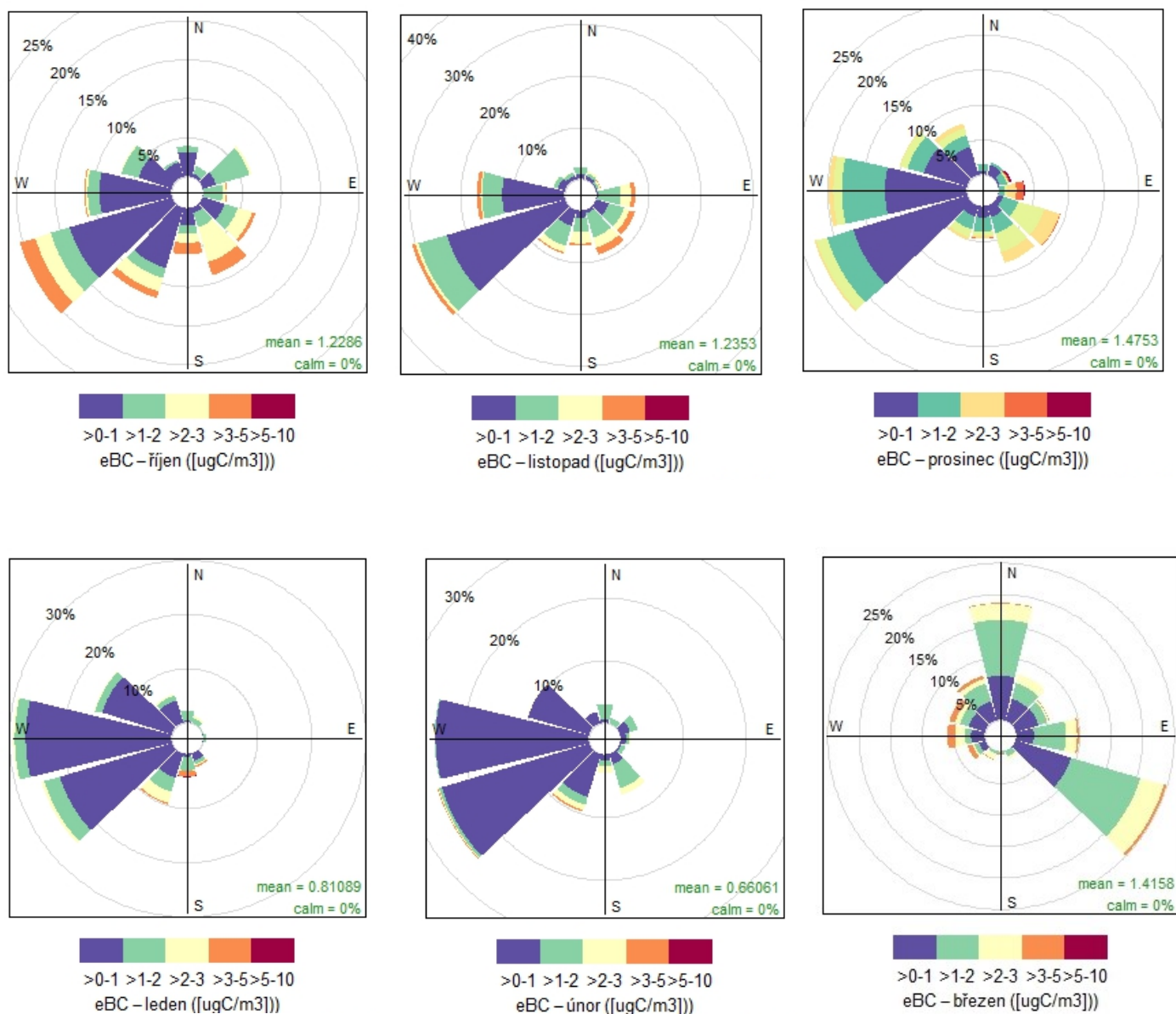
Všechny tři použité přístroje měřily v minutovém intervalu. Přístroje AE33 a MAAP měřily od srpna 2021 do začátku října 2022. Přístroj OC/EC měřil pouze v období jednoho roku od září 2021 do konce září 2022. Měření na všech třech přístrojích současně tedy probíhalo po dobu jednoho roku, přesněji od 4.10.2021 do 30.9.2022.

3.2 Meteorologická data

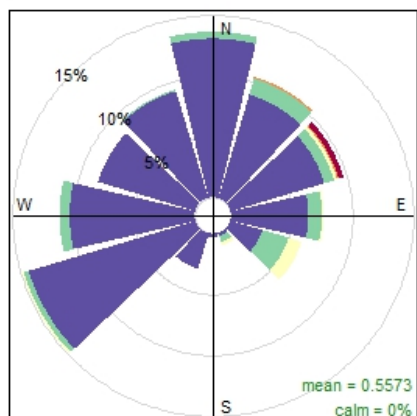
Meteorologická data pochází z reanalýz ERA5, což je komplexní datový projekt, který vyvinulo Evropské centrum pro střednědobé předpovědi počasí (ECMWF, European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) a má za úkol poskytovat detailní informace o atmosférických podmínkách na celém světě. Jde o kombinaci modelových dat s pozorováním z celého světa přepočtených do globálně kompletního a konzistentního souboru dat (Climate data store, 2023) Data jsme získali v hodinových průměrech pro dobu, kdy měřili přístroje pro měření koncentrace černého uhlíku, a to od 4.10.2021. do 30.9.2022.

Tabulka 2: hodnoty minima, maxima a průměru teploty, relativní vlhkosti (RH) a rychlosti větru (ws) v jednotlivých měsících.

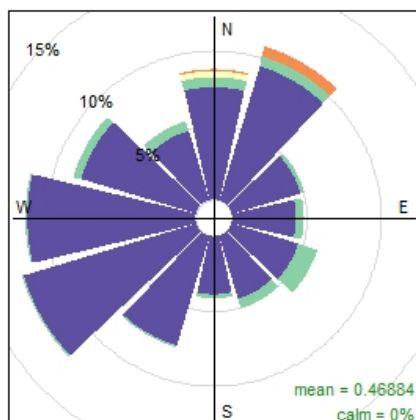
	Teplota [°C]			RH [%]			WS [m/s]		
	Min.	Max.	průměr	Min.	Max.	průměr	Min.	Max.	průměr
Říjen	-1,40	22,18	8,85	35,02	98,77	75,46	0,23	12,65	2,86
Listopad	-2,23	10,08	4,55	63,08	96,80	84,34	0,12	9,90	2,79
Prosinec	-7,92	13,30	1,73	57,84	96,83	85,23	0,16	7,85	3,02
Leden	-4,66	12,70	2,20	49,86	98,22	80,41	0,28	11,34	4,04
Únor	-4,37	11,93	4,32	33,50	92,96	70,91	0,74	13,77	5,03
Březen	-6,61	19,29	4,51	13,90	95,38	58,12	0,11	6,64	2,65
Duben	-1,93	20,41	7,59	28,18	99,70	65,72	0,18	10,38	3,45
Květen	4,39	28,55	15,85	23,70	96,43	60,22	0,10	7,69	2,60
Červen	8,62	36,38	20,03	20,46	99,97	62,21	0,05	6,70	2,31
Červenec	8,07	33,30	19,43	26,49	96,33	63,13	0,12	6,15	2,45
Srpen	10,29	34,53	20,40	24,10	98,43	66,83	0,08	5,68	2,21
Září	3,09	24,69	13,31	40,25	97,07	79,11	0,12	7,48	2,47



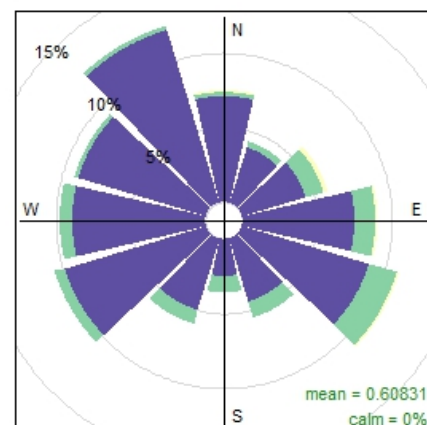
Graf 1: závislost koncentrace eBC na rychlosti a směru větru v jednotlivých měsících měření



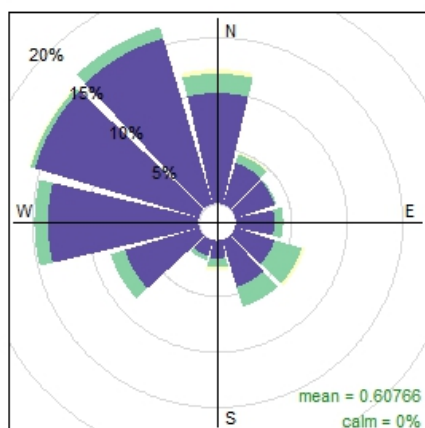
>0-1 >1-2 >2-3 >3-5 >5-10
eBC – duben ([ugC/m3])



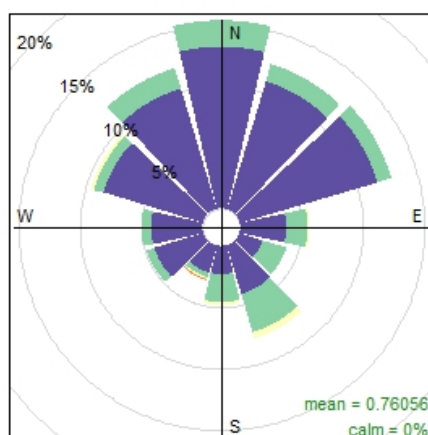
>0-1 >1-2 >2-3 >3-5 >5-10
eBC – květen ([ugC/m3])



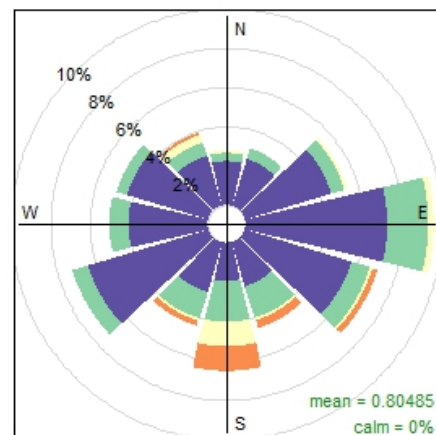
>0-1 >1-2 >2-3 >3-5 >5-10
eBC – červen ([ugC/m3])



>0-1 >1-2 >2-3 >3-5 >5-10
eBC – červenec ([ugC/m3])



>0-1 >1-2 >2-3 >3-5 >5-10
eBC – srpen ([ugC/m3])



>0-1 >1-2 >2-3 >3-5 >5-10
eBC – září ([ugC/m3])

Graf 2: závislost koncentrace eBC na rychlosti a směru větru v jednotlivých měsících měření

3.3 Zpracování dat

Před samotným statistickým zpracováním dat jsme museli data ze všech přístrojů filtrovat a zkorigovat. Při měření se u všech přístrojů někdy vyskytly problémy technické povahy, které měly za následek chybějící data. Šlo například o situace, kdy nastal vysoký rozdíl v hodnotách měření mezi referenční a snímací částí filtrační pásky a tím došlo k vyhodnocení záporné koncentrace černého uhlíku. Nereálné hodnoty byly zaznamenány také při přetáčení pásky v přístrojích. Tato data proto byla odstraněna.

Kritériem pro odstranění dat byla koncentrace vyšší jak 40 ug/m^3 a nižší než $0,001 \text{ ug/m}^3$ se odstraní, a dále průtok mimo $\pm 20 \%$ interval hodnot. Těchto nepoužitelných dat bylo ze všech třech přístrojů cca 65 000 z 1 582 105 celkových dat naměřené koncentrace černého uhlíku, tedy 4 % hodnot. Odstranění těchto dat nijak nezmění celkový výsledek konečného statistického vyhodnocení, protože se nejednalo o validní data.

U přístroje AE33, který měří na více vlnových délkách (370 nm do 950 nm) jsme vybrali vlnovou délku, která se nejvíce blížila té, na které měří přístroje jen s jednou vlnovou délkou (660 nm) a tu používali v dalším zpracování dat.

Dalším krokem bylo vypočítání hodinových, denních, týdenních a měsíčních průměrů a chodů v programu R-studio.

4 Výsledky

4.1 Porovnání celkových koncentrací

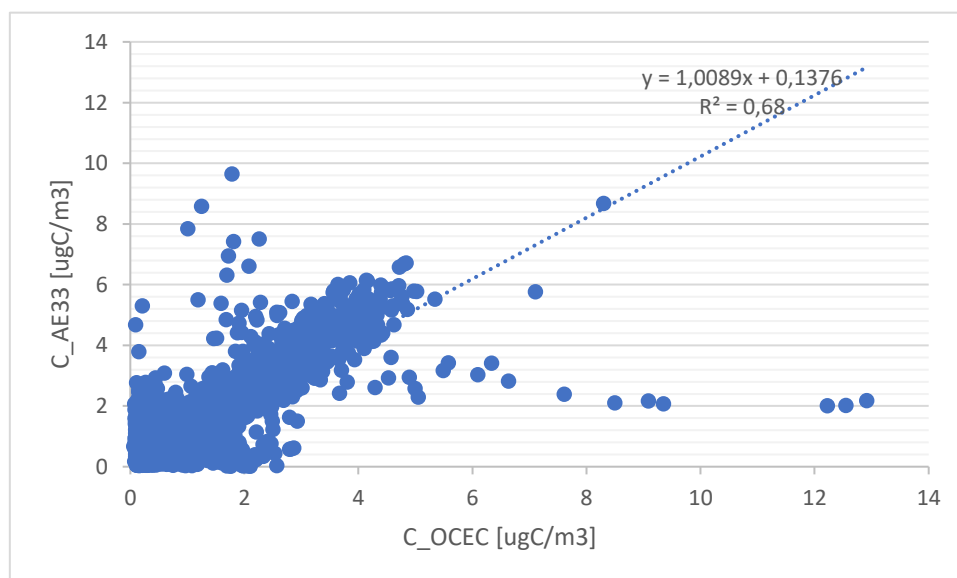
Pro porovnání všech tří použitých přístrojů byl zvolen neparametrický Wilcoxonův test, u něhož pro všechny dvojice zkoumaných přístrojů vyšla hodnota $p < 2,2e-16$, což ukazuje statisticky významný rozdíl mezi přístroji.

Pro korelaci mezi přístroji byla použita Pearsonova korelace. Opět pro všechny dvojice zkoumaných přístrojů vychází, že mezi naměřenými koncentracemi existuje statisticky silná až velmi silná významná korelace (Tabulka 3).

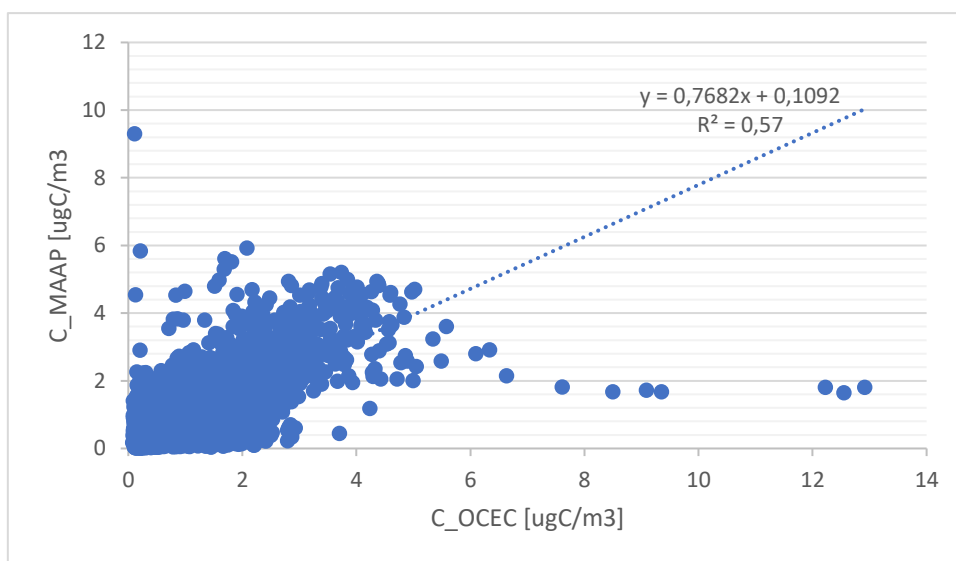
Tabulka 3. Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu a k němu příslušející p-hodnota pro všechny páry hodnocených přístrojů.

	R	p-hodnota
AE33 - MAAP	0,88	<0,05
AE33 – OC/(EC	0,83	<0,05
MAAP – OC/EC	0,76	<0,05

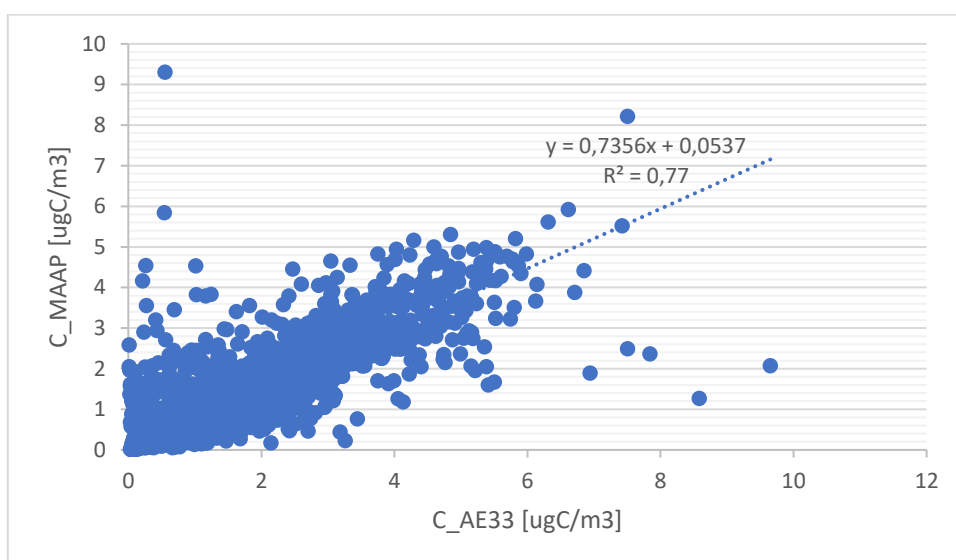
Následně pro zobrazení vztahů mezi jednotlivými přístroji byly vytvořeny grafy zobrazující rovnici lineární regrese, jejíž sklon dobře znázorňuje dané závislosti, v grafech také můžeme nalézt jednotlivé koeficienty determinace, které vyšly mezi 0,57 a 0,77 a sklon přímek mezi 0,74 a 1,01 (Graf 3-5).



Graf 3: Koncentrace černého uhlíku naměřených AE33 vs. OC/EC.



Graf 4: Koncentrace černého uhlíku naměřených MAAP vs. OC/EC



Graf 5: Koncentrace černého uhlíku naměřených AE33 vs. MAAP

Tabulka 4: Značí výsledky lineární regrese, přesněji rovnici a regresní koeficient.

	Sever	jih	Východ	Západ
AE33 -	$y=0,7034x+0,078$	$y=0,7561x+0,055$	$y=0,7609x+0,013$	$y=0,7332x+0,045$
MAAP	$R^2 = 0,421$	$R^2 = 0,8165$	$R^2 = 0,7655$	$R^2 = 0,7406$

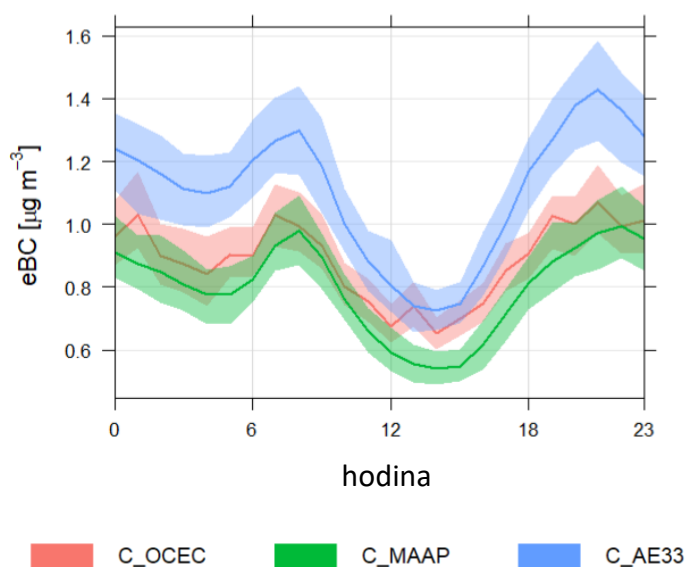
AE33 – OC/EC	$y=0,6674x+0,216$	$y=0,6397x+0,218$	$y=0,8518x+0,030$	$y=0,6777x+0,182$
	$R^2 = 0,6644$	$R^2 = 0,73$	$R^2 = 0,3942$	$R^2 = 0,8538$
MAAP - OC/EC	$y=0,4598x+0,489$	$y=0,6752x+0,4237$	$y=0,9134x+0,2534$	$y=0,7395x+0,2494$
	$R^2 = 0,3653$	$R^2 = 0,5957$	$R^2 = 0,3479$	$R^2 = 0,6607$

Z hodnot, které nám vyšly z lineární regrese v tabulce 4, lze usoudit, že nejlepší shoda mezi sledovanými přístroji nám vychází u západního směru větru, kdy koeficient determinace vychází mezi 0,74 – 0,85 a sklon přímek mezi 0,76 – 0,92. Směrem od západu jde o aerosol přinášený směrem od města. V tomto konkrétním případě se tedy jedná převážně o aerosol z automobilové dopravy, který je tvořen velmi malými částicemi a zdroje aerosolu které pocházejí z jiného zdroje, jako jsou průmyslové procesy, spalování biomasy, či přírodní zdroje, mohou generovat aerosol s odlišným chemickým složením a velikostí částic. Proto se měření BC může shodovat lépe pro aerosol z automobilové dopravy.

4.2 Denní chod

Denní chod BC pro všechny sledované přístroje ukazuje zvýšené koncentrace v ranních hodinách mezi 5:00 až 7:00, poté lze vypočítat pokles hodnot až do poledních hodin (graf 18). K dalšímu nárůstu dochází zhruba okolo 14:00 a pokračuje až do večera zhruba do 21:00. Tyto nárůsty jsou spojeny s ranní a odpolední špičkou automobilové dopravy, která je v lokalitě měření významným zdrojem BC v atmosféře.

Při porovnání přístrojů lze z grafu 6 vypočítat, že modrá křivka charakterizující mediány hodnot přístroje AE33 zobrazuje vyšší koncentrace než ostatní. To je způsobené automatickou korekcí přístroje, kdy je použit univerzální korekční faktor. Jinak časový průběh ze všech přístrojů velmi dobře odpovídá.



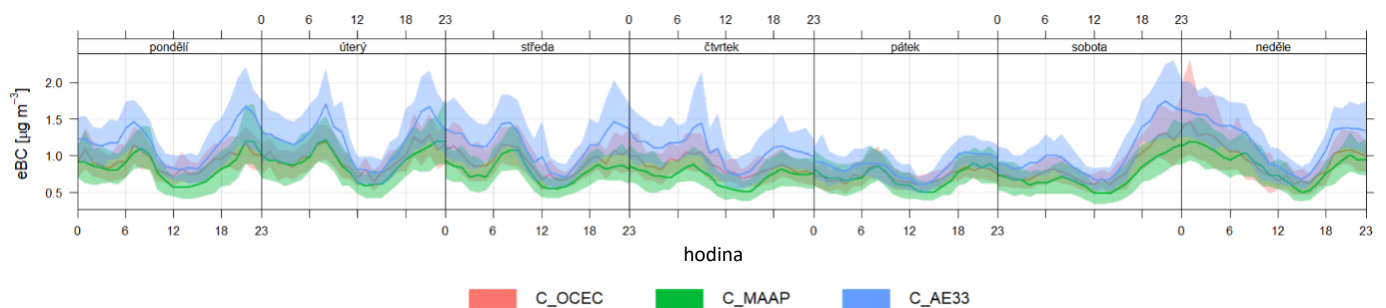
Graf 6: Denní chod koncentrace BC naměřených přístroji OC/EC (červená), MAAP (zelená) a AE33 (modrá). Plná čára značí medián, stínované přilehlé oblasti představují spodní (25 %) a horní (75 %) kvartily.

4.3 Týdenní chod

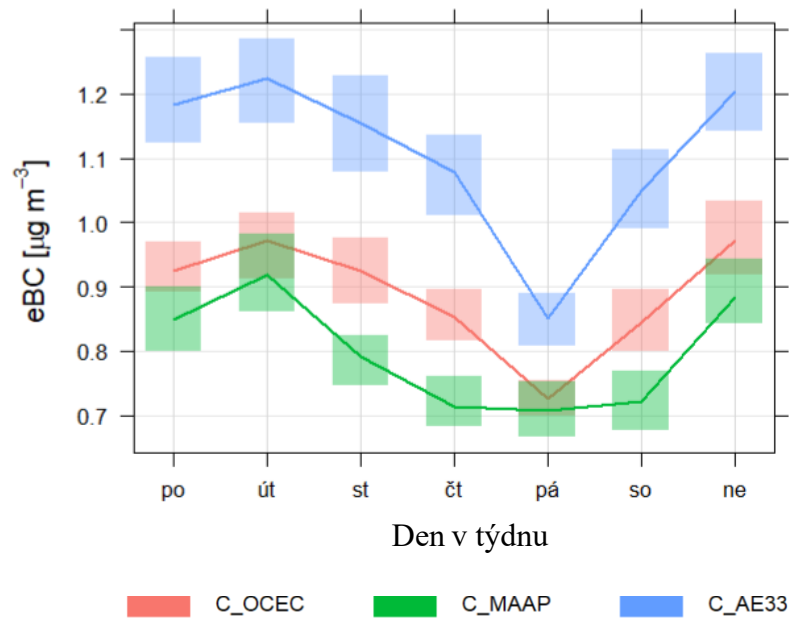
Pro představu toho, jak se mění koncentrace eBC v průběhu týdne, byl vypočten týdenní chod koncentrací eBC (grafy 7 a 8). Maximálních hodnot koncentrací bylo dosaženo v úterý a ve středu. Naopak nejnižší koncentrace byly zaznamenány v pátek, kdy nižší hodnoty eBC mohou být vysvětleny sníženou mobilitou obyvatel a s tím spjatou nižší dopravou před nastávajícím víkendem. Sobota dále ilustruje absenci typické ranní špičky v dopravě a podporuje tak hypotézu o vlivu snížené dopravy v pátek a sobotu.

Při porovnání přístrojů můžeme stejně jako u grafu 6 výše pozorovat posun modré křivky představující přístroj AE33, protože měří vyšší koncentraci vlivem automatické korekce přístroje kvůli zabudovanému univerzálnímu korekčnímu faktoru. Jinak křivka kopíruje tvar zbylých dvou přístrojů až na výjimky, jako je například časový úsek od sobotního odpoledne do neděle, kde jsou hodnoty vyšší oproti normálu a jednotlivé křivky se mírně liší.

Právě v období ze soboty večer na neděli ráno mohou vyšší hodnoty mediánu BC být způsobeny s grilováním v letních měsících, naopak v zimním období lze předpokládat vyšší vliv vytápění v lokálních topeništích kvůli setrvání lidí ve svých domovech. V neděli k večeru je z grafu níže patrná klasická dopravní špička způsobená návratem obyvatel do svých domovů (graf 7).



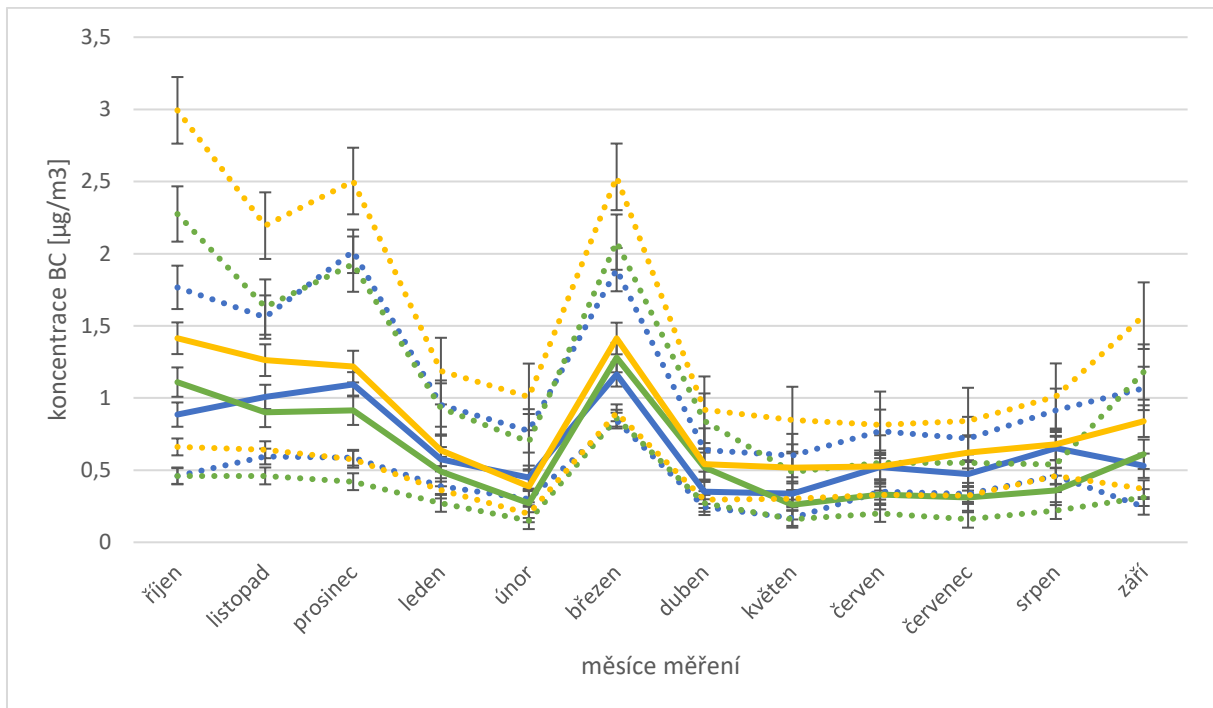
Graf 7: Týdenní chod koncentrace BC naměřených OC/EC (červená), MAAP (zelená) a AE33 (modrá). Plná čára značí medián, stínované přilehlé oblasti představují interkvartilové rozpětí (25. – 75. kvartil).



Graf 8: Mediány hodnot BC s mezikvartilovým rozpětím (boxy) u sledovaných přístrojů OC/EC (červená), MAAP (zelená) a AE33 (modrá) v týdenních chodu. Plná čára značí medián, stínované přilehlé oblasti představují interkvartilové rozpětí (25. – 75. kvartil).

4.4 Roční chod

Pro ověření možné závislosti vlivu ročního období na koncentrace BC byla nejprve data zprůměrována do jednotlivých měsíců (graf 9).



Graf 9: Roční chod koncentrace BC naměřených OC/EC (modrá), AE33 (žlutá) a MAAP (zelená). Plná čára značí medián, přerušované čáry představují spodní (25 %) a horní (75 %) kvartily.

V sezónním chodu koncentrací černého uhlíku (graf 9) můžeme vidět, že nejvyšší hodnoty koncentrace jsou na podzim a nejnižší hodnoty v létě, tomuto ročnímu chodu se vymyká březen, kdy došlo ke strmému nárůstu. Tento nárůst koncentrace může být způsoben suchým a bezvětřným počasím (Wang et al., 2020), což může souviset s absencí turbulentního pohybu vzduchu a omezenou disperzí částic. V tabulce 2 můžeme vidět, že v březnu byla mírně nižší vlhkost vzduchu než v ostatních měsících.

Změnu v březnových koncentracích také můžeme přisuzovat tomu, že v březnu přístroje měřily jiný aerosol než po zbytek roku, což lze ostatně vidět i v grafu 1, ukazující že měřený aerosol přicházel netradičně ze severu a jihovýchodu, zatímco v ostatních měsících byl převládající směr větru spíše západního směru. Také může být výraznější část aerosolu původem z lokálních topenišť, a především z letecké dopravy vzhledem ke směru větru. A současně to můžeme částečně přisuzovat tomu, že v březnu nám chybí část dat, a to přesněji od 17. - 20.3.2022.

Tabulka 5: průměrné koncentrace BC v létě a zimě naměřených hodnocenými přístroji.

	Průměr			Směrodatná odchylka		
	AE33	OC/EC	MAAP	AE33	OC/EC	MAAP
léto	0,68	0,66	0,39	0,47	0,40	0,37
zima	1,06	1,012	0,88	1,06	1,04	0,89

V tabulce 5 můžeme vidět, že průměrná koncentrace u AE33 a OC/EC je velmi podobná, zatímco MAAP se výrazně liší.

Při porovnání v sezónách jsme díky Wilcoxonovu testu zjistili, že existuje statisticky významný rozdíl mezi přístroji a říká nám to tedy, že měření jsou rozdílná (tabulka 7).

U naměřených hodnot byla provedena lineární regrese s výslednými koeficienty determinace na podzim mezi 0,74 a 0,90 a sklonem přímek mezi 1,01 a 1,35, což vykazují nejlepší shodu, na jaře s koeficienty mezi 0,21 a 0,44 a sklonem přímek mezi 0,63 a 1,40, v létě s koeficienty mezi 0,05 a 0,34 a sklonem přímek mezi 0,14 a 0,69 a v zimě s koeficienty mezi 0,31 a 0,68 a sklonem přímek mezi 0,49 a 0,94. (tabulka 6)

Tabulka 6: Značí výsledky lineární regrese, přesněji rovnici a regresní koeficient.

	jaro	Léto	podzim	zima
AE33 - MAAP	$y = 0,9957x + 0,3113$	$y = 0,5347x + 0,4777$	$y = 1,197x + 0,1601$	$y = 0,7669x + 0,511$
	$R^2 = 0,2065$	$R^2 = 0,1045$	$R^2 = 0,9002$	$R^2 = 0,3568$
AE33 - OC/EC	$y = 1,4036x + 0,0431$	$y = 0,6859x + 0,2538$	$y = 1,3541x + 0,0636$	$y = 0,9358x + 0,2252$
	$R^2 = 0,434$	$R^2 = 0,3328$	$R^2 = 0,7869$	$R^2 = 0,6833$
MAAP - OC/EC	$y = 0,625x + 0,3748$	$y = 0,143x + 0,3013$	$y = 1,0077x + 0,0641$	$y = 0,4875x + 0,3922$
	$R^2 = 0,3635$	$R^2 = 0,0451$	$R^2 = 0,7434$	$R^2 = 0,3114$

Tabulka 7: výsledky Wilcoxonova testu v jednotlivých sezónách.

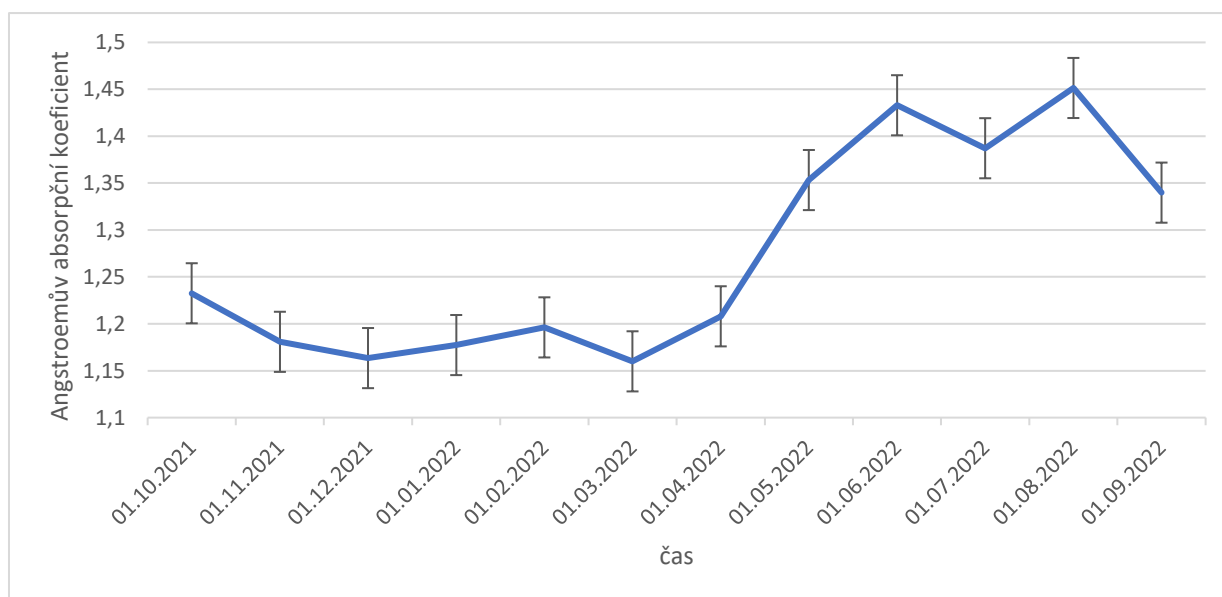
		Zima	jaro	Léto	Podzim
AE33 - MAAP	Median	0,19	0,12	0,23	0,31
	rozdílů				
	P	<2,2e-16	<2,2e-16	<2,2e-16	<2,2e-16
AE33 - OC/EC	Median	0,08	0,12	0,05	0,08
	rozdílů				

	P	<2,2e-16	<2,2e-16	<2,2e-16	<2,2e-16
MAAP – OC/EC	Median rozdílu	0,13	0,01	0,23	0,06
	P	<2,2e-16	0,02528	<2,2e-16	0,1401

4.5 AAK

Graf 10 zobrazuje časovou závislost Ångströemova absorpčního koeficientu (AAK) v průběhu roku, přičemž pozorované hodnoty ukazují mírný pokles během zimních měsíců s průměrnou hodnotou $1,18 \pm 0,26$. Naopak, v letních měsících dosahuje hodnota AAK $1,42 \pm 0,32$. V celkovém průběhu měření nedosáhla hodnota Ångströemova absorpčního koeficientu hodnoty nižší než 1. Nízké hodnoty AAK blízké 1, které byly pozorovány v zimních měsících, naznačují přítomnost aerosolů z městských zdrojů, především z osobní automobilové dopravy (Bergstrom et al., 2007).

V letních měsících se naopak zvyšují hodnoty AAK, což signalizuje přítomnost slabě absorbujících uhlíkových organických aerosolů, známých jako hnědý uhlík. Tyto aerosoly mohou mít původ v letním grilování a častějším zakládání ohňů. Pozorujeme též mírný pokles v hodnotách AAK během březnového období, který může být částečně způsoben chybějícími daty a částečně jiným typem aerosolu.



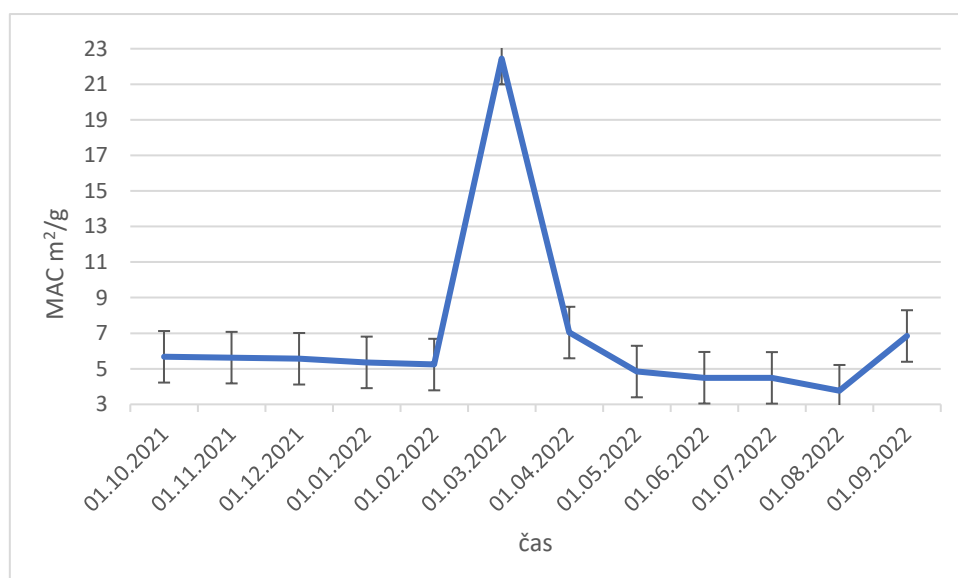
Graf 10: Hodnoty průměru se směrodatnými odchylkami měsíční časové závislosti Ångströemova absorpčního koeficientu v průběhu jednoho roku.

4.6 MAC

Průměrná hodnota MAC byla na stanici zjištěna jako $6,91 \pm 4,81 \text{ m}^2/\text{g}$. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny v září ($6,84 \text{ m}^2/\text{g}$) a březnu ($22,44 \text{ m}^2/\text{g}$). V březnu i v září jde opět o důsledek jiných vzduchových hmot, jak dokazuje jiný směr větru – naměřený aerosol přišel směrem od města. (graf 11)

V porovnání s jinými studii například z Košetic, kde byl $MAC = 7,84 \pm 2,79 \text{ m}^2/\text{g}$ jsou naše výsledky jen slabě nižší, ale v rámci nejistoty měření se shodují, což ukazuje, že většinu času je na obou stanicích měřen podobný aerosol.

Naše hodnoty jsou i celkově nižší než třeba u Zanattou et al. (2016), kteří během rozsáhlé srovnávací a harmonizační kampaně na devíti evropských regionálních pozadových lokalitách naměřili MAC_{eBC} v rozmezí 7,5 až $13,3 \text{ m}^2/\text{g}$ měřeno na odpovídající nebo blízké vlnové délce (637 nm).

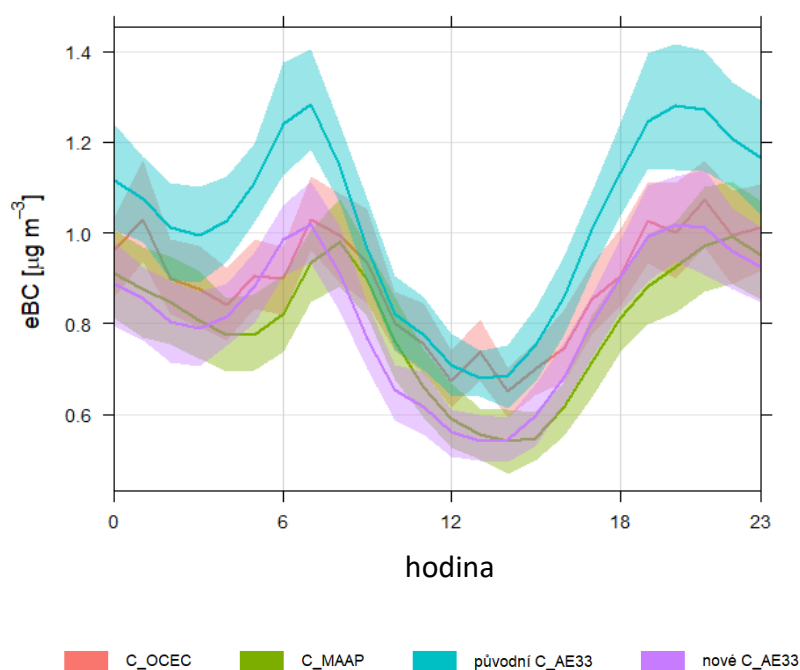


Graf 11: Hodnoty průměru s příslušnými směrodatnými odchylkami pro průběh MAC v čase měření.

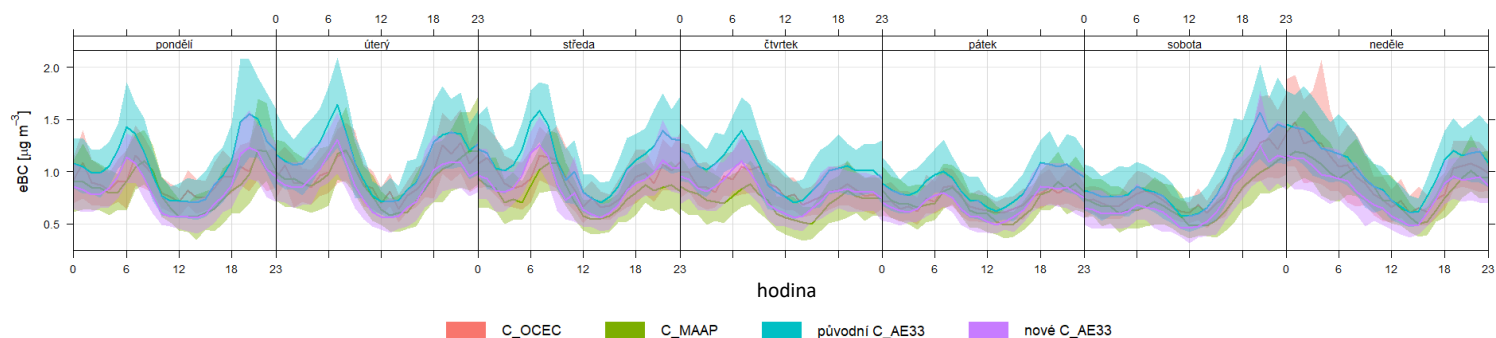
4.7 Harmonizační faktor

Celkový průměr C_{ref} pro tuto práci vyšel v hodnotě $5,69 \pm 21,75$, ale kvůli veliké směrodatné odchylce byla pro porovnání výsledků v této práci zvolena hodnota mediánu, která činí 1,97. Zjištěná hodnota je o 40 % vyšší, než je hodnota univerzálního faktoru pro Evropu činící 1,39, v práci Savadkoohi et al., 2023 pro Evropu používají faktor $C=1,57$. To, že na každé stanici je tento faktor jiný ukazují i jiné studie např. (Müller et al., 2011), kde používají $C = 2,14$, původně uváděné pro měření v (Weingartner et al., 2003) a u (Collaud Coen et al., 2010) naměřili C mezi 2,9 a 4,3.

Průměrná hodnota koncentrace eBC pro přístroj AE33 s univerzálním faktorem je $1,02 \pm 1,02 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ a průměrná koncentrace s použitím námi vypočteného faktoru je $0,92 \pm 1,03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. V grafu č. 12. můžeme vidět, jak se změnila koncentrace z AE33 po použití C_{ref} vypočteného pro danou měřící stanici – po použití námi vypočítaného C_{ref} se koncentrace podobá více ostatním přístrojům.

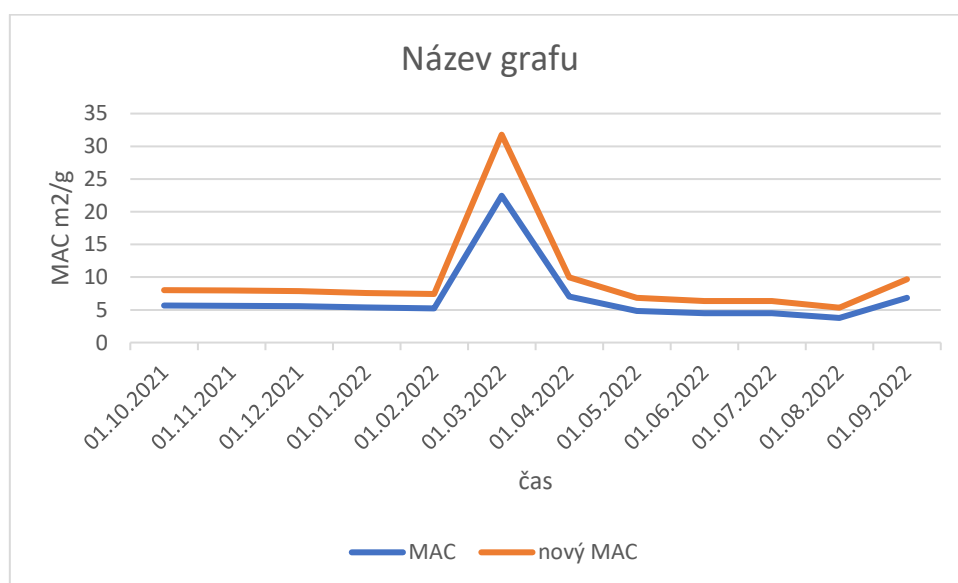


Graf 12: Denní chod koncentrace eBC z přístrojů s přepočteným AE33. Plná čára značí medián, stínované přílehlé oblasti představují interkvartilové rozpětí (25. – 75. kvartil).



Graf 13: Týdenní koncentrace z přístrojů s přepočteným AE33. Plná čára značí medián, stínované přilehlé oblasti představují interkvartilové rozpětí (25. – 75. kvartil).

V grafu č. 13. můžeme opět vidět, jak se změnila koncentrace z AE33 po použití C_{ref} vypočteného pro danou měřicí stanici - po použití námi vypočítaného C_{ref} se koncentrace podobá více ostatním přístrojům.



Graf 14: MAC po přepočítání koncentrací s novým faktorem C_{ref}

V grafu 14 je znázorněn MAC po přepočítání s novou koncentrací AE33 pro kterou byl použit námi vypočítaný faktor C_{ref} a můžeme vidět, že MAC se díky tomu nepatrně zvýšil.

Průměrná hodnota MAC byla na stanici zjištěna jako $6,91 \pm 4,81 \text{ m}^2/\text{g}$. Průměrná hodnota nového přepočteného MAC byla zjištěna jako $9,60 \pm 6,80 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala vzájemným porovnáním tří přístrojů na měření ekvivalentního černého uhlíku: MAAP (Multi Angle Absorption Photometer/Víceúhlový absorpční fotometr) model 5012, Aethalometer model AE33 a Semi-kontinuální analyzátor organického a elementárního uhlíku. Bylo cílem u těchto přístrojů zjistit, jaká byla jejich shoda, popřípadě odchylka v závislosti na dni v týdnu či sezóně a také na typu, resp. zdroji atmosférického aerosolu, který je oproti laboratornímu aerosolu relevantnější pro popis účinku na klima nebo na lidské zdraví.

U všech přístrojů jsme zjistili vzájemnou shodu, kterou potvrdily koeficienty korelace u AE33 a MAAP $r=0,88$, u AE33 a OC/EC $r=0,83$ a u MAAP a OC/EC $r=0,76$ a také hodnoty koeficientů determinace mezi jednotlivými přístroji, které vyšly u AE33 a OC/EC $R^2=0,68$, u OC/EC a MAAP $R^2=0,57$ a u AE33 a MAAP $R^2=0,77$. Shoda se ukazuje i když přístroj AE33 mírně nadhodnocoval, což bylo způsobeno použitím univerzálního harmonizačního faktoru pro Evropu v nastavení přístroje. Po použití námi vypočteného faktoru přímo pro měřicí stanici na Suchdole se koncentrace naměřené AE33 snížily a podobaly se koncentracím s druhých dvou přístrojů. Největší shoda byla nalezena mezi přístroji AE33 a MAAP, s koeficientem determinace $R^2 = 0,77$ a korelační koeficient $r=0,88$ při hodnocení hodinových průměrů. Při porovnání koncentrací v sezónách nejlepší shody byly nalezeny na podzim, s koeficientem R^2 mezi 0,74 a 0,90. A při porovnání typu, resp. zdroji aerosolu podle směru větru, byla největší shoda nalezena u západního směru větru, kdy jde o aerosol přinášený směrem od města, takže se jedná převážně o aerosol z automobilové dopravy.

Dalším cílem práce bylo vypočítat MAC (mass absorption cross-section), tedy hmotnostní absorpční průřez černého uhlíku, který udává závislost absorpce černého uhlíku na jeho hmotnosti. Hmotnostní absorpční průřez (MAC) jsme vypočítali jako $6,91 \pm 4,81 \text{ m}^2/\text{g}$, který je o něco nižší než u jiných studií, ale v rámci nejistoty souhlasí např. s hodnotou MAC naměřenou na pozad'ové stanici Košetice.

A v neposlední řadě bylo cílem práce vypočítat již zmíněný harmonizační faktor, a to hlavně pro budoucí výpočty a korekce již naměřených dat. Harmonizační faktor vyšel 1,97, což se liší od univerzálního faktoru pro Evropu o 40 %.

Pro tuto práci bylo vytyčeno několik hypotéz. První hypotézou je, že předpokládáme výrazné rozdíly ve shodě v sezónách (léto, zima), kvůli rozdílnému obsahu sekundárního aerosolu a proměnlivé koncentraci primárních částic z lokálních topenišť.

Tuto hypotézu jsme si také potvrdili, nejlépe se shodovaly přístroje na podzim. V zimě, v létě a na jaře docházelo k menší shodě. V zimních měsících může být shoda přístrojů ovlivněna různými meteorologickými podmínkami jako jsou nízké teploty, sníh, led. V letních měsících to naopak mohou být vyšší teploty. Dále to může záviset na aktivitě zdrojů, například v létě grilování a ohně a v zimě lokální topeniště. Menší shodu na jaře, která nám vyšla mohla být ovlivněna vegetačním obdobím, kdy dochází k uvolňování alergenů a jiných látek z rostlin. Dále to může být způsobeno změnou intenzity slunečního záření a jeho ovlivněním fotochemických reakcí v atmosféře.

Ve druhé hypotéze předpokládáme, že harmonizační faktor, odvozený ze souměření, se bude lišit od univerzálního faktoru pro Evropu, kvůli odlišnému složení aerosolů a jejich zdrojů aerosolů.

Tato hypotéza se nám také potvrdila, jelikož nám faktor vyšel o 40 % vyšší, než je univerzální faktor pro Evropu, tedy 1,97 vs 1,39.

Práce svými výsledky přispěla k pochopení problematiky emisí BC v pozadových lokalitách Střední Evropy.

6 Seznam literatury

ÅNGSTRÖM, Anders. On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air. *Geografiska Annaler*, 1929, 11.2: 156-166.

BAUER, Jace J., et al. Characterization of the sunset semi-continuous carbon aerosol analyzer. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, 59.7: 826-833.

BAUER, Susanne E., et al. Historical and future black carbon deposition on the three ice caps: Ice core measurements and model simulations from 1850 to 2100. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118.14: 7948-7961.

BERGSTROM, Robert W., et al. Spectral absorption properties of atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7.23: 5937-5943.

BERNARDONI, Vera, et al. Determination of Aethalometer multiple-scattering enhancement parameters and impact on source apportionment during the winter 2017–2018 EMEP/ACTRIS/COLOSSAL campaign in Milan. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2020, 2020: 1-35.

BOHREN, Craig F.; **HUFFMAN**, Donald R. Absorption and scattering by a sphere. *Absorption and scattering of light by small particles*, 1983, 4: 82-129.

BOND, Tami C.; **ANDERSON**, Theodore L.; **CAMPBELL**, Dave. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. *Aerosol Science & Technology*, 1999, 30.6: 582-600.

BOND, Tami C.; **HABIB**, Gazala; **BERGSTROM**, Robert W. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, 111.D20.

BOND, Tami C., et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of geophysical research: Atmospheres*, 2013, 118.11: 5380-5552.

BORM, Paul JA; **SCHINS**, Roel PF; **ALBRECHT**, Catrin. Inhaled particles and lung cancer, part B: paradigms and risk assessment. *International journal of cancer*, 2004, 110.1: 3-14.

CLIMATE DATA STORE. Online. Dostupné z: ERA5 hourly data on single levels from 1940 to present (copernicus.eu). [citováno 2023-11-01].

COLLAUD COEN, Martine, et al. Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3.2: 457-474.

DORLING, Steve. World Survey of Climatology-Future Climates of the World: A Modelling Perspective. *Environmental Modelling and Software*, 1997, 2.12: 267.

EEA (EUROPEAN ENVIROMENT AGENCY)[online], 2013. European environment agency [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/highlights/black-carbon-better-monitoring-needed>

GENG, Fuhai, et al. Differentiating the associations of black carbon and fine particle with daily mortality in a Chinese city. *Environmental research*, 2013, 120: 27-32.

GONG, Jiawei; **KRISHNAN**, Sumathy. Mathematical modeling of dye-sensitized solar cells. In: *Dye-Sensitized Solar Cells*. Academic Press, 2019. p. 51-81.

GOLD, Diane R., et al. Air pollution and ST-segment depression in elderly subjects. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113.7: 883-887.

GUL, Chaman, et al. Black carbon concentration in the central Himalayas: Impact on glacier melt and potential source contribution. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116544.

HANSEN, A.D., **ROSEN**, H. and **NOVAKOV**, T., 1984. The aethalometer—an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *Science of the Total Environment*, 36, pp.191-196.

HANSEN, A. D. A. (2005). The Aethalometer TM, 210. Dostupné z: http://mageesci.com/support/downloads/Aethalometer%7B_%7Dbook%7B_%7D2005.07.03.pdf%0A

HANSEN, James; **NAZARENKO**, Larissa. Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the national academy of sciences*, 2004, 101.2: 423-428.

HENNEBERGER, Alexandra, et al. Repolarization changes induced by air pollution in ischemic heart disease patients. *Environmental health perspectives*, 2005, 113.4: 440-446.

HIGHWOOD, Eleanor J.; **KINNERSLEY**, Robert P. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. *Environment international*, 2006, 32.4: 560-566.

IPCC, 2021: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*[Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, In press, doi:[10.1017/9781009157896](https://doi.org/10.1017/9781009157896).

KANAKIDOU, Maria, et al. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5.4: 1053-1123.

KARANASIOU, Angeliki, et al. Evaluation of the Semi-Continuous OCEC analyzer performance with the EUSAAR2 protocol. *Science of the Total Environment*, 2020, 747: 141266.

KIMURA, Hiroshi. Light-scattering properties of fractal aggregates: numerical calculations by a superposition technique and the discrete-dipole approximation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2001, 70.4-6: 581-594.

KNOX, A., et al. Mass absorption cross-section of ambient black carbon aerosol in relation to chemical age. *Aerosol science and technology*, 2009, 43.6: 522-532.

KOELMANS, Albert A., et al. Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere*, 2006, 63.3: 365-377.

LIOUSSE, Cachier; **CACHIER**, H.; **JENNINGS**, S. G. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross-section, sigma (σ). *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1993, 27.8: 1203-1211.

LUOMA, Krista, et al. Effects of different correction algorithms on absorption coefficient—a comparison of three optical absorption photometers at a boreal forest site. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14.10: 6419-6441.

MAGALHAES, Sandra; **BAUMGARTNER**, Jill; **WEICHENTHAL**, Scott. Impacts of exposure to black carbon, elemental carbon, and ultrafine particles from indoor and outdoor sources on blood pressure in adults: A review of epidemiological evidence. *Environmental research*, 2018, 161: 345-353.

MAGEE SCIENTIFIC[online], 2022. Magee scientific [cit. 2022-11-20] Dostupné z: <https://mageesci.com/mproducts/magee-scientific-aethalometer/>

MAGEE SCIENTIFIC [online], 2016. Magee scientific— user manual aethalometer Model AE33 [cit.2022/11/24] Dostupné z: https://gml.noaa.gov/aftp/user/betsy/AE33_UsersManual_Rev154.pdf

MASEY, Nicola, et al. Consistency of urban background black carbon concentration measurements by portable AE51 and reference AE22 aethalometers: Effect of corrections for filter loading. *Aerosol and Air Quality Research*, 2020, 20.2: 329-340.

MOOSMÜLLER, H.; **CHAKRABARTY**, R. K.; **ARNOTT**, W. P. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110.11: 844-878.

MOOSMÜLLER, H., et al. Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11.3: 1217-1225.

NOVAKOV, Tica; **ROSEN**, Hal. The black carbon story: early history and new perspectives. *Ambio*, 2013, 42.7: 840-851.

PETZOLD, A.; **KOPP**, C.; **NIESSNER**, R. The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size. *Atmospheric Environment*, 1997, 31.5: 661-672.

PETZOLD, Andreas; **SCHÖNLINER**, Markus. Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35.4: 421-441.

PETZOLD, Andreas, et al. On the effects of organic matter and sulphur-containing compounds on the CCN activation of combustion particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5.12: 3187-3203.

PETZOLD, Andreas, et al. Recommendations for reporting" black carbon" measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13.16: 8365-8379.

PÖRTNER, Hans-O., et al. *Climate change 2022: Impacts, adaptation and vulnerability*. Geneva, Switzerland:: IPCC, 2022.

PUTAUD, J.P.; Cavalli, F.; Crippa, M. Long-Term Trends in Black Carbon from Biomass and Fossil Fuel Combustion Detected at the JRC Atmospheric Observatory in Ispra, EUR 29147EN; JRC110502; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2018; ISBN 978-92-79-80976-7.

ŘSD ČR (Ředitelství silnic a dálnic ČR). . Online. Dostupné z: Sčítání dopravy - ŘSD ČR (rsd.cz). [citováno 2023-10-17].

SCHMID, O., et al. Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin? I. Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2005, 5.5: 9355-9404.

SUNSET LABORATORY INC., 2005 [cit.2022-11-24] Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-05/documents/sunset_manual_0.pdf

THERMO SCIENTIFIC INSTRUCTION MANUAL MODEL 5012 [online], 2009 Thermo scientific [cit.2022-11-24] Dostupné z: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/EPM-manual-Model%205012%20MAAP.pdf>

TORO ARAYA, Richard, et al. Carbonaceous aerosols in fine particulate matter of Santiago Metropolitan Area, Chile. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014.

VIRKKULA, Aki, et al. A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, 57.10: 1214-1222.

SAVADKOOHI, Marjan, et al. The variability of mass concentrations and source apportionment analysis of equivalent black carbon across urban Europe. *Environment international*, 2023, 178: 108081.

SOARES, Joana, et al. Health risk assessment of air pollution and the impact of the new WHO guidelines. *Eionet Report—ETC HE*, 2022, 10.

VODIČKA, P.; **SCHWARZ**, J. Analýza elementárního a organického uhlíku v aerosolech. *Chemické listy*, 2017, 111.6: 354-362.

WANG, Xin; **ZHANG**, Xueying; **DI**, Wenjing. Development of an improved two-sphere integration technique for quantifying black carbon concentrations in the atmosphere and seasonal snow. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13.1: 39-52.

WEINGARTNER, E., et al. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34.10: 1445-1463.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION), et al. *Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide: report on a WHO working group, Bonn, Germany 13-15 January 2003*. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2003.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). *The World Health Report 2005: Make every mother and child count*. World Health Organization, 2005.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION), et al. *World health report 2013: Research for universal health coverage*. World Health Organization, 2013.

YANG, Yuxiang, et al. Recent advances in quantifying wet scavenging efficiency of black carbon aerosol. *Atmosphere*, 2019, 10.4: 175.

YUAN, Jinfeng, et al. Variability in the mass absorption cross section of black carbon (BC) aerosols is driven by BC internal mixing state at a central European background site (Melpitz, Germany) in winter. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21.2: 635-655.

ZIOŁA, Natalia; **BŁASZCZAK**, Barbara; **KLEJNOWSKI**, Krzysztof. Temporal variability of equivalent Black Carbon components in atmospheric air in Southern Poland. *Atmosphere*, 2021, 12.1: 119.

ZÍKOVÁ, Naděžda, et al. On the use of the field Sunset semi-continuous analyzer to measure equivalent black carbon concentrations. *Aerosol Science and Technology*, 2016, 50.3: 284-296.