

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

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

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Environmentální vědy



RNDr. Radek Lhotka

O původu organických aerosolů v ČR

On the origin of organic aerosols in the Czech Republic

DISERTAČNÍ PRÁCE

Vedoucí disertační práce: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.

Konzultanti: Ing. Petr Vodička, Ph.D.

RNDr. Petra Vondráková Pokorná, Ph.D.

Praha 2025

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně s využitím uvedené literatury a informací na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přijaté) informace budou řádně očitovány. Rovněž prohlašuji, že předložená práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného titulu.

Declaration

I declare that I have prepared this thesis independently using the literature and information to which I refer. I authorize to its loan with the proviso that all (even received) information will be properly quoted. I also declare that this thesis or its substantial part has not been submitted for the award of different or the same academic title.

V Praze dne 7.12.2025



RNDr. Radek Lhotka

Finanční podpora

Tuto práci podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci grantů ACTRIS-CZ LM2023030 a ACTRIS-CZ RI (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001315), dále ACTRIS IMP (www.actris.eu) v rámci programu Horizont 2020 – Výzkum a inovace, H2020-INFRADEV-2019-2, 871115 a výzkumný a inovační program Evropské unie Horizont 2020 ACTRIS IMP (871115). Zároveň byl výzkum související s disertací podpořen česko-německou spoluprací v rámci projektu TRACE financovaného v ČR grantem 20-08304J a v DE grantem 431895563 dále projektem GAČR v rámci grantu P209/19/06110Y, projektem TAČR v rámci grantu SS 02030031 ARAMIS a projektem MŠMT ČR v rámci programu INTER-EXCELLENCE INTERCOST LTC18068.

Disertační práce byla vypracována ve spolupráci s Ústavem chemických procesů Akademie věd České republiky, v. v. i.

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mě během mého studia doprovázeli, motivovali a podporovali. Výčet všech těchto lidí by byl patrně dlouhý jako samotná disertační práce. Velké poděkování však patří mému vedoucímu disertační práce, panu Ing. Jaroslavu Schwarzovi, CSc., a to za trpělivý přístup a za všechny věcné rady a nápady, které mi poskytl. Dále bych rád poděkoval oběma mým konzultantům, panu Ing. Petru Vodičkovi, Ph.D., a paní RNDr. Petře Vondrákové Pokorné, Ph.D., a to za odborné rady a vyjádřenou podporu při celém mém studiu. Dále bych rád poděkoval našemu skvělému panu vedoucímu Dr. Ing. Vladimírovi Ždímalovi, a to za milou podporu. Mé velké poděkování patří také mému velkému vzoru paní RNDr. Adéle Holubové Šmejkalové Ph.D.,. Dále bych chtěl za veškerou pomoc poděkovat paní RNDr. Naděždě Zíkové, Ph.D., a panu Ing. Jakubu Ondráčkovi, Ph.D.,. Rád bych poděkoval také svým kolegům z Ústavu chemických procesů AV ČR v. v. i. z Výzkumné skupiny chemie a fyziky aerosolů, a to nejen za další rady při psaní této práce, ale především za všechny okamžiky štěstí a přátelského porozumění, které mi přinesli, děkuji. Můj velký dík za spoustu poskytnutých rad a pomoci patří také pracovníkům Národní Atmosférické observatoře Košetice a Ústavu výzkumu globální změny AV ČR, v. v. i.. V neposlední řadě bych chtěl moc poděkovat svým kamarádům a mé skvělé rodině, a to za vytvoření vhodného prostředí při psaní této práce.

Seznam publikací

Disertační práce je založena na výsledcích prezentovaných v následujících pěti publikacích:

Publikace 1

Lhotka R., Pokorná P., Vodička P., Zíková N., Chen G. I., Prévôt A. S. H., Mbengue S., Schwarz J., Ždímal V., Influence of meteorological conditions and seasonality on PM1 and organic aerosol sources at a rural background site, *Atmos. Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2025.121028>. (*the article was accepted*).

Radek Lhotka se podílel na experimentální práci, vyhodnocování a modelování dat a psaní rukopisu.

Publikace je přiložena jako Příloha 1.

Publikace 2

Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., Atabakhsh, S., Aurela, M., Baltensperger, U., Bougiatioti, A., De Brito, J.F., Ceburnis, D., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Daellenbach, K.R., Ehn, M., El Haddad, I., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Font, A., Fossun, K., Freney, E., Gini, M., Green, D.C., Heikkinen, L., Herrmann, H., Kalogridis, A.C., Keernik, H., Lhotka, R., Lin, C., Lunder, C., Maasikmets, M., Manousakas, M.I., Marchand, N., Marin, C., Marmureanu, L., Mihalopoulos, N., Močnik, G., Nećki, J., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Peter, T., Petit, J.E., Pikridas, M., Matthew Platt, S., Pokorná, P., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Rinaldi, M., Róžański, K., Schwarz, J., Sciare, J., Simon, L., Skiba, A., Slowik, J.G., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Styszko, K., Teinmaa, E., Timonen, H., Tremper, A., Vasilescu, J., Via, M., Vodička, P., Wiedensohler, A., Zografou, O., Cruz Minguillón, M., Prévôt, A.S.H., 2022. European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets. *Environ. Int.* 166. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325>.

Q1, ENVIRONMENT INTERNATIONAL 21/358 (95.0 percentil), IF 10.3, 53 citací, OCTOBER 17 2024

Radek Lhotka se podílel na experimentální práci, vyhodnocování a modelování dat a přípravě metodiky.

Publikace je přiložena jako Příloha 2.

Publikace 3

Lhotka, R., Vodička, P., 2024. Aerosolová hmotnostní spektrometrie. Chem. List. 118, 254–262. <https://doi.org/10.54779/CHL20240254>.

Q4, CHEMICKE LISTY 199/230 (10.0 percentil), IF 0.6, 0 citací, OCTOBER 17 2024

Radek Lhotka se podílel na přípravě podkladů a psaní rukopisu.

Publikace je přiložena jako Příloha 3.

Publikace 4

Pokorná, P., Zíková, N., Vodička, P., Lhotka, R., Mbengue, S., Holubová Šmejkalová, A., Riffault, V., Ondráček, J., Schwarz, J., Ždímal, V., 2022. Chemically speciated mass size distribution, particle density, shape and origin of non-refractory PM1 measured at a rural background site in central Europe. Atmos. Chem. Phys. 22, 5829–5858. <https://doi.org/10.5194/acp-22-5829-2022>.

Q1, ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS 17/110 (85.0 percentil), IF 5.2, 8 citací, OCTOBER 17 2024

Radek Lhotka se podílel na experimentální práci a vyhodnocování dat.

Publikace je přiložena jako Příloha 4.

Publikace 5

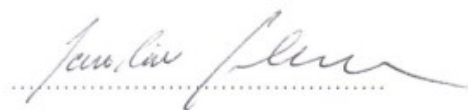
Mbengue S., Vodička P., Komínková K., Schwarz J., Zíková N., Lhotka R., Windell L., Suchánková L., Hanuš V., Vítková G., Prokeš R., Holubová Šmejkalová A., Pokorná P., Ondráček J., Ždímal V., Holoubek I., 2025. Night-time evolution of atmospheric aerosols from the largest open biomass burning “experiment” in Central Europe. *Environ Sci. Pollut. R. (manuscript in review process)*.

Radek Lhotka se podílel na experimentální práci, vyhodnocování a modelování dat a psaní rukopisu.

Publikace je přiložena jako Příloha 5.

Prohlášení o spolupráci na odborných publikacích
Jménem dalších spoluautorů prohlašuji, že se Radek Lhotka významně podílel na
výzkumu výše uvedených publikací. Rozsah jeho podílu je uveden u jednotlivých prací.

V Praze dne 7.1.2025

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Jaroslav Schwarz', written over a horizontal dotted line.

Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.

Abstrakt

V průběhu let se ukazuje, že chemické složení atmosférického aerosolu (AA) má zásadní vliv jak na lidské zdraví, tak na celou řadu jevů probíhajících v atmosféře. Snaha o popis chování AA proto neustále roste, avšak celé řadě procesů stále nerozumíme tak, abychom byli schopni osud AA a zejména organického aerosolu (OA) v atmosféře dostatečně předpovídat. Tato dizertační práce popisuje zejména chemické složení, velikostní distribuci a zdroje jemného aerosolu měřeného pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru (AMS) a aethalometeru. Dále je zaměřena na studium vlivu meteorologických parametrů na chování AA a na určování zdrojů OA.

Za účelem identifikace zdrojů OA s ohledem na sezónnost na pozad'ové venkovské stanici Národní atmosférické observatoři Košetice (NAOK – 49°34'24"N, 15°4'49"E, 534 m n. m.) probíhala měření AA v roce 2019. Zimní kampaň od 8.1. do 6.3, jarní od 12.3. do 31.5., letní od 4.7. do 23.8. a podzimní od 1.9. do 14.10. Za účelem rozdělení OA na různé faktory byla aplikována metoda pozitivní maticové faktorizace (PMF) spolu s multilineární metodou (ME-2) a metoda rolování (Rolling PMF). Výsledky tohoto modelování jsou hlavní částí předkládané práce (Publikace č. 1 a 2).

Třetí publikace se zabývá literární rešerší metody aerosolové hmotnostní spektrometrie a aplikačními možnostmi využití získaných dat. Jejím cílem je představení této metodiky širšímu okruhu české vědecké i laické veřejnosti.

Čtvrtá publikace vycházející taktéž z výsledků měření provedených na NAOK si kladla za cíl popsat fyzikálně chemické vlastnosti a původ jemného AA, a to ve vysokém časovém rozlišení. Práce se zaměřila na charakterizaci jednotlivých epizod zvýšených hmotnostních a početních koncentrací AA, a to v souvislosti s různými typy vzdušných mas, čímž nabídla detailní pohled na fyzikálně chemické vlastnosti a zdroje aerosolových částic přicházejících na NAOK. Čtvrtá publikace byla zároveň odborným základem pro první (hlavní) publikaci.

Cílem páté publikace bylo popsat specifickou událost zvýšených koncentrací AA na pozad'ové venkovské stanici, a to během epizody tzv. pálení čarodějnic.

Klíčová slova

Aerosolový hmotnostní spektrometr, Pozitivní maticová faktorizace, Venkovská pozad'ová stanice, Zdroje organických aerosolů, Fyzikálně chemické vlastnosti atmosférických aerosolů.

Abstract

The chemical composition of atmospheric aerosols (AA) has been shown to exert a significant influence on human health and atmospheric phenomena over the course of several decades. Consequently, there is a growing emphasis on the characterization of AA behavior. Nevertheless, the full range of processes that affect the fate of AA and, in particular, organic aerosol (OA) in the atmosphere remains uncertain. This dissertation presents an analysis of the chemical composition, size distribution, and sources of fine aerosol, as measured with an aerosol mass spectrometer (AMS) and an aethalometer. Additionally, it explores the impact of meteorological parameters on the behavior of AA and the determination of OA sources.

In order to identify sources of OA concerning seasonality at the background rural station the National Atmospheric Observatory Košetice (NAOK, 49°34'24"N, 15°4'49"E, 534 m a.s.l.), NR-PM1 measurements were carried out in 2019. The winter season measurements started on January 8 and concluded on March 6. The spring season measurements were carried out from March 12 to May 31, the summer and autumn campaigns from July 4 to August 23 and from September 1 to October 14, respectively. To resolve the OA into its constituent factors, the positive matrix factorization (PMF) method was applied in conjunction with the multilinear method (ME-2) and the rolling PMF method. The results of this modeling are the primary focus of this thesis, as presented in Publications 1st and 2nd.

The third publication consists of a literature review of the aerosol mass spectrometry method and its potential applications. Its objective is to present this methodology to a broader audience of Czech scientists and the general public.

The fourth publication, which is also based on the results of measurements carried out at the NAOK, aims to describe the physicochemical properties and origin of fine AA at high temporal resolution. This work addresses the characterization of discrete episodes of elevated AA mass and number concentrations within diverse types of air masses, thereby providing a comprehensive insight into the physicochemical properties and sources of aerosol particles arriving at the NAOK. The fourth publication represents the technical basis for the first (main) publication.

The fifth publication aimed to describe the characteristics of a specific, but annually recurring episode of elevated AA concentrations at a rural background station during an event of so-called "Burning of Witches".

Keywords

Aerosol mass spectrometer, Positive matrix factorization, Rural background station, Organic aerosol sources, Physical and chemical properties of atmospheric aerosols.

Obsah

Abstrakt.....	7
Abstract.....	9
Obsah.....	11
Seznam použitých zkratek.....	12
1. Úvod.....	15
2. Přehled a metodologie studované problematiky.....	17
2.1. Jemný atmosférický aerosol PM1 a organický aerosol v Evropě.....	17
2.2. Aktivní vzorkování ovzduší a offline chemické analýzy.....	18
2.3. Aerosolová hmotnostní spektrometrie.....	19
2.4. Měření elementárního a černého uhlíku.....	27
2.5. Další doplňková měření a analýzy prostorového původu zdrojů aerosolu.....	28
2.6. Určování zdrojů atmosférických aerosolů.....	30
2.7. Motivace a cíle práce.....	36
3. Shrnutí.....	39
4. Závěry a význam práce.....	43
5. Literatura.....	44
6. Přílohy.....	58

Seznam použitých zkratek

AA – atmosférické aerosoly

ACSM – monitorovací aerosolový hmotnostní spektrometr (z angl. aerosol chemical speciation monitor)

AMS – aerosolový hmotnostní spektrometr (z angl. aerosol mass spectrometer)

BB – spalování biomasy (z angl. biomass burning)

BBOA – spalování biomasy (z angl. biomass burning OA)

BVOC – biogenní VOC

CBPF – podmíněná bivarietní pravděpodobnostní funkce (z angl. conditional bivariate probability function)

CCOA – spalování uhlí (z angl. coal combustion OA)

CDCE – účinnost záchytu závislá na chemickém složení (z angl. composition-dependent collection efficiency)

CE – účinnost záchytu (z angl. collection efficiency)

Cl⁻ – chloridy

CO – oxid uhelnatý

COA – vaření (z angl. cooking-like OA)

CPF – podmíněná pravděpodobnostní funkce (z angl. conditional probability function)

CSOA – cigaretový kouř (z angl. cigarette smoking OA)

C-ToF-AMS – AMS s kompaktním analyzátozem doby letu (z angl. compact time of flight aerosol mass spectrometer)

eBC – ekvivalentní černý uhlík

eBC_{bb} – ekvivalentní černý uhlík ze spalování biomasy

eBC_{ff} – ekvivalentní černý uhlík ze spalování fosilních paliv

EC – elementární uhlík (z angl. elemental carbon)

EI – elektronová impaktní ionizace (z angl. electron impact)

HOA – uhlovodíkové aerosoly (z angl. hydrocarbon-like OA)

HR-ToF-AMS – AMS s vysoko-rozlišovacím detektorem (z angl. high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer)

IC – iontová chromatografie

IE – ionizační účinnost (z angl. ionization efficiency)

LO-OOA – méně oxidovaný OA (z angl. less oxidised-oxygenated OA)

LToF-AMS – AMS s dlouhým ToF detektorem (z angl. long time-of-flight aerosol mass

spectrometer)

MCP – detektor hmotnostního spektrometru (z angl. Multi Channel Plate)

ME-2 – multilineární metoda (z angl. Multilinear Engine)

MO-OOA – více oxidovaný OA (z angl. more oxidised-oxygenated OA)

MPSS – spektrometr pro měření velikosti částic (z angl. mobility particle size spectrometer)

NAOK – národní atmosférická observatoř Košetice

NH₄⁺ – amoniak

NO₃⁻ – dusičnany

NO_x – oxidy dusíku

NR-PM₁ – nerefraktorní PM₁ aerosoly (z angl. non-refractory PM₁ aerosol)

O₃ – ozon

OA – organický aerosol

OC – organický uhlík

OOA – oxidované OA (z angl. oxidised-oxygenated OA)

PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky

PMF – pozitivní maticová faktorizace

POA – primární OA

PSCF – analýza potenciálního příspěvku zdroje (z angl. Potential Source Contribution Function)

PToF – mód analýzy doby letu částic (z angl. practical time of flight)

PTR-ToF-MS – hmotnostní spektrometr s přenosem protonů a analyzátozem doby letu (z angl. proton-transfer-reaction mass spectrometer)

Q-ACSM – ACSM s kvadrupólovým detektorem (z angl. quadrupole aerosol chemical speciation monitor)

Q-AMS – AMS s kvadrupólovým hmotnostním detektorem (z angl. quadrupole aerosol mass spectrometer)

SFOA – spalování pevných paliv (z angl. solid fuel combustion OA)

SHIPOA – provoz lodí (z angl. ship industry OA)

SO₂ – oxid siřičitý

SO₄²⁻ – sírany

SOA – sekundární OA

TC – celkový uhlík

ToF-ACSM – ACSM s analyzátozem doby letu (z angl. time-of-flight aerosol chemical speciation monitor)

ToF-ACSM – ACSM s analyzátorem doby letu a zlepšeným rozlišením (z angl. time-of-flight aerosol chemical speciation monitor with extended resolution)

VOC – těkavé organické uhlovodíky (z angl. volatile organic compound)

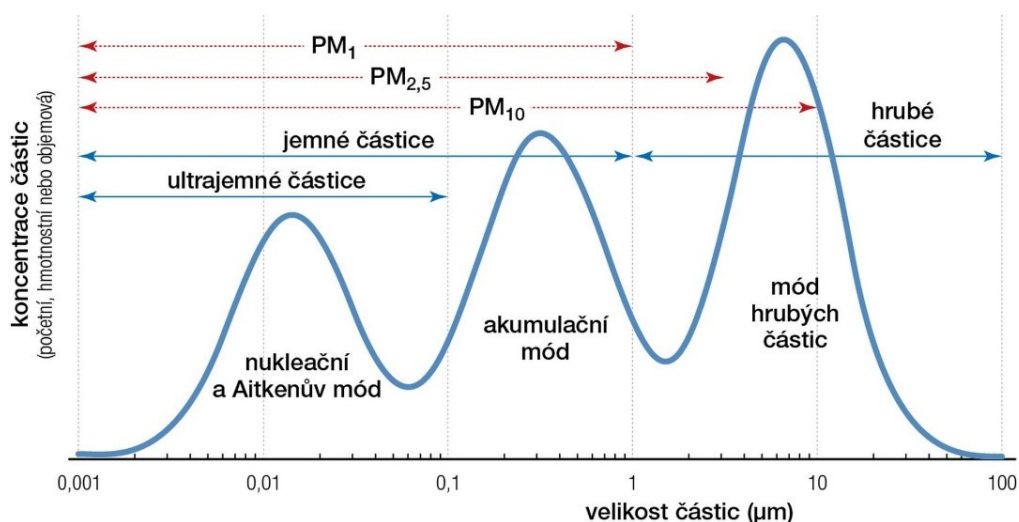
wd – směr větru

ws – rychlost větru

1. Úvod

Atmosférický aerosol (AA) představuje směs pevných, kapalných nebo směsných částic suspendovaných ve vzduchu. Tyto částice mají rozličné chemické složení a jejich velikost se pohybuje od jednoho nanometru až do sta mikrometrů (Hinds, 1999; Seinfeld a Pandis, 2006). Zdroji těchto částic mohou být jak přírodní procesy, tak lidská činnost a mohou být do atmosféry produkovány buď přímo (primární AA) nebo v ní mohou vznikat (sekundární AA). Částice aerosolu po svém vzniku procházejí různými přeměnami. Transformace zahrnují chemické reakce nebo fyzikální změny, jako je změna velikosti, která může být způsobena kondenzací, aglomerací nebo vypařováním (Hinds, 1999; Seinfeld a Pandis, 2006). Ač je AA v atmosféře přítomen jen ve velmi malém množství (tvorí méně než 0,00001 % atmosféry) má zásadní vliv na lidské zdraví (Dockery a Pope, 1994; Liu a kol., 2019) a přírodní procesy, jako je například koloběh vody (Pan a kol., 2021), globální změna klimatu (IPCC, 2023), dohlednost a jiné.

Atmosférické aerosoly jsou tvořeny částicemi jemného a hrubého aerosolu. Přibližná hranice mezi jemným a hrubým aerosolem je 1 μm , částice menší než 1 μm označujeme jako jemný aerosol, ty větší jako hrubý aerosol. Vlastnosti těchto částic se od sebe zásadně liší a to zejména mechanismem vzniku a zániku, chemickým složením i fyzikálními vlastnostmi (Hinds, 1999; Seinfeld a Pandis, 2006). Jemné aerosoly jsou produkovány převážně při vysokoteplotních procesech a nukleací po chemických reakcích v atmosféře, hrubé částice vznikají zejména mechanicky. Jemné částice můžeme dále rozdělit na AA nukleačního (10–30 nm), Aitkenova (30–100 nm) a akumulačního (100 nm–1 μm) módu. Kromě rozdělení částic dle představených velikostních módů můžeme AA dělit také na velikostní frakce PM_1 , $\text{PM}_{2,5}$ resp. PM_{10} (obr. 1). Jedná se o AA, jehož aerodynamický průměr je menší nebo roven 1, 2,5 resp. 10 μm (Hinds, 1999). V této práci byly studovány zejména jemné AA měřené pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru a aethalometru. Oba tyto přístroje budou dále v práci detailně představeny (kapitoly 2.3 a 2.4).



Obrázek 1: Idealizované schéma velikostního rozdělení atmosférického aerosolu (převzato z Novotný a kol., 2022).

Jednou ze zásadních otázek měření AA je určení zdrojů těchto částic, protože situace na měřicích lokalitách může být zásadně ovlivněna tím, že nejčastěji měříme AA z více jeho rozličných zdrojů. Tyto zdroje mohou mít rovněž v průběhu času různé složení a produkovat znečišťující látky s různou intenzitou. Další nejistotu do procesu identifikace zdrojů vnáší procesy, které se dějí v atmosféře, jako jsou například proudění vzduchu případně změny výšky mezní vrstvy atmosféry (Stull, 2012), nebo míra oxidace, která v atmosféře soustavně probíhá. Vhodným nástrojem využívaným k určování zdrojů látek znečišťujících životní prostředí se ukazuje být receptorové modelování. Tyto modely vycházejí z koncentrací polutantů zjištěných na hodnoceném místě, ze kterých vypočítávají podíly, resp. provádějí charakterizaci zčásti známých či zcela neznámých zdrojů znečištění ovzduší, které by mohly být zdroji měřených znečišťujících látek (Hopke, 1991). Významnou výhodou receptorových modelů je jejich relativní jednoduchost, a to zejména při srovnání s metodami orientovanými na zdroj (Gordon a kol. 1984). Při řešení receptorových modelů klademe základní předpoklad, a to že v průběhu transportu hodnocené látky nedochází k její přeměně. Do skupiny receptorových modelů řadíme především metodu pozitivní maticové faktorizace (PMF). Teoreticky popsali PMF Paatero a Tapper (1994). Metoda PMF patří mezi pokročilé, vícerozměrné faktorové analýzy a slouží k identifikaci a popisu profilů faktorů a jejich časových chodů, které mohou charakterizovat potenciální zdroje znečištění životního prostředí. PMF analýza se osvědčila jako nezastupitelný nástroj v pracích, které se věnují identifikaci zdrojů AA (Crippa a kol. 2014; Pokorná a kol. 2018; Lhotka a kol. 2019; Chen a kol. 2022), proto bude tato metoda v práci dále detailněji představena, bude popsán postup přípravy vstupních datových matic i kroky provedené v nastavení samotného PMF modelu.

2. Přehled a metodologie studované problematiky

V následujících kapitolách bude popsán stav znečištění Evropy jemnými atmosférickými aerosoly PM₁ s detailním zaměřením na organické aerosoly. Dále budou představeny využívané měřicí přístroje, zejména aerosolový hmotnostní spektrometr a aethalometr. Nakonec bude detailněji představena a popsána metoda pozitivní maticové faktorizace (PMF).

2.1. Jemný atmosférický aerosol PM₁ a organický aerosol v Evropě

Průměrné hmotnostní koncentrace aerosolu PM₁ (sumy organického aerosolu (OA), ekvivalentního černého uhlíku (eBC), síranů (SO₄²⁻), dusičnanů (NO₃⁻), amoniaku (NH₄⁺) a chloridů (Cl⁻)) byly na 22 evropských stanicích 9,7 ±7,9 μg/m³. Na městských stanicích byly průměrné koncentrace vyšší (12,2 ±9,3 μg/m³) než na pozadových venkovských stanicích (6,2 ±3,3 μg/m³). Zásadní složkou PM₁ byl OA, jehož podíl na celkových koncentracích PM₁ se v Evropě pohyboval v rozmezí 21–75 %. Na městských lokalitách byly naměřeny vyšší koncentrace primárních organických aerosolů (POA) než na lokalitách pozadových, v městském prostředí tak v průměru bylo přítomno více primárních zdrojů OA než na lokalitách odlehlějších. Obecně však lze říci, že oxidovaný OA (OOA) dominuje OA v celé Evropě, průměr pro všechny lokality byl 71 %, pohyboval se v rozmezí od 47 do 100 % (Chen a kol. 2022).

Organickým aerosolem rozumíme velký počet organických sloučenin, které mají řadu zdrojů a probíhá u nich spousta přeměn vedoucích zejména k oxidaci OA. Detailní charakterizace a popis OA tak představuje jednu z hlavních výzev ochrany ovzduší. Primární organické aerosoly zahrnují OA ze spalování fosilních paliv (zejména z dopravy a průmyslu), spalování v domácnostech (vaření a vytápění), neřízeného hoření vegetace (např. požáry savan a lesní požáry) a zemědělského odpadu (Seinfeld a Pandis, 2006). V atmosféře nalezneme celou řadu POA přírodního původu, jako jsou například viry, bakterie, spory hub, pyly nebo rostlinné zbytky (Bauer a kol., 2010). V této práci se však budeme dále zabývat jemným AA/OA, ve kterém povětšinou netvoří primární biogenní OA významnou část.

Sekundární organický aerosol (SOA) je nejčastěji tvořen částicemi vzniklými při atmosférické transformaci organických sloučenin, zejména těkavých organických uhlovodíků (VOC – volatile organic compound). Tvorba SOA, tj. polotěkavých, málo těkavých, případně netěkavých sloučenin OA, je řízena sériemi velkého počtu reakcí mezi VOC a oxidačními složkami atmosféry (např. OH·, NO₃· nebo O₃) nebo dalšími heterogenními reakcemi VOC zejména v kapalně fázi. VOC mohou být jak přírodního, tak antropogenního původu. Odhaduje se, že celosvětové emise biogenních VOC (BVOC), které jsou emitovány převážně vegetací,

převyšují antropogenní emise VOC. Nejdůležitějším BVOC je isopren, další BVOC můžeme rozdělit do tří kategorií i) terpeny, ii) jiné reaktivní VOC a iii) ostatní VOC. Mezi VOC produkované lidmi řadíme kromě výše popsaných sloučenin také další uhlovodíky s rozličnou reaktivitou, a to jak uhlovodíky alifatické (zejména alkany a alkeny), tak aromatické (Seinfeld a Pandis, 2006).

Koncentrace hlavních složek AA/OA můžeme hodnotit jak pomocí offline technik, tj. analýz aerosolů odebraných na filtr, tak kontinuálně pomocí online měřicích přístrojů. Oba tyto přístupy budou v práci dále detailněji popsány.

2.2. Aktivní vzorkování ovzduší a offline chemické analýzy

Aktivní metody odběru AA jsou založeny na prosávání vzduchu přes sorpční médium, nejčastěji filtr, vyrobený například z celulózy, teflonu nebo z křemenných vláken (QF – quartz fiber filter). Aktivní odběr vzorků AA probíhá pomocí vysokoobjemového, středněobjemového případně nízkoobjemového vzorkovače ovzduší. Před vzorkováním samotným dochází k předseparaci aerosolů s předem určeným aerodynamickým průměrem (například částice o velikosti větší než 10, 2,5 nebo 1 μm) a to za pomoci impaktoru nebo cyklonu. Během samotného vzorkování ovzduší prochází předem definovaný objem vzduchu přes filtrační plochu, a to po předem určený časový úsek (např. 12 nebo 24 hodin). K záchytu AA na filtru dochází zejména mechanismy impakce, intercepce, difúze nebo gravitačního usazování (Hinds, 1999).

Zjednodušeně probíhá vzorkování ovzduší nejčastěji následujícím postupem. Plyn nejdříve prochází přes vzorkovací hlavu (např. impaktor nebo cyklon), na té jsou výše popsanými mechanismy usazeny částice větší než je definovaný průměr. Za vzorkovací hlavou je již umístěný a za daných podmínek, tj. stejná a stálá teplota a relativní vlhkost předem zvážený filtr vyrobený z definovaného materiálu. Exponované filtry jsou následně skladovány i transportovány v lednici a za stejných definovaných podmínek znovu zváženy.

Chemické složení částic zachycených na filtrech se stanovuje například pomocí iontové chromatografie (IC), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, skenovací elektronové mikroskopie s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií, plynové chromatografie, hmotnostní spektrometrie nebo také termo-optické analýzy uhlíkatých aerosolů. V dalším odstavci bude popsána analýza ve vodě rozpustných iontů pomocí IC.

Ze zváženého filtru je vyseknutý vzorek o definovaném průměru, tento vzorek je umístěn do zkumavky a je na něj nanesen definovaný objem ultračisté vody. Poté je vzorek vytřepán (v našem případě, v naší laboratoři trvá třepání 2 hodiny) a následně přefiltrován.

Získaný roztok je analyzován metodou IC, a to samostatně pro ve vodě rozpustné kationty a anionty. Pro korekci artefaktů je využíváno měření tzv. blanků, tj. čistých neexponovaných filtrů. Pro kontrolu vzorkování, resp. uskladnění a přepravy se využívají tzv. field blanky, ke kontrole procesu zpracování a extrakce je užíváno blanků laboratorních (Kozáková a kol., 2019).

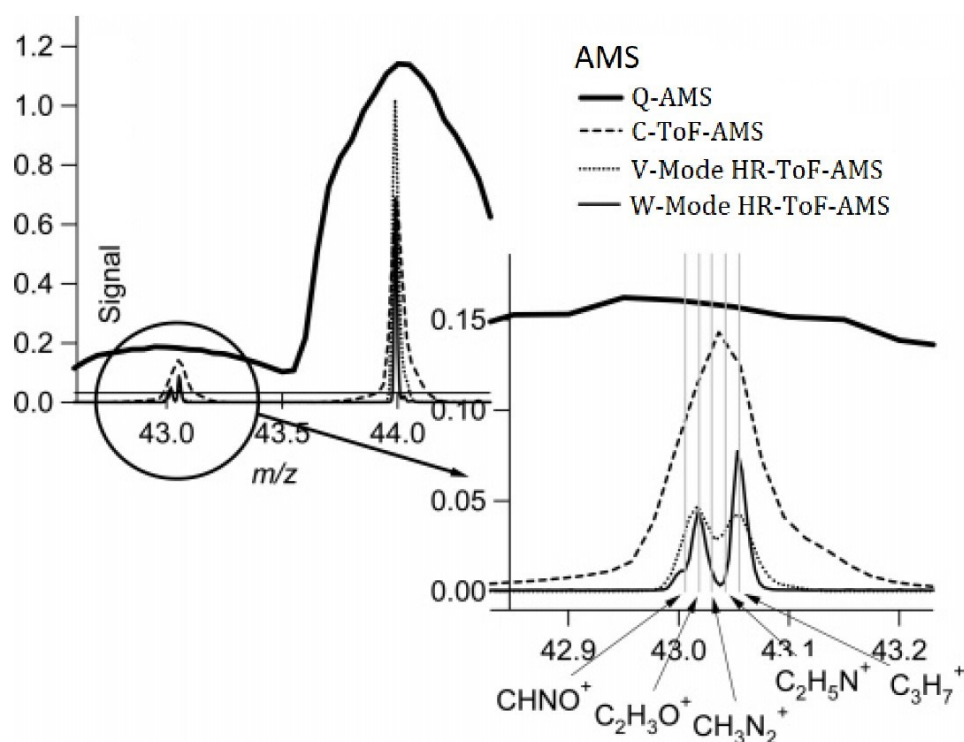
2.3. Aerosolová hmotnostní spektrometrie

Aerosolový hmotnostní spektrometr (AMS – aerosol mass spectrometer) byl sestaven za účelem online měření a charakterizace aerosolů (Jayne a kol., 2000). Ve vědeckém odvětví výzkumu atmosféry představují AMS jeden z nejosofistikovanějších přístrojů vyvinutých pro potřeby online chemické analýzy aerosolů. AMS slouží k měření jak organických aerosolů, tak některých hlavních anorganických složek AA, jako jsou např. NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a NH_4Cl .

Při vývoji prvních spektrometrů typu AMS byly aplikovány různé přístupy. Ty se lišily jednak konstrukcí analyzátorů, tak v použité metodě vypařování a ionizace měřených aerosolů. První část přístrojů využívala laserovou desorpci (ionizaci), u druhých bylo využito vypaření částic aerosolu dopadem na zahřátý povrch, následované ionizací dopadajícími elektrony (Drewnick, 2012; Middlebrook a kol., 2003). Tento přístup se ujal ve větší míře a to zejména z důvodu získání téměř kvantitativních výsledků.

Komerční výrobě a vývoji AMS se dlouhodobě věnuje především společnost Aerodyne (<https://www.aerodyne.com/>). Prvním komerčně vyráběným AMS této firmy se stal analyzátor s kvadrupólovým hmotnostním detektorem (Q-AMS – quadrupole aerosol mass spectrometer) (Jayne a kol., 2000). Ten umožňoval měřit jak chemické složení základních, dříve představených složek aerosolu, tak jejich velikostní distribuci. Q-AMS byl zdokonalován a jeho detektor byl obměněn kompaktním analyzátozem doby letu (C-ToF – compact time of flight aerosol mass spectrometer) (Drewnick a kol., 2005). C-ToF AMS má ve srovnání s Q-AMS jednak lepší detekční limity pro všechny měřené složky AA, tak širší rozsah měřených hmot, udávaných jako podíl hmotnosti ku náboji (m/z). Také C-ToF AMS však měří pouze v jednotkovém hmotnostním rozlišení, za účelem zlepšení rozlišovací schopnosti AMS byl v dalším kroku představen přístroj s vysoko-rozlišovacím detektorem (HR-ToF – high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer) (DeCarlo a kol., 2006). Ten již umožňuje analyzovat také jednotlivé fragmenty z hlediska elementárního složení (zejména H, C, N, O, S). Vývoj detekčních schopností jednotlivých AMS je vidět na obr. 2 a v tab. 1. U prozatím posledního spektrometru byla detekční schopnost zvýšena pomocí dlouhého ToF detektoru

(LToF-AMS – long time-of-flight aerosol mass spectrometer) (Graeffe a kol., 2023).



Obrázek 2: Ukázka rozlišení různých typů aerosolových hmotnostních spektrometrů (Převzato a upraveno z DeCarlo a kol., (2006)).

Za účelem lepší dostupnosti AMS byly navrženy jednodušší monitorovací aerosolové hmotnostní spektrometry (ACSM – aerosol chemical speciation monitor). Prvním z nich byl rovněž ACSM s kvadrupólovým detektorem (Q-ACSM – quadrupole aerosol chemical speciation monitor) (Ng a kol., 2011), následovaný ACSM s analyzátozem doby letu (ToF-ACSM – time-of-flight aerosol chemical speciation monitor) (Fröhlich a kol., 2013), resp. ACSM s analyzátozem doby letu a zlepšeným rozlišením (ToF-ACSM-X – time-of-flight aerosol chemical speciation monitor with extended resolution) (Aerodyne, 2023). Zmenšení a zjednodušení přístroje znamenalo absenci možnosti měření velikostní distribuce aerosolu a snížení rozsahu získaných hmot přibližně na 200 m/z . ACSM monitory přesto dokáží běžně měřit hlavní složky AA, jako je OA, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , a Cl^- , bez mořské soli.

Limitem měření těchto přístrojů je především nemožnost stanovení aerosolů, které nejsou za daných podmínek odpařeny a tím pádem ani analyzovány, např. minerální prach, elementární uhlík (EC – elemental carbon), nebo mořský aerosol. Nejvyšší nejistota vzniká díky nemožnosti měřit EC (tzv. saze), EC běžně zaujímá 10 až 15 % hmoty PM_{10} . Koncentrace EC jsou nejčastěji doplněny z jiných, souběžných měření představených v další části textu.

Níže uvedený přehled (tab. 1) představuje široké penzum AMS/ACSM určených pro analýzu aerosolů. Princip jejich měření, jež bude dále představen, je však u všech spektrometrů velmi podobný.

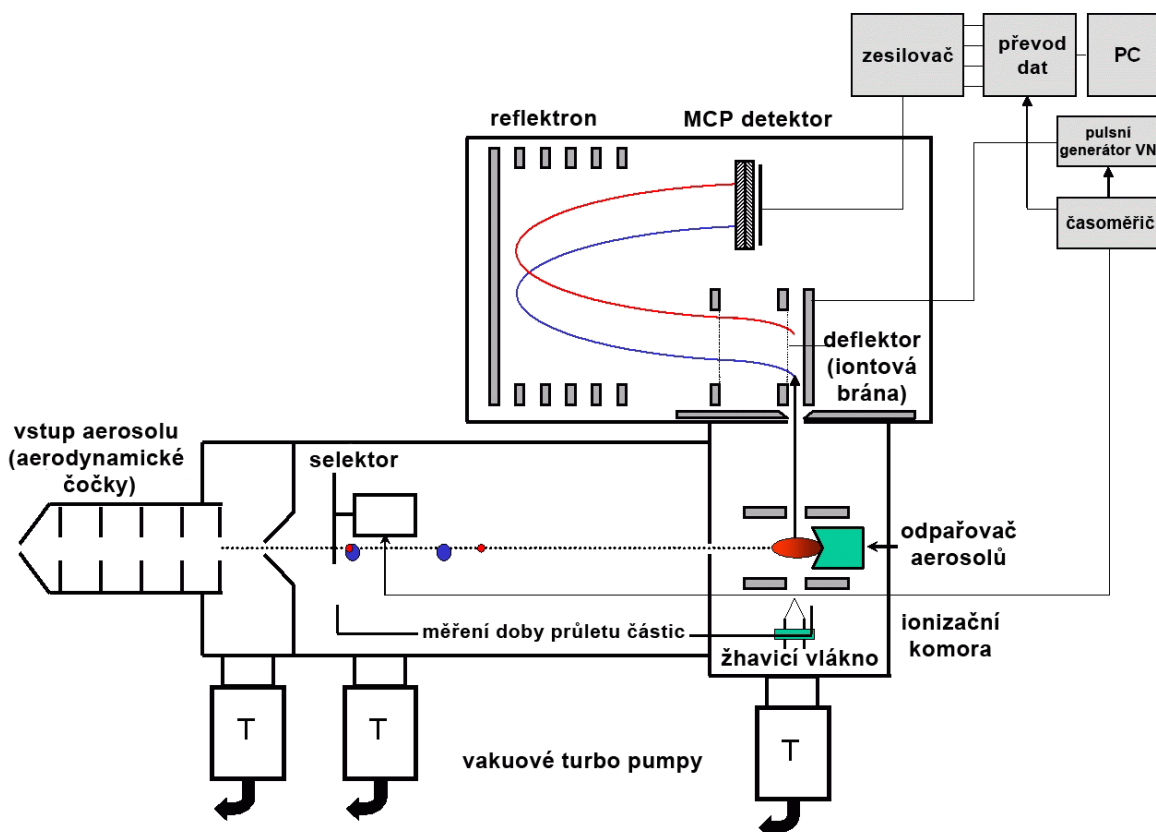
Tabulka 1: Přehled používaných aerosolových hmotnostních spektrometrů, jejich detekčních limitů, rozlišovacích schopností a měřicích rozsahů (převzato a upraveno z Lhotka a Vodička, 2024).

Typ spektrometrů	Detekční limit ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pro daný čas	Hmotnostní rozlišovací schopnost ($\text{m}/\Delta\text{m}$)	Rozsah m/z	Reference
Q-AMS ^a	0.25 (3 min.)	UMR+ (300)	1–300	(Jayne a kol., 2000)
C-ToF-AMS ^b	0.025 (1 min)	UMR+ (400)	1–400	(Drewnick a kol., 2005)
HR-ToF-AMS ^c	0.003 (V), 0.03 (W) (1 min)	2500 (V), 5000 (W)	1–1200	(DeCarlo a kol., 2006)
LToF-AMS ^d	0.04 (1 min)	7000	1–1000	(Graeffe a kol., 2023)
Q-ACSM ^e	0.2 (30 min)	UMR+ (200)	1–200	(Ng a kol., 2011)
ToF-ACSM ^f	0.31 (OA), 0.04 (SO_4^{2-}), 0.09 (NO_3^-), 0.06 (Cl^-), 0.19 (NH_4^+) (10 min)	UMR+ (200)	1–200	(Fröhlich a kol., 2013)

^a Q-AMS (Quadrupole AMS), ^b C-ToF-AMS (Compact Time-of-Flight AMS), ^c HR-ToF-AMS (High Resolution ToF-AMS), ^d LToF-AMS (Long ToF-AMS), ^e Q-ACSM (Quadrupole-Aerosol Chemical Speciation Monitor), ^f ToF-ACSM (Time-of-Flight-Aerosol Chemical Speciation Monitor).

+ UMR (Unit Mass Resolution).

Zjednodušené schéma AMS můžeme vidět na obr. 3. Dále bude popsán princip jejího fungování. Aerosol je nasáván přes aerodynamické čočky, díky kterým je soustředěn do úzkého paprsku, který prochází skrz vyevakuovanou komoru do odpařovače, tady jsou některé AA vypařeny, konkrétně nerefraktorní PM_{10} aerosoly (NR-PM_{10} – non-refractory PM_{10} aerosol), poté jsou ionizovány na rozžhaveném (600 °C) wolframovém vlákne a následně analyzovány detektorem (MCP – Multi Channel Plate).



Obrázek 3: Schéma C-ToF-AMS (Upraveno z Drewnick a kol. (2005) a Lhotka a kol. (2024)).

Uvnitř AMS je neustále udržováno vysoké vakuum (ca 10–15 Pa), to je zajištěno soustavou turbopump. Přestože je z proudu vzorku odstraněna většina nosných plynů, tak jich je stále více než AA. Hlavních složek atmosféry však není mnoho (N_2 , O_2 , Ar, H_2O , CO_2) a reprezentují tak poměrně málo m/z , které lze z následných analýz vyčlenit.

Aerosoly do spektrometru vstupují kritickou tryskou (otvor o průměru 100 μm), za kterou následují aerodynamické čočky. To je soustava několika dalších kritických trysek, zajišťující fokusaci nasátého AA do úzkého paprsku (Zhang a kol., 2004). Tato fokusace je závislá na vlastnostech částic aerosolu (jejich tvaru a velikosti).

Poté co aerosol vstoupil do přístroje, prochází fokusované částice přes vyevakovanou komoru k vypařovacímu kolektoru vyhřívávanému přibližně na 600°C. Přístroj tak detekuje pouze ty částice aerosolu, které se vypaří při teplotě 600°C a vysokém vakuu (Canagaratna a kol., 2007). Zdrojem elektronů jsou wolframová vlákna a vypařené složky aerosolu jsou většinou ionizovány stykem s elektrony o energií 70 eV; dochází tak k elektronové impaktní ionizaci (EI – electron impact). Následkem toho je fragmentace složek aerosolu a identifikace původních sloučenin je tak prakticky nemožná. Elektronovou impaktní ionizací je produkováno množství fragmentů, avšak fragmentace jednotlivých molekul zůstává velmi podobná. Díky tomu podíly mezi získanými fragmenty jsou povětšinou stabilní a stálé (Allan a kol., 2004).

Pouze jistá část AA, jež byly v odpařovací komůrce převedeny do plynné fáze a následně ionizovány (například výše popsanou EI) může být detekována hmotnostním detektorem. Za tímto účelem byl zaveden parametr ionizační účinnosti (IE – ionization efficiency) (Jimenez a kol., 2003), ten zahrnuje 1) pravděpodobnost ionizace molekuly, 2) účinnost transportu molekuly do oblasti detektoru a 3) účinnost detektoru samotného.

Vedle měření chemického složení aerosolů dokáže AMS (nikoliv ACSM) měřit také velikostní distribuci částic. Během vzorkování v režimu analýzy doby letu částic (PToF – practical time of flight) je do dráhy letu aerosolu vložen selektor, ten propouští pouze jednotky procent vzorkovaných částic jednou za krátký interval. V průběhu letu dochází k rozdělení částic dle velikosti – větší letí pomaleji než menší. Přístroj zaznamenává dobu letu jednotlivých m/z mezi selektorem a vypařovací komůrkou a měří tak složení jednotlivých velikostních frakcí (Jayne a kol., 2000).

AMS i ACSM je třeba pravidelně kalibrovat, kontrolován je průtok, vycentrování aerodynamických čoček, IE a u AMS také velikost částic, tedy kalibrace PToF. Během odběru a analýz aerosolu dochází k nejrůznějším typům ztrát. Jsou to zejména ztráty, které nastaly při vstupu AA do AMS/ACSM, a to včetně již popsaných a definovaných ztrát na aerodynamických čočkách. Dále jde o ztráty částic dopadajících na odpařovač a podíl skutečně vypařených částic. Účinnost záchytu (CE – collection efficiency) aerosolu pomocí AMS/ACSM, je ovlivněna velikostí, tvarem a chemickým složením částic. Ztráty, a tím i CE jednotlivých AMS, byly pozorovány blízko 50 %. Tuto hodnotu (CE = 0.5) je následně nezbytné promítnout do výpočtu reálných koncentrací (Huffman a kol., 2005). Velikost a tvar částic a s tím spojené CE je ovlivněno také relativní vlhkostí vzorku. Ta je velmi proměnlivá, proto je nezbytné provádět sušení částic na vstupu do analyzátoru. To výrazně dopomáhá stálé účinnosti přístroje.

Rozdílné chemické složení částic je promítnuto do korekčního faktoru zahrnujícího účinnost záchytu závislou na chemickém složení (CDCE – composition-dependent collection efficiency), parametr CDCE zohledňuje vliv chemického složení aerosolů na jeho ztráty (Middlebrook a kol., 2012). Kupříkladu nejméně kulovité částice $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vykazují nejhorší fokusaci a tím i největší ztráty (nízké CDCE), naproti tomu částice NH_4NO_3 , blížící se kulovitému tvaru, mají ztráty malé a CDCE poměrně vysoké (Huffman a kol., 2005). Tyto korekce jsou počítány až ve specializovaném softwaru vyvinutém za účelem zpracování dat, konkrétně se jedná o program Squirrel (Sueper, 2023)

(<https://cires1.colorado.edu/jimenezgroup/ToFAMSResources/ToFSoftware/index.html#Analysis2>), který je vhodný pro data z AMS, pro ACSM je to program Tofwerk. Oba programy fungují v prostředí programu Igor (www.wavemetrics.com).

Během zpracování dat jsou vypočteny základní parametry a provedeny primární úpravy, jako je např. korekce na tzv. základní linii (baseline) a úprava m/z signálu. Dále jsou provedeny kroky vedoucí k pokročilejšímu zpracování dat, jako je např. úprava na tzv. airbeam, tedy signál, který udává počet iontů dusíku a kyslíku v plynné fázi. Parametr airbeam je hodnocen nepřetržitě a jeho změny jsou používány jako korekční faktor reflektující změny okolí (Canagaratna a kol., 2007). Úkolem zpracování dat je přiřadit signály jednotlivých hmot hlavním skupinám chemických sloučenin (OA, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻) na základě tzv. fragmentační tabulky (Allan a kol., 2004). Fragmentační tabulku lze modifikovat dle prostředí, ve kterém proběhlo měření (Tobler a kol., 2020) a při vyhodnocení dat lze stanovit také další složky AA, např. polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) (Dzepina a kol., 2007).

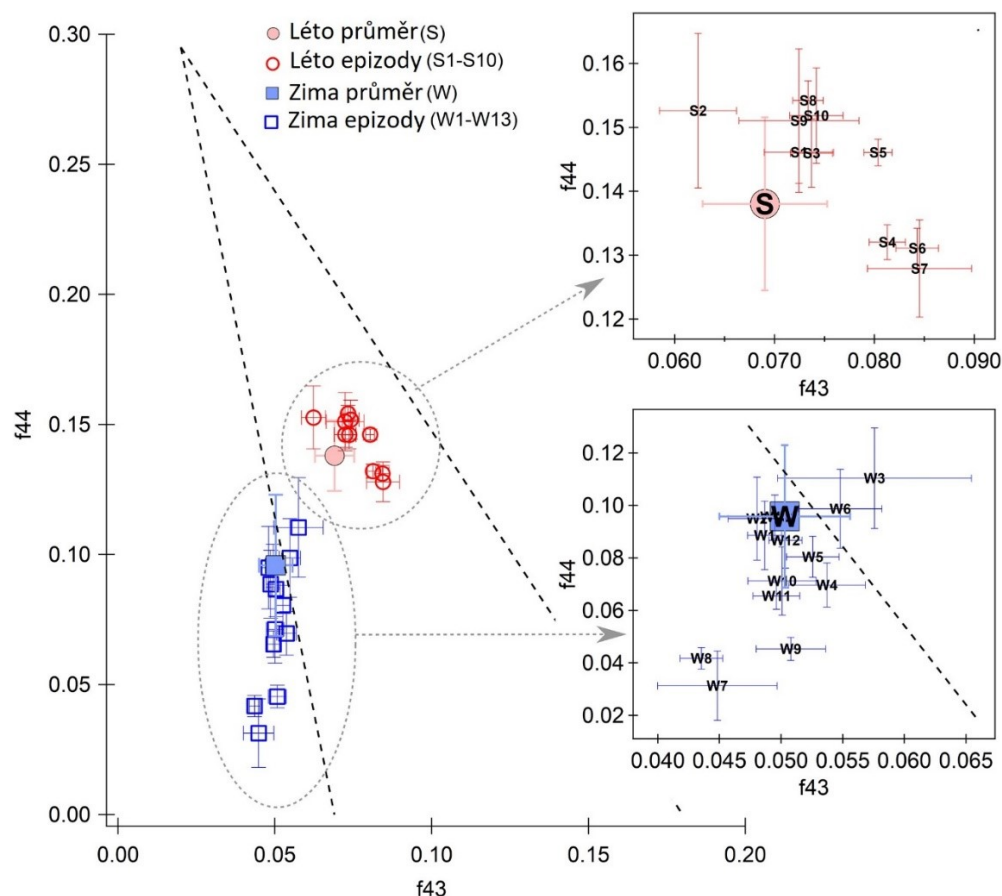
Výsledkem z AMS/ACSM jsou hmotnostní spektra s definovaným chemickým složením a u AMS i velikostní distribuce aerosolu v čase. Hmotnostní spektrometry jsou vhodné jak k měření na odlehlých lokalitách s velmi čistým ovzduším (Giordano a kol., 2017) tak k měření v silně znečištěných oblastech (He a kol., 2011). Měření mohou být prováděna také za účelem výzkumu vertikální distribuce AA (Xie a kol., 2019) případně k vyhodnocení vírové kovariance a toků aerosolových částic (Farmer a kol., 2011). Taková měření je možno provádět až v milisekundovém časovém rozlišení (Kimmel a kol., 2011). Vzorkování ovzduší pomocí AMS/ACSM však nemusí být jen stacionární, ale může probíhat i za pomoci mobilních zařízení, např. letadel (Capes a kol., 2008; Decarlo a kol., 2008), lodí (Boreddy a kol., 2023), nebo automobilů (Kolb a kol., 2004).

Monitorovací kampaně mohou probíhat i ve vnitřních prostředích (Talbot a kol., 2016), mohou se zaměřovat na změnu AA při přechodu z vnitřního do vnějšího prostředí a naopak (Talbot a kol., 2017) nebo se zabývat formováním poměrně specifických aerosolů vznikajících v domácnostech (Schwarz a kol., 2017). Hmotnostní spektrometry mohou měřit také v různých laboratořích, a to při experimentech probíhajících v rozličných atmosférických nebo spalovacích komorách (Yazdani a kol., 2021). Dalším příkladem možného využití těchto přístrojů jsou laboratorní offline analýzy aerosolu, který již byl odebrán na filtry (Daellenbach a kol., 2016; Zhou a kol., 2021).

Získané výsledky z různých oblastí lze využít například při dlouhodobém hodnocení znečištění ovzduší AA (Bressi a kol., 2021) nebo také k hodnocení zdrojů AA (zejména OA), a to především metodou PMF v kombinaci s multilineární metodou (ME-2 – Multilinear Engine) (Lanz a kol., 2007; Paatero, 1999). Popis těchto metod hodnocení zdrojů AA/OA je předmětem kapitoly 2.6. Data z AMS lze využít také k výpočtu různých vlastností AA, jako je například hygroskopicita AA (Pöhlker a kol., 2023), hustota OA (Kuwata a kol. 2012; Pokorná a kol. 2022)

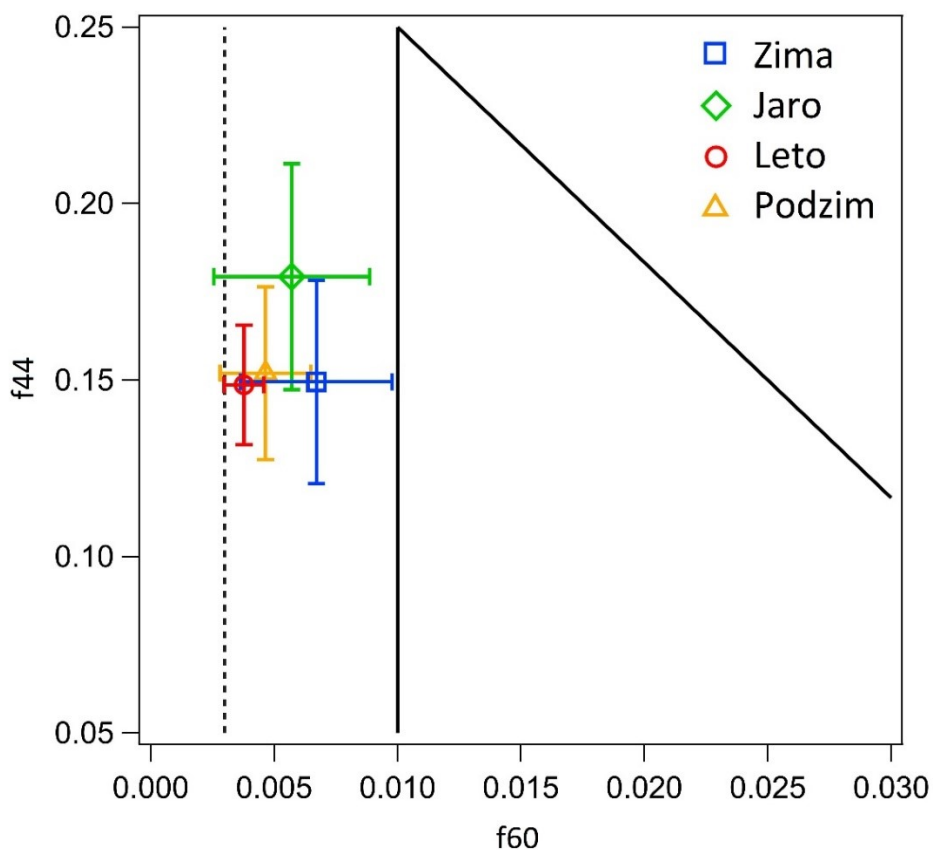
nebo těkavost a velikostní distribuce různých složek AA (Pokorná a kol., 2022; Xu a kol., 2019).

Jako diagnostiku z výsledků AMS i ACSM lze využít fragmentační poměry OA. Například f_{44} je poměr m/z 44 / $\Sigma m/z$ OA. Využívá se především porovnání fragmentů f_{44} a f_{43} (Ng a kol., 2010), kterým můžeme dobře popsat oxidační stav OA v atmosféře (Obr. 4) (Canagaratna a kol., 2015). Pokud je podíl fragmentu f_{44} vyšší je aerosol více oxidovaný.



Obrázek 4: Příklad zobrazení výsledků srovnání organických fragmentů f_{44} a f_{43} . Chybové úsečky (tzv. vousy) představují směrodatnou odchylku a vyznačená plocha typický prostor ve kterém se podíly f_{44} a f_{43} nalézají (Převzato a upraveno z Pokorná a kol. 2022).

Srovnáním f_{44} a f_{60} můžeme popsat vliv čerstvých anebo transportovaných emisí ze spalování biomasy (BB – biomass burning), protože fragment f_{60} lze využít jako fingerprint pro emise ze spalování dřeva (Obr. 5) (Cubison a kol., 2011).



Obrázek 5: Příklad zobrazení výsledků srovnání organických fragmentů f44 a f60. Chybové úsečky (tzv. vousy) představují směrodatnou odchylku; čárkovaná svislá čára prostor, ve kterém se nalézají podíly f44 a f60 při ovlivnění lokality BB a vyznačená trojúhelníková oblast prostor přímého vlivu primárních emisí z BB (Převzato a upraveno z Lhotka a kol. 2024).

V posledních letech dochází taktéž k rozvoji hmotnostních spektrometrů, které využívají tzv. měkkých ionizačních technik. Výhodou těchto přístupů je, že získáme online informace o molekulárním složení částic, nikoliv pouze o jejich následných fragmentech. Příkladem takovýchto přístrojů mohou být hmotnostní spektrometr s chemickou ionizací a s vysokorozlišovacím analyzátozem doby letu doplněný o vstupní filtr pro plyny a aerosoly (Lopez-Hilfiker a kol. 2014), dále hmotnostní spektrometr zaměřující se na jednu částici (Cai a kol., 2015) nebo extrakční hmotnostní spektrometr s ionizací elektrosprejem a analyzátozem doby letu (Lopez-Hilfiker a kol. 2019). Žádný z těchto přístrojů však nebyl doposud v České republice na žádné vzorkovací lokalitě využit.

Podobným zařízením jako jsou AMS a ACSM je hmotnostní spektrometr s přenosem protonů a analyzátozem doby letu (PTR-ToF-MS – proton-transfer-reaction mass spectrometr). Tento spektrometr je využíván k měření plynných látek, VOC. Ty v atmosféře fungují jako prekurzory OA (Yuan a kol., 2017). Výsledky z měření PTR-ToF-MS a AMS/ACSM je možno

zkombinovat do většího datového souboru, a to při popisu zdrojů OA i jejich prekurzorů (Song a kol., 2023). Výsledky z hmotnostních spektrometrů mohou být doplněny také o výsledky měření některých kovů (Tremper a kol., 2018). Výsledky OA a kovů mohou být rovněž zkombinovány a díky tomu může dojít k zpřesnění určení zdrojů AA na sledované stanici (Belis a kol., 2019).

2.4. Měření elementárního a černého uhlíku

K měření uhlíkatých aerosolů se využívá více přístupů. Stanovení EC (elementárního uhlíku) je obvykle prováděno termo-optickou metodou, zatímco měření eBC (ekvivalentního černého uhlíku) optickou metodou (Petzold a kol., 2013).

OC/EC analyzátor využívá metody termální optické analýzy pro zjištění celkového uhlíku (TC), organického uhlíku (OC) a elementárního uhlíku. Aerosoly nashromážděné na křemenném filtru se nejprve desorbují v inertní atmosféře (He) a následně v oxidační atmosféře (směs He a O₂), a to při postupně se zvyšující teplotě. Uhlíkaté částice jsou díky katalyzátoru přetransformovány na plynný CO₂, který je detekován pomocí infračerveného záření. Na základě změn absorpce světla na filtru je stanoven předěl mezi OC a EC a následně je stanovena hmotnostní koncentrace EC. Přístroj, metoda analýzy i zpracování dat je detailně popsán ve Vodička a Schwarz, (2017).

Aethalometr je přístroj určený k měření eBC. Stanovení koncentrací eBC je u přístroje založeno na měření absorpce světla na filtru se zachycenými aerosoly. Příkladem přístroje využívajícího tuto metodu je Aethalometr model AE33 (dále jen AE33). Ten využívá k určení koncentrací eBC výsledky ze sedmi vlnových délek (370, 470, 520, 590, 660, 880 a 950 nm). Postup výpočtu koncentrací eBC je uveden níže:

$$eBC = \frac{S \times (\Delta ATN_1 / 100)}{F_1 (1 - \varphi) \times \sigma_{air} \times C \times (1 - k \times ATN_1) \times \Delta t} \quad (1)$$

Kde S je exponovaná plocha filtru, ATN_1 optický útlum, F průtok, φ koeficient ztráty, σ_{air} hmotnostní absorpční průřez, C parametr vícenásobného rozptylu, k parametr kompenzace a Δt čas vzorkování. Tento výpočet je detailně popsán v Drinovec a kol., (2015).

Pro odhad příspěvku eBC pocházejícího ze spalování biomasy (eBC_{bb}) a z fosilních paliv (eBC_{ff}) lze využít tzv. aethalometr model založený na závislosti absorpčního koeficientu na vlnové délce (Zotter a kol., 2017). Přístroj, zpracování získaných dat i celý popis měření využitého pro účely této práce je podrobně popsán v Mbengue a kol., (2020).

2.5. Další doplňková měření a analýzy prostorového původu zdrojů aerosolu

Výsledky z AMS je vhodné doplnit o data z dalších přístrojů, popřípadě kombinovat s daty získanými jiným způsobem měření atmosféry. Tyto doplňkové metody měření budou dále stručně představeny.

Doporučené je srovnání s výsledky spektrometru pro měření velikosti částic podle jejich pohyblivosti (MPSS – mobility particle size spectrometer; Wiedensohler a kol., 2018), jehož výstupem je velikostní distribuce jemných atmosférických aerosolů do velikosti přibližně 800 nm. Celkové objemy částic AA vypočtené z výsledků MPSS a AMS/ACSM spolu např. s aethalometrem je vhodné porovnat a zjistit tak kvalitu získaných dat (Poulain a kol., 2020 a Pokorná a kol., 2022).

Dále je vhodné informace o stavu atmosféry doplnit o koncentrace plynných složek atmosféry, a to především oxidů dusíku (NO a NO₂, souhrnně označené jako NO_x) měřených např. metodou chemiluminiscence a oxidu siřičitého (SO₂) měřeného např. pomocí UV-fluorescence. Úroveň poznání atmosférických dějů můžeme prohloubit také díky koncentracím oxidu uhelnatého (CO) a ozonu (O₃) měřených například pomocí absorpční spektrometrie. Vhodnou doplňující informací jsou také hodnoty koncentrací PM₁₀ a PM_{2,5}, které jsou nejčastěji měřeny radiometricky. Lze taktéž provést srovnání výsledků radiometrických měření PM_{2,5} a výsledků AMS/ACSM spolu např. s aethalometrem za účelem dalšího vyhodnocení kvality dat.

Důležitými zdroji dalších informací o znečištění ovzduší jsou hodnoty meteorologických parametrů, jako je například teplota, rychlost větru (*ws*) a směr větru (*wd*), srážky, relativní vlhkost vzduchu, výška mezní vrstvy atmosféry (která může sloužit k výpočtu ventilačního indexu, tj. součinu výšky mezní vrstvy atmosféry a rychlosti větru) nebo úroveň slunečního svitu. Další informace mohou nabídnout také údaje o stavu počasí nebo oblačnosti a její spodní vrstvě. Přínosná je také analýza zpětných trajektorií vzdušných mas, které mohou být seskupeny do přehlednějších klastrů metodou klastrování (Wang, a kol. 2009; Waked a kol. 2018).

Často používanými nástroji sloužícími ke zlepšení identifikace a popisu zdrojů AA, které využívají meteorologické parametry (rychlost a směr větru) jsou podmíněná pravděpodobnostní funkce (CPF – conditional probability function), resp. podmíněná bivarietní pravděpodobnostní funkce (CBPF – conditional bivariate probability function; Uria-Tellaetxe a Carslaw (2014). CBPF byla vyvinuta díky rozšíření CPF o další parametr, o *ws*, jako další parametr vnesený na radiální ose. Bivarietní přístup nabízí další informace o původu AA, CBPF

je definováno:

$$CBPF_{\Delta\theta,\Delta u} = \frac{m_{\Delta\theta\Delta u:C \geq x}}{n_{\Delta\theta\Delta u}} \quad (2)$$

kde $m_{\Delta\theta\Delta u}$ je počet vzorků v jednotlivých větrných sektorech $\Delta\theta$ s definovanou $ws \Delta u$, u kterého byla naměřena koncentrace C vyšší, než byla předem určená hodnota x (například průměr nebo median); $n_{\Delta\theta\Delta u}$ je celkový počet vzorků z daného intervalu ws . Rozšíření CPF o ws tak nabízí více informací o původu jednotlivých zkoumaných zdrojů, protože jejich závislost na ws může být rozdílná. Výsledkem CBPF jsou bivarietní polární grafy, popisující změnu pravděpodobnosti naměření nadlimitních koncentrací, a to v závislosti na ws a wd v polární soustavě souřadnic (Uria-Tellaetxe a Carslaw, 2014).

Zpětné trajektorie nemusí být seskupeny jen v souhrnných klastrech, ale mohou být například využity také jako nástroj pro analýzu potenciálního příspěvku zdroje, (PSCF – Potential Source Contribution Function; Ashbaugh (1983)). Tato metoda popisuje pravděpodobnost, s jakou vzduchová hmota o koncentraci studovaného polutantu vyšší, než je předem stanovené kritérium (například průměr nebo median), dorazí na popisované místo poté, co přešla přes předem definovanou a popsanou zeměpisnou oblast. Při výpočtu PSCF je hodnocené místo rozděleno na síť čtverců o stejné velikosti a určených rozměrech i a j . Jestliže N ukazuje celkový počet bodů trajektorie za hodnocený čas a n_{ij} počet těchto bodů, jež souvisejí s jednou konkrétní definovanou buňkou ij je pravděpodobnost daného jevu (A_{ij}) možné vyjádřit tímto vztahem (Hoh a Hites, 2004):

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N} \quad (3)$$

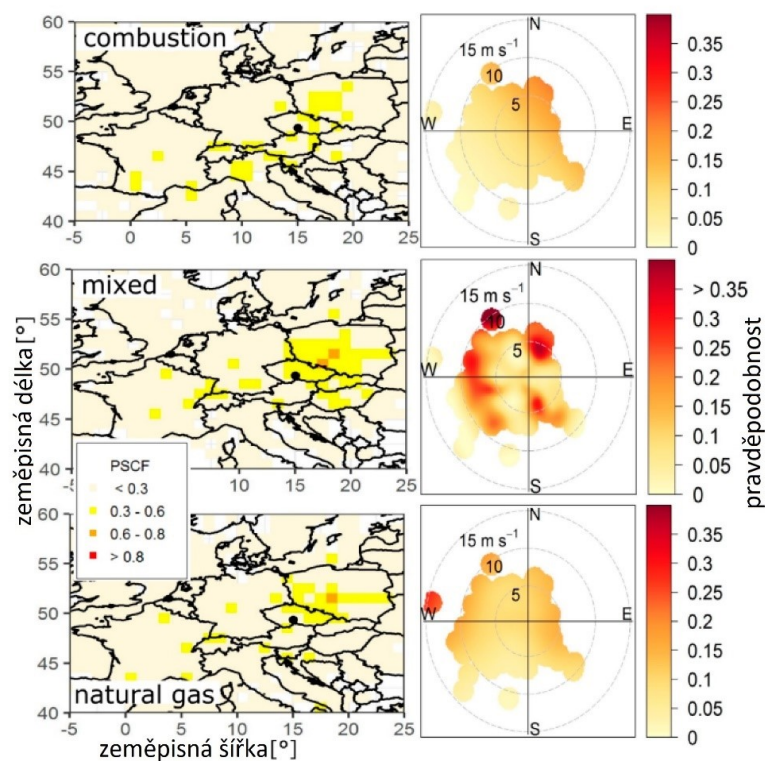
Pokud pro totožnou buňku ij , existuje m_{ij} bodů, které souvisejí se zpětnou trajektorií vzdušných mas, jež dosáhla sledované oblasti s koncentracemi látky nebo faktoru vyšší, než je předem definovaná hodnota, pak pravděpodobnost popisovaného jevu B_{ij} můžeme popsat následujícím vztahem:

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \quad (4)$$

PSCF je tak definováno jako podmíněnou pravděpodobnost, dvou výše popsaných dějů, a lze ho popsat touto rovnicí:

$$PSCF = P_{ij} = \frac{P[B_{ij}]}{P[A_{ij}]} \quad (5)$$

Metody CBPF i PSCF mohou být počítány za pomoci celé řady softwarů, například v programu R studio (R Core Team 2024) nebo ZeFir (Petit a kol., 2017), který funguje v prostředí programu Igor. Příklady zobrazení výsledků CBPF i PSCF jsou uvedeny na Obr. 6.



Obrázek 6: Výsledky vypočtené metodami PSCF (vlevo) a CBPF (vpravo). Převzato a upraveno z (Lhotka a kol., 2019).

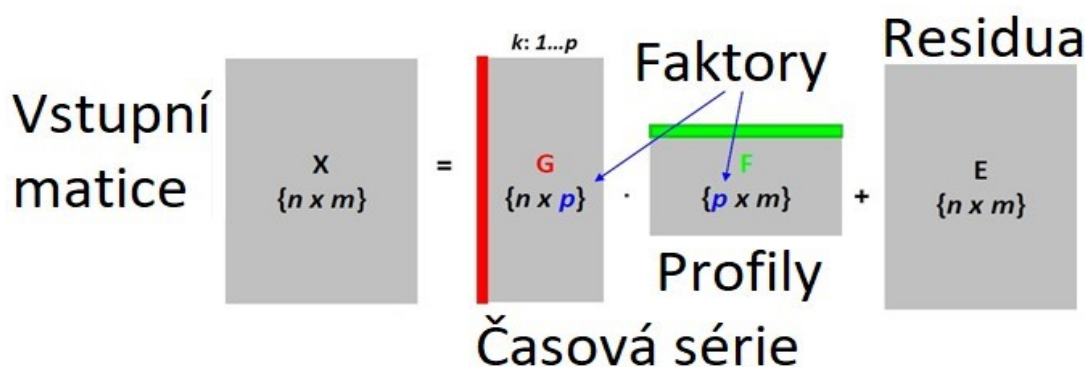
2.6. Určování zdrojů atmosférických aerosolů

Identifikace zdrojů znečišťujících látek, např. AA pouze z emisních inventur je pro celou řadu sloučenin velmi komplikovaným procesem, protože prosté měření emisí z velkých zdrojů znečištění ovzduší nabízí pouze zlomek celkových informací a kalkulace u ostatních zdrojů znečištění ovzduší (například přírodních zdrojů, vytápění domácností nebo dopravy) může být ovlivněna významným zdrojem nejistot. Zdroje různých složek AA se proto snažíme popisovat zejména zpětně, na základě vyhodnocené imisní zátěže receptorové oblasti (Ulbrich a kol., 2009). Příkladem metod, jež našly při určování zdrojů znečištění ovzduší významnější použití, řadíme diagnostické poměry specifických sloučenin (Gordon a Bryan, 1973), metody založené na analýze izotopů (Fisseha a kol., 2009), na hodnocení trajektorií vzdušných mas či na rychlosti a směru větru (Petit a kol., 2017). Nejvíce rozšířenými jsou však receptorové modely, příkladem těchto modelů je dále popsána metoda pozitivní maticové faktorizace (PMF) (Viana a kol., 2008).

Data z AMS zpracovaná standardním postupem popsaným výše mohou být použita jako vstupní matice pro analýzu dat pomocí PMF (Paatero & Tapper, 1994). Ta se obvykle provádí v programu Sofi/Sofi Pro (Datalystica Ltd., Villigen, Švýcarsko) využívajícím i algoritmus ME-2

(Canonaco a kol., 2013; Paatero, 1999). Do PMF vstupují dvě matice dat. První je matice koncentrací jednotlivých m/z v čase. Druhá, stejnorozměrná matice, obsahuje nejistoty měření jednotlivých m/z . Vstupní matice musí být nejprve očištěna o záporné hodnoty a následně jsou spuštěny první testovací analýzy, které slouží k odstranění měření s vysokými hodnotami residuů. Metoda PMF nebyla primárně vyvinuta pro data z AMS či ACSM, avšak možnosti využití PMF pro tento typ dat jsou zkoumány a rozvíjeny již více než 15 let (Lanz a kol 2010; Canonaco a kol. 2013; Canonaco a kol., 2021).

Postup modelování můžeme vidět na obr. 7. Matice koncentrací \mathbf{X} je modelem PMF rozdělena na součin časové série \mathbf{G} a profilů \mathbf{F} , a to pro jednotlivé faktory p . K tomu model vytvoří matici residuů \mathbf{E} , tedy tu část dat, která nebyla modelem interpretována (Paatero & Tapper, 1994).



Obrázek 7: Vstupní datová matice \mathbf{X} a výsledek modelování PMF, součin matice \mathbf{G} představující časovou sérii a \mathbf{F} představující hmotnostní spektra jednotlivých faktorů. Matice \mathbf{E} představuje rezidua (upraveno z: Crippa a kol., (2013)).

\mathbf{G} i \mathbf{F} jsou vypočteny za účelem nalezení optimálního řešení PMF pomocí ME-2 modelu, Optimální řešení PMF se hledá minimalizací hodnoty Q v souladu se všemi nastavitelnými i předem určenými parametry modelu (Paatero, 1999):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

kde e_{ij} jsou rezidua modelu v bodě ij a σ_{ij} jsou nejistoty měření matice \mathbf{E} v bodě ij .

PMF podléhá rotační nejednoznačnosti, kdy různé kombinace \mathbf{G} a \mathbf{F} dávají podobné hodnoty Q . Některé z těchto kombinací mohou zahrnovat smíšené faktory anebo nereálné výsledky. Kvůli omezení této rotační nejednoznačnosti je model omezován různými předdefinovanými podmínkami. Předchozí práce ukázaly, že omezení vybraných POA faktorů, jejich příklady jsou uvedeny v tab. 2, pomocí jejich referenčních spekter a povolených odchylek od nich je pro data z hmotnostních spektrometrů účinnou metodou izolace množiny

interpretovatelných výsledků PMF (Lanz a kol., 2010; Canonaco a kol., 2013; Crippa a kol., 2014). Velikost povolené odchylky je definována tzv. hodnotou a („ a -value“), která určuje, do jaké míry se jednotlivé m/z v hmotnostním spektru hledaného profilu mohou během výpočtu měnit.

$$f'_{kj} = f_{kj} \pm a * f_{kj} \quad (7)$$

Index j označuje aktuální proměnnou faktoru k . Parametr a se pohybuje v rozsahu od 0 do 1, kdy například hodnota 0,1 umožňuje variabilitu $\pm 10\%$ (Canonaco a kol., 2021). Abychom získali stabilní řešení modelu PMF, provádíme takzvané re-analýzy, označované také jako *bootstrap*. Převzorkování pomocí bootstrapu náhodně vybere podmnožinu původní matice a přeskládá některé řádky nebo sloupce tak, aby vytvořilo novou matici se stejnou velikostí (Effron., 1979). Při dostatečném počtu běhů tak může poskytnout statistickou nejistotu řešení PMF.

Jednotlivé faktory PMF jsou následně identifikovány na základě jejich časových řad, hmotnostních spekter, denního chodu a srovnání s výsledky externího měření. Získané profily můžeme rozdělit na POA a oxidované organické aerosoly (OOA). Příklady konkrétních POA a OOA jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2: Příklady faktorů OA získaných modelem PMF.

Název faktoru	Angl. Název	Zkratka
uhlovodíkové aerosoly	hydrocarbon-like OA	HOA
spalování biomasy	biomass burning OA	BBOA
vaření	cooking-like OA	COA
spalování uhlí	coal combustion OA	CCOA
spalování pevných paliv	solid fuel combustion OA	SFOA
provoz lodí	ship industry OA	SHIPOA
cigaretový kouř	cigarette smoking OA	CSOA
oxidovaný OA	oxidised-oxygenated OA	OOA
více oxidovaný OA	more oxidised-oxygenated OA	MO-OOA
méně oxidovaný OA	less oxidised-oxygenated OA	LO-OOA

Jednotlivé faktory PMF jsou charakteristické svými specifickými hmotami m/z , například faktor uhlovodíkové aerosoly (HOA) je charakteristický m/z 41, 43, 55 a 57

(Canagaratna a kol., 2004), ty reprezentují čerstvé emise ze spalování paliv, což je spojuje buď s emisemi z dopravy, nebo ze spalování v lokálních topeništích (Poulain a kol., 2011). Pro faktor spalování biomasy (BBOA) jsou charakteristické hmoty m/z 60, a 73, tj. markery rozkladu anhydro-sacharidů, jako je například levoglukosan (Alfarra a kol., 2007), ukazatel spalování dřeva (Cubison a kol., 2011). Spalování vlhkého dřeva může přispívat k vyššímu zastoupení m/z fragmentu 137 (Lin a kol., 2017). Faktor spalování uhlí (CCOA) obsahuje charakteristické m/z 69, 115, 128, 152, 165, 176, 178, 202 a 215 (Dall'Osto a kol., 2013; Tobler a kol., 2021; Wang a kol., 2024), které souvisejí s nenasycenými uhlovodíky, zejména PAU.

Snažíme-li se popsat zdroje OA za delší časové období (např. rok), můžeme využít metody tzv. rolování (Rolling PMF). Výhodou tohoto postupu je možnost popsání změn zdrojových profilů v průběhu roku (Paatero a kol., 2014). Například Canonaco a kol., (2015) prokázali značnou sezónní variabilitu profilů faktorů OOA, proto byla nejprve navržena analýza PMF v menším časovém okně (např. 14 dní) (Parworth a kol., 2015), aby byla tato technika dále zdokonalena díky mechanismu rolování (Canonaco a kol., 2021). Rolování umožňuje modelu přizpůsobit časové variace profilů (např. biogenní vlivy oproti vlivu spalování biomasy na OOA faktory), a obvykle tak poskytuje lépe separované faktory OA. Zásadní nevýhodou postupu rolování je, že lze jen poměrně složitě měnit počet fixovaných faktorů.

Za účelem standardizace postupu analýzy PMF na datech z AMS/ACSM a minimalizace subjektivity jednotlivých uživatelů byl v práci Chen, a kol., (2022) vyvinut standardizovaný protokol PMF pro dlouhodobé datové sady využívající Sofi Pro, který je zjednodušeně popsán v tab.3.

Tabulka 3: Doporučený postup při analýze PMF na datech z AMS/ACSM pro dlouhodobé datové sady v programu Sofi Pro.

	Název kroku	Detailní popis
krok 1	Sezónní řešení PMF	Řešení bez fixace profilu/ů (2 – 8 faktorů)
		Test přítomnosti faktorů OA (POA/OOA)
		Analýza residuí
		Test prvních řešení s fixací profilu/ů
krok 2	Sezónní bootstrap řešení	Řešení s omezenými počtem POA a konkrétním „a-value“
		Bootstrap řešení s náhodnými „a-value“ s horní hodnotou a 0,4 – 0,5
		Kontrola bootstrap řešení
krok 3	Rolling PMF	Řešení s omezenými počtem POA z kroku 2 a náhodným „a-value“
		Řešení s bootstrap a různou délkou okna PMF (7, 14, nebo 28 dnů)
		Nastavení počtu faktorů dle závěrů z kroku 1
krok 4	Volba kritérií	Definice konkrétních kritérií dle počtu faktorů a řešení z kroku 1
		Volba vhodných statistických testů k výběru nejlepších běhů PMF
		Optimalizace nejlepšího řešení

Prvním krokem je příprava sezónního řešení PMF, a to nejprve bez fixace primárních faktorů. Díky tomuto postupu získáme první vhled do hodnocených dat a případně můžeme vygenerovat profily vhodné k fixaci. Následně jsou testována sezónní bootstrap řešení se zafixovanými primárními faktory. Dalším krokem může být sezónní řešení s využitím metody Rolling PMF.

Důležitým krokem při nalezení nejlepších řešení modelu PMF je volba a optimalizace kritérií, a to zejména s ohledem na velký počet běhů PMF nutných pro detailní analýzu, např. pro jednoroční datovou sadu s třicetiminutovým časovým rozlišením je to více než 15 000 běhů. V takovém případě není kontrola každého jednotlivého běhu PMF proveditelná. Výběr založený na těchto kritériích by měl být použit, jak k hodnocení kvality běhů PMF, tak ke třídění

neomezených faktorů pro další průměrování. Výběr na základě kritérií byl velmi podrobně vysvětlen v Canonaco a kol., (2021), zde bude popsán pouze zjednodušeně. Sofi Pro umožňuje uživateli definovat kritéria na základě časových řad a/nebo profilů faktorů pro výběr přijatelných a rozumných řešení. Nepřesně definovaná kritéria třídění mohou vést ke smíchání nezafixovaných faktorů. Nejčastěji používaná kritéria jsou uvedena v tab. 4.

Tabulka 4: Popis kritérií využívaných pro nalezení vhodného řešení PMF

	Kritérium	Typ	Práh hodnocení	Popis
1	HOA vs NO _x	R ² , časová série	p-hodnota ≤ 0.05	Je třeba ověřit i další potenciální zdroje NO _x a eBC _{ff} a zvážit lepší kritéria pro HOA.
2	HOA vs eBC _{ff}	R ² , časová série	p-hodnota ≤ 0.05	
3	BBOA vs eBC _{bb}	R ² , časová série	p-hodnota ≤ 0.05	eBC _{bb} může korelovat i s dalšími faktory (například CCOA nebo OOA), je třeba to ověřit.
4	Vysvětlená část m/z 60 pomocí BBOA	průměrná časová série	p-hodnota ≤ 0.05	Prověření vysvětlené variability m/z 60 pomocí BBOA, ujištění, zda vysvětluje většinu variability m/z 60 pomocí tohoto čerstvého BBOA.
5	Vysvětlená část m/z 115 pomocí CCOA	průměrná časová série	p-hodnota ≤ 0.05	Stejně jako pro předchozí kritérium, jen pro m/z 115 a faktor CCOA.
6	faktor_4, m/z 44	frakce profilu	*>0 (-)	Seřazení LO/MO-OOA na základě intenzity f44 pro první faktor bez fixace.
7	faktor_5, m/z 43	frakce profilu	*>0 (-)	Sledování intenzity f43 pro druhý faktor bez fixace, k ujištění, že je větší než 0.

* Podíl koncentrace hmoty m/z 44 resp. 43 pro individuální faktor ku celkové

koncentraci této hmoty.

Hodnoticí kritéria jsou využívána jak pro zafixované POA faktory, tak pro faktory OOA, pokud jsou zjišťovány i další faktory (zejména další faktory POA) jsou tato kritéria volena individuálně, dle parametrů studované lokality.

V posledních letech je kladen stále větší důraz na určování zdrojů AA/OA v reálném čase, a to zejména v městském prostředí. Za tímto účelem byl vyvinut nástroj určování zdrojů OA v reálném čase (Real-Time Source Apportionment of Organic Aerosols; Chen, a kol., 2022), ten může poskytnout kvalitní informace o zdrojích OA, a to v časovém rozlišení až 30 minut. Tento přístup bude pravděpodobně dále rozvíjen.

Zdroje OA není nutné hodnotit jen na základě výsledků měření pomocí AMS, ale také například z koncentrací jednotlivých frakcí OC (Kozáková a kol. 2019), dikarboxylových kyselin a cukrů (Vodička a kol., 2023), nebo na základě stanovených ve vodě rozpustných organických aerosolů pomocí nukleární magnetické rezonance (Horník a kol., 2024) popřípadě na základě výsledků regionálního chemického transportního modelu (Bartík a kol., 2024).

2.7. Motivace a cíle práce

Atmosférické aerosoly ovlivňují lidské zdraví (Dockery a Pope, 1994; Liu a kol., 2019) i klimatický systém země tím, že rozptylují nebo pohlcují sluneční záření a mění fyzikální vlastnosti atmosféry, a to zejména oblaků (IPCC 2023). Atmosférický aerosol je složitou směsí pevných, kapalných nebo směsných částic zahrnující OA, EC i anorganické látky (např. síran a dusičnan amonný, kovy, prvky zemské kůry), které jsou suspendovány v ovzduší. Velký zájem při studiu AA je věnován koncentracím a zdrojům OA, protože OA může představovat 20 až 90 % celkových koncentrací AA (Zhang a kol., 2007; Jimenez a kol., 2009; Chen a kol. 2022).

V současné době vyvolávají AA značný vědecký zájem i politickou pozornost (Kulmala a kol., 2004; Kroll a Seinfeld, 2008; Lanz a kol., 2010). Studium a hlubší pochopení jejich negativních dopadů na zdraví lidí i životní prostředí dalo podnět ke vzniku politik a směrnic zaměřujících se na kontrolu úrovně znečišťujících látek v ovzduší. V důsledku toho došlo v minulosti ke snížení celkových koncentrací AA v atmosféře, a to zejména v Evropě a Severní Americe, k dalšímu zlepšení kvality ovzduší však došlo a dochází jen na některých místech (Holman a kol., 2015; Hůnová, 2021).

Pro další zlepšení kvality ovzduší je nezbytné lépe porozumět původu AA a rozdělení jejich zdrojů v různých lokalitách včetně hodnocení zdrojů OA na pozadových lokalitách. To je jeden z důležitých aspektů současné ochrany kvality ovzduší, protože pozadové lokality nejsou

ovlivněny přímými zdroji emisí a můžeme tak na nich lépe studovat dlouhodobé trendy celkového znečištění atmosféry. Proto bylo hlavním cílem této disertační práce zaměřit se na detailní popis jemného AA a jeho zdroje přispívající zejména k organické frakci AA na pozadové stanici, NAOK. Předkládaná práce je tvořena teoretickou částí a souborem pěti vědeckých článků.

Cílem první publikace (tato publikace byla přijata k tisku v impaktovaném časopise) bylo popsat zdroje OA (jednotlivé faktory OA z PMF) a jejich změny v čase na NAOK. Hlavním přínosem práce je určení chemických profilů zdrojů, které se podílejí na celkové koncentraci organické složky jemné frakce AA na NAOK a popis vlivu meteorologických parametrů na změny v koncentracích a na chemické složení AA (Publikace 1; Příloha 1).

Druhá publikace si kladla za cíl popsat zdroje OA v Evropě na základě důkladně vypracovaného a harmonizovaného protokolu a nově připravené metodiky Rolling PMF (Publikace 2; Příloha 2).

Cílem třetí publikace bylo připravit detailní literární rešerši na téma aerosolová hmotnostní spektrometrie. Publikace poprvé představuje tuto metodu širšímu českému vědeckému publiku (Publikace 3; Příloha 3).

Čtvrtá publikace se zaměřuje na charakterizaci epizod zvýšených hmotnostních a početních koncentrací AA stanovených na základě vysoce časově rozlišených měření chemického složení AA v závislosti na jejich velikosti spojených s různými typy vzdušných mas. Práce nabízí vhled do fyzikálně chemických vlastností a zdrojů AA na stanici NAOK (Publikace 4; Příloha 4).

Cílem páté publikace (tato publikace je v současné době v recenzním řízení v impaktovaném časopise) bylo detailně charakterizovat AA během krátké epizody tzv. pálení čarodějnic, kdy převažoval AA ze spalování biomasy. Došlo tak k popisu tzv. procesu stárnutí tohoto aerosolu v reálném prostředí a otestování metody PMF na kombinované matici pro tuto specifickou událost. Měření bylo rovněž provedeno na NAOK (Publikace 5; Příloha 5).

Kromě pěti výše uvedených článků je student rovněž autorem nebo spoluautorem dalších čtyř vědeckých publikací (<https://doi.org/10.3390/atmos10110687>; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170303>; <https://doi.org/10.4209/aaqr.240058>; https://www.chmi.cz/files/portal/docs/reditel/SIS/casmz/assets/2020/CHMU_MZ_1-20.pdf), jedné publikace popularizační (<https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2022/cislo-4/exkurze-do-sveta-atmosferickeho-aerosolu.html>), ta vznikla na základě úspěšné práce v rámci středoškolské odborné činnosti (<https://archiv.soc.cz/archiv/rocnik43/obor/8>), jedné kapitoly v kolektivní monografii

(Environmentální výzkum a hrozby 21. století) a jedenácti příspěvků na konferencích (v podobě posterů nebo přednášek). Výběr z těchto prací je uveden níže:

- Lhotka, R., Pokorná, P., Zíková, N., 2019. Long-term trends in PAH concentrations and sources at rural background site in Central Europe. *Atmosphere* (Basel). 10. <https://doi.org/10.3390/atmos10110687>.
- Horník, Š., Pokorná, P., Vodička, P., Lhotka, R., Sýkora, J., Arora, S., Poulain, L., Herrmann, H., Schwarz, J., Ždímal, V., 2024. Positive matrix factorization of seasonally resolved organic aerosol at three different central European background sites based on nuclear magnetic resonance Aerosolomics data. *Sci. Total Environ.* 916. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170303>.
- Windell, L.C., Pokorná, P., Schwarz, J., Vodička, P., Hopke, P.K., Zíková, N., Lhotka, R., Ondráček, J., Roztočil, P., Vojtišek, M., Ždímal, V., 2024. Highly Time-Resolved Elemental Source Apportionment at a Prague Urban Traffic Site. *Aerosol Air Qual. Res.* 24, 1–17. <https://doi.org/10.4209/aaqr.240058>.
- Lhotka R, Hůnová I, Váňa M, Komínková K, Holoubek I (2020) Vertikální distribuce přízemního ozonu ze stožárového měření v Košeticích. *Meteorologické Zprávy*, 73, 12–18.
- Novotný, V., Lhotka, R., Šmejkalová, A. H., & Vodička, P. (2022). Exkurze do světa atmosférického aerosolu. *Vesmír*, 101, 244.
- Cajthaml, Tomáš; Frouz, Jan a Moldan, Bedřich (ed.). Environmentální výzkum a hrozby 21. století. Environmentální texty. Praha: Univerzita Karlova, nakladatelství Karolinum, 2022. ISBN 978-80-246-4954-2.
- Lhotka, R., Pokorná, P., Vodička, P., Zíková, N., Ondráček, J., Mbengue, S., ... & Ždímal, V. Origin and transformation of organic aerosol at three background sites in Central Europe (No. EGU23-5085). Copernicus Meetings. Vienna 2023. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-5085>.
- Lhotka, R., Pokorná, P., Vodička, P., Zíková, N., Ondráček, J., Mbengue, S., Arora, S., ... & Ždímal, V. Origin of seasonal organic aerosol at two background sites in Central Europe. In 11th International Aerosol Conference. Athens 2022.

3. Shrnutí

Předkládaná disertační práce se zabývá studiem chemického složení atmosférických aerosolů jemné frakce PM_1 a zdrojů OA, a to zejména na středoevropské pozadové stanici NAOK. Důraz byl kladen na využití nejmodernějších přístupů, které současná aerosolová věda nabízí, tj. na metody PMF spolu s ME-2. Konkrétně se práce zabývala:

- Analýzou chemického složení PM_1 (suma NR- PM_1 a eBC) a různých zdrojů OA na NAOK, a to na základě měření AMS a AE33 od ledna do října roku 2019 pomocí PMF a ME-2 (Publikace 1; Příloha 1).
- Studiem sezónních rozdílů ve složení PM_1 a zdrojů OA, se zaměřením na rozšíření znalostí o chování aerosolu v atmosféře a na popis zdrojů OA, a to i za pomoci tracerů POA, zejména faktoru BBOA (K, reten a levoglucosan) a CCOA (PAH a pícen). Dále se zdroje OA studovaly se zaměřením na vliv meteorologie (zejména ventilačního indexu), jejich silnou závislost na zpětných trajektoriích vzdušných mas i ve vztahu k dalším znečišťujícím látkám, jako jsou například SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PM a CO (Publikace 1; Příloha 1).
- Zpřesněním popisu zdrojů OA v Evropě, respektive uceleným přehledem evropských zdrojů OA, zlepšením metodiky jejich určování, a to na základě důkladně prozkoumaného a otestovaného harmonizovaného protokolu (Publikace 2; Příloha 2).
- Hlubkovou rešerší odborné literatury na téma aerosolová hmotnostní spektrometrie a představením příspěvku, který tuto měřicí metodu představuje české vědecké komunitě (Publikace 3; Příloha 3).
- Detailní analýzou PM_1 na základě chemicky specifikované velikostní distribuce, hustoty, tvaru a geografického původu jemných aerosolů PM_1 během intenzivní letní a zimní měřicí kampaně. Dále charakterizací jednotlivých epizod vysokých hmotnostních a početních koncentrací AA, určených na základě vysoce časově rozlišeného měření ve vztahu k různým typům vzdušných hmot. Tím byl nabídnut pohled na fyzikálně chemické vlastnosti a zdroje PM_1 na NAOK (Publikace 4; Příloha 4).
- Zpřesněním popisu vzniku a přeměny částic AA a jejich zdrojů, vznikajících při specifické epizodě, během které dochází ve značné míře ke spalování (zejména) biomasy, tzv. pálení čarodějnic (Publikace 5; Příloha 5).

Výsledky vyplývající z prací prezentovaných v předkládané disertaci můžeme shrnout do následujících bodů:

- Publikace 1; Příloha 1

Sezónní rozdíly v chemickém složení AA (jednotlivých složek NR-PM₁ i eBC) byly způsobeny zejména jejich různými zdroji, jako je vytápění domácností v topné sezóně a biogenní zdroje v teplé části roku. Zároveň byl prokázán významný vliv regionálního a dálkového transportu. Období zvýšených hmotnostní koncentrací PM₁ souvisela se vzdušnými hmotami zejména kontinentálního původu, zatímco období s relativně nízkými koncentracemi PM₁ byla spojena s mořskými vzduchovými hmotami. Sezónní rozdíly v meteorologických podmínkách (např. teplota nebo sluneční záření) spolu s vlastnostmi jednotlivých složek PM₁ (např. těkavost dusičnanů a chloridů nebo fotochemický původ síranů) hrály zásadní roli v jejich sezónních i denních chodech. Tato stanice byla ovlivněna zejména OOA. Vyšší koncentrace a podíl POA byl prokázán v chladné části roku, to ukazuje na vliv vytápění domácností na této pozad'ové stanici. Během zimy byly zjištěny dvě periody zvýšených koncentrací OA, během první panovaly velmi nízké teploty a byl zjištěn zvýšený vliv spalování uhlí. Druhá perioda byla teplejší a byl během ní zjištěn významnější vliv spalování dřeva. Koncentrace jednotlivých faktorů OA (POA i OOA) byly významně ovlivněny rozptylovými podmínkami (hodnocenými pomocí ventilačního indexu) a původem vzdušných hmot. Zároveň byl prokázán jejich významný vztah s dalšími hodnocenými polutanty (například SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, PM a CO).

- Publikace 2; Příloha 2

Standardizovaný protokol pro určování zdrojů z dlouhodobých souborů dat hmotnostních spekter OA byl aplikován a ověřen na dvaceti dvou evropských lokalitách. Poprvé byla úspěšně testována metoda rolování na takto rozsáhlé sadě dat pokrývající různé typy stanic (dopravní, městské, pozad'ové i horské). Zásadním nedostatkem metody rolování je, že poměrně složitě zohledňuje případy, kdy na dané lokalitě není v jednotlivých sezónách stejný počet faktorů OA. Podíl OA v PM₁ byl napříč lokalitami i ročními obdobími vysoký (23–75 %). Na jednotlivých stanicích byla zjištěna celá řada faktorů POA, spolu se sekundárními faktory OOA, tedy MO-OOA a LO-OOA. Faktory OOA tvořily hlavní podíl OA (47–100 %) a obecně vykazovaly stabilnější denní i týdenní cykly než POA faktory. Příspěvky POA byly ve většině znečištěných oblastí vyšší při zvýšené celkové hmotnostní koncentraci OA. To naznačuje, že snížení primárních emisí by mohlo dopomoci ke snížení hmotnostních koncentrací OA na

těchto lokalitách. Většina faktorů POA také vykazovala zvýšený podíl/hmotnostní koncentrace v chladných obdobích, a to v důsledku vytápění domácností. Šest městských lokalit bylo ovlivněno emisemi z vaření, většina lokalit spalováním biomasy (zejména z vytápění domácností). Tato práce rovněž naznačuje, kam by mohly být nasměrovány snahy politiků a evropských vlád v oblasti zlepšování kvality ovzduší.

- Publikace 3; Příloha 3

Rešeršní práce poukazující na to, že aerosolový hmotnostní spektrometr nalézá využití při měření komplexních vlastností atmosférických aerosolů. Tato metoda zaznamenala během posledních desetiletí obrovský rozvoj a nově navržené přístroje dokáží hodnotit aerosolová hmotnostní spektra velmi detailně. Díky tomu, že některé AMS jsou naopak jednodušší (jedná se o aerosolové hmotnostní monitory – ACSM), dochází k jejich výraznějšímu rozšíření a vzniku sítí měření. Příkladem takovéto monitorovací sítě je evropská výzkumná infrastruktura ACTRIS ERIC (Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure). Naměřená online data lze využít např. k dlouhodobému hodnocení kvality ovzduší nebo k popisu zdrojů atmosférických (resp. převážně organických) aerosolů, a to především výše popsanou a definovanou metodou PMF a ME-2. Zdroje aerosolů lze určovat také v reálném čase, postupem Real-Time Source Apportionment, nebo pro dlouhodobé časové řady pomocí metody rolování. Dalšími možnostmi využití výsledků z AMS nebo ACSM je stanovení hustoty OA, popřípadě výzkum jeho hygroskopicity a u AMS také velikostní distribuce.

- Publikace 4; Příloha 4

Tato publikace se zaměřila na vyhodnocení výsledků měření velikostně závislého chemického složení na NAOK během léta 2019 a zimy 2020. Průměrné koncentrace PM_{10} byly v létě $8,58 \pm 3,70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, v zimě $10,08 \pm 8,04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, v létě i v zimě převažovaly OA, doplněné o SO_4^{2-} v létě a NO_3^- v zimě. V obou sezónách převládal při hodnocení průměrných hmotových koncentrací všech složek NR- PM_{10} akumulací, přičemž v zimě byly v důsledku stárnutí aerosolu naměřeny větší velikosti částic pro všechny složky NR- PM_{10} . Organické aerosoly měly nejmenší medián (v létě i v zimě), což naznačuje kondenzaci OA (potažmo částečně těkavých organických látek) na již existujících aerosolových částicích. V létě odhalila klastrová analýza zpětných trajektorií vzdušných hmot nejvyšší koncentrace PM_{10} , eBC i všech složek NR- PM_{10} pro kontinentální vzdušné hmoty z JV. V zimě byly nejvyšší koncentrace studovaných sloučenin

zjištěny pro kontinentální vzdušné masy z JZ. Pro OA byla zjištěna hustota částic v rozmezí 1,3–1,4 g·cm⁻³ pro léto i zimu. V létě byly detekovány převážně kulovité částice a v zimě kulovité částice anebo kompaktní aglomeráty. Byly potvrzeny sezónní rozdíly ve fyzikálně chemických vlastnostech aerosolových částic, které byly způsobeny různorodostí zdrojů a souvisely s rozdíly ve vzdušných masách a odlišnostmi v meteorologických podmínkách. Potvrzen byl také vztah mezi velikostí částic a jejich stářím, který se projevoval, jak v jejich oxidačním stavu, tak ve tvarovém faktoru.

- Publikace 5; Příloha 5

Publikace se zabývala chováním AA během události pálení čarodějnic, kdy došlo k významnému zvýšení koncentrací PM, přičemž největší nárůst byl zaznamenán pro OA. Černý uhlík pocházel během pálení čarodějnic zejména ze spalování biomasy. Zvýšené koncentrace byly zaznamenány i u K a Cl, resp. u Zn, Pb a Cd. Nejčerstvější emise byly zjištěny mezi 18:00 a 19:00 UTC a byly charakterizovány zvýšenou koncentrací aerosolů se dvěma výraznými píky v oblasti ultrajemných částic (aerosol o průměru 20 nm a 80 nm). V noci docházelo k rychlému nárůstu počtu částic o velikosti přibližně 100 nm. Během této události byly identifikovány čtyři faktory PMF (z kombinované matice OA, eBC a prvků), přičemž faktor BBOA se podílel na hmotnosti PM během pálení čarodějnic z 32 % a vykazoval nejvyšší nárůst koncentrací (30krát) ve srovnání s obdobím před a po sledované události. Tato studie ukazuje, že pálení čarodějnic může významně ovlivnit kvalitu ovzduší prostřednictvím emisí ze spalování biomasy i na poměrně odlehlé, pozad'ové venkovské stanici.

4. Závěry a význam práce

- V disertaci bylo využito výsledků z přístrojů měřících AA online (AMS, AE33 nebo MPSS) i přístrojů měřících v semi-online (analyzátory OC/EC a Xact) popřípadě v offline režimu (vzorkování na filtry). Tyto výsledky byly vhodně doplněny o měření dalších složek atmosféry, například meteorologických veličin nebo koncentrací plynů a byl tak velmi dobře využit celkový potenciál který NAOK nabízí.
- Byl představen komplexní popis fyzikálně-chemických vlastností jednotlivých složek jemného AA, a to jak v jednotlivých ročních obdobích, tak při specifické epizodě zvýšených koncentrací AA, tzv. pálení čarodějnic.
- Díky aplikaci nejmodernějších přístupů k určování zdrojů AA, zejména tedy OA, konkrétně díky metodě PMF spolu s ME-2, rozšířených o tzv. rolování, resp. díky kombinovanému PMF na datech s různým časovým rozlišením došlo k nalezení charakteristických profilů zdrojů důležitých pro NAOK.
- Byly nalezeny další vzájemné vztahy mezi těmito zdroji a blíže popsány jejich zdrojové oblasti. Jako zcela zásadní se ukázal být vliv rozptylových podmínek, a to zejména během zimy, kdy i na této pozad'ové stanici převažovaly lokální zdroje OA.
- Tato disertační práce umožnila nastínit další výzkumné otázky, které by mohly naznačit možné směry navazujících odborných prací. Za zásadní kroky, které by dopomohly k zodpovězení těchto otázek lze považovat následující postupy. Bylo by vhodné provést podrobné chemické analýzy aerosolů na molekulární úrovni doplněné o online metody určování zdrojů. Díky tomu by došlo ke zlepšení popisu zdrojů OA a mechanismů vzniku OOA. Dále je potřebné podporovat spolupráci experimentálních studií na dalších výzkumných stanicích podobných NAOK s podrobným modelováním atmosféry a v neposlední řadě provést další studie vertikálního rozložení chemického složení a zdrojů aerosolu, a to napříč jednotlivými klimatickými oblastmi. To by mohlo poukázat na rozdíly nebo naopak na podobnosti mezi těmito procesy při různých hodnotách jednotlivých klimatických parametrů a přesněji definovat vlivy člověka na znečištění ovzduší.

5. Literatura

- Aerodyne Research –TOF-ACSM-X: <https://aerodyne.com/wp-content/uploads/2023/09/TOF-ACSM-X.pdf>, staženo 27. 10. 2024.
- Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V.A., Schreiber, D., Mohr, M., Baltensperger, U., 2007. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5770–5777. <https://doi.org/10.1021/es062289b>.
- Allan, J.D., Delia, A.E., Coe, H., Bower, K.N., Alfarra, M.R., Jimenez, J.L., Middlebrook, A.M., Drewnick, F., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2004. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *J. Aerosol Sci.* 35, 909–922. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.02.007>.
- Ashbaugh, L.L., 1983. A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 33, 1096–1098. <https://doi.org/10.1080/00022470.1983.10465702>.
- Bartík, L., Huszár, P., Karlický, J., Vlček, O., Eben, K., 2024. Modeling the drivers of fine PM pollution over Central Europe: Impacts and contributions of emissions from different sources. *Atmos. Chem. Phys.* 24, 4347–4387. <https://doi.org/10.5194/acp-24-4347-2024>
- Bauer, S.E., Menon, S., Koch, D., Bond, T.C., Tsigaridis, K., 2010. A global modeling study on carbonaceous aerosol microphysical characteristics and radiative effects. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7439–7456. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7439-2010>.
- Belis, C.A., Pikridas, M., Lucarelli, F., Petralia, E., Cavalli, F., Calzolari, G., Berico, M., Sciare, J., 2019. Source apportionment of fine PM by combining high time resolution organic and inorganic chemical composition datasets. *Atmos. Environ.* X 3. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100046>.
- Boreddy, S.K.R., Nair, V.S., Babu, S.S., 2023. Assessment of submicron aerosol liquid water content and mass-based growth factors in South Asian outflow over the Indian Ocean. *Sci. Total Environ.* 901. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166461>.
- Bressi, M., Cavalli, F., Putaud, J.P., Fröhlich, R., Petit, J.E., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Allan, J.D., Aurela, M., Berico, M., Bougiatioti, A., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Crenn, V., Dusanter, S., Ehn, M., Elsassner, M., Flentje, H., Graf, P., Green, D.C., Heikkinen, L., Hermann, H., Holzinger, R., Hueglin, C., Keernik, H., Kiendler-Scharr, A., Kubelová, L., Lunder, C., Maasikmets, M., Makeš, O., Malaguti, A., Mihalopoulos, N., Nicolas, J.B., O’Dowd, C.,

- Ovadnevaite, J., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Schlag, P., Schwarz, J., Sciare, J., Slowik, J., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Teinmaa, E., Via, M., Vodička, P., Williams, P.I., Wiedensohler, A., Young, D.E., Zhang, S., Favez, O., Minguillón, M.C., Prevot, A.S.H., 2021. A European aerosol phenomenology - 7: High-time resolution chemical characteristics of submicron particulate matter across Europe. *Atmos. Environ.* X 10. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100108>.
- Cai, J., Zheng, M., Yan, C.Q., Fu, H.Y., Zhang, Y.J., Li, M., Zhou, Z., Zhang, Y.H., 2015. Application and progress of single particle aerosol time-of-flight mass spectrometry in fine particulate matter research. *Chinese J. Anal. Chem.* 43, 765–774. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(15\)60825-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(15)60825-8).
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, 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., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrom. Rev.* <https://doi.org/10.1002/mas.20115>.
- Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Kroll, J.H., Chen, Q., Kessler, S.H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L.R., Wilson, K.R., Surratt, J.D., Donahue, N.M., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2015. Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: Characterization, improved calibration, and implications. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 253–272. <https://doi.org/10.5194/acp-15-253-2015>.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J.G., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 3649–3661. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>.
- Canonaco, F., Slowik, J.G., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Seasonal differences in oxygenated organic aerosol composition : implications for emissions sources and factor analysis 6993–7002. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6993-2015>.
- Canonaco, F., Tobler, A., Chen, G., Sosedova, Y., Gates Slowik, J., Bozzetti, C., Rudolf Daellenbach, K., El Haddad, I., Crippa, M., Huang, R.J., Furger, M., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2021. A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: Application to 1 year of organic aerosol data. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 923–943. <https://doi.org/10.5194/amt-14-923-2021>.

- Capes, G., Johnson, B., McFiggans, G., Williams, P.I., Haywood, J., Coe, H., 2008. Aging of biomass burning aerosols over West Africa: Aircraft measurements of chemical composition, microphysical properties, and emission ratios. *J. Geophys. Res. Atmos.* 113. <https://doi.org/10.1029/2008JD009845>.
- Chen, G., Canonaco, F., Slowik, J.G., Daellenbach, K.R., Tobler, A., Petit, J., Favez, O., Stavroulas, I., Mihalopoulos, N., Gerasopoulos, E., Haddad, I. El, Baltensperger, U., Pr, S.H., 2022a. Real-Time Source Apportionment of Organic Aerosols in Three European Cities. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02509>.
- Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., Atabakhsh, S., Aurela, M., Baltensperger, U., Bougiatioti, A., Brito, J.F. De, Ceburnis, D., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Daellenbach, K.R., Ehn, M., El, I., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Font, A., Fossum, K., Freney, E., Gini, M., Green, D.C., Heikkinen, L., Herrmann, H., Kalogridis, A., Keernik, H., Lhotka, R., Lin, C., Lunder, C., Maasikmets, M., Manousakas, M.I., Marchand, N., Marin, C., Marmureanu, L., Mihalopoulos, N., Jaroslaw, N., Dowd, C.O., Ovadnevaite, J., Peter, T., Petit, J., Pikridas, M., Matthew, S., Pokorn, P., Poulain, L., Priestman, M., Rinaldi, M., Kazimierz, R., Simon, L., Skiba, A., Slowik, J.G., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Styszko, K., Teinmaa, E., Timonen, H., Tremper, A., Vasilescu, J., Via, M., Vodi, P., Wiedensohler, A., Zografou, O., Cruz, M., 2022b. European aerosol phenomenology – 8 : Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM / AMS datasets 166. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325>.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V.A., Äijälä, M., Allan, J.D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall’Osto, M., Day, D.A., DeCarlo, P.F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Ruiz, L.H., Hillamo, R., Jimenez, J.L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A.M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A.A., Mohr, C., Nemitz, E., O’Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S.N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2014. Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 6159–6176. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6159-2014>.
- 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., 2011. Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 12049–12064. <https://doi.org/10.5194/acp-11-12049-2011>.

- Daellenbach, K.R., Bozzetti, C., Křepelová, A., Canonaco, F., Wolf, R., Zotter, P., Fermo, P., Crippa, M., Slowik, J.G., Sosedova, Y., Zhang, Y., Huang, R.J., Poulain, L., Szidat, S., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prévôt, A.S.H., 2016. Characterization and source apportionment of organic aerosol using offline aerosol mass spectrometry. *Atmos. Meas. Tech.* 9, 23–39. <https://doi.org/10.5194/amt-9-23-2016>.
- Dall’Osto, M., Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Martin, D., Healy, R.M., O’Connor, I.P., Kourtchev, I., Sodeau, J.R., Wenger, J.C., O’Dowd, C., 2013. Characterization of urban aerosol in Cork city (Ireland) using aerosol mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4997–5015. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4997-2013>.
- Decarlo, P.F., Dunlea, E.J., Kimmel, J.R., Aiken, A.C., Sueper, D., Crouse, J., Wennberg, P.O., Emmons, L., Shinozuka, Y., Clarke, A., Zhou, J., Tomlinson, J., Collins, D.R., Knapp, D., Weinheimer, A.J., Montzka, D.D., Campos, T., Jimenez, J.L., 2008. Atmospheric Chemistry and Physics Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*
- 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., 2006. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.* 78, 8281–8289. <https://doi.org/10.1021/ac061249n>.
- Dockery, D.W., Iii, C.A.P., 1994. AIR POLLUTION 9240.
- Drewnick, F., 2012. Speciation analysis in on-line aerosol mass spectrometry 2127–2131. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6295-x>.
- 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., 2005. A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument description and first field deployment. *Aerosol Sci. Technol.* 39, 637–658. <https://doi.org/10.1080/02786820500182040>.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A., 2015. The “dual-spot” Aethalometer: An improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 1965–1979. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>.
- Dzepina, K., Arey, J., Marr, L.C., Worsnop, D.R., Salcedo, D., Zhang, Q., Onasch, T.B., Molina, L.T., Molina, M.J., Jimenez, J.L., 2007. Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer 263, 152–170. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.01.010>.

- Farmer, D.K., Kimmel, J.R., Phillips, G., Docherty, K.S., Worsnop, D.R., Sueper, D., Nemitz, E., Jimenez, J.L., 2011. Eddy covariance measurements with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry: A new approach to chemically resolved aerosol fluxes. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 1275–1289. <https://doi.org/10.5194/amt-4-1275-2011>.
- Fisseha, R., Saurer, M., Jäggi, M., Siegwolf, R.T.W., Dommen, J., Szidat, S., Samburova, V., Baltensperger, U., 2009. Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes. *Atmos. Environ.* 43, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.041>.
- Fröhlich, R., Cubison, M.J., Slowik, J.G., Bukowiecki, N., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Schneider, J., Kimmel, J.R., Gonin, M., Rohner, U., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., 2013. The ToF-ACSM: A portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 3225–3241. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3225-2013>.
- Giordano, M.R., Kalnajs, L.E., Avery, A., Douglas Goetz, J., Davis, S.M., DeCarlo, P.F., 2017. A missing source of aerosols in Antarctica-beyond long-range transport, phytoplankton, and photochemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 1–20. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1-2017>.
- Gordon, R.J., Bryan, R.J., 1973. Patterns in Airborne Polynuclear Hydrocarbon Concentrations at Four Los Angeles Sites. *Environ. Sci. Technol.* 7, 1050–1053. <https://doi.org/10.1021/es60083a004>.
- Graeffe, F., Heikkinen, L., Garmash, O., Äijälä, M., Allan, J., Feron, A., Cirtog, M., Petit, J.E., Bonnaire, N., Lambe, A., Favez, O., Albinet, A., Williams, L.R., Ehn, M., 2023. Detecting and Characterizing Particulate Organic Nitrates with an Aerodyne Long-ToF Aerosol Mass Spectrometer. *ACS Earth Sp. Chem.* 7, 230–242. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00314>.
- He, L.Y., Huang, X.F., Xue, L., Hu, M., Lin, Y., Zheng, J., Zhang, R., Zhang, Y.H., 2011. Submicron aerosol analysis and organic source apportionment in an urban atmosphere in Pearl River Delta of China using high-resolution aerosol mass spectrometry. *J. Geophys. Res. Atmos.* 116. <https://doi.org/10.1029/2010JD014566>.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*.
- Hoh, E., Hites, R.A., 2004. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4187–4194. <https://doi.org/10.1021/es0499290>.

- Holman, C., Harrison, R., Querol, X., 2015. Review of the efficiency of low emission zones to improve urban air quality in European cities. *Atmos. Environ.* 111, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.009>.
- Holubová Šmejkalová, A., Zíková, N., Ždímal, V., Plachá, H., Bitter, M., 2021. Atmospheric aerosol growth rates at different background station types. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 13352–13364. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11424-5>.
- Hopke, P.K., 1991. Receptor modeling for air quality management. *Recept. Model. air Qual. Manag.* <https://doi.org/10.1039/9781847550101-00095>.
- Horník, Š., Pokorná, P., Vodička, P., Lhotka, R., Sýkora, J., Arora, S., Poulain, L., Herrmann, H., Schwarz, J., Ždímal, V., 2024. Positive matrix factorization of seasonally resolved organic aerosol at three different central European background sites based on nuclear magnetic resonance Aerosolomics data. *Sci. Total Environ.* 916. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170303>.
- Huffman, J.A., Jayne, J.T., Drewnick, F., Aiken, A.C., Onasch, T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2005. Design, modeling, optimization, and experimental tests of a particle beam width probe for the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* 39, 1143–1163. <https://doi.org/10.1080/02786820500423782>.
- Hůnová, I., 2021. Ambient air quality in the Czech Republic. *Atmosphere (Basel)*. 12. <https://doi.org/10.3390/atmos12060770>.
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. a., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2000. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci. Technol.* 33, 49–70. <https://doi.org/10.1080/027868200410840>.
- Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J.W., Davidovits, P., 2003. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108. <https://doi.org/10.1029/2001jd001213>.
- Kimmel, J.R., Farmer, D.K., Cubison, M.J., Sueper, D., Tanner, C., Nemitz, E., Worsnop, D.R., Gonin, M., Jimenez, J.L., 2011. Real-time aerosol mass spectrometry with millisecond resolution. *Int. J. Mass Spectrom.* 303, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.12.004>.
- Kolb, C.E., Herndon, S.C., Mcmanus, J.B., Shorter, J.H., Zahniser, M.S., Nelson, D.D., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., 2004. Mobile laboratory with rapid response instruments for real-time measurements of urban and regional trace gas and particulate distributions and emission source characteristics. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5694–5703.

- <https://doi.org/10.1021/es030718p>.
- Kozáková, J., Pokorná, P., Vodička, P., Ondráčková, L., Ondráček, J., Křůmal, K., Mikuška, P., Hovorka, J., Moravec, P., Schwarz, J., 2019. The influence of local emissions and regional air pollution transport on a European air pollution hot spot. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 1675–1692. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3670-y>.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>.
- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K.E.J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Hörrak, U., Vana, M., Tammet, H., 2004. Initial steps of aerosol growth, *Atmos. Chem. Phys.*
- Kuwata, M., Zorn, S.R., Martin, S.T., 2012. Using elemental ratios to predict the density of organic material composed of carbon, hydrogen, and oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 46, 787–794. <https://doi.org/10.1021/es202525q>.
- Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Pr, A.S.H., 2007. and Physics Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra 1503–1522.
- Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfarra, M.R., Weimer, S., Mohr, C., Decarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U., 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: An overview. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10453–10471. <https://doi.org/10.5194/acp-10-10453-2010>.
- Lhotka, R., Pokorná, P., Zíková, N., 2019. Long-term trends in PAH concentrations and sources at rural background site in Central Europe. *Atmosphere (Basel)*. 10. <https://doi.org/10.3390/atmos10110687>.
- Lhotka, R., Vodička, P., 2024. Aerosolová hmotnostní spektrometrie. *Chem. List.* 118, 254–262. <https://doi.org/10.54779/CHL20240254>.
- Lhotka R., Pokorná P., Vodička P., Zíková N., Chen G. I., Prévôt A. S. H., Mbengue S., Schwarz J., Ždímal V., Influence of meteorological conditions and seasonality on PM1 and organic aerosol sources at a rural background site, *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2025.121028>. (*the article was accepted*).
- Lin, C., Ceburnis, D., Hellebust, S., Buckley, P., Wenger, J., Canonaco, F., Stephan, A., Pre, H., 2017. Characterization of Primary Organic Aerosol from Domestic Wood, Peat, and Coal Burning in Ireland. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01926>.

- Liu, C., Chen, R., Sera, F., Vicedo-Cabrera, A.M., Guo, Y., Tong, S., Coelho, M.S.Z.S., Saldiva, P.H.N., Lavigne, E., Matus, P., Valdes Ortega, N., Osorio Garcia, S., Pascal, M., Stafoggia, M., Scortichini, M., Hashizume, M., Honda, Y., Hurtado-Díaz, M., Cruz, J., Nunes, B., Teixeira, J.P., Kim, H., Tobias, A., Íñiguez, C., Forsberg, B., Åström, C., Ragettli, M.S., Guo, Y.-L., Chen, B.-Y., Bell, M.L., Wright, C.Y., Scovronick, N., Garland, R.M., Milojevic, A., Kyselý, J., Urban, A., Orru, H., Indermitte, E., Jaakkola, J.J.K., Rytí, N.R.I., Katsouyanni, K., Analitis, A., Zanobetti, A., Schwartz, J., Chen, J., Wu, T., Cohen, A., Gasparrini, A., Kan, H., 2019. Ambient Particulate Air Pollution and Daily Mortality in 652 Cities. *N. Engl. J. Med.* 381, 705–715. <https://doi.org/10.1056/nejmoa1817364>.
- Lopez-Hilfiker, F.D., Mohr, C., Ehn, M., Rubach, F., Kleist, E., Wildt, J., Mentel, T.F., Lutz, A., Hallquist, M., Worsnop, D., Thornton, J.A., 2014. A novel method for online analysis of gas and particle composition: Description and evaluation of a filter inlet for gases and AEROSols (FIGAERO). *Atmos. Meas. Tech.* 7, 983–1001. <https://doi.org/10.5194/amt-7-983-2014>.
- Lopez-Hilfiker, F.D., Pospisilova, V., Huang, W., Kalberer, M., Mohr, C., Stefenelli, G., Thornton, J.A., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H., Slowik, J.G., 2019. An extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF) for online measurement of atmospheric aerosol particles. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 4867–4886. <https://doi.org/10.5194/amt-12-4867-2019>.
- Mbengue, S., Serfozo, N., Schwarz, J., Zíková, N., Šmejkalová, A.H., Holoubek, I., 2020. Characterization of Equivalent Black Carbon at a regional background site in Central Europe: Variability and source apportionment☆. *Environ. Pollut.* 260. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113771>.
- Mbengue S., Vodička P., Komínková K., Schwarz J., Zíková N., Lhotka R., Windell L., Suchánková L., Hanuš V., Vítková G., Prokeš R., Holubová Šmejkalová A., Pokorná P., Ondráček J., Ždímal V., Holoubek I., 2025. Night-time evolution of atmospheric aerosols from the largest open biomass burning “experiment” in Central Europe. *Environ Sci. Pollut. R. (manuscript in review process)*.
- McNeill, V.F., 2017. Atmospheric Aerosols: Clouds, Chemistry, and Climate. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng>.

- Middlebrook, A.M., Murphy, D.M., Lee, S.H., Thomson, D.S., Prather, K.A., Wenzel, R.J., Liu, D.Y., Phares, D.J., Rhoads, K.P., Wexler, A.S., Johnston, M. V., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., 2003. A comparison of particle mass spectrometers during the 1999 Atlanta supersite project. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108. <https://doi.org/10.1029/2001jd000660>.
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., 2012. Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the Aerodyne aerosol mass spectrometer using field data. *Aerosol Sci. Technol.* 46, 258–271. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>.
- 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., 2010. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4625–4641. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4625-2010>.
- Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 45, 780–794. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>.
- O’Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Young, J.Y., Putaud, J.P., 2004. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature* 431, 676–680. <https://doi.org/10.1038/nature02959>.
- Paatero, P., 1999. 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*.
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A., 2014. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 781–797. <https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014>.
- Pan, C., Zhu, B., Fang, C., Kang, H., Kang, Z., Chen, H., Liu, D., Hou, X., 2021. The fast response of the atmospheric water cycle to anthropogenic black carbon aerosols during summer in East Asia. *J. Clim.* 34, 3049–3065. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-20-0492.1>.

- Parworth, C., Fast, J., Mei, F., Shippert, T., Sivaraman, C., Tilp, A., Watson, T., Zhang, Q., 2015. Long-term measurements of submicrometer aerosol chemistry at the Southern Great Plains (SGP) using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM). *Atmos. Environ.* 106, 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.060>.
- Petit, J.E., Favez, O., Albinet, A., Canonaco, F., 2017. A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses. *Environ. Model. Softw.* 88, 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.022>.
- Petzold, A., Ogren, J.A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.Y., 2013. Recommendations for reporting black carbon measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8365–8379. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>.
- Pöhlker, M.L., Pöhlker, C., Quaas, J., Mülmenstädt, J., Pozzer, A., Andreae, M.O., Artaxo, P., Block, K., Coe, H., Ervens, B., Gallimore, P., Gaston, C.J., Gunthe, S.S., Henning, S., 2023. Global organic and inorganic aerosol hygroscopicity and its effect on radiative forcing 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41695-8>.
- Pokorná, P., Schwarz, J., Krejci, R., Swietlicki, E., Havránek, V., Ždímal, V., 2018. Comparison of PM_{2.5} chemical composition and sources at a rural background site in Central Europe between 1993/1994/1995 and 2009/2010: Effect of legislative regulations and economic transformation on the air quality. *Environ. Pollut.* 241, 841–851. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.015>.
- Pokorná, P., Zíková, N., Vodička, P., Lhotka, R., Mbengue, S., Holubová Šmejkalová, A., Riffault, V., Ondráček, J., Schwarz, J., Ždímal, V., 2022. Chemically speciated mass size distribution, particle density, shape and origin of non-refractory PM₁ measured at a rural background site in central Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 5829–5858. <https://doi.org/10.5194/acp-22-5829-2022>.
- Poulain, L., Iinuma, Y., Müller, K., Birmili, W., Weinhold, K., Brüggemann, E., Gnauk, T., Hausmann, A., Löschau, G., Wiedensohler, A., Herrmann, H., 2011. Diurnal variations of ambient particulate wood burning emissions and their contribution to the concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Seiffen, Germany. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 12697–12713. <https://doi.org/10.5194/acp-11-12697-2011>.

- Poulain, L., Spindler, G., Grüner, A., Tuch, T., Stieger, B., Pinxteren, D. Van, Petit, J.E., Favez, O., Herrmann, H., Wiedensohler, A., 2020. Multi-year ACSM measurements at the central European research station Melpitz (Germany)-Part 1: Instrument robustness, quality assurance, and impact of upper size cutoff diameter. *Atmos. Meas. Tech.* 13, 4973–4994. <https://doi.org/10.5194/amt-13-4973-2020>.
- R Core Team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, <https://cran.microsoft.com/snapshot/2014-09-08/web/packages/dplR/vignettes/xdate-dplR.pdf> (last access: 10 June 2020), 2019.
- Schwarz, J., Makeš, O., Ondráček, J., Cusack, M., Talbot, N., Vodička, P., Kubelová, L., Ždímal, V., 2017. Single Usage of a Kitchen Degreaser Can Alter Indoor Aerosol Composition for Days. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5907–5912. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06050>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006 *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS From Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION*.
- Song, J., Saathoff, H., Jiang, F., Gao, L., Zhang, H., Leisner, T., 2024 Sources of organic gases and aerosol particles and their roles in nighttime particle growth at a rural forested site in southwest Germany. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-2255>.
- Sueper, D., 2023. ToF-AMS Data Analysis Software Webpage [WWW Document]. ToF-AMS Anal. Softw.
- Talbot, N., Kubelova, L., Makes, O., Cusack, M., Ondracek, J., Vodi, P., 2016. Outdoor and indoor aerosol size , number , mass and compositional dynamics at an urban background site during warm season 131. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.055>.
- Talbot, N., Kubelová, L., Makeš, O., Ondrá, J., Cusack, M., Schwarz, J., Vodi, P., Ždímal, V., 2017. Transformations of Aerosol Particles from an Outdoor to Indoor Environment 653–665. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.08.0355>.
- Tobler, A.K., Skiba, A., Wang, D.S., Croteau, P., Styszko, K., Necki, J., Baltensperger, U., Slowik, J.G., Prévôt, A.S.H., 2020. Improved chloride quantification in quadrupole aerosol chemical speciation monitors (Q-ACSMs). *Atmos. Meas. Tech.* 13, 5293–5301. <https://doi.org/10.5194/amt-13-5293-2020>.
- Tobler, A.K., Skiba, A., Canonaco, F., Močnik, G., Rai, P., Chen, G., Bartyzel, J., Zimnoch, M., Styszko, K., Necki, J., Furger, M., Rózański, K., Baltensperger, U., Slowik, J.G., Prevot, A.S.H., 2021. Characterization of non-refractory (NR) PM₁ and source apportionment of organic aerosol in Kraków, Poland. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 14893–14906. <https://doi.org/10.5194/acp-21-14893-2021>.

- Tremper, A.H., Font, A., Priestman, M., Hamad, S.H., Chung, T.C., Pribadi, A., Brown, R.J.C., Goddard, S.L., Grassineau, N., Petterson, K., Kelly, F.J., Green, D.C., 2018. Field and laboratory evaluation of a high time resolution x-ray fluorescence instrument for determining the elemental composition of ambient aerosols. *Atmos. Meas. Tech.* 11, 3541–3557. <https://doi.org/10.5194/amt-11-3541-2018>.
- Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2009. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*
- Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D.C., 2014. Conditional bivariate probability function for source identification. *Environ. Model. Softw.* 59, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>.
- Vodička, P., Schwarz, J., 2017. Analýza elementárního a organického uhlíku v Aerosolech. *Chem. List.* 111, 354–362.
- Vodička, P., Kawamura, K., Deshmukh, D.K., Pokorná, P., Schwarz, J., Ždímal, V., 2023. Anthropogenic and biogenic tracers in fine aerosol based on seasonal distributions of dicarboxylic acids, sugars and related compounds at a rural background site in Central Europe. *Atmos. Environ.* 299. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119619>.
- Waked, A., Bourin, A., Michoud, V., Perdrix, E., Alleman, L.Y., Sauvage, S., Delaunay, T., Vermeesch, S., Petit, J.E., Riffault, V., 2018. Investigation of the geographical origins of PM10 based on long, medium and short-range air mass back-trajectories impacting Northern France during the period 2009–2013. *Atmos. Environ.* 193, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.015>.
- Wang, Y., Liang, L., Xu, W., Liu, C., Cheng, H., Liu, Y., Zhang, G., Xu, X., Yu, D., Wang, P., Song, Q., Liu, J., Cheng, Y., 2024. Observational insights into the environmental effect for secondary inorganic aerosol formation in the Northeast China: Influence of biomass burning. *Atmos. Res.* 298. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2023.107142>.

- Wang, Y.Q., Zhang, X.Y., Draxler, R.R., 2009. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environ. Model. Softw.* 24, 938–939. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.01.004>.
- Wiedensohler, A., Wiesner, A., Weinhold, K., Birmili, W., Hermann, M., Merkel, M., Müller, T., Pfeifer, S., Schmidt, A., Tuch, T., Velarde, F., Quincey, P., Seeger, S., Nowak, A., 2018. Mobility particle size spectrometers: Calibration procedures and measurement uncertainties. *Aerosol Sci. Technol.* 52, 146–164. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1387229>.
- Wiedinmyer, C., Bowers, R.M., Fierer, N., Horanyi, E., Hannigan, M., Hallar, A.G., McCubbin, I., Baustian, K., 2009. The contribution of biological particles to observed particulate organic carbon at a remote high altitude site. *Atmos. Environ.* 43, 4278–4282. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.012>.
- Xie, C., Xu, W., Wang, J., Wang, Q., Liu, D., Tang, G., Chen, P., Du, W., Zhao, J., Zhang, Y., Zhou, W., Han, T., Bian, Q., Li, J., Fu, P., Wang, Z., Ge, X., Allan, J., Coe, H., Sun, Y., 2019. Vertical characterization of aerosol optical properties and brown carbon in winter in urban Beijing, China. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 165–179. <https://doi.org/10.5194/acp-19-165-2019>.
- Xu, W., Xie, C., Karnezi, E., Zhang, Q., Wang, J., Pandis, S.N., Ge, X., 2019. Summertime aerosol volatility measurements in Beijing, China 10205–10216.
- Yazdani, A., Dudani, N., Takahama, S., Bertrand, A., Prévôt, A.S.H., Haddad, I. El, Dillner, A.M., Ie, E., 2021. Characterization of primary and aged wood burning and coal combustion organic aerosols in an environmental chamber and its implications for atmospheric aerosols 1–21.
- Yuan, B., Koss, A.R., Warneke, C., Coggon, M., Sekimoto, K., De Gouw, J.A., 2017. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chem. Rev.* 117, 13187–13229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325>.
- Zhang, X., Smith, K.A., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Kolb, C.E., Morris, J., Davidovits, P., 2004. Numerical characterization of particle beam collimation: Part II integrated aerodynamic-lens-nozzle system. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 619–638. <https://doi.org/10.1080/02786820490479833>.
- Zhou, R., Chen, Q., Chen, J., Ren, L., Deng, Y., Vodička, P., Deshmukh, D.K., Kawamura, K., Fu, P., Mochida, M., 2021. Distinctive Sources Govern Organic Aerosol Fractions with Different Degrees of Oxygenation in the Urban Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 55, 4494–4503. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08604>.

Zotter, P., Herich, H., Gysel, M., El-Haddad, I., Zhang, Y., Mocnik, G., Hüglin, C., Baltensperger, U., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., 2017. Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 4229–4249. <https://doi.org/10.5194/acp-17-4229-2017>.

6. Přílohy

Příloha 1:

PUBLIKACE 1

Influence of meteorological conditions and seasonality on PM1 and organic aerosol sources at a rural background site.

Lhotka R., Pokorná P., Vodička P., Zíková N., Chen G. I., Prévôt A. S. H., Mbengue S., Schwarz J.,
Ždímal V.,

Atmospheric Environment (the article was accepted).

doi.org/10.1016/j.atmosenv.2025.121028.

Příloha 2:

PUBLIKACE 2

European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets.

Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., Atabakhsh, S., Aurela, M., Baltensperger, U., Bougiatioti, A., De Brito, J.F., Ceburnis, D., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Daellenbach, K.R., Ehn, M., El Haddad, I., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Font, A., Fossum, K., Freney, E., Gini, M., Green, D.C., Heikkinen, L., Herrmann, H., Kalogridis, A.C., Keernik, H., **Lhotka, R.**, Lin, C., Lunder, C., Maasikmets, M., Manousakas, M.I., Marchand, N., Marin, C., Marmureanu, L., Mihalopoulos, N., Močnik, G., Nęcki, J., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Peter, T., Petit, J.E., Pikridas, M., Matthew Platt, S., Pokorná, P., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Rinaldi, M., Rózański, K., Schwarz, J., Sciare, J., Simon, L., Skiba, A., Slowik, J.G., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Styszko, K., Teinmaa, E., Timonen, H., Tremper, A., Vasilescu, J., Via, M., Vodička, P., Wiedensohler, A., Zografou, O., Cruz Minguillón, M., Prévôt, A.S.H.,

Environment international, Volume 166, (2022): 107325.

doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325.

Příloha 3:

PUBLIKACE 3

Aerosolová hmotnostní spektrometrie

Lhotka, R., Vodička, P.

Chemické listy, Volume 118, Issue 5, (2024), 254–262

doi.org/10.54779/chl20240254.

Příloha 4:

PUBLIKACE 4

Chemically speciated mass size distribution, particle density, shape and origin of non-refractory PM₁ measured at a rural background site in central Europe.

Pokorná, P., Zíková, N., Vodička, P., **Lhotka, R.**, Mbengue, S., Holubová Šmejkalová, A., Riffault, V., Ondráček, J., Schwarz, J., Ždímal, V.,

Atmospheric Chemistry and Physics, Volume 22, Issues 9, (2022), 5829-5858.

doi.org/10.5194/acp-22-5829-2022.

Příloha 5:

PUBLIKACE 5

Night-time evolution of atmospheric aerosols from the largest open biomass burning “experiment” in Central Europe.

Mbengue S., Vodička P., Komínková K., Schwarz J., Zíková N., **Lhotka R.**, Windell L., Suchánková L., Hanuš V., Vítková G., Prokeš R., Holubová Šmejkalová A., Pokorná P., Ondráček J., Ždímal V., Holoubek I.,

Environmental Science and Pollution Research (manuscript in review process).