

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Ekologie a ochrana prostředí

Ochrana životního prostředí



Nikola Múčková

Meranie extinkcie svetla na atmosférickom aerosóle

Aerosol light extinction measurements

Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Naděžda Zíková, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 13.8.2017

.....
Podpis

Pod'akovanie

Rada by som vyjadrila pod'akovanie vedúcej tejto bakalárskej práce RNDr. Naděžde Zíkovej, Ph.D. za jej cenné rady, trpezlivosť a ochotu pomáhať pri vedení mojej bakalárskej práce. Taktiež by som rada pod'akovala CzechGlobe a Ústavu chemických procesov AV ČR za poskytnutie dát. V neposlednej rade touto cestou ďakujem svojim najbližším za bezmedznú podporu.

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá základným spracovaním nameraných dát extinkcie svetla na atmosférickom aerosóle, ktorá bola meraná na siedmich vlnových dĺžkach pomocou aethalometra (AE-31, Magee). Prístroj je od roku 2012 umiestnený na meteorologickej stanici Košetice v Českej republike, kde meranie prebiehalo a v súčasnosti prebieha naďalej. Boli spracované dáta namerané v rokoch 2013 až 2015 tak, aby tvorili vhodný podklad pre ďalšie výskumy v oblasti meteorológie a klimatológie. Sú vypočítané základné parametre ako je koeficient extinkcie a ďalšie odvodené charakteristiky (Angstroemov absorpčný koeficient, Delta-C). Z výsledných dát sú určené celkové priemerné hodnoty a časové závislosti – denný, týždenný a ročný chod. Všetky závislosti a chody sú graficky znázornené a okomentované. Počas spracovania dát bolo okrem iného zistené, že v priebehu rokov 2013 až 2015 nastal pokles priemernej hodnoty koncentrácie čierneho uhlíka a že je najvyššia v zimných mesiacoch.

Kľúčové slová: atmosférický aerosól, extinkcia svetla, spracovanie časových rád

Abstract

This bachelor thesis deals with the basic processing of measured light extinction data, which was measured at seven wavelengths using the aethalometer (AE-31, Magee). Since 2012, the device has been located at the Košetice meteorological station in the Czech Republic, where the measurement has been ongoing and is currently continuing. The measured data from 2013 to 2015 were processed to provide a basis for further research in meteorology and climatology. Basic parameters such as extinction coefficient and other derived characteristics (Angstroem absorption coefficient, Delta-C) are calculated. From the final data the total average values and time dependencies are determined as daily, weekly and yearly cycles. All dependencies are graphically visualized and commented on. During the data processing, it was also found that during period 2013 – 2015 there was a decrease in the average of the concentration of black carbon and that it was the highest in the winter months.

Keywords: atmospheric aerosol, light extinction, time series evaluation

Obsah

1. Úvod	6
2. Atmosférický aerosól.....	7
2.1 Definícia a zdroje	7
2.2 Význam aerosólov.....	9
2.3 Čierny uhlík.....	10
3. Metódy merania extinkcie na atmosférickom aerosóle	12
3.1 Aethalometer	12
3.1.1 Princíp merania	13
3.2 Spracovanie dát	15
3.2.1 Dostupnosť dát a lokalita merania	15
3.2.2 Metodika spracovania dát	16
3.2.2.1 Korekcie dát	17
3.2.2.2 Delta-C	19
3.2.2.3 Angstroemov absorpčný koeficient.....	20
3.2.3 Štatistické spracovanie dát.....	21
4. Výsledky a diskusia	22
4.1 Časová závislosť	22
4.2 Priemerné hodnoty	24
4.3 Denný chod	26
4.4 Týždenný chod	28
4.5 Ročný chod.....	30
5. Záver.....	33
6. Literatúra	34

1. Úvod

V súčasnosti rastie záujem o kontrolu kvality ovzdušia sledovaním koncentrácie a zloženia znečisťujúcich aerosólov, predovšetkým z dôvodu ich nepriaznivého vplyvu na ľudské zdravie. Predchádzajúce výskumy fyzikálnych a chemických vlastností aerosólov priniesli poznatky o ich pôsobení aj na iné aspekty života na Zemi. Hlavným predmetom skúmania sa stali uhlíkaté aerosóly, pretože ich zloženie, koncentrácia, priestorové zmeny, časové zmeny a zdroje ovplyvňujú zdravie populácie v regionálnom aj globálnom meradle, avšak predovšetkým bol zistený ich vplyv na zemský klimatický systém. Súčasťou takýchto aerosólov je čierny uhlík, ktorý vzniká pri rôznych spaľovacích procesoch a svojimi optickými vlastnosťami priamo účinkuje na radiačnú bilanciu Zeme extinkciou žiarenia (absorpcia a rozptyl). Optické metódy zisťovania prítomnosti čierneho uhlíka využívajú túto vlastnosť a na základe útlmu (extinkcie) svetla určujú hmotnostnú koncentráciu (Bergstrom et al., 2007; Hansen, 2005).

Rovnaký princíp merania využíva prístroj aethalometer (AE-31, Magee), ktorý je od roku 2012 umiestnený na meteorologickej stanici Košetice v Českej republike. Extinkcia je aethalometrom meraná na siedmych vlnových dĺžkach a výsledné dáta pre ČR predstavujú zatiaľ unikát.

Bakalárska práca pozostáva z rešeršnej a praktickej časti. V rešeršnej časti sú opísané základné charakteristiky aerosólu z hľadiska jeho vplyvu na extinkciu svetla v atmosfére ako je jeho chemické zloženie alebo rozdelenie veľkostí, s dôrazom kladeným na čierny uhlík. V práci je ďalej predstavený prístroj aethalometer, je priblížená jeho história a funkcia, princíp merania a sú diskutované nutné korekcie nameraných dát. V praktickej časti je v práci prezentované samotné spracovanie pre ČR zatiaľ unikátnych dát z obdobia merania v troch po sebe nasledujúcich kalendárnych rokoch 2013 až 2015. Spracovanie výsledných dát sa týkalo úprav pre následné použitie, aplikovania nutných korekcií a štatistického spracovania, ktoré je graficky znázornené a výsledky sú okomentované a porovnané so zahraničnými štúdiami.

2. Atmosférický aerosól

2.1 Definícia a zdroje

Atmosféra je vrstva plynov, ktoré obklopujú Zem a tvoria tak jej plynný obal. Atmosféru Zeme predstavujú tri základné zložky: tzv. suchá a čistá atmosféra (zmes plynov), voda vo všetkých skupenstvách (vodná para, vodné kvapôčky, ľadové častice) a rôzne znečisťujúce prímеси aerosólového charakteru (zložky tzv. atmosférického aerosólu) (Braniš & Hůnová, 2009).

Atmosférický aerosól je bežne sa vyskytujúcou zložkou atmosféry a „je všeobecne definovaný ako súbor pevných, kvapalných alebo zmesných častíc s veľkosťou v rozsahu 1 nm -100 μm , suspendovaných v atmosfére minimálne po dobu umožňujúcu ich detekciu“ (Braniš & Hůnová, 2009, p. 121 Hovorka). Aerosóly teda chápeme ako dvojfázové systavy pozostávajúce z častíc (častice pôdy, morskej soli, prach atď.) a plynu, v ktorom sú rozptýlené. Pojem atmosférický aerosól zahŕňa oblaky, prach, hmlu, dym, smog ale aj mrholenie či opar. Medzi aerosólové častice patrí aj aerosól biologického pôvodu tzv. bioaerosól, ktorý zahŕňa baktérie, vírusy, spóry alebo peľ (Hinds, 1999).

Viditeľné javy v atmosfére ako sú oblaky, opar alebo dym, sú tvorené súborní častíc atmosférického aerosólu. Jednotlivé častice nie sú voľným okom viditeľné (do 50 μm), ich veľkosti sa pohybujú v rádoch stotín až desiatok mikrometrov (μm), pričom najväčšie zastúpenie dosahujú pri veľkosti okolo 0,3 μm , čo sa rovná 3×10^{-5} cm. Častice dosahujúce rozmery nad 2,5 μm , ako je poletavý prach a bioaerosól sa označujú ako hrubý aerosól. Naopak častice dymu či smogu s veľkosťou v nanometroch ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$) tvoria jemný aerosól. Pri stanovovaní veľkostnej distribúcie aerosólových častíc sa uvažuje tzv. ekvivalentný aerodynamický priemer z dôvodu nepravidelného povrchu týchto častíc. Je odvodený od priemeru dokonalo guľatej častice s hustotou 1000 kg/m^3 , ktorá má v atmosfére rovnakú rýchlosť usadzovania ako hodnotená častica.

Veľkostná distribúcia atmosférického aerosólu je typicky trojmodálna a vznikla pri charakterizácii aerosólových častíc z dôvodu ich nešpecifického zloženia a širokej škále rozmerov (Braniš & Hůnová, 2009). Každý mód predstavuje rozličné fyzikálne a chemické procesy vzniku a chovania častíc v ovzduší. Častice hrubého aerosólu tvoria mód hrubých častíc, kam patria aerosóly s aerodynamickým priemerom nad 2,5 μm a sú

generované mechanickým procesom, napríklad vetrom. Oblasť jemného aerosólu sa rozdeľuje na veľmi reaktívne častice nukleačného módu (20 nm), v ktorom prebiehajú kondenzačné a koagulačné procesy a na akumulčný mód (300 nm), do ktorého spadá najväčší počet aerosólov. Koaguláciou častíc nukleačného módu sa formuje akumulčný mód (Braniš & Hůnová, 2009; Hinds, 1999; Wang et al., 2011).

Veľkosť aerosólových častíc výrazne ovplyvňuje ich vlastnosti, chovanie sa v atmosfére a mieru zdravotného rizika. Z hľadiska nepriaznivých zdravotných účinkov sa všeobecne rozlišujú tri frakcie označované PM_{10} , $PM_{2,5}$ a PM_1 , kde PM_x je skratka tzv. particulate matter (atmosférický aerosól) a x značí hodnotu aerodynamického priemeru častíc (μm), ktoré sú s 50 % účinnosťou separované odberovým meracím zariadením. Znamená to, že vzorka obsahuje práve častice s aerodynamickým priemerom $< x$ (Černíkovský, Ostatnická, Skeřil, & Škáchová, 2014).

Atmosférické aerosóly sa rozlišujú na rôzne typy na základe rozdelenia podľa pôvodu, vzniku a fyzikálnej formy (skupenstva). Pôvod alebo zdroj aerosólov je vo väčšine prípadov prírodný (Satheesh & Krishna Moorthy, 2005), častice sa emitujú pri prirodzených lesných požiaroch, vulkanickou činnosťou alebo pôsobením oceánov. V súčasnej dobe však dochádza k nárastu aerosólových častíc ľudskou produkciou. Dokazuje to aj fakt, že nad neznečistenými oblasťami kontinentov dosahujú koncentrácie aerosólov hodnoty rádovo tisíce častíc na cm^3 , zatiaľ čo v industriálnych oblastiach sa tieto hodnoty pohybujú rádovo až v miliónoch. Antropologická činnosť, ako je spaľovanie fosílnych palív, kúrenie alebo doprava, zapríčiňujú zvyšovanie emisií najmä aerosólov obsahujúcich sulfáty a uhlíkatých aerosólov (Jungwirth, 2003).

Podľa spôsobu vzniku sa aerosól delí na primárny a sekundárny. Častice primárneho aerosólu sú emitované priamo zo zdroja, a teda ďalej sa delia na prírodné a antropogénne. Sekundárne častice vznikajú z prekurzorov v atmosfére. Proces ich vzniku sa nazýva konverzia plyn-častica a dochádza pri ňom k chemickými reakciám plynných zložiek atmosféry, ktoré sú spojené so zmenou skupenstva. Stupeň stability a chovanie aerosólových častíc je závislé predovšetkým na ich veľkosti a koncentrácií. (Braniš & Hůnová, 2009).

2.2 Význam aerosólov

Častice aerosólu vstupujú do atmosférických kondenzačných cyklov a výrazne tak ovplyvňujú viditeľnosť a klimatický systém Zeme. Na základe ich fyzikálnych a chemických vlastností sa pozorujú nezanedbateľné efekty aj na oblasť ľudského zdravia a globálnu biosféru (Hinds, 1999).

Zo zdravotného hľadiska pôsobia nepriaznivo aerosólové častice frakcií PM_x , ktoré prestupujú do rôznych častí dýchacích ciest a dlhodobá expozícia môže spôsobovať chronické ochorenia dýchacej sústavy. Zatiaľ čo frakcia PM_{10} je zachytávaná už v horných dýchacích cestách a môže byť vykašlaním alebo vysmrkaním odstránená, frakcie $PM_{2,5}$ a menšie prenikajú po vdýchnutí hlboko do dýchacej sústavy, kde často zotrávajú (Černíkovský et al., 2014). Priemerná osoba vdýchne okolo 100 miliárd aerosólových častíc denne, preto sú predmetom sledovania toxické a karcinogénne látky na nich viazané (Braniš & Hůnová, 2009; Hinds, 1999).

Atmosférické aerosóly majú značný účinok na globálne zmeny klímy ovplyvňovaním radiačných tokov. Atmosférické aerosóly na základe svojich optických vlastností majú schopnosť radiačne pôsobiť. Účinkujú buď priamo – rozptylom a absorpciou žiarenia alebo nepriamo – vznikom kondenzačných jadier (Satheesh & Krishna Moorthy, 2005). Pôsobia aj na optické vlastnosti atmosféry a obmedzujú viditeľnosť na 20-40 km. Majú kľúčovú úlohu v hydrologickom cykle Zeme, sú vhodnými kondenzačnými jadrami (Zíková et al., 2016). V globálnom klimatickom systéme Zeme prebiehajú neustále interakcie medzi jeho zložkami sprevádzané neprestajnou výmenou energie zahrievaním prichádzajúcim slnečným žiarením a ochladzovaním spätným dlhovlnným povrchovým žiarením. Každé narušenie energetickej bilancie môže spôsobiť klimatickú zmenu alebo perturbáciu (Satheesh & Krishna Moorthy, 2005).

Optické vlastnosti aerosólových častíc a celej atmosféry sú premenlivé a zložité. Závisia na vlnovej dĺžke svetla, na veľkosti, tvare a povrchu častíc, ich morfológii, chemickom zložení. Všetky aerosólové častice disponujú vlastnosťami na rozptyľovanie svetla, avšak vlastnosti k absorpcii svetla majú iba častice z absorpčných materiálov, ako sú uhlíkaté aerosóly alebo minerálny prach. Takéto častice časť dopadajúceho žiarenia absorbujú a časť rozptýlia, pričom dochádza k zoslabeniu jeho intenzity, k procesu súhrnne nazývanom extinkcia. Extinkcia na časticiach aerosólov sa výrazne podieľa na

ovplyvňovaní viditeľnosti a je meranou veličinou pri rôznych aerosólových meraniach, pretože spôsobuje zoslabenie intenzity prechádzajúceho žiarenia. So zmenšujúcou sa veľkosťou aerosólovej častice rastie extinkcia, pri veľmi malých časticách však dochádza k poklesu extinkčnej účinnosti. Maximálnu extinkciu dosahujú aerosólové častice pri veľkosti od 0,1 do 2 μm a aj pri malých koncentráciách môžu mať značný vplyv na viditeľnosť (Hinds, 1999; Kaskaoutis, Kambezidis, Adamopoulos, & Kassomenos, 2006).

2.3 Čierny uhlík

Najviac absorbujúcou frakciou aerosólových častíc sú sadze z prírodných aj antropogénnych zdrojov horenia. Častice sadzí sú emitované pri všetkých typoch spaľovacích procesov, obzvlášť z nedokonalého spaľovania fosílnych palív (dieselové motory) a obsahujú aerosóly nespáliteľných organických zbytkov, tzv. uhlíkaté aerosóly (Hansen, 2005). Uhlíkaté aerosóly zahŕňajú organický uhlík, ktorý je veľmi nestály a reaktívny v horúcom prúde vzduchu. Ďalej zahŕňajú elementárny uhlík, ktorý je stabilný a nereaktívny a uhlčitany. Jednotlivé uhlíkaté aerosóly sa od seba líšia aj spôsobom merania, používajú sa termické, optické a kombinované analýzy. Aerosólové častice čierneho uhlíka sú merané optickou metódou (Weingartner et al., 2003).

Častice uhlíkatých aerosólov sú opticky najaktívnejšie, absorbujú a rozptyľujú žiarenie viditeľného spektra (400-800 nm) a delia sa na vysoko absorbujúce častice, tzv. čierny uhlík a slabo absorbujúce častice uhlíka nazývané aj hnedý uhlík (Bergstrom et al., 2007). Častice čierneho uhlíka spadajú do aerosólovej respirabilnej frakcie $\text{PM}_{2,5}$, no ich veľkostná distribúcia v rámci frakcie je variabilná. Veľkosť a vlastnosti aerosólovej častice čierneho uhlíka závisia od jeho zdroja. Od veľkosti častice ďalej závisí jej doba zotrvania v atmosfére. Častice čierneho uhlíka sú z chemického hľadiska stabilné a sú tým pádom schopné diaľkového transportu. Z atmosféry sa odstraňujú mokrou depozíciou a ich doba zotrvania sa pohybuje v dňoch až týždňoch, v závislosti na meteorologických podmienkach (Hansen, 2005; Virkkula et al., 2007).

Medzi hlavné antropogénne zdroje aerosólov čierneho uhlíka patrí spaľovanie fosílnych palív pri výrobe energie a spaľovanie biomasy v poľnohospodárstve. Prírodnými zdrojmi sú najmä prirodzene vznikajúce lesné požiare, ktoré produkujú hojné emisie a môžu byť lokálne zdravujúce. V celosvetovom meradle sú však za hlavný prívod

aerosólov čierneho uhlíka považované antropogénne zdroje a to automobilová osobná doprava (Hansen, 2005). Charakterizácia aerosólov čierneho uhlíka je v súčasnej dobe žiadúca, vzhľadom na ich nepriaznivé účinky na ľudské zdravie a energetickú bilanciu Zeme. Pre človeka predstavujú respirabilnú frakciu, pri vdýchnutí prenikajú do hlbších častí pľúc, kde sa zdržiavajú. Klimatický systém Zeme je ovplyvňovaný radiačným pôsobením čierneho uhlíka extinkciou (absorpcia a rozptyl) žiarenia v atmosfére (Weingartner et al., 2003).

Vysoká absorpcia žiarenia je možná vďaka optickým vlastnostiam čierneho uhlíka, pretože jeho elektróny sú natoľko mobilné, že umožňujú rozptyl žiarenia aj absorpciu fotónu. Častice čierneho uhlíka majú najvyšší absorpčný účinný prierez, čo vyjadruje pomer žiarenia, ktoré sa rozptýli k žiareniu, ktoré je absorbované jednotkou plochy za jednotku času. Schopnosť optickej absorpcie v rámci viditeľného spektra (nad 370 nm) žiarenia rastie so zväčšujúcou sa vlnovou dĺžkou, naopak v infračervenom spektre (nad 880 nm) absorpcia klesá. Na základe mnohých štúdií sa zistilo, že aerosóly čierneho uhlíka zo zdrojov horenia biomasy (dreva) naopak vykazujú zvýšenú absorpciu svetla vo vlnových dĺžkach blízkom UV spektra (370 nm) (Hansen, 2005; Wang et al., 2011). Z týchto optických vlastností vychádzajú metódy merania koncentrácií čierneho uhlíka. Absorpciu na aerosóloch je možné merať aj „in situ“ prístrojmi, ktoré poskytujú namerané dáta v reálnom čase hromadením častíc na filter a merajú útlm (rozptyl a absorpciu) svetla prechádzajúceho touto vzorkou (Zíková et al., 2016).

3. Metódy merania extinkcie na atmosférickom aerosóle

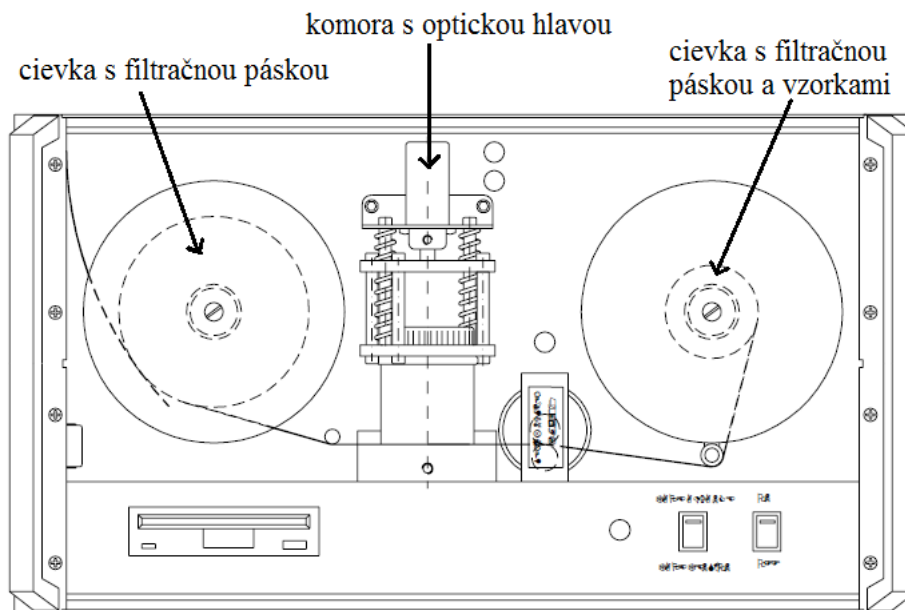
3.1 Aethalometer

Aethalometer je plnoautomatický prístroj, ktorý metódou extinkcie meria v reálnom čase koncentráciu aerosólov čierneho vo vzduchu. Tieto častice sú súčasťou emisií všetkých typov spaľovania, najviac však zo spaľovania nafty v dieselových motoroch (Virkkula et al., 2007).

Prvé zmienky o prístroji aethalometer sa objavili už v roku 1979 a na začiatku osemdesiatych rokov sa vyvinuli prototypy určené pre výskumné projekty na odľahlých miestach. Prvý prístroj bol predaný v roku 1986 a výroba sa v roku 1995 presunula do Európy. V roku 1999 boli na základe prvotného modelu aethalometra s názvom AE-16, merajúceho aerosóly čierneho uhlíka, vyvinuté modely ponúkajúce optické analýzy na pridaných vlnových dĺžkach. Následne bol model AE-21 rozšírený o analýzu na vlnovej dĺžke blízkej ultrafialovému žiareniu (370 nm), čím sa stal citlivejší na detekciu organických aromatických foriem, ktoré sa nachádzajú v dyme pri horení dreva alebo cigarety a vo výfukových plynch z dieselových motorov. Najnovší model AE-31 disponuje meraním na siedmych vlnových dĺžkach v škále hodnôt od 370 nm do 950 nm a tým získava uplatnenie v štúdiách v odbore atmosférickej optiky či priechode žiarenia. V roku 2001 bol zostavený tzv. „prenosný“ model aethalometra, ktorý plnohodnotne preberá funkcie posledného modelu. V podstate ide o jeho zmenšenú verziu, vybavenú integrovanou batériou a pripojením na GPS. K ďalšiemu vylepšeniu došlo v roku 2002, spočívajúcemu v zväčšení rozsahu prívodu vzduchu pri všetkých modeloch, čo viedlo k zvýšeniu využitia v miestach so zvýšenou koncentráciou aerosólov (Hansen, 2005). V súčasnosti sa používajú stovky aethalometrov naprieč kontinentami avšak v Českej republike je tento prístroj zatiaľ jediný svojho druhu.

Aethalometer (obrázok 1) je konštruovaný v podobe teplotne stabilizovanej odolnej skrinky. Na prednom otváracom paneli je umiestnený displej s klávesnicou, ktorý zobrazuje vypočítanú koncentráciu aerosólov čierneho uhlíka a umožňuje ovládanie vstavaného počítača. Vzduch vstupuje do aethalometra cez trubicu, inštalovanú v zadnej časti prístroja. Nasávanie vzorky vzduchu zabezpečuje vnútorné čerpadlo s možnosťou regulácie rýchlosti prietoku pomocou hmotnostného prietokomera (Hansen, 2005). Na stanici v Košeticiach bol nastavený prietok na ≈ 4 litre za minútu. Vo vnútri prístroja sa

nachádzajú dve cievky, filtračná páska a optická hlava. Srdce aethalometra tvorí optická hlava s dvoma fotodetektormi (Hansen, 2005).



Obr. 1: Schéma aethalometra AE-31 (bez krytu), pohľad spredu (Hansen, 2005)

3.1.1 Princíp merania

Princípom merania je výpočet koncentrácie aerosólov čierneho uhlíka na základe merania poklesu intenzity svetelného lúča pri priechode filtračnou páskou. Prístroj meria pomocou fotodetektorov intenzitu svetelného lúča pri priechode tzv. snímacou a referenčnou časťou filtračnej pásky. Na snímačej časti sa zachytávajú aerosóly čierneho uhlíka z nasávanej vzorky vzduchu zatiaľ čo referenčná časť ostáva neexponovaná (Hansen, 2005).

Filtračná páska je 25 mm široká páska z kremenných mikrovĺkien. Mechanickú pevnosť krehkému kremennému materiálu poskytujú pridané celulóзовé mikrovĺkna (Hansen, 2005). Filtračná páska z tohto materiálu je charakteristická vysokou zachytnosťou častíc aerosólov absorbujúcich svetlo (Weingartner et al., 2003). Veľkosť zbernej vzorkovacej plochy definuje priestor, na ktorom sa vzorka rozptýli. Menšia veľkosť plochy bude sústredovať väčšie množstvo vzorky a naopak na väčšej ploche sa rozptýli. Dnešné modely aethalometrov disponujú dvoma veľkosťami zberných vzorkovacích plôch. Vzorkovacia hlavička s „vysokou citlivosťou“ používa zberné plochy s veľkosťou 0,5 cm² a inštaluje sa v oblastiach s nízkymi koncentraciami čierneho uhlíka.

Väčšie zberné plochy s veľkosťou 1,67 cm² používa vzorkovacia hlavica s „rozšíreným rozsahom“ a odporúča sa v miestach s vyššou koncentráciou aerosólov, ako sú napríklad mestské oblasti. Rýchlosť akumulácie aerosólov čierneho uhlíka na vzorkovanom mieste je priamo úmerná jeho koncentrácií v prúde vzduchu a rýchlosti prúdenia vzduchu (Hansen, 2005). Na meteorologickej stanici v Košeticiach bolo použité nastavenie zbernej plochy na veľkosť 0,5 cm², pretože stanica je vedená ako vidiecka pozad'ová stanica.

Zdroj svetla v aethalometri AE-31 tvorí zdrojová zostava v podobe vysoko intenzívnych diódových LED lúčov. Tieto zdroje sú postupne aktivované k osvetleniu vzorky vzduchu žiarením v siedmych vlnových dĺžkach od 370 nm do 950 nm. Týmto spôsobom je možné určiť optický útlm v celom spektre žiarenia od ultrafialového až po blízke infračervenému (Coen, 2010). Vzorka vzduchu je cez filter nasávaná do prístroja a meranie prebieha prostredníctvom útlmu žiarenia pri priechode lúča týmto filtrom (Virkkula et al., 2007). Dva fotodetektory monitorujú svetelný lúč dopadajúci na filter, jeden meria žiarenie prechádzajúce cez tzv. snímaciu časť filtra, kde sa zachytávajú aerosólové častice, zatiaľ čo druhý meria žiarenie prechádzajúce cez retenčnú časť filtra bez častíc. Podľa Lambertovho - Beerovho zákona je intenzita svetla pri priechode látkou zoslabovaná (Weingartner et al., 2003) a optický útlm žiarenia (ATN) udávaný v percentách a je definovaný ako:

$$ATN = 100 \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (1)$$

kde I je intenzita svetla, ktorá prechádza exponovanou časťou filtračnej pásky s aerosólovými časticami a I_0 je intenzita svetla prechádzajúceho retenčnou časťou pásky (Schmid et al., 2005). Pri meraní aethalometrom sa predpokladá nárast útlmu na základe zvýšenej absorpcie žiarenia v dôsledku zvýšenej koncentrácie aerosólov čierneho uhlíka na filtre (Virkkula et al., 2007).

Pri vrstvení aerosólov na filter za časový interval, sa koeficient útlmu b_{ATN} vyjadruje vzťahom:

$$b_{ATN} = \frac{A \Delta ATN}{Q \Delta t}, \quad (2)$$

kde A je veľkosť zbernej filtračnej plochy v cm^2 , Q je rýchlosť volumetrického prietoku v L/min a ΔATN je zmena útlmu za časový interval Δt [min] (Weingartner et al., 2003). Následne je b_{ATN} kombinovaný so spektrálnym hmotnostným účinným prierezom útlmu σ_{ATN} („attenuation cross-section“), ktorý je závislý na vlnovej dĺžke a materiály použitého filtra. Vzťah pre σ_{ATN} bol pri aethalometri štandardne určený ako (Ziková et al., 2016):

$$\sigma_{ATN} = \frac{14625}{\lambda}, \quad (3)$$

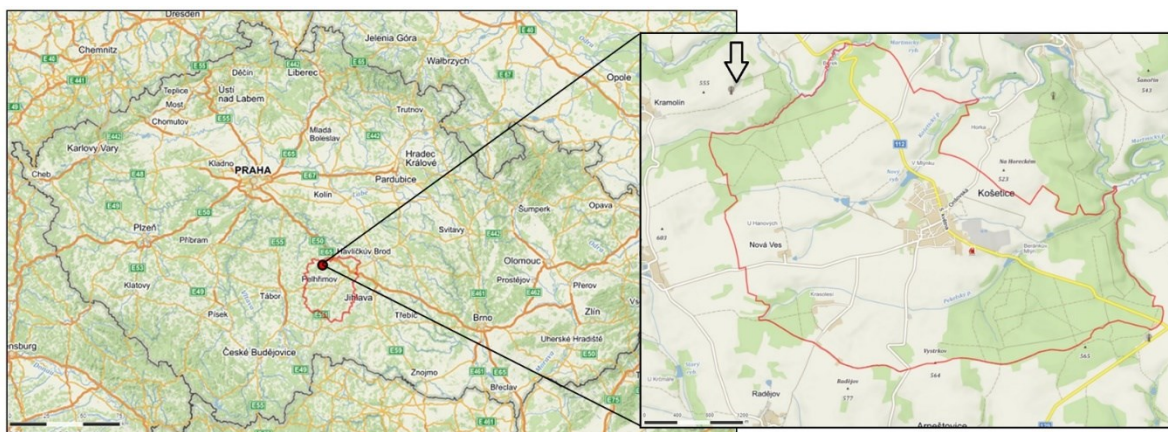
v jednotkách m^2/g , kde λ znamená vlnovú dĺžku svetla v jednotkách nm. Získaná hodnota je ďalej využitá pri výpočtoch hmotnostnej koncentrácie čierneho uhlíka BC_{ATN} , v jednotkách ng/m^3 , ktorá je definovaná ako (Coen, 2010; Schmid et al., 2005):

$$BC_{ATN} = \frac{b_{ATN}}{\sigma_{ATN}} \cdot 10^6. \quad (4)$$

3.2 Spracovanie dát

3.2.1 Dostupnosť dát a lokalita merania

Prístroj aethalometer (AE-31, Magee), ktorý zaznamenával dáta, je od roku 2012 umiestnený na meteorologickej stanici Košetice ($49^{\circ}33'31.15''\text{N}$ $15^{\circ}6'58.98''\text{E}$) v juhovýchodnej časti Českej republiky v okrese Pelhřimov (obrázok 2). Táto stanica je súčasťou meracej siete ČHMÚ (Český hydrometeorologický ústav) a je vedená ako vidiecka pozad'ová stanica. Získané výsledky merania budú predstavovať hodnoty charakterizujúce priestorovo rozsiahle územie, bez priameho vplyvu antropogénneho znečistenia. V súčasnej dobe prebieha meranie na stanici Košetice aj naďalej.



Obr. 2: Lokalizácia meteorologickej stanice Košetice (Google Maps, Mapy.cz)

3.2.2 Metodika spracovania dát

Prístroj aethalometer (AE-31, Magee) zaznamenával dáta v 5 minútových intervaloch. V období merania, ktoré bolo spracovávané, sa vyskytli početné problémy, pri ktorých bolo meranie ovplyvnené. Jednalo sa o problémy technickej povahy, čo malo za následok chýbajúce dáta. Ďalej sa vyskytli situácie, kedy nastal neprirodzene vysoký rozdiel v hodnotách merania medzi retenčnou a snímacou časťou filtračnej pásky a tým sa vyhodnotili záporné koncentrácie čierneho uhlíka.

Z týchto dôvodov museli byť dáta pred štatistickým spracovaním filtrované a skorigované. Filtrácia spočívala v odstránení záporných hodnôt nameranej koncentrácie čierneho uhlíka. V niekoľkých prípadoch sa objavila neštandardná rýchlosť prietoku vzduchu a takéto dáta boli tiež vymazané. V zmienených prípadoch sa nejednalo o validné dáta, preto mohli byť odstránené a neovplyvnili sa tak výsledky konečného štatistického spracovania.

Posledným krokom spracovania dát bolo vypočítanie hodinových priemerov pre každý deň merania, ktoré ale neprebehlo v miestach, kde dáta chýbajú úplne alebo kde bolo menej ako 50 % dostupných dát. Konečný prehľad dostupnosti dát je uvedený v tabuľke 1.

Tab. 1: Prehľad množstva dostupných dát

	rok 2013	rok 2014	rok 2015	Celkom
Počet dát po hodinovom priemerovaní [%]	52,7	51,2	94,8	66,2

3.2.2.1 Korekcie dát

U aethalometra, tak ako aj u väčšiny prístrojov, ktoré využívajú techniku merania na báze priechodu svetla cez exponovaný filter, vznikajú behom merania rôzne systematické chyby (Coen, 2010). Aethalometer získava hmotnostnú koncentráciu čierneho uhlíka (black carbon, BC) na všetkých siedmich vlnových dĺžkach na základe inverznej závislosti medzi útlmom svetla meraným na filtre a na aerosóloch BC. Z toho dôvodu bolo nutné originálne dáta poskytnuté aethalometrom skorigovať, čím sa docielilo odstránenie týchto systematických chýb. Prvá korekcia na tzv. „loading effect“, bola použitá z dôvodu zvyšovania hodnoty útlmu svetla jeho absorpciou časticami akumulovanými na filtre a tým dochádza ku skráteniu optickej dráhy. Druhým prípadom je postupné zvyšovanie hodnoty útlmu svetla jeho mnohonásobným rozptylom o vlákna filtra (mimo častice), čím sa predĺži optická dráha. Preto je nutná druhá korekcia tzv. „scattering effect“ (Coen, 2010; Zíková et al., 2016). Z výsledných, tzv. korigovaných dát boli následne vypočítané odvodené charakteristiky v podobe Delta-C a Angstroemovho absorpčného koeficientu a korigované hodnoty vybraných veličín boli štatisticky spracované.

Na originálne dáta predstavujúce koncentrácie čierneho uhlíka BC bola aplikovaná korekcia „filter-loading effect“ vzťahom (Virkkula et al., 2007):

$$BC_{corrected} = (1 + k \cdot ATN) \cdot BC_0, \quad (5)$$

kde BC_0 je originálna koncentrácia čierneho uhlíka, ATN je odpovedajúci útlm a k je korekčný faktor definovaný ako:

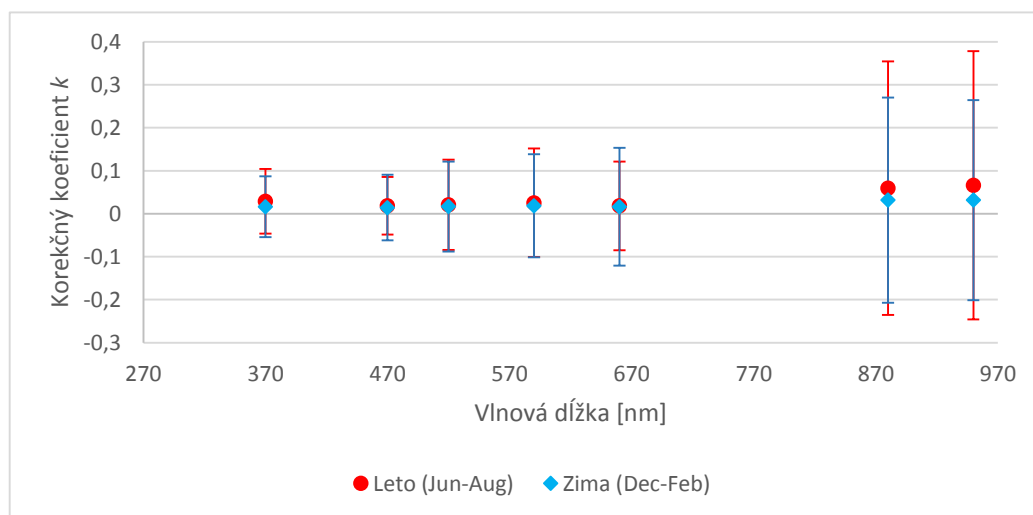
$$k_i = \frac{BC_{0(t_{i+1},first)} - BC_{0(t_{i,last})}}{ATN_{(t_{i,last})} \cdot BC_{0(t_{i,last})} - ATN_{(t_{i+1},first)} \cdot BC_{0(t_{i+1},first)}}, \quad (6)$$

kde $BC_{0(t_{i+1},first)}$ a $BC_{0(t_{i,last})}$ znamenajú originálne koncentrácie BC v čase t na začiatku merania v bode $i+1$, a v čase t na konci merania v bode i . $ATN_{(t_{i+1},first)}$ a $ATN_{(t_{i,last})}$ sú prislúchajúce hodnoty útlmu.

Táto korekcia bola zvolená pre jej jednoduchosť, pretože nevyužíva dáta nameraného rozptylu. Bola použitá na dátach jednotlivých vlnových dĺžok samostatne. Pre lepšie porovnanie s výsledkami iných štúdií boli štatisticky spracované korigované koncentrácie BC merané svetlom pri vlnovej dĺžke 880 nm. Hodnoty korekčného

parametru k boli vypočítané pri každej výmene filtračnej pásky a následne boli korigované koncentrácie BC podľa rovnice (6), dosadením prislúchajúceho parametra k .

Z hodnôt parametra k boli vypočítané sezónne priemery pre každú vlnovú dĺžku. Na grafe 1 je priebeh sezónnych priemerov korekčného faktora k v období rokov 2013-2015. Dôležitým faktom je, že hodnota k nedosiahla záporné hodnoty. Záporné hodnoty k by znamenali prítomnosť nekorigovaných dát, resp. dát, na ktorých korekcia zlyháva (Virkkula et al., 2007). Z grafu ďalej vidíme, že vyššie hodnoty dosahoval koeficient k v letných mesiacoch a všeobecne pri vlnových dĺžkach 880 nm a 950 nm. V žiadnej sezóne meranie nedokázalo závislosť koeficientu k na vlnovej dĺžke, pretože hodnoty dynamicky stúpajú a klesajú. Táto závislosť bola potvrdená v štúdií z roku 2007 pri mareníach na meteorologickej stanici vo Fínsku (Virkkula et al., 2007). Najvyššie hodnoty v zimnom období vo Fínsku na stanici Hyttäiä boli $k=0,0043$ a najnižšie, dokonca záporné hodnoty v letných mesiacoch $k= -0,0056$. Oproti tomu na stanici v Košeticiach boli namerané najvyššie hodnoty v letnom období $k=0,059$ a najnižšie v zimných mesiacoch $k=0,032$. Pre vysvetlenie nie je dostatočné množstvo dát a toto skúmanie by mohlo byť predmetom ďalšej práce. Dá sa však predpokladať, že na základe inej lokalizácie by sa mohlo jednáť o iný typ aerosólu.



Graf 1: Letné (jún-august) a zimné (december-február) priemerné hodnoty korekčného faktora k v období rokov 2013-2015.

Druhá korekcia („multiple scattering“) bola prevedená v dvoch krokoch. Dáta boli korigované najskôr na „loading effect“ a korekcia na mnohonásobný rozptyl bola

aplikovaná samostatne. Parameter prvej korekcie $R_{new,n}$ bol vypočítaný ako (Weingartner et al., 2003; Zíková et al., 2016):

$$R_{new,n} = \left(\frac{1}{0,74 \cdot (1 - \overline{\omega}_{0,n})} - 1 \right) \cdot \frac{ATN_n}{50\%} + 1, \quad (7)$$

kde ATN_n je útlm žiarenia v % a $\overline{\omega}_{0,n}$ znamená jednoduché rozptylové albedo n-tého bodu meria od výmeny filtračnej pásky a bolo vypočítané použitím absorpčných koeficientov. Korekčný faktor $R_{new,n}$ bol použitý na výpočet nového koeficientu korigovaného útlmu b_{ATN_R} podľa vzťahu (Zíková et al., 2016):

$$b_{ATN_R} = \frac{b_{ATN}}{R_{new,n}} \quad (8)$$

a ten bol ďalej použitý na výpočet koncentrácie čierneho uhlíka podľa rovnice od (Weingartner et al., 2003) vzťahom:

$$BC_{corrected} = \frac{b_{ATN_R}}{\frac{14625}{\lambda}} \quad (9)$$

Samostatne vypočítaná korekcia na mnohonásobný rozptyl „multiple scattering“, využíva kalibračný faktor C_{ref} pre výpočet korigovaného absorpčného koeficientu, ktorý bol ďalej použitý pri výpočte Angstroemovho absorpčného koeficientu. Korekcia počíta z hodnôt koeficientu útlmu b_{ATN_R} a bola aplikovaná podľa vzťahu (Weingartner et al., 2003; Zíková et al., 2016):

$$C_{Ref} = \frac{b_{ATN_R}}{R_{new,n} \cdot b_{abs_R}}, \quad (10)$$

kde b_{ATN_R} sú korigované hodnoty koeficientu útlmu na „loading“ korelačným faktorom $R_{new,n}$ podľa rovnice (7).

3.2.2.2 Delta-C

V rámci merania útlmu prechádzajúceho žiarenia je zaznamenávaná aj jeho absorpcia aerosólovými časticami. Meranie optickej absorpcie na siedmych vlnových dĺžkach umožňuje interpretovať viac fyzikálnych vlastností aerosólov vo vzorke, ako je napríklad ich chemické zloženie a tým napomáha rozlišovať ich zdroje (Hansen, 2005). Závislosť optickej absorpcie na určitej vlnovej dĺžke je ovplyvnená zložkami aerosólových častíc, ich veľkosťou a tvarom. Aerosóly s obsahom uhlíka, ktoré absorbujú svetlo, delíme na

vysoko absorbujúce častice (nazývané aj čierny uhlík) a na slabo absorbujúci uhlík (nazývaný hnedý uhlík) (Bergstrom et al., 2007). Čierny uhlík, ktorý je produkovaný horením naftového paliva, vykazuje najvyššie hodnoty absorpcie žiarenia pri vlnovej dĺžke 880 nm. Komponenty aerosólov čierneho uhlíka pri tejto hodnote absorbujú zanedbateľné množstvo žiarenia oproti absorpcii pri nižších vlnových dĺžkach (Weingartner et al., 2003). Zvýšená optická aktivita pri vlnovej dĺžke menšej ako 400 nm je znakom prítomnosti aerosólov nespáliteľných organických zvyškov, ktoré nepochádzajú zo zdrojov automobilovej dopravy. V predošlých štúdiách bolo zistené, že vhodným indikátorom na rozlíšenie aerosólov z horenia biomasy a fosílnych palív je veličina Delta-C definovaná ako (Wang et al., 2011):

$$Delta-C = BC_{370_{corr}} - BC_{880_{corr}} \quad (10)$$

a vyjadruje rozdiel korigovaných koncentrácií čierneho uhlíka meraného svetlom o vlnových dĺžkach 370 nm a 880 nm.

3.2.2.3 Angstroemov absorpčný koeficient

Ďalšou veličinou, ktorá na základe absorpčného spektra častice rozlišuje jej zdroj je Angstroemov absorpčný koeficient (AAC). Angstroemove koeficienty boli pôvodne zavedené ako konštanty pre vysvetlenie extinkcie na atmosférických aerosóloch a jej závislosti na vlnovej dĺžke. V prípade Angstroemovho absorpčného koeficientu AAC nie je ústredným faktorom veľkosť častice. Štúdie využívajúce prístroje, ktoré merajú na viacerých vlnových dĺžkach ukázali, že pre mnoho bežných aerosólov AAC nie je konštanta ale závisí na značnom počte faktorov, vrátane vlnovej dĺžky, veľkosti častice, jej povrchu a chemickom zložení. Hodnoty AAC vyjadrujú relatívny príspevok zdroja v porovnaní s iným zdrojom, nejedná sa teda o zvýšené koncentrácie daných častíc ale o ich momentálnu prevahu. Pre výpočet koeficientu AAC bolo nutné korigované hodnoty absorpčného koeficientu b_{abs_R} previesť do správnych jednotiek (μ) vydelením číslom 10^6 . Tieto hodnoty boli potom zlogaritmované a pomocou funkcie -LINREGRESE bol vypočítaný AAC. Škála, v ktorej sa hodnoty AAC pohybujú je od 1 do 3 pri vlnových dĺžkach medzi 300 nm a 1000 nm. Vo všeobecnosti aerosóly s obsahom uhlíka nadobúdajú hodnoty $AAC > 1$. Pre mestské polutanty sa AAC blíži k 1, v prípade aerosólov zo spaľovania biomasy sa hodnoty AAC blížia k 2 (Bergstrom et al., 2007; Moosmüller, Chakrabarty, Ehlers, & Arnott, 2011).

3.2.3 Štatistické spracovanie dát

Uvedené korekcie boli v programe Microsoft Excel aplikované na celé obdobie merania (2013 - 2015) a na dáta všetkých siedmich vlnových dĺžok (370-950 nm). Po prevedení korekcií a následných dodatočných výpočtov veličín odvodených charakteristík nasledovalo samotné štatistické spracovanie, pri ktorom boli využité len korigované dáta pre vybrané veličiny. Konečný dataset teda obsahoval časovú radu (dátum; UTC čas), korigované hodnoty koncentrácie čierneho uhlíka meraného svetlom o vlnovej dĺžke 880 nm ($BC_{880_{corr}}$), vypočítané hodnoty Delta-C a Angstroemovho absorpčného koeficientu AAC. Keďže aethalometer AE-31 zaznamenával hodnoty v 5 minútových intervaloch, pre jednoduchšiu interpretáciu časových závislostí a chodov boli v štatistickom programe R-Project vypočítané hodinové priemery týchto veličín.

Samotné štatistické spracovanie prebiehalo opäť v programe Microsoft Excel. Pre jednotlivé veličiny boli vytvorené grafy pre priebeh v čase v (období merania), ich ročné priemerné hodnoty a ďalej hodinové, denné, týždenné a ročné chody a smerodajné odchýlky. Pre zostavenie grafu priebehu danej veličiny v čase (grafy 2-4) boli funkciou AVERAGEA vypočítané priemerné hodnoty pre samostatné mesiace v každom roku. Z jednotlivých priemerov s príslušným dátumom, ktorý predstavoval vždy prvý deň v mesiaci (dd.mm.rr), bola vytvorená tabuľka, ktorá tvorila podklad pre zostrojenie grafu časovej závislosti. Podobným spôsobom boli zostrojené všetky ostatné grafy. V prípade denného chodu (grafy 8-10) boli vypočítané priemerné hodnoty pre každú hodinu dňa a navyše aj smerodajná odchýlka. Znova bola vytvorená tabuľka, jedna pre priemerné hodnoty a druhá pre odchýlku. Tentokrát tabuľka obsahovala tri stĺpce po 24 riadkov. Vo vytvorenom grafe boli pridané chybové úsečky, ktoré predstavovali smerodajné odchýlky. Na základe rovnakého princípu boli vypočítané denné, mesačné a ročné priemery, ktoré boli taktiež graficky prezentované s prislúchajúcimi smerodajnými odchýlkami.

V prípade grafickej interpretácie korekčného faktora k (graf 1) boli vytvorené sezónne priemery z letných (jún-august) a zimných mesiacov (december-február) a ich závislosť na vlnovej dĺžke.

4. Výsledky a diskusia

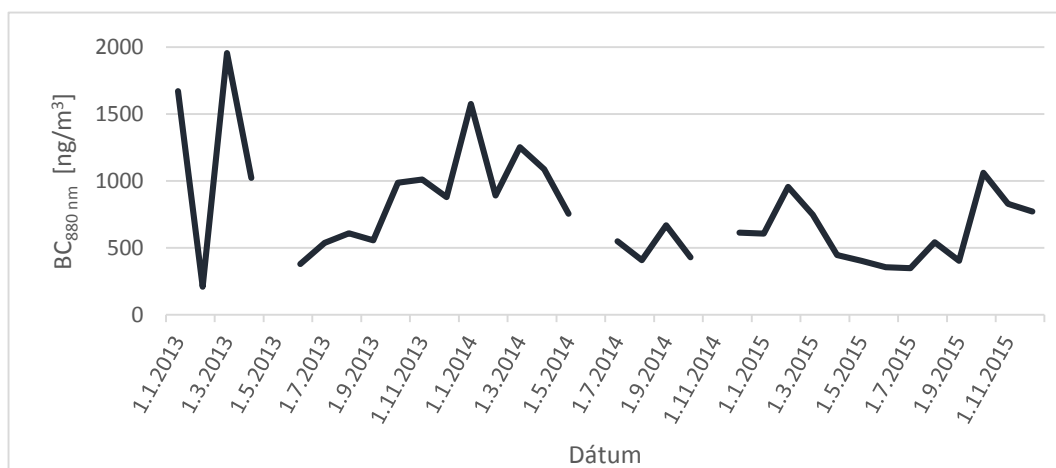
V Českej republike predstavuje aethalometer zatiaľ unikátny prístroj. Z rôznych technických príčin ovplyvňujúcich meranie a z dôvodu ich korekcie, poskytnuté dáta nie sú pre všetky roky kompletne. V roku 2013 došlo k chybným meraniam v máji a pre tento mesiac dáta úplne chýbajú. V roku 2014 nastala rovnaká situácia v mesiacoch júl a november, rok 2015 je z prevažnej väčšiny kompletný. Poskytnuté dáta boli zaznamenávané a následne spracované v UTC čase. Česká republika sa nachádza v časovom pásme UTC+1, čo znamená odchýlku o plus jednu hodinu.

4.1 Časová závislosť

Časová závislosť koncentrácie aerosólových častíc čierneho uhlíka meranej svetlom pri vlnovej dĺžke 880 nm je zobrazená na grafe 2. V grafe sa vyskytuje nezvyčajná zmena hodnôt v dátovej rade vo februári 2013, ktorá bude spôsobená pravdepodobne nedostatočným množstvom dát pre daný mesiac.

V časovom priebehu BC_{880nm} je pozorovateľný častejší náhly pokles koncentrácie v zimných mesiacoch a jej nárast v období augusta. Podľa štúdie z roku 2011 (Wang et al., 2011) z USA, môže byť tento nárast koncentrácie spôsobený suchým a bezveterným počasím. Koncentrácia čierneho uhlíka je nepriamo úmerná rýchlosti vetra. Zvýšenie koncentrácie aerosólov prevažne z antropogénnych zdrojov nastane v prípade studeného počasia s výskytom hmly a nízkou rýchlosťou vetra. Jedná sa o emisie z dopravy, konkrétne z dieselových motorov. Minimálne hodnoty koncentrácie takýchto aerosólov boli namerané bezprostredne po daždi a za jasných dní (Wang et al., 2011).

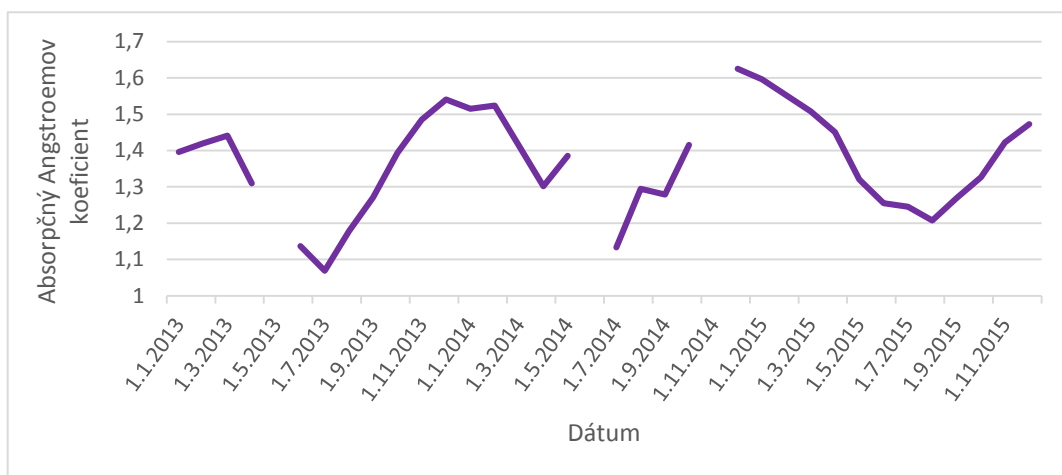
Všetky tieto skutočnosti sú reprezentované v grafe 2 najvyššími hodnotami koncentrácie v zime, najnižšími hodnotami v lete a miernym nárastom hodnôt koncentrácie čierneho uhlíka na jeseň.



Graf 2: Časový priebeh koncentrácie BC_{880nm} v rokoch 2013, 2014 a 2015.

Graf 3 zobrazuje závislosť Angstroemovho absorpčného koeficientu (AAC) na čase. Keďže v rokoch 2013 a 2014 došlo k rozsiahlym výpadkom meracieho prístroja, časová rada nie je kompletná. Z grafu je možné vypočítať, že pravidelne dochádza k poklesu hodnoty Angstroemovho koeficientu v mesiacoch máj až júl, v auguste už pozorujeme značné stúpanie jeho hodnoty. Na základe trendu dátovej krivky môžeme s istotou predpokladať, že v oblasti chýbajúcich dátových rád došlo v apríli a máji v roku 2013 a 2014 k poklesu absorpčného koeficientu a naopak v novembri a decembri v roku 2014 došlo k jeho nárastu.

Ďalej je dôležité si všimnúť, že hodnota Angstroemovho absorpčného koeficientu po celý čas merania neklesla pod 1. Nízke hodnoty AAC blízke sa k 1, ktoré sú pozorované v lete, predstavujú prítomnosť aerosólov z mestských zdrojov, hlavne z osobnej automobilovej dopravy. Hodnoty AAC $\gg 1$ v zimných mesiacoch znamenajú prítomnosť slabo absorbujúcich uhlíkových organických aerosólov, nazývaných aj hnedý uhlík. Oproti tomu uhlíkové aerosóly s vysokou účinnosťou absorpcie svetla, tzv. čierny uhlík dosahujú AAC=1 (Bergstrom et al., 2007).

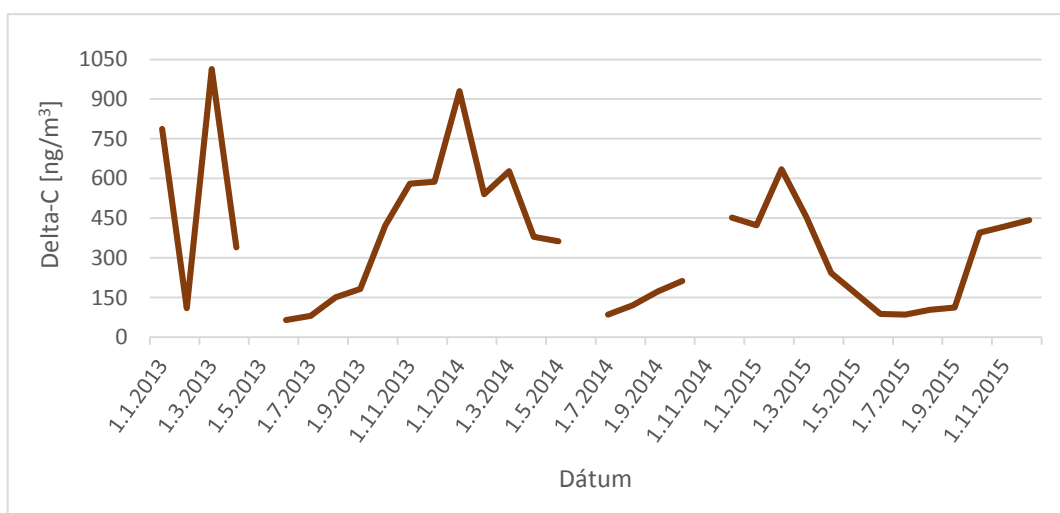


Graf 3: Časová závislosť Angstroemovho absorpčného koeficientu v rokoch 2013 až 2015.

Časový priebeh hodnôt Delta-C je silne spätý s chodom ročných období (Wang et al., 2011). Z grafu časovej závislosti 4 vyplýva, že najvyššie hodnoty dosahuje Delta-C v zimných mesiacoch a naopak oveľa nižšie hodnoty prevládajú v období leta. V marci 2013 dosiahla priemerná koncentrácia Delta-C = 1114 ng/m³, oproti tomu v júni 2013 bola najnižšia Delta-C = 65,5 ng/m³.

Dôvodom vysokých koncentrácií UV-žiarenie absorbujúcich organických aerosólových zlúčenín v zimnom období je predovšetkým vykurovacia sezóna a s ňou spojené spaľovanie dreva. Výskyt Delta-C v letných mesiacoch majú za následok vonkajšie grilovania, večerné posedy pri ohniskách, vypaľovanie trávnatých porastov a v neposlednom rade oslavné vatry zakladané pri príležitosti českého sviatku Pálenie čarodejníc. Priebeh časovej závislosti Delta-C sa príliš nelíši od priebehu koncentrácie BC_{880nm} . Aj v tomto grafe sa premietol nedostatok dostupných dát ako neobyčajne veľký skok medzi hodnotami v dátovej rade vo februári 2013.

Priebeh časovej závislosti Delta-C v Českej republike v rokoch 2013-2015 je približne rovnaký, ako priebeh v USA v rokoch 2008-2011 zobrazený v práci z roku 2011 od Y. Wang (Wang et al., 2011). Hodnota počas roka stúpa a klesá v závislosti od ročného obdobia. Maximálne hodnoty v USA Delta-C dosahuje už v novembri a následne postupne klesajú, v Česku hodnoty začínajú klesať až vo februári nasledujúceho roka. Značný rozdiel je v najvyšších priemerných mesačných hodnotách, ktoré sa v Česku pohybujú v škále od 600 do 1000 ng/m^3 , zatiaľ čo v Amerike namerali maximálny mesačný priemer približne 400 ng/m^3 .

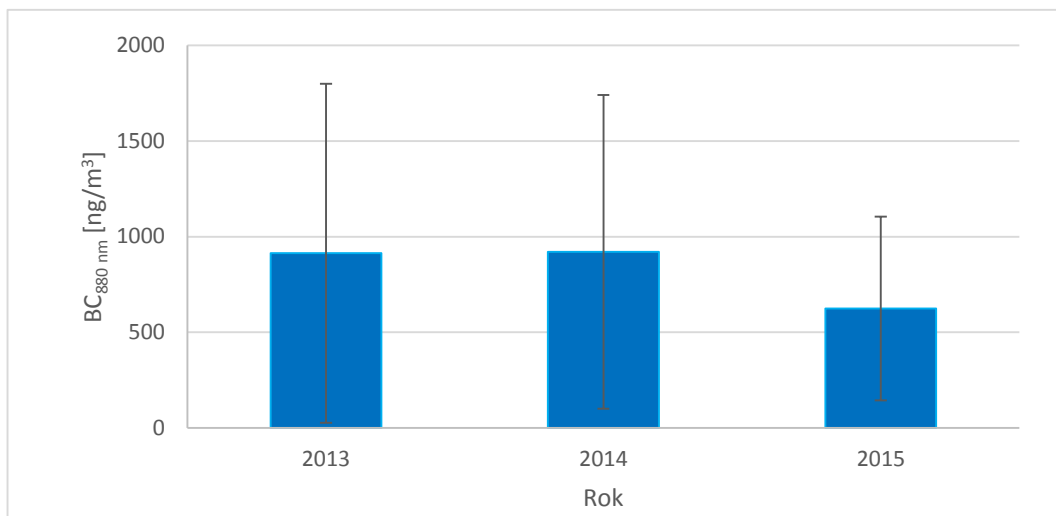


Graf 4: Časový priebeh koncentrácie Delta-C v rokoch 2013, 2014 a 2015.

4.2 Priemerné hodnoty

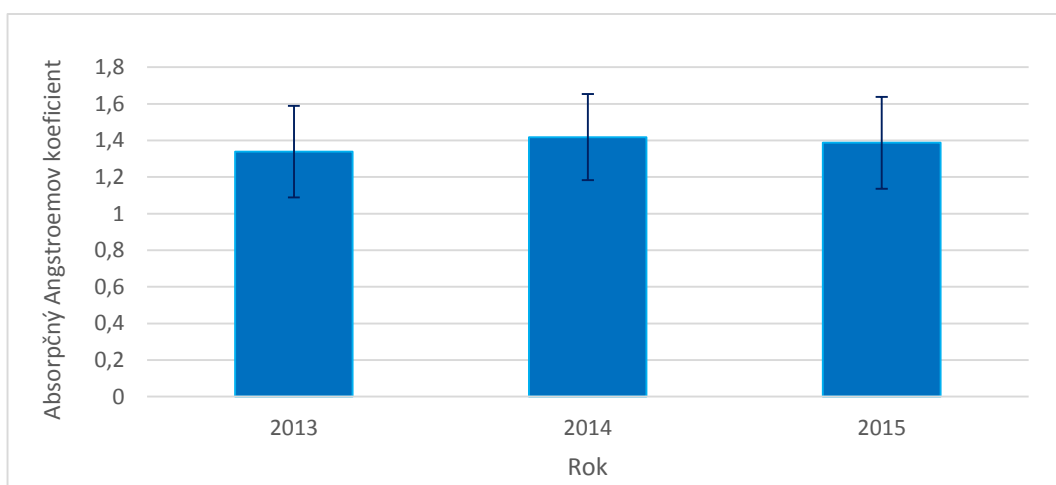
Priemerné hodnoty BC_{880nm} pre roky 2013, 2014 a 2015 boli 913 ng/m^3 ; 920,2 ng/m^3 a 624,5 ng/m^3 a smerodajné odchýlky pre dané roky boli 886,8; 820,5 a 480,4. Z grafu 5 je možné konštatovať, že v roku 2015 nastal výrazný pokles priemernej koncentrácie

čierneho uhlíka oproti predošlým rokom, pričom pre rok 2015 boli dostupné najkompletnejšie dáta.



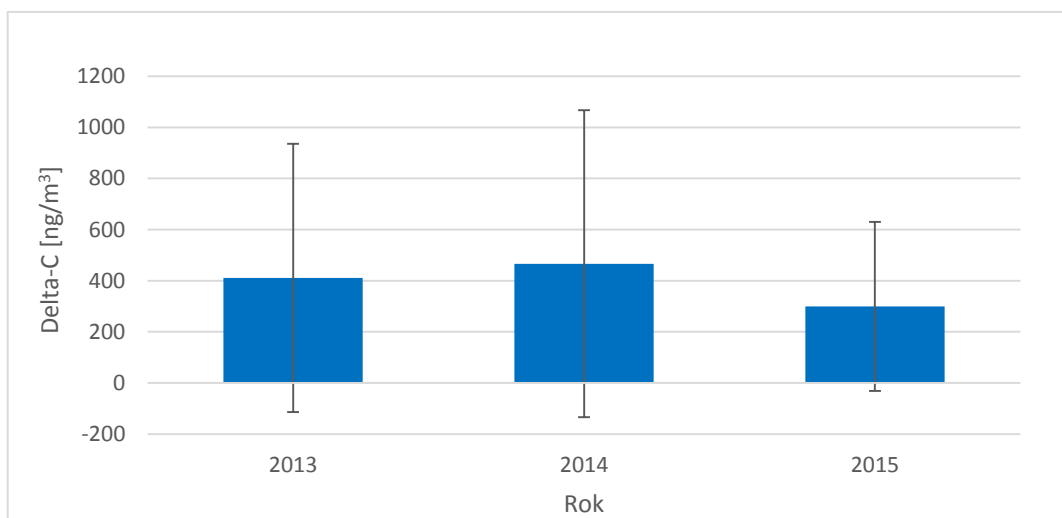
Graf 5: Ročné priemery BC_{880nm} pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

Na grafe 6 sú znázornené ročné priemery Angstroemovho absorpčného koeficientu (AAC). Najvyššiu ročnú priemernú hodnotu $AAC = 1,42 \pm 0,23$ dosahuje koeficient v roku 2014, zároveň bola pre tento rok vypočítaná najnižšia smerodajná odchýlka. Naopak najnižšiu priemernú hodnotu dosahuje koeficient $AAC = 1,34 \pm 0,25$ v roku 2013, z čoho vyplýva vyššie zastúpenie aerosólov čierneho uhlíka. Priemerná hodnota pre rok 2015 bola $1,39 \pm 0,25$. Na základe smerodajných odchýlok je možné konštatovať, že sa hodnota Angstroemovho absorpčného koeficientu nelíši, v rámci odchýlky je rovnaká vo všetkých troch rokoch.



Graf 6: Ročné priemery absorpčného Angstroemovho koeficientu pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

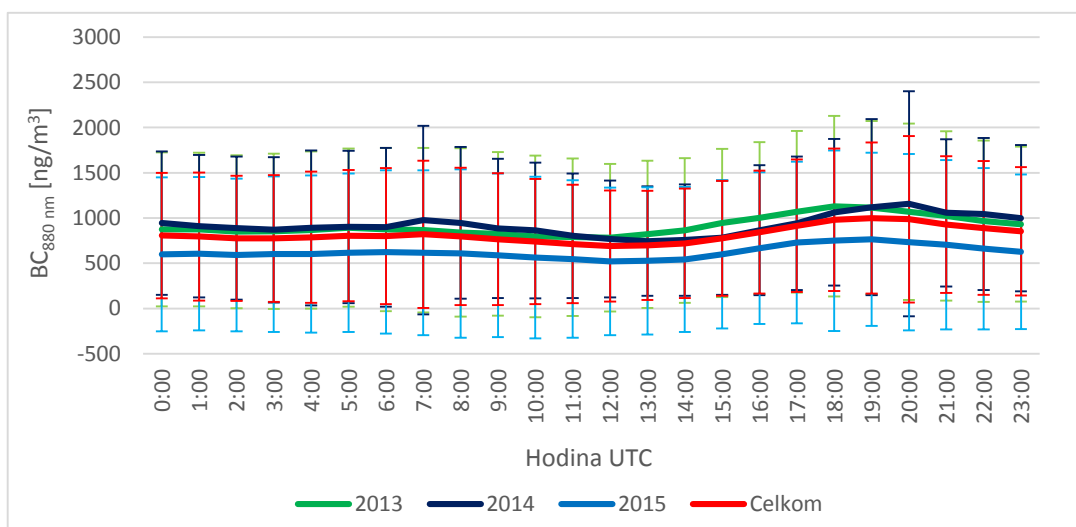
Priemerné ročné hodnoty koncentrácie Delta-C sú znázornené na grafe 7. Pre roky 2013, 2014 a 2015 boli hodnoty priemerov Delta-C $410,8 \pm 525,3 \text{ ng/m}^3$; $466,5 \pm 600,6 \text{ ng/m}^3$ a $299,3 \pm 331 \text{ ng/m}^3$. V prípade roku 2014 nie je možné objektívne posúdiť nárast priemeru Delta-C, pretože smerodajná odchýlka zobrazená chybovou úsečkou má v tomto roku najväčšie rozpätie.



Graf 7: Ročné priemery Delta-C pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

4.3 Denný chod

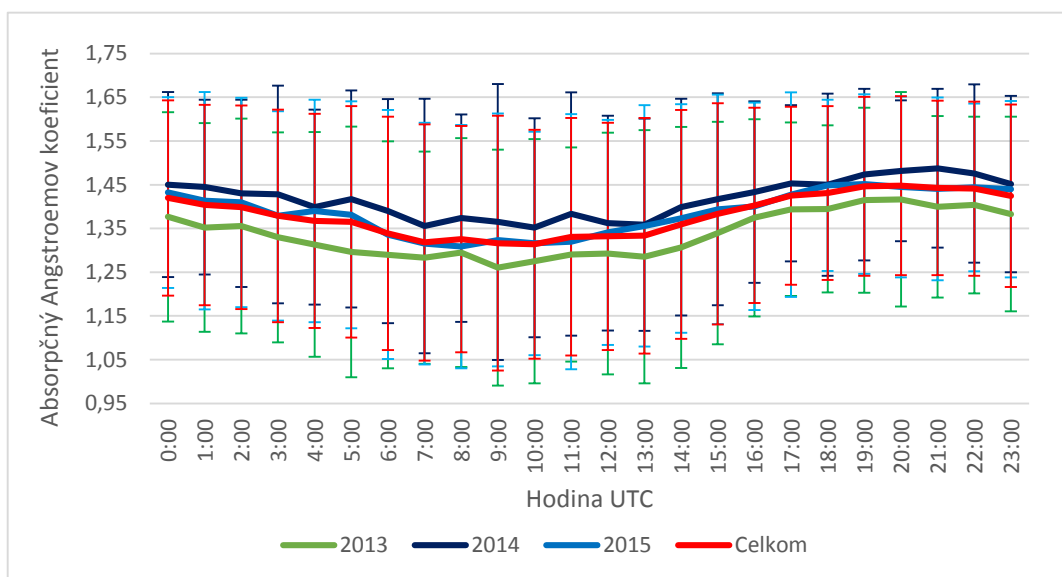
Denný chod $\text{BC}_{880\text{nm}}$ pre roky 2013-2015 je zobrazený na grafe 8. Mierne navýšovanie nastáva okolo 7:00 UTC a je nasledované opätovným poklesom hodnoty $\text{BC}_{880\text{nm}}$. K ďalšiemu, výraznejšiemu navýšeniu dochádza okolo 15. hodiny popoludní a nárast koncentrácie pokračuje až do večera do 20:00 UTC. Tieto časti dňa sú spojené s rannou a popoludňajšou špičkou osobnej automobilovej dopravy.



Graf 8: Denný chod $\text{BC}_{880\text{nm}}$ pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

Na grafe 9 je znázornený denný priebeh hodnôt Angstroemovho absorpčného koeficientu (AAC) pre jednotlivé roky. Z denného chodu je viditeľné, že počas dopoludňajších hodín dochádza k poklesu hodnoty AAC. V roku 2013 bola zistená najnižšia priemerná denná hodnota koeficientu 1,26 o 9:00 UTC, a je zároveň najnižšou priemernou hodnotou v období rokov 2013 až 2015. V roku 2014 bola najnižšia hodnota AAC = 1,35 o 10:00 UTC a v roku 2015 už o 8:00 UTC poklesol Angstroemov koeficient na 1,31. Oproti tomu v podvečerných hodinách dochádza k stúpaniu hodnôt absorpčného koeficientu. V roku 2013 dosiahol koeficient maximálnu hodnotu 1,42 o 20:00 UTC, maximálna hodnota pre rok 2014 a zároveň pre celé obdobie merania bola AAC = 1,49 o 21:00 UTC a v roku 2015 to bol AAC = 1,45 o 19:00 UTC.

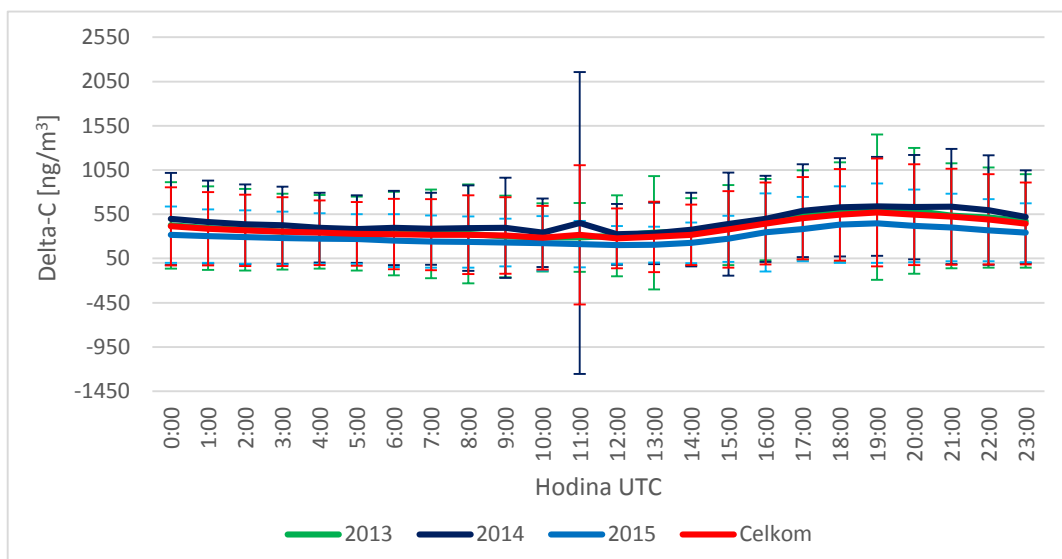
Z grafu denného chodu AAC a najnižších hodnôt sa dá vyvodit', že v ranných a dopoludňajších hodinách, teda medzi 7:00 a 10:00 UTC je vrcholný výskyt aerosólových častíc s absorpčnými vlastnosťami blízkymi čiernemu uhlíku.



Graf 9: Denné chody absorpčného Angstroemovho koeficientu pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

Graf 10 reprezentuje denný chod Delta-C. V roku 2014 nastalo o 11:00 UTC zvýšenie hodnoty Delta-C, ale chybová úsečka dátovej rady zreteľne poukazuje na nerelevantné meranie. Môžeme tvrdit', že sa denný chod Delta-C medzi jednotlivými rokmi nelíši. Počas dňa nenastávajú výrazne zmeny v koncentrácií Delta-C, zmenu v dátových radách pozorujeme medzi 15:00 a 20:00 UTC, kedy sa hodnoty Delta-C

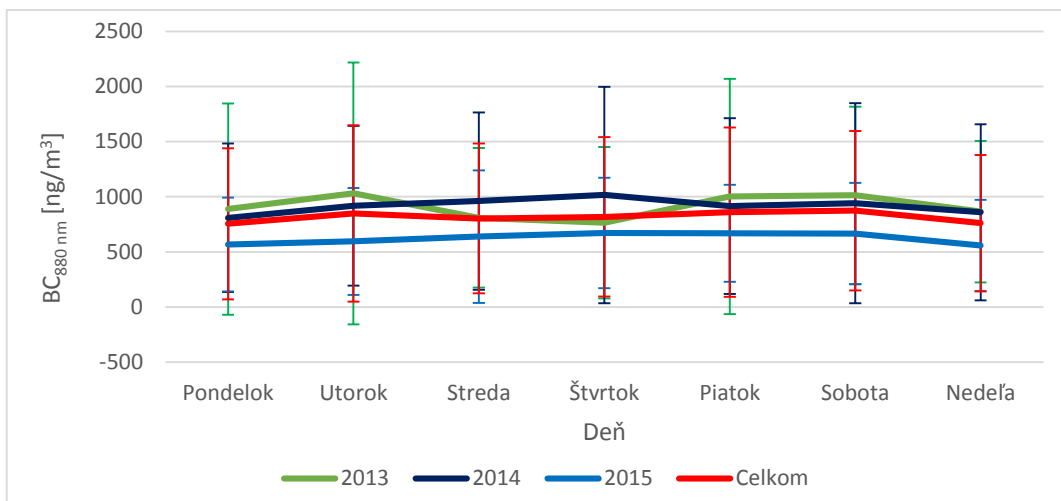
začínajú navyšovať. Tento nárast je pravdepodobne spôsobený ľudskou činnosťou, a to intenzívnejším kúrením vo večerných hodinách.



Graf 10: Denné chody koncentrácie Delta-C v rokoch 2013, 2014 a 2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

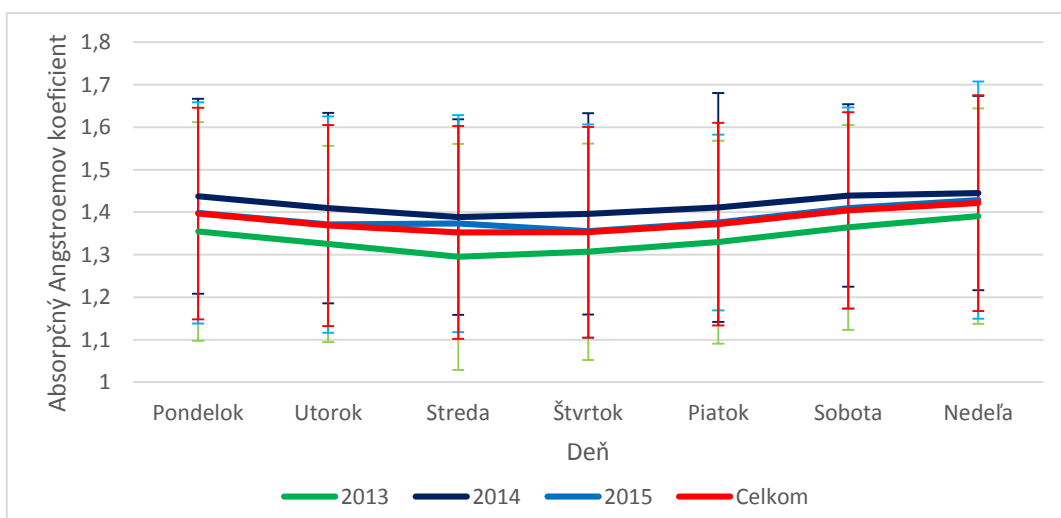
4.4 Týždenný chod

Z grafu 11 týždenného chodu pre BC_{880nm} je viditeľné, že v rokoch 2014 a 2015 týždenný chod prebieha bez výraznejšieho kolísania hodnôt BC_{880nm} a maximálne hodnoty dosahuje vo štvrtky. Táto skutočnosť je odrazom ľudskej činnosti počas pracovného týždňa a víkendu. Kritickým sa stáva práve štvrtok, pretože v piatok sa kvôli nastávajúcemu víkendu preriedi počet obyvateľov, a následne v sobotu neprebieha typická ranná dopravná špička. Ďalej na grafe 11 pozorujeme, že k najväčším výkyvom v hodnotách koncentrácie BC_{880nm} dochádzalo v roku 2013. Pre stredu a štvrtok tohto roku boli namerané najnižšie koncentrácie, najvyššia nezvyčajne už v utorok. Tieto hodnoty však nie je možné objektívne posúdiť, na čo poukazuje aj veľkosť chybovej úsečky.



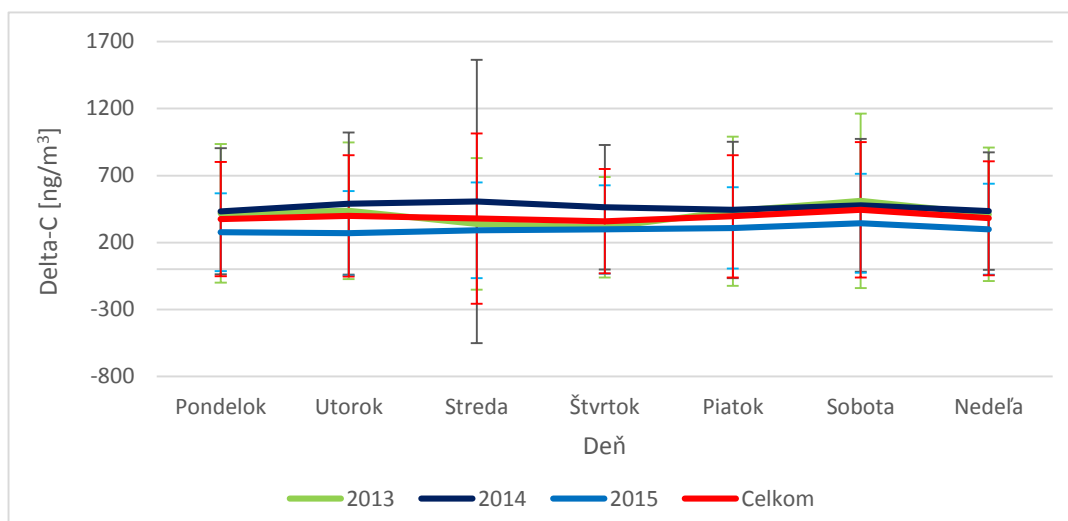
Graf 11: Týždenné chody BC_{880nm} pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

Graf 12 reprezentuje týždenný chod Angstroemovho absorpčného koeficientu počas rokov 2013, 2014 a 2015. Z tohoto grafu je viditeľné, že počas týždňa nedochádza k výrazným výkyvom hodnôt absorpčného koeficientu. V rokoch 2013 a 2014 dochádzalo k miernemu poklesu a postupnému nárastu v stredu a v roku 2015 tento jav pozorujeme vo štvrtok. Všeobecne môžeme z grafu týždenného chodu usúdiť, že maximálne hodnoty absorpčného koeficientu dosahuje na konci týždňa v nedeľu. Nasleduje pokles hodnôt, ktorý vyvrcholí v strede týždňa, potom hodnoty mierne narastajú. Nárast absorpčného koeficientu je pozorovateľný na začiatku víkendy a značí nižšiu prítomnosť aerosólových častíc čierneho uhlíka, ktoré sú produktom dopravy. Toto tvrdenie potvrdzuje aj fakt, že týždenný chod AAC prebieha oproti chodu BC_{880nm} v opačnom trende.



Graf 12: Týždenné chody absorpčného Angstroemovho koeficientu pre roky 2013-2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

Na grafe 13 je demonštrovaný týždenný chod hodnôt Delta-C pre obdobie rokov 2013 až 2015. Počas celého týždňa dochádza len k miernej fluktuácii koncentrácie Delta-C. Minimálny nárast je pre všetky roky pozorovateľný v sobotu. Chybové úsečky naznačujú, že rozdiel týždenný chod je v rámci smerodajnej odchýlky pre všetky roky rovnaký. Priebeh koncentrácie Delta-C je silno spätý s ročnými obdobiami, z toho dôvodu sa významné zmeny hodnôt v grafe týždenného chodu neprejavia.

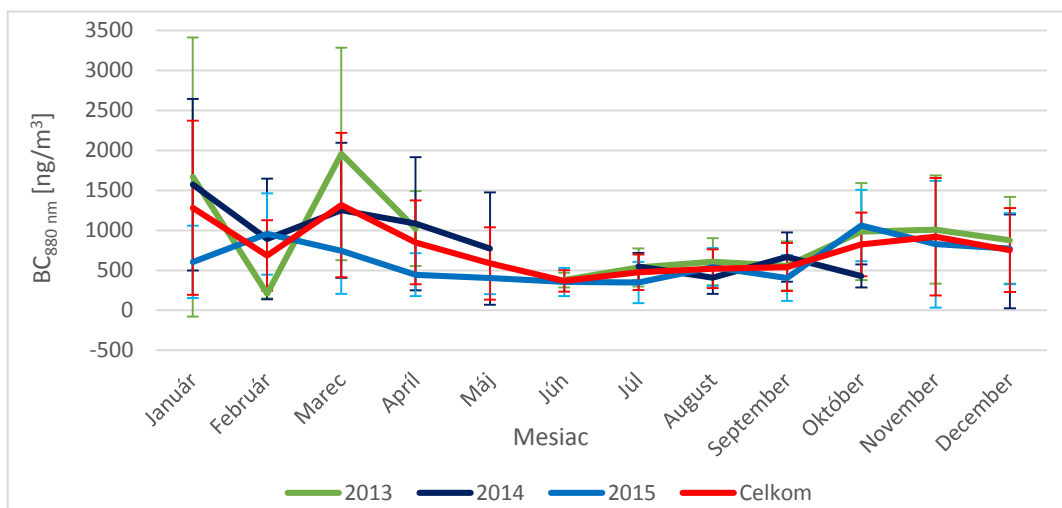


Graf 13: Týždenné chody koncentrácie Delta-C v rokoch 2013, 2014 a 2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

4.5 Ročný chod

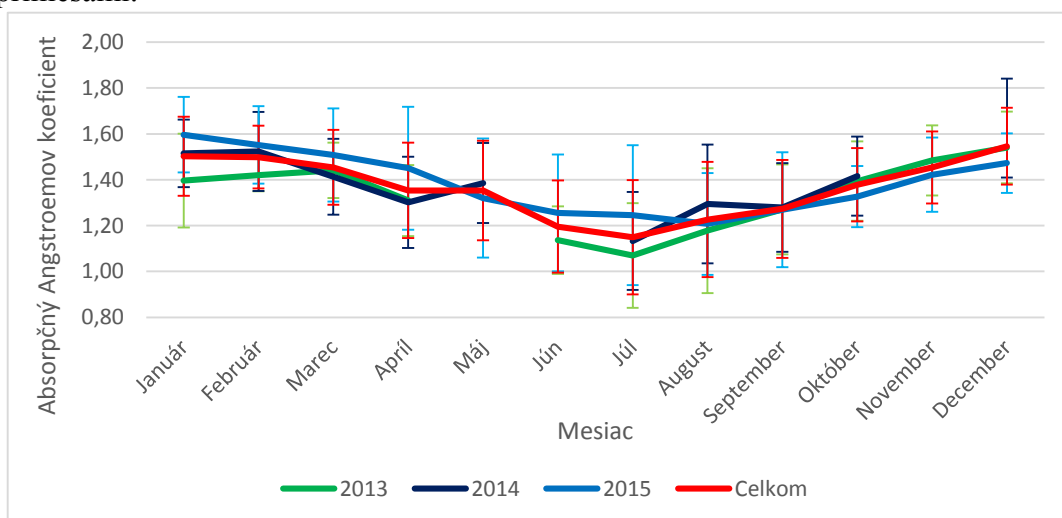
Na grafe 14 je reprezentovaný ročný priebeh BC_{880nm} . Tak ako v grafe číslo 2 závislosti BC_{880nm} na čase, aj na ročnom priebehu je badateľné, že najvyššie hodnoty BC_{880nm} boli namerané v zimných mesiacoch, čo má súvis s vykurovacou sezónou.

Z grafu 14 ročný chod BC_{880nm} najlepšie reprezentuje dátová rada pre rok 2015, predovšetkým z dôvodu najväčšieho počtu dát pre tento rok. Na objektívnosť výsledkov pre rok 2015 poukazujú aj chybové úsečky pre túto radu. Oproti tomu v rokoch 2013 a 2014 nie je možné vyhodnotiť časový priebeh pre celý rok. Vo februári a v marci roku 2013 nastala výrazná zmena v hodnotách ktorú ale na základe smerodajnej odchýlky nie je možné uvažovať. Dátová rada pre rok 2014 je nekompletná z dôvodu chýbajúcich dát pre mesiace máj a jún, no môžeme predpokladať prirodzený pokles hodnôt BC_{880nm} v tomto období.



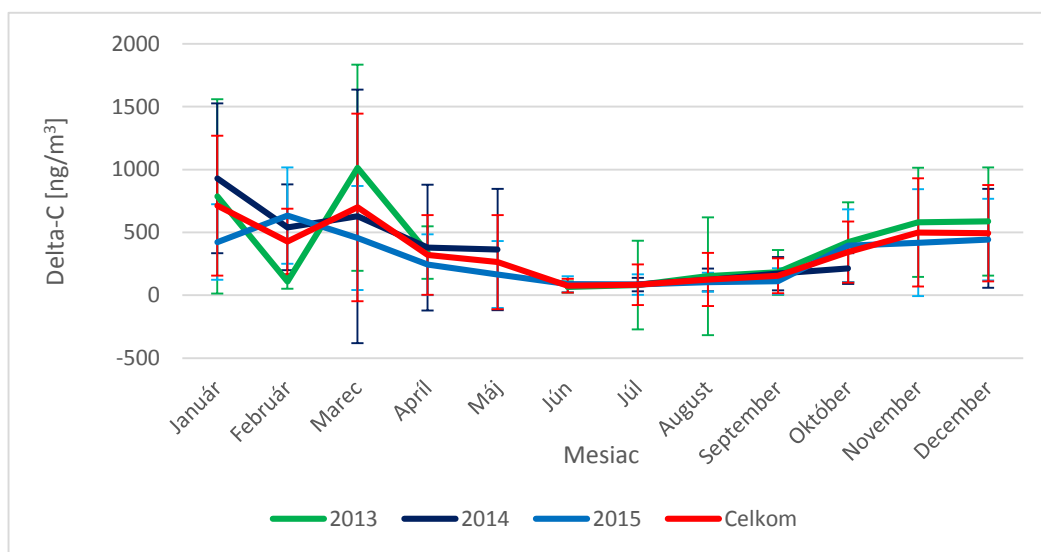
Graf 14: Týždenné chody BC_{880nm} pre roky 2013-2015.
Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

V grafe 15 je znázornený ročný chod Angstroemovho koeficientu v rokoch 2013 až 2015. Kvôli nekompletnosti dát nie je graf pre roky 2013 a 2014 spojený. Na základe dátovej rady pre rok 2015 je možné odhadnúť chýbajúci priebeh absorpčného koeficientu v rokoch 2013 a 2014. Všeobecne v každom roku došlo k poklesu hodnoty koeficientu na prelome jari a jesene, nasledované jej stúpaním v zimných mesiacoch. Ročný chod sa v rámci rokov 2013-2015 príliš nelíšil. V rokoch 2013 a 2014 je v medzi mesiacmi apríl a máj zaznamenaný nárast AAC, čo reprezentuje zvýšenú koncentráciu aerosólov zo zdrojov spaľovania biomasy spojenú so zapáľovaním vatier pri príležitosti Noci čarodejníč, ktorá sa v ČR oslavuje na prelome týchto mesiacov. Naopak nízke hodnoty AAC blížiac sa k 1 v letných mesiacoch znamenajú výskyt aerosólov čierneho uhlíka s prímiesami.



Graf 15: Ročné chody absorpčného Angstroemovho koeficientu pre roky 2013-2015.
Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

Graf 16 predstavuje ročný priebeh hodnôt Delta-C. Tak ako v predchádzajúcom prípade, je vo februári a v marci 2013 zaznamenané veľké zmeny hodnôt. Tento jav nie je možné objektívne posúdiť a podložiť z dôvodu veľkej chybovej úsečky. Aj v tomto grafe sa prejavila nekompletnosť dát pre rok 2014 nesúvislou dátovou radou. Ročný chod Delta-C pripomína ročný chod BC_{880nm} , no pohybuje sa v menších maximálnych koncentráciách. Podľa dátovej rady Delta-C pre rok 2015 sa dá konštatovať nárast koncentrácie v zimných mesiacoch a výskyt veľmi nízkych hodnôt Delta-C v lete, čím sa potvrdila závislosť Delta-C na ročnom období.



Graf 16: Ročné chody koncentrácie Delta-C v rokoch 2013, 2014 a 2015. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku.

5. Záver

Táto bakalárska práca sa zaoberala vlastnosťami atmosférického aerosólu s dôrazom kladeným na charakterizáciu aerosólov čierneho uhlíka a extinkciu žiarenia meranú aethalometrom (AE-31, Magee). Ďalej nasledovalo praktické spracovanie nameraných dát, ktoré sa vyskytujú v Českej republike ako jediné svojho druhu. Z výsledných dát boli vypočítané odvodené charakteristiky (Angstroemov koeficient, Delta-C) a samotné dáta boli štatisticky spracované a následne graficky znázornené a okomentované.

Štatistické spracovanie pozostávalo z premietnutia závislostí jednotlivých veličín v čase a boli zobrazené hodinové, denné, týždenné a ročné priebehy. Bolo zistené, že hodnoty koncentrácie čierneho uhlíka $BC_{880\text{ nm}}$ meraného svetlom pri vlnovej dĺžke 880 nm súvisia s osobnou automobilovou dopravou, s nárastom hodnôt v typickej ranej a popoludňajšej špičke. Ďalej sa preukázalo, že hodnoty Delta-C sú viazané na priebeh ročných období, s maximom vyskytujúcim sa v zimných mesiacoch. Taktiež bolo možné skonštatovať, že priemerná hodnota Angstroemovho absorpčného koeficientu sa v jednotlivých rokoch nelíšila.

Táto bakalárska práca bola spracovaná tak, aby slúžila ako podklad pre ďalšiu, detailnejšiu analýzu dát. Podrobnejšími analýzami by bolo možné pomocou pridaných dát z prístroja merajúceho rozptyl na aerosóloch čierneho uhlíka (nephelometer) vypočítať okrem koeficientu extinkcie aj koeficient rozptylu a absorpcie. Tiež by bolo možné odhadnúť pomer čierneho a hnedého uhlíka a určiť ich zdroje.

6. Literatúra

- Bergstrom, R. W., Pilewskie, P., Russell, P. B., Redemann, J., Bond, T. C., Quinn, P. K., & Sierau, B. (2007). Spectral absorption properties of atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(23), 5937–5943.
<https://doi.org/10.5194/acp-7-5937-2007>
- Braniš, M., & Hůnová, I. (2009). *Atmosféra a klima : aktuální otázky ochrany ovzduší*. Retrieved from <https://www.citacepro.com/dok/hJvyqIEDG7t2BGup?kontrola=1>
- Coen, M. C. (2010). Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer : evaluation of five correction algorithms, 0–4.
- Černíkovský, L., Ostatnická, J., Skeřil, R., & Škáchová, H. (2014). Program zlepšování kvality ovzduší, aglomerace CZ06A Brno, Část 3 – Analýza úrovně znečištění (imisní analýza).
- Hansen, A. D. A. (2005). The Aethalometer TM, 210. Retrieved from http://mageesci.com/support/downloads/Aethalometer%7B_%7Dbook%7B_%7D2005.07.03.pdf%0A
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology, Properties, Behavior, and Measurement of airborne particles - Second Edition*.
- Jungwirth, P. (2003). Aerosoly a chemie atmosféry. *Vesmír*, 82, 196–198.
- Kaskaoutis, D. G., Kambezidis, H. D., Adamopoulos, A. D., & Kassomenos, P. A. (2006). On the characterization of aerosols using the τ_{ngstr} exponent in the Athens area. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 68(18), 2147–2163. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2006.07.008>
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., Ehlers, K. M., & Arnott, W. P. (2011). Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: Basic concepts, bulk matter, and spherical particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(3), 1217–1225.
<https://doi.org/10.5194/acp-11-1217-2011>
- Satheesh, S. K., & Krishna Moorthy, K. (2005). Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmospheric Environment*, 39(11), 2089–2110.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.029>

- Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W. P., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G. P., ... Andreae, M. O. (2005). Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin – I. Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5(5), 9355–9404. <https://doi.org/10.5194/acpd-5-9355-2005>
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., & Koponen, I. K. (2007). A Simple Procedure for Correcting Loading Effects of Aethalometer Data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(10), 1214–1222. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.10.1214>
- Wang, Y., Hopke, P. K., Rattigan, O. V., Xia, X., Chalupa, D. C., & Utell, M. J. (2011). Characterization of residential wood combustion particles using the two-wavelength aethalometer. *Environmental Science and Technology*, 45(17), 7387–7393. <https://doi.org/10.1021/es2013984>
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., & Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1445–1463. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8)
- Zíková, N., Vodička, P., Ludwig, W., Hitzemberger, R., & Schwarz, J. (2016). On the use of the field Sunset semi-continuous analyzer to measure equivalent black carbon concentrations. *Aerosol Science and Technology*, 50(3), 284–296. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1146819>