

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

ÚSTAV PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ



**STANOVENÍ ELEMENTÁRNÍHO UHLÍKU VE
VELIKOSTNÍCH FRAKCÍCH ATMOSFÉRICKÉHO
AEROSOLU S VYSOKÝM ČASOVÝM ROZLIŠENÍM
METODOU ANALÝZY OBRAZU**

**ELEMENTAL CARBON IN HIGHLY TIME AND SIZE RESOLVED
ATMOSPHERIC AEROSOL BY IMAGE ANALYSIS**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Zdeňka Voldánová

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Hovorka, Ph.D.

Květen 2011

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

V Praze dne

Zdeňka Voldánová

Ráda bych poděkovala mému školiteli RNDr. Janu Hovorkovi, Ph.D. za zajímavé téma pro diplomovou práci a taktéž za cenné rady a připomínky. Poděkování patří také mé rodině za trpělivost při psaní této diplomové práce a mému manželovi za pomoc při tvorbě statistických analýz.

Abstrakt

Tato práce se zabývá novou metodou stanovení koncentrací elementárního uhlíku ve velikostním a časovém rozlišení. Nová metoda určuje koncentrace černého uhlíku (Black Carbon, BC) na základě analýzy digitálních obrazů vzorků, 3 DRUM stripů, s deponovaným aerosolem ve 3 velikostních frakcích. Digitální obrazy stripů byly pořízeny Fotoskenerem HP ScanJet 8200 při rozlišení 600 dpi. Pro účely analýzy digitálního obrazu byl použit program Matlab, který za pomoci vhodných funkcí rozkládá digitální obraz na matici s hodnotami škály šedi pro jednotlivé body. Výstupní časové řady hodnot škály šedi pro 3 velikostní frakce po průměrování srovnává s hodinovými koncentracemi elementárního uhlíku pro frakci PM_{2,5} získanými Sunset EC/OC analyzátořem.

V diplomové práci je předložena metodika pro zcela nový přístup k měření koncentrací černého uhlíku v částicích. Popsaná metodika zahrnuje postup pro nezbytná měření včetně provedených kontrol jednotlivých výstupů. Pomocí regresní analýzy byly srovnány jak denní, tak hodinové průměry koncentrací EC pro PM_{2,5}, a hodnoty BC získané ze škály šedi deponovaného aerosolu ve třech velikostních frakcích. Dosažené výsledky ukazují, že zjištěné denní průměry BC velmi dobře popisují průměrné denní pozorované hodnoty EC ($R^2 = 0,7043$, pro model $EC \sim 1,0399 + 0,0117 * BC$). Vzhledem k odlišné povaze odběru a stanovení EC resp. BC obou porovnávaných metod, vykazují hodinové průměry EC velmi nízkou autokorelaci, zatímco hodnoty BC mají velkou setrvačnost. Proto není regresní model vhodný k popisu hodinových dat a to i přes jejich dobrou korelaci ($corr(BC, EC) = 0,5990$).

Tato metoda prokázala svoji aplikovatelnost pro měření denních průměrů, pro budoucí stanovení hodinových koncentrací EC by bylo vhodné opakovat měření pro více lokalit.

Abstract

In this study a new optical method for highly time and size resolved atmospheric elemental carbon has been described. For this purpose has been used image analysis of 3 DRUM strips with three size fractions deposited (2,5-1,15 μm ; 1,15-0,34 μm ; 0,34-0,1 μm). Strips were scanned by Fotoscanner HP ScanJet 8200 with optical resolution of 600 dpi. For the analysis of images Matlab program was used, in which the images are transformed to a matrix of grayscale values. The output of this program are time series of grayscale values for each transformed image. Because the time series consist of data in 5 minute intervals, for comparing with hourly $\text{PM}_{2,5}$ EC data obtained from the Sunset EC/OC analyzer, it was necessary to have hourly time series.

The precise method of this new approach to determine concentration of atmospheric BC is described in this thesis. In addition, it contains description of the procedures connected with calibrations and controls of sectional outputs. Using linear regression, the daily averages for black carbon are compared with daily EC data. Similarly, hour averages are compared by linear regression also. The analysis performed proved very good relation between daily EC and daily BC described by formula ($\text{EC} \sim 1.0399 + 0,0117 \cdot \text{BC}$). In respect to hourly averages, a very different autocorrelation in EC than in BC is observed. This is due to the different procedure of evaluation of deposited aerosol in both methods. Hence a regression model is not suitable in this case, nevertheless a good correlation between the hourly averages of BC and EC was estimated ($R^2=0,7043$).

It can be concluded that the new method of analysis of digital image proved its applicability to measuring of daily averages. To assess the applicability of the new method in the case of hourly averages further analysis from more locations and samples would be needed.

Obsah

1	Úvod	8
1.1	Elementární uhlík	8
1.2	Vliv uhlíkatých částic na lidské zdraví	9
1.3	Měření koncentrací elementárního a černého uhlíku	11
1.3.1	Optické metody	11
1.3.2	Termálně optické metody	14
1.4	Cíle práce	14
2	Metodika	15
2.1	Odběr vzorku 3 DRUM impaktorem	15
2.1.1	Charakteristika 3 DRUM impaktoru	15
2.1.2	Odběrové lokality	17
2.2	Elementární uhlík vyhodnocený termálně optickou metodou	19
2.2.1	Sunset semi-kontinuální EC/OC analyzátor	20
2.2.1.1	Odběr vzorku	20
2.2.1.2	Vyhodnocení vzorku Sunset EC/OC analyzátozem	21
2.2.1.3	Datové výstupy ze Sunset EC/OC analyzátoru	24
2.3	Odhad koncentrace černého uhlíku metodou digitalizace obrazu	26
2.3.1	Vytvoření digitálních obrazů stripů pomocí skeneru	26
2.3.1.1	Jak funguje skener	26
2.3.1.2	Co ovlivňuje kvalitu digitálního obrazu	27
2.3.1.3	Postup skenování stripů	29
2.3.1.4	Příklady výstupů ze skenování stripu pomocí adaptéru	30
2.3.2	Vytvoření časové řady s hodnotami škály šedi v programu Matlab	34
2.3.2.1	Úprava digitálního obrazu stripu	34
2.3.2.2	Zpracování upraveného obrazu v programu Matlab	35
2.3.2.3	Příklady výsledků z programu Matlab	37
2.3.2.4	Kontroly a validace výsledků výstupů z Matlabu	39
2.3.2.5	Kalibrace skeneru a validace výsledků skenování	39
2.3.3	Spojení 2 časových řad	41
2.3.3.1	Postup spojení časových řad	41
2.3.3.2	Kontrola a validace spojení časových řad	44
2.3.4	Stanovení doby odběru	46
2.3.4.1	Postup stanovení začátku a konce měření	46
2.3.4.2	Kontrola a validace začátku měření	48
2.3.5	Průměrování hodnot	49
3	Výsledky	51
3.1	Souhrnná pozorování a popisné statistiky	51
3.1.1	Obrázky a grafy Dobré Štěstí	54
3.1.2	Obrázky a grafy Praha	58
3.1.3	Obrázky a grafy Březno u Chomutova	62

3.1.4	Průměrné znečištění za celé sledované období.....	66
3.1.5	Korelace	66
3.2	Regrese.....	67
3.2.1	Regresní analýza hodnot celodenních průměrných koncentrací	67
3.2.2	Regresní analýza hodnot hodinových koncentrací	69
3.3	Autokorelace	73
4	Diskuze.....	74
5	Závěr	76
6	Seznam použité literatury	78

1 Úvod

1.1 Elementární uhlík

Uhlík, přítomný v atmosférickém aerosolu, může být rozdělen do tří základních forem výskytu. **Elementární uhlík (Elemental Carbon, EC)**, organický uhlík (Organic Carbon, OC), tvořený mnoha sty až tisíci organických sloučenin, a uhlík uhličitánový (Carbonaceous Carbon, CC), který je tvořen ze solí uhličitánových a hydrogenuhličitánových iontů (Bae et al., 2004, Schauer, 2003). Atmosférický elementární uhlík je všudypřítomnou složkou částic s aerodynamickým průměrem (D_p) menším než 2,5 μm , tedy jemného aerosolu (Cyrus et al., 2003). Elementární uhlík je produktem nedokonalého spalování zejména fosilních paliv používaných v dopravě, uhelných elektrárnách, při vytápění domácností. Na produkci atmosférického elementárního uhlíku se také podílí spalování biomasy (tropické oblasti) a přírodní požáry v temperátních a boreálních zónách (Conny et al., 2003). Emisním zdrojem organického uhlíku jsou nejenom spalovací procesy antropogenní povahy (doprava, emise ze spaloven), ale také zdroje přírodní povahy (lesní požáry, geologická činnost). Vznik aerosolových částic obsahujících organický uhlík je spojen buď s primárními emisemi do atmosféry (primární OC), nebo se sekundárním vznikem z vyloučených plynných prekurzorů (např. VOC, Volatile Organic Compounds) fotolytickými reakcemi (sekundární OC). Uhličitánový uhlík v atmosférickém aerosolu pochází převážně z obrušování pevného materiálu obsahujícího uhličitany (Bae et al., 2004).

Chang et al. (1982) definuje EC jako komplex 3 dimenzionálních polymerů se schopností přenosu elektronů. Sainfeld a Pandis (1998) definují EC jako saze formující se v momentě, kdy poměr uhlíku a kyslíku během spalování je menší než 1. Takto vzniklé saze se pak skládají z náhodně orientovaných krystalů o průměru 2-3 nm se strukturou podobající se grafitu. Podle Cyrus et al. (2003) reprezentuje elementární uhlík spíše komplex uhlíkatých látek s řadou funkčních skupin (alkoholová, fenolová, karbonylová, karboxylová).

Kromě termínu elementární uhlík jsou používány i další termíny jako **černý uhlík (black carbon, BC)** a *grafitový uhlík* (graphitic carbon). V minulosti často docházelo k jejich zaměňování. Tyto další formy elementárního uhlíku však mají trochu jiné optické, termální a chemické vlastnosti než elementární uhlík. Podle studií Borak et al. (2003) a Cyrus et al. (2003) jsou vztahy mezi koncentracemi EC a BC a jejich odlišné vlastnosti dané různými způsoby vzniku uhlíkatých částic a typem zdroje uhlíkatých částic.

Různé optické vlastnosti u jednotlivých forem uhlíku se projevují například odlišnou schopností absorpce světla. Přírodní grafit odrazí desetkrát více dopadajícího záření (ve viditelném spektru) než antropogenní uhlík a dvakrát více než uhlí. Naproti tomu diamanty, které jsou složeny téměř jen z čistého elementárního uhlíku, absorbují z těchto forem světlo nejméně. (Chow et al., 2001).

Bez ohledu na terminologii jsou EC a BC žáruvzdorné látky, které se skládají z nerozpustných uhlíkatých polycyklických struktur, které se na sebe „nabalují“. Formují se tak primární částice (konkrece) o průměru 10-30 nm (Seinfeld a Pandis, 1998). Primární částice se mohou shlukovat a tvořit tak agregáty s průměry od 0,1 do 1 μm . Elementární uhlík v kombinaci s organickým uhlíkem a anorganickou frakcí, vzniklou spalováním, tvoří *saze*. Rozdíly v použitém palivu a podmínkách spalování vedou k odlišnému chemickému složení, velikosti, tvaru a fyzikálním vlastnostem sazí (Conny et al., 2003).

Chemická a morfologická složitost a nejednoznačnost částic obsahujících EC a také široké spektrum možných měřících metod (optické, termální, termálně optické, chemické) vedla odborníky k závěru, že termín EC (respektive BC) se, vzhledem k různým vlastnostem, vztahuje spíše k použité měřící metodě než k přesné definici. V zásadě existuje neformální dohoda, že termín Black Carbon se používá při optickém měření uhlíku jako složka uhlíkatého aerosolu absorbující světlo a termín Elemental Carbon se používá u označení žáruvzdorného uhlíku měřeného termálně optickými/termálními metodami (Schauer, 2003).

1.2 Vliv uhlíkatých částic na lidské zdraví

Kromě velmi dobré absorpce světelných paprsků, je další schopností atmosférických uhlíkatých částic adsorpce organických látek. Organické sloučeniny obsažené v částicích s vysokým obsahem uhlíku zahrnují PAH (benzo(a)pyren, benzo(a)fluoranthene, dimethylbenz(a)anthracen a fluoranthracen), nitro-PAH, oxy-PAH (Birch a Cary, 1996). Tedy sloučeniny, které jsou podle epidemiologických studií WHO potencionálními lidskými karcinogeny a mutageny (IARC, 1980, Gray and Cass, 1998).

Podle studie Lloyd a Cackette (2001) tvoří částice obsahující černý uhlík více než polovinu hmotnostní koncentrace všech částic obsažených v dieselových emisích. Nedávné studie z 90. let 20. století navíc ukázaly, že v západní Evropě a ve Spojených státech pochází mezi 67 až 90% atmosférického EC ze spalování nafty zejména v automobilech (Hamilton a Mansfield, 1991).

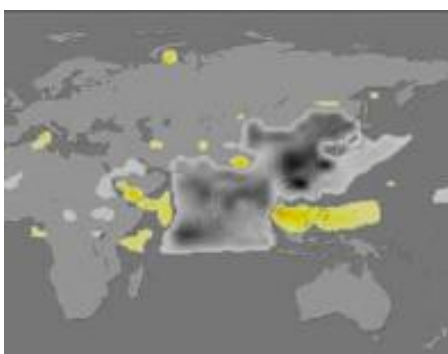
Důležitost v tomto případě hraje **aerodynamický průměr částice (D_p)**. Elementární uhlík je významnou součástí jemných částic ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) v městském a průmyslovém

prostředí (Conny et al., 2003). Ve městech jako Los Angeles, Houston nebo také Vídeň tvořily dle výzkumů uskutečněných v první polovině 80. let částice obsahující EC o $D_p < 2 \mu\text{m}$ třicet až padesát procent hmotnostní koncentrace všech odebraných jemných částic (Gray and Cass, 1998). Navíc podle studie Schauer a Cass (1998) uhlíkaté částice o $D_p < 1 \mu\text{m}$ tvoří většinu hmotnosti všech částic v dieselových výfukových plynech.

Při vdechování se část jemných ($D_p < 1 \mu\text{m}$) a ultrajemných ($D_p < 0,1 \mu\text{m}$) částic dostává až do plicních sklípků a následně do krevního oběhu a buněk. Jelikož součástí těchto částic jsou zmíněné PAH, nitro-PAH a další nebezpečné organické sloučeniny, mohou tyto látky způsobit mutace buněčné DNA a/nebo rakovinotvorné bujení. (Gray a Cass, 1998, Lloyd a Cackette, 2001)

Vzhledem k adsorpci mutagenních a karcinogenních látek na elementární uhlík, jenž je ve vysokých koncentracích zastoupen v emisích z dieselových motorů, byly proto dieselové výfukové plyny klasifikovány jako potenciální lidský karcinogen negativně působící především na plíce (IARC, 1989). Americká EPA (Environmental Protection Agency) navrhla referenční koncentraci pro dlouhodobou inhalaci částic z dieselových výfukových plynů $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jako mezní hodnotu, která ještě nemá karcinogenní účinky (Birch a Cary, 1996).

Stanovení uhlíkatých částic je v dnešní době vhodným *markrem* přítomnosti emisí z dieselových motorů při monitorování pracovních expozic (Birch a Cary, 1996). Měření uhlíkatých částic je také důležité z hlediska sledování kvality ovzduší a vlivu těchto částic na klimatické změny v lokálním, regionálním a globálním měřítku (Hansen, 2008). Ukázka vlivu vysokých koncentrací uhlíkatých částic na lidské zdraví a klima je uvedena na obrázku č. 1.



Obr. 1. Vysoké koncentrace BC v podobě kouřové clony nad Indií a Čínou (v čínských a indických metropolích měřeny koncentrace BC až $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Důsledky: nebezpečí rakoviny plic, astmatu; absorpce slunečního záření částicemi (až 40%) přispívá ke snížení úrody zemědělských plodin a k lokálním změnám v úhrnu srážek. (zdroj: Hansen, 2008)

1.3 Měření koncentrací elementárního a černého uhlíku

Měření atmosférického aerosolu obsahujícího EC a BC je problematické vzhledem k faktu, že jejich chemická, fyzikální a morfologická podstata je složitá a velmi variabilní. Dnes nejvíce používané metody pro stanovení hmotnostní koncentrace EC a BC zahrnují optické metody (stanovení BC), využívající absorpci světelných paprsků částicemi; termální metody, termálně optické metody a chemické metody pro stanovení EC (Conny et al., 2003, Bae et al., 2004).

1.3.1 Optické metody

Optické metody jsou založené na principu **absorpce** světelných paprsků částicemi obsahujícími černý uhlík. Princip absorpce se řídí **Beer-Lambertovým zákonem**:

$$I = I_0 \exp^{-\sigma \cdot D},$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího přímého světla, I je intenzita světla po průchodu materiálem s tloušťkou D a σ je absorpční koeficient (Hansen, 2008).

Nejvíce existujících dat o koncentracích BC pochází z optické analýzy uhlíkatých částic zachycených na filtrech z různých materiálů (Pallflex, Nuclepore, Teflo). Aethalometer, Particle soot absorption photometer (PSAP), metoda Integrating Plate/Integrating Sandwich určují koncentrace BC z absorpčního koeficientu odvozeného ze změny ve světelném přenosu po průchodu filtrem. Metoda Black Smoke oproti předešlým metodám určuje koncentrace BC z absorpčního koeficientu odvozeného z měření reflektance paprsků odražených od vzorku. Výhodou aethalometru a PSAP je schopnost měření koncentrace BC v reálném čase (tzv. online měření) (Bond et al., 1999). Nejpoužívanějším přístrojem pro online měření černého uhlíku je pak Aethalometr (Hansen et al., 2000).

Vyhodnocení BC těmito přístroji je vždy individuální, avšak je založeno na velmi podobném principu. Během analýzy dopadají na filtr s vrstvou částic laserové paprsky o vlnové délce λ zpravidla odpovídající 550 až 880 nm (viditelné spektrum) (Bond et al., 1999). Paprsky jsou po průchodu filtrem, nebo po odrazu od filtru, snímány detektorem. Měří se tak **transmitance** (Intenzita propuštěného světla/ I_0) nebo **reflektance** (Intenzita odraženého světla/ I_0). Čím více je uhlíkatých částic (černého uhlíku) na filtru zachyceno (čím je filtr tmavší), tím více jsou laserové paprsky absorbovány uhlíkatými částicemi a intenzita detekovaných paprsků po průchodu filtrem je menší. V případě Black Smoke metody je část dopadajícího světla absorbována vrstvou uhlíkatých částic na filtru a část světla je od

světlejších částic odražena zpět k detektoru (čím je filtr černější, tím je reflektance nižší a absorpce vyšší).

Koncentrace černého uhlíku je poté vypočtena určením **atenuace** (zeslabení) světla po průchodu filtrem a následně určením koeficientu absorpce. Hodnota atenuace je vyjádřena jako procentuální hodnota a je definovaná vztahem:

$$ATN = \ln(I_0/I),$$

kde I_0 je intenzita světla dopadajícího na filtr a I intenzita světla po průchodu filtrem. Atenuační absorpční koeficient se určuje za pomoci atenuace a pro PSAP a aethalometr je vyjádřen vztahem:

$$b_{ATN} = A/V * ATN,$$

b_{ATN} je atenuační koeficient, A je plocha filtru s deponovanými částicemi, V je objemový průtok v m^3 , ATN je hodnota atenuace v procentech (Bond et al., 1999; Weingartner et al., 2003).

Hodnota atenuačního absorpčního koeficientu se pro uhlíkaté částice může velice významně lišit od „pravého“ absorpčního koeficientu (b_{abs}). Proto jsou zaváděny kalibrační faktory, které přibližují empirický atenuační absorpční koeficient dané metody absorpčnímu koeficientu podle Beerova-Lambertova zákona (Weingartner et al., 2003). Potom je tedy **absorpční koeficient** vyjádřen rovnicí:

$$b_{abs} = b_{ATN} * I/C * R(ATN),$$

kde b_{abs} reálný koeficient absorpce, C je empirická konstanta upravující mnohonásobný rozptyl na vláknách filtru, v důsledku čehož je optická cesta paprsku skrze filtr delší a dochází tak ke zvětšení absorpce částicemi. Tato konstanta závisí na povaze filtru a na použité aparatuře a pro Aethalometr má hodnotu 1,9, pro PSAP 1,79. Další efekty způsobené deponovanými částicemi popisuje empirická funkce $R(ATN)$, která se mění jednak s množstvím částic zachycených na filtru a také s optickými vlastnostmi částic (rozptyl světla na světlých částicích způsobuje vyšší absorpci světla tmavšími částicemi, což v důsledku vede ke zmenšení koeficient atenuace u tmavších filtrů a zvětšení tohoto koeficientu u světlých. Tento efekt je v angličtině nazýván jako *Shadowing effect*. Pro PSAP je $R(ATN) = 0,4 + 0,6 \exp(-ATN/100\%)$ (Weingartner et al., 2003). Množství hmotnostní koncentrace černého uhlíku se tedy vypočte z rovnice:

$$M_{BC} = b_{ATN} / \sigma_{ATN} * R(ATN),$$

kde σ_{ATN} je hmotnostní specifická atenuace (v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), silně závislá na typu a stáří aerosolu. Pohybuje se od hodnoty $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (odlehlá místa) do $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ v městském prostředí.

U metody Black smoke se měřením reflektance, která udává podíl odraženého světla v procentech, určuje absorpční koeficient podle protokolu ISO 9835 (Janssen et al., 2008) nebo Black Smoke Index ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$):

$$M = 602,40365 - 21,894125R + 0,32603453R^2 - 0,0023214402R^3 + 6,4810413 \cdot 10^{-6}R^4,$$

kde M je koncentrace uhlíkatých částic v $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ a R je reflektance vyjádřena v procentech (Braniš, Domasová, 2003). Tato metoda se používá jako proxy metoda pro měření černého uhlíku (Quincey, 2007) a také ke stanovení koncentrace jemných a ultrajemných částic ($< 1 \mu\text{m}$). Může být také alternativou pro měření větších aerosolových částic (PM_{10}), čehož se využívalo již ve 20. letech 20. století ve Velké Británii pro měření prašných částic.

Pro měření koncentrací BC u aerosolu deponovaného na tzv. stripy (mylarové nebo teflonové průhledné impakční povrchy) 3 a 8 DRUM impaktoru (Davis Rotating Universal size Monitoring impaktor) se využívají různé přístroje fungující na bázi měření intenzity dopadajícího laserového záření (i dalších zdrojů světla) po průchodu stripem. Bližší interakce záření s povrchem stripu však nejsou popsány a upraveny korekčními faktory tak důkladně, jako např. u Aethalometru. 3 DRUM impaktor dovoluje díky své technologii zachycovat částice ve třech velikostních frakcích najednou a ve vysokém časovém rozlišení, čehož se také při vyhodnocování černého uhlíku využívá.

V tabulce č. 1 jsou souhrnně uvedeny optické metody vyhodnocující koncentrace černého uhlíku

Tab. 1. Optické metody měření černého uhlíku (upraveno podle: Hansen, 2008)

		Příprava vzorku		
		Žádná (in-situ)	Zachycování částic na filtr	Depozice na impakční povrch(strip)
Analytická metoda	Optická absorpce*	Foto-Akustický Spektrometr	Aethalometr, PSAP, Transmissometr, Metoda Integrating Plate, Integrating Sandwich	Ocean Optics Spektrometr, Fotoskener?
	Optický rozptyl**	Nephelometr	Metoda Black Smoke	

*) zahrnuje měření transmittance, **) zahrnuje měření reflektance

1.3.2 Termálně optické metody

Tyto metody vyhodnocují elementární uhlík na základě zahřívání vzorku (filtru s aerosolem) postupně vzrůstající teplotou v různých prostředích (He, He a O_2). Postupně se uvolňují organické sloučeniny, až zůstane na filtru jen elementární uhlík, který je zoxidován CO_2 (eventuelně ještě redukován na CH_4) a změřena jeho koncentrace. Přitom je celý proces snímán laserovými paprsky. Více o této metodě je v kapitole 2. 2.

Optické i termálně optické metody spolehlivě určují hmotnostní koncentrace černého respektive elementárního uhlíku, avšak pořizovací cena termálně optických i optických přístrojů je vysoká. Navíc termálně optické metody a většina optických metod stanovují uhlík pouze v jedné velikostní frakci. Vyhodnocování koncentrace elementárního uhlíku z digitálního obrazu 3 DRUM stripů pořízených fotoskeněrem by tak představovalo elegantní a levnou metodu, která navíc vyhodnocuje černý uhlík s vysokým časovým rozlišením (1 hodina) pro několik velikostních frakcí najednou.

1.4 Cíle práce

Cílem této práce je pokusit se o stanovení elementárního uhlíku ve třech velikostních frakcích a s vysokým časovým rozlišením metodou analýzy obrazu stripů z 3 DRUM impaktoru. K tomuto úkolu jsou srovnávány časové řady hodnot škály šedi, získané analýzou digitálních obrazů stripů, a koncentrace EC pro $PM_{2,5}$ získané ze Sunset EC/OC analyzátoru. Pomocí regresní analýzy se pokusíme nalézt vhodný absorpční koeficient. Předpokladem je, že absorpční koeficient je nezávislý na velikosti uhlíkatých částic.

Tato metoda může sloužit jako proxy metoda pro odhad elementárního uhlíku ve třech velikostních frakcích ovšem za předpokladu, že bude přesně stanovená časová řada hodnot škály šedi s dobou odběru odpovídající časové řadě hodinových koncentrací EC ze Sunset EC/OC analyzátoru. To vše za předpokladu kalibrace skeneru a kontrol jednotlivých výstupů.

2 Metodika

2.1 Odběr vzorku 3 DRUM impaktorem

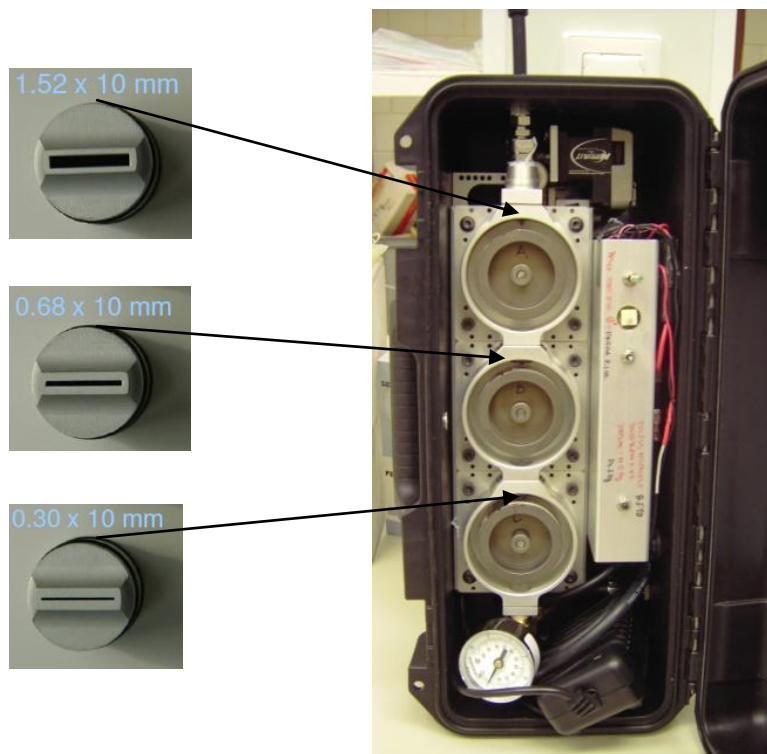
2.1.1 Charakteristika 3 DRUM impaktoru

Pro odběr aerosolových částic ve 3 různých velikostních frakcích byl použit tři stupňový Delta 3 DRUM impaktor (Davis Rotating Universal size Monitoring Impactor), který je schopný odebírat částice ve 3 velikostních frakcích: $2,5 \mu\text{m} > D_p > 1,15 \mu\text{m}$; $1,15 \mu\text{m} > D_p > 0,34 \mu\text{m}$ a $0,34 \mu\text{m} > D_p > 0,1 \mu\text{m}$. 3 DRUM impaktor je typ kaskádového impaktoru, který však místo konvenční impakční destičky používá rotující kotouče, na nichž jsou přilepené tzv. **stripy** (průhledné impakční povrchy) z materiálu mylar. Tento typ přístroje se používá pro časové a velikostní rozlišení deponovaného aerosolu a je vhodný pro vzdálenější lokality mimo městské oblasti, pro které je obtížná pravidelná obsluha zařízení (Bukowiecki et al., 2009)

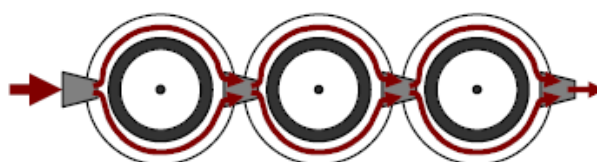
3 DRUM impaktor se skládá ze 3 kotoučů (umístěných sériově) (Obr. 2), na které se po obvodu umísťují stripy. Nasávaný vzduch prochází postupně třemi obdélníkovými tryskami, umístěnými před jednotlivými rotujícími kotouči. Každá tryska má přitom odlišnou šířku. Šířka trysek je 1,52, 0,68 a 0,30 mm a délka trysky je pro každou 10 mm (Obr. 2). Trysky jsou řazeny od trysky s největší šíří po trysku s nejmenší šíří. To umožňuje kaskádovitou separaci částic vstupujících do přístroje (Obr. 3). Tak se na prvním rotujícím stripu deponují ve stejný okamžik částice s největším aerodynamickým průměrem $2,5 \mu\text{m}$ až $1,15 \mu\text{m}$ (**strip A**). Na druhém stripu se deponují částice o aerodynamickém průměru $1,15 \mu\text{m}$ až $0,34 \mu\text{m}$ (**strip B**). A na třetím stripu částice $0,34$ až $0,1 \mu\text{m}$ (**strip C**). Vzduch je nasáván pumpou, která umožňuje průtok $23 \text{ litrů} \cdot \text{min}^{-1}$. K odstraňování částic s aerodynamickým průměrem větším než $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) byl použit cyklon.

Systém DRUM impaktoru je výhodný pro určení složení jednotlivých velikostních frakcí v čase, jelikož rotující kotouče jsou vybaveny automatickým mechanismem, který umožňuje otáčení kotouče po určitém časovém úseku (v našem případě $0,5 \text{ mm}$ za 1 hodinu). Deponující se aerosol, vzhledem k obdélníkovým tryskám, vytváří na stripech různě široké šedé, černé, nebo bílé svislé proužky (Obr. 3). Ty vypovídají o momentální koncentraci různě velikých uhlíkatých částic v atmosféře. Vytvářejícím se svislým proužkům lze přiřadit čas, ve kterém vznikly, respektive, ve kterém se částice deponovaly na strip ($0,5 \text{ mm}$ široký proužek deponovaného aerosolu odpovídá 1 hodině odběru).

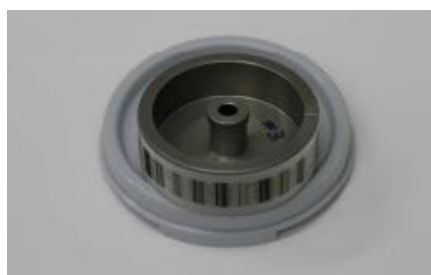
Výstupem z 3 DRUM impaktoru jsou tedy 3 stripy (označené A, B, C) s různě šedými až černými proužky (Obr. 4, Obr. 5), jejichž míra zčernání je závislá na odběrové lokalitě, přesněji na obsahu atmosférického uhlíku.



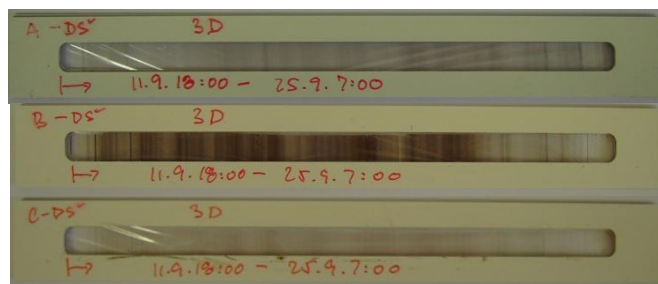
Obr. 2. Delta 3 DRUM impaktor s tryskami (zdroj: Bukowiecki et al., 2009; autorka)



Obr. 3. Schéma proudění vzduchu v 3 DRUM impaktoru (zdroj: Stelcer et al., 2009)



Obr. 4. Strip s deponovaným aerosolem umístěný na kotouči (zdroj: Stelcer et al., 2009)



Obr. 5. Stripy (A, B, C) přilepené na označené rámečky (zdroj: autorka)

2.1.2 Odběrové lokality

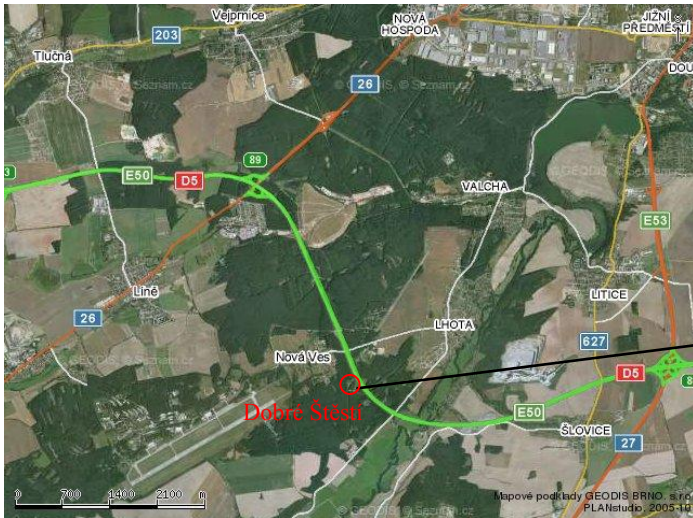
Pro metodu analýzy obrazu byly použity stripy ze 3 různých lokalit: Dobré Štěstí, Praha, Březno u Chomutova. Lokalita Dobré Štěstí se nachází u obce Nová Ves, spadající pod okres Plzeň-jih. Druhá odběrová lokalita se nachází v Praze 2, v ulici Benátská 2. Březno u Chomutova se nachází v podkrušnohorské oblasti hnědouhelných pánví, v blízkosti města Chomutov (7 km severním směrem).

Odběrová stanice Dobré Štěstí byla umístěna v bezprostřední blízkosti dálnice D5 (Obr. 6a., 6b.). Tato stanice byla po celou dobu odběrové kampaně vystavena vlivům automobilové dopravy. Město Plzeň je vzdáleno od této lokality 8 km severovýchodním směrem. Převažuje zde severojižní proudění vzduchu. Dá se tedy předpokládat, že dominantním zdrojem v této lokalitě bude právě automobilová doprava.

V Praze byl 3 DRUM impaktor umístěn v budově Ústavu pro Životní Prostředí (ÚŽP), v ulici Benátská 2 (Obr. 7a., 7b.). Tato lokalita je bezprostředně a celoročně vystavena vlivům automobilové dopravy, a v zimě působícímu vlivu topení v domácnostech (plynem, uhlím), ale také dalším emisním vlivům (teplárny, spalovny, průmysl). Jelikož se tato lokalita nachází v nižší nadmořské výšce, dají se předpokládat horší rozptylové podmínky než v lokalitách položených výše.

Březno u Chomutova se nachází v blízkosti tepelných elektráren Tušimice a Pruněvov. Lze tak usuzovat, že hlavním dominantním zdrojem emisí budou tepelné elektrárny. Stanice v Březnu u Chomutova je na obrázku č. 8a., 8b.

Odběrové kampaně se uskutečnily v Dobrém Štěstí od 11.9. 2009 (18:00) do 25.9.2009 (7:00), v Praze od 8.6.2009 (18:00) do 24.6.2009 (10:00) a v Březnu u Chomutova od 13. 8. 2009 (16:00) do 27.8. 2009 (7:00).



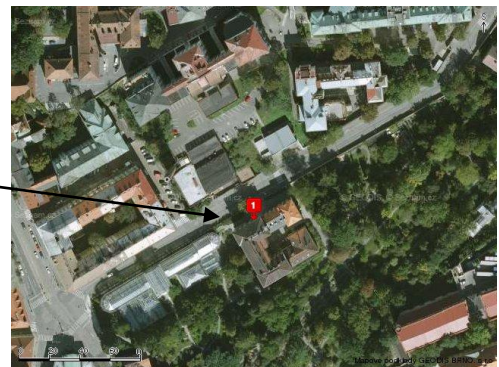
Obr. 6a. Lokalita Dobré Štěstí (49°40'58, 607"N, 13°18'8, 919"E)



Obr. 6b. Odběrová stanice Dobré Štěstí



Obr. 7a. Lokalizace Ústavu pro Životní Prostředí na Praze 2
(50°4'17.273"N, 14°25'15.105"E)



Obr. 7b. Ústav pro Životní Prostředí



Obr. 8a. Lokalita Březno u Chomutova
(50°24'0.999"N, 13°25'2"E)

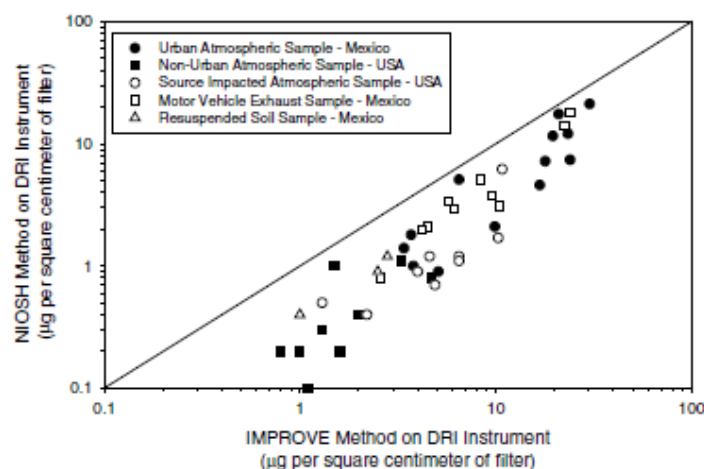


Obr. 8b. Stanice Březno u Chomutova

2.2 Elementární uhlík vyhodnocený termálně optickou metodou

V současné době jsou nejdostupnější dvě termálně optické metody vyhodnocující elementární uhlík. Metoda IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments method), která je často nazývána TOR (Total Optical Reflectance), která k přesnějšímu měření pyrolýzy aerosolu využívá odrazivosti (reflektance) laserových paprsků. Druhou je pak metoda NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health method), která ke korekci využívá prostupnost (transmitanci) laserových paprsků skrz filtr. Proto je také nazývána TOT (Total Optical Transmittance) Obě tyto metody vyhodnocují aerosol zachycený na filtrech z křemenných vláken. Část filtru se zachyceným aerosolem je během vysokoteplotného zahřívání sledována laserovými paprsky ($\lambda \sim 633$ nm) tak, že reflektance paprsků od vzorku nebo transmitance světelných paprsků procházejících skrz filtr, může být monitorována během celého procesu analýzy (Birch a Cary, 1996, Chow et al., 2001, Bae et al., 2004).

Obě dvě metody se shodují v odhadu koncentrace celkového uhlíku (total carbon), ale vynášejí odlišné hodnoty organického a elementárního uhlíku. To je dáno rozdílnou nejvyšší teplotou během bezkyslíkaté fáze analýzy. NIOSH metoda užívá nejvyšší teploty 850°C , metoda IMPROVE pouze 550°C . Navíc je rozdíl také v době, po kterou jsou filtry v jednotlivých fázích zahřívány. Přestože se tyto 2 metody shodují v hodnotách pro celkový uhlík, rozdílné nejvyšší teploty a doba zahřívání během bezkyslíkaté fáze analýzy způsobují vyšší naměřené hodnoty pro EC metodou IMPROVE v mnoha vzorcích (Chow et al., 2001, Schauer, 2003). Na obrázku č. 9 je znázorněno srovnání obou metod ve vyhodnocení EC z několika vzorků z USA a Mexika.



Obr. 9. Srovnání hodnot EC měřených metodou IMPROVE a NIOSH (zdroj: Schauer, 2003)

Pro potřeby této práce byly použity hodnoty EC získané ze **Sunset semi-kontinuálního EC/OC analyzátoru** (Sunset Semi-continuous Elemental Carbon/Organic Carbon analyzer), který používá modifikovaný NIOSH 5040 protokol jako svůj výchozí protokol. Kromě tohoto analyzátoru existuje také Rupprecht & Patashnick 5400 Ambient Particle Carbon Monitor. Obě zařízení jsou užívána vědci i regulačními úřady (Bae et al., 2004).

2.2.1 Sunset semi-kontinuální EC/OC analyzátor

Tento typ přístroje poskytuje semikontinuální odběr aerosolu s online analýzou elementárního a organického uhlíku každou hodinu. Aerosol se deponuje na filtry z křemenných vláken, přičemž filtry mají celkovou možnou plochu $1,5 \text{ cm}^2$. Nicméně plocha, na kterou se deponuje aerosol, je menší ($1,13 \text{ cm}^2$). Filtr musí být před samotným začátkem odběru zahříván na teploty kolem 700°C , aby se odstranily možné reziduální koncentrace uhlíku na filtru. Sunset semi-kontinuální EC/OC analyzátor je na obrázku č. 10 .



Obr. 10. Sunset semi-kontinuální EC/OC analyzátor (zdroj: www.sunlab.com)

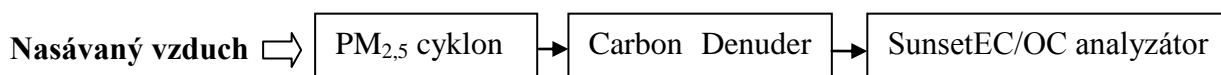
2.2.1.1 Odběr vzorku

Přístroj byl umístěn na odběrové lokalitě spolu s 3 DRUM impaktorem. V lokalitě Praha byla stanice s EC/OC analyzátozem umístěna asi 200 m od stanice s 3 DRUM impaktorem (Obr. 11). V lokalitě Dobré Štěstí a Březno u Chomutova byl EC/OC analyzátor umístěn spolu s 3 DRUM impaktorem v jedné měřicí stanici (viz Obr. 6b, 8b.)



Obr. 11. Umístění stanice s EC/OC analyzátořem (v červeném kroužku stanice s EC/OC analyzátořem, číslo 1 značí lokalizaci DRUM impaktoru)

Vzduch vstupující do analyzátořu procházel přes $PM_{2,5}$ cyklon, který odstraňoval částice o D_p větším než $2,5 \mu m$. Pumpa umožňovala nasávání 8 litřů vzduchu za minutu. Na zařizení byl také instalován „carbon denuder“, jehož funkcí bylo odstraňování těkavých (volatilních) organických sloučenin (Volatile Organic Compounds, VOCs) a semi-volatilních organických sloučenin (SVOCs). VOCs a SVOCs neodstraněné tímto zařizením se mohou adsorbovat na filtry EC/OC analyzátořu, což v důsledku vynáší při samotném měření vyšší hodnoty organického uhlíku. Nicméně tyto negativní jevy jsou zanedbatelné ve srovnání s pozitivními (Bauer et al., 2009). Samotný odběr trval 45 minut a analýza stripu v analyzátořu 15 minut. Schéma vstupujícího vzduchu do analyzátořu je na obrázku č. 12.



Obr. 12. Schéma vstupujícího vzduchu do Sunset EC/OC analyzátořu (upraveno podle: Bauer et al., 2009)

2.2.1.2 Vyhodnocení vzorku Sunset EC/OC analyzátořem

Částice nasávané pumpou a se nakonec deponují na filtr v EC/OC analyzátořu. Tato odběrová fáze trvá 45 minut. Poté následuje vyhodnocení daného vzorku, trvající 15 minut. Vyhodnocení elementárního a organického uhlíku v analyzátořu probíhá dvoufázově (zpočátku vysokotepeľné zahřívání vzorku bez kyslíku, pouze v čistém He, v druhé fázi vysokotepeľné zahřívání ve směsi s 10% O_2). Průběh celé analýzy je přitom monitorován laserovými paprsky. Tentýž filtr se po skončení analýzy opět použije na následný odběr atmosférických částic.

Samotné vyhodnocení pak probíhá tak, že filtr je nejprve zahříván v atmosféře čistého helia postupně vzrůstající teplotou (840°C), aby se z něho odstranily veškeré deponované organické sloučeniny. Během zahřívání vytěkávají organické sloučeniny, nebo jich část pyrolyzuje na elementární uhlík. Tyto uhlíkaté plyny jsou přeneseny plynným heliem do katalyzátoru obsahujícího MnO₂ a přeměněny na oxid uhličitý (při teplotě až 912°C). CO₂ je poté kvantifikován určením míry absorpce infračervených paprsků vycházejících z laditelného laseru. Neabsorbované infračervené paprsky jsou detekovány NDIR detektorem (non dispersive infrared detector). Tak se změří množství vznikajícího organického uhlíku. Po celou dobu analýzy (před zahříváním i během obou fází zahřívání) je filtr monitorován laserovými paprsky ($\lambda \sim 633\text{nm}$, červená oblast spektra) procházejícími filtrem. To je potřebné ke korekci možného nadhodnocení elementárního uhlíku vzhledem k pyrolýze organického uhlíku. (Bauer et al., 2009; Conny et al., 2003).

Po skončení bezkyslíkaté zahřívací fáze, je teplota ochlazená na teploty kolem 600°C a čisté helium se smísí s kyslíkem. Vznikne směs obsahující 10% kyslíku. Pec je poté opět zahřívána až na teploty kolem 850°C. Během této fáze jak původní, tak nově vzniklý EC (tzv. pyrolytický uhlík vzniklý v bezkyslíkaté fázi) je oxidován na CO₂. Vzniklý CO₂ je změřen za použití stejných metod jako v bezkyslíkaté zahřívací fázi (Bauer et al., 2009). Modifikovaný NIOSH 5040 termální protokol je uveden na obrázku č. 13

Tab. 2. Modifikovaný NIOSH 5040 termální protokol (zdroj: Bauer et al., 2009)

Nosný plyn	Doba trvání (s)	Teplota(°C)
He 1	10	okolní
He 2	80	600
He 3	90	840
He 4	25	bez ohřevu
O ₂ 1	30	600
O ₂ 2	30	700
O ₂ 3	35	760
O ₂ 4	105	850

Během počátečního procesu zahřívání ve vzduchu neobsahujícím kyslík, ale pouze čisté helium, část termálně nestabilního organického uhlíku pocházejícího např. z kouře, pylu, může být pyrolyzována na elementární uhlík. Vzniká tak další elementární uhlík, který je často nazýván jako **pyrolytický uhlík** (Pyrolysis Carbon, PC), nebo také jako *koksík (char)*.

Pokud by se nezapočtené množství organického uhlíku takto přeměnilo, NDIR detektor by trvale hlásil méně OC a více EC než je skutečně přítomno ve vzorku. Aby tento problém nenastal, používají se právě pro tyto účely po celou dobu analýzy laserové paprsky o vlnové délce 633nm pro určení absorpce paprsků částicemi (Birch a Cary, 1996, Chow et al., 2001, Schauer, 2003).

Absorpce laserových paprsků částicemi roste, jakmile začne být organický uhlík pyrolyzován na PC a klesá, jakmile jsou původní EC a EC vzniklý pyrolýzou desorbované během druhé vysokoteplotní fáze (v přítomnosti kyslíku) na CO₂. Bod, ve kterém se absorbance vrátí na své počáteční hodnoty (než byl vzorek zahříván) je definován jako *bod rozdělení (split point)* mezi hodnotami OC a EC (Birch a Cary, 1996).

Jakýkoliv uhlík (resp. CO₂) změřený před bodem rozdělení je nazýván **termální organický uhlík**. Termální organický uhlík je možné definovat i jako uhlík, který se uvolňuje ze vzorku během zahřívací fáze v čistém heliu, plus pyrolytický uhlík vzniklý pyrolýzou z organického uhlíku. Podobně je **termální elementární uhlík** v tomto případě definován jako uhlík uvolněný a změřený po dosažení bodu rozdělení. *Termální OC* a *termální EC* jsou také jednoduše nazývány organický a elementární uhlík (Bauer et al., 2009). Uhlík vznikající ze vzorku během obou fází analýzy je definován jako celkový uhlík (Total Carbon, TC) a platí, že TC=EC+OC.

V případech, kdy je uhličitánový uhlík přítomný ve vzorku, rozloží se v první fázi rychlou změnou teploty (z 600°C na 840°C). Uhličitánový uhlík není však obecně přítomný v mnoha jemných částicích (PM_{2,5}) ani hrubých (PM₁₀) deponovaných ve městech (Schauer, 2003).

Aby se zajistily přesné a reprodukovatelné výsledky, byla před každým odběrem nutná kalibrace. Na konci obou fází byla známá koncentrace metanu (směs helia a 5% metanu) vpouštěna do analyzátoru a oxidována na CO₂, který byl detekován NDIR detektorem. Takto se zajistila přesná kvantifikace OC a EC a každý vzorek byl kalibrován na známé množství uhlíku.

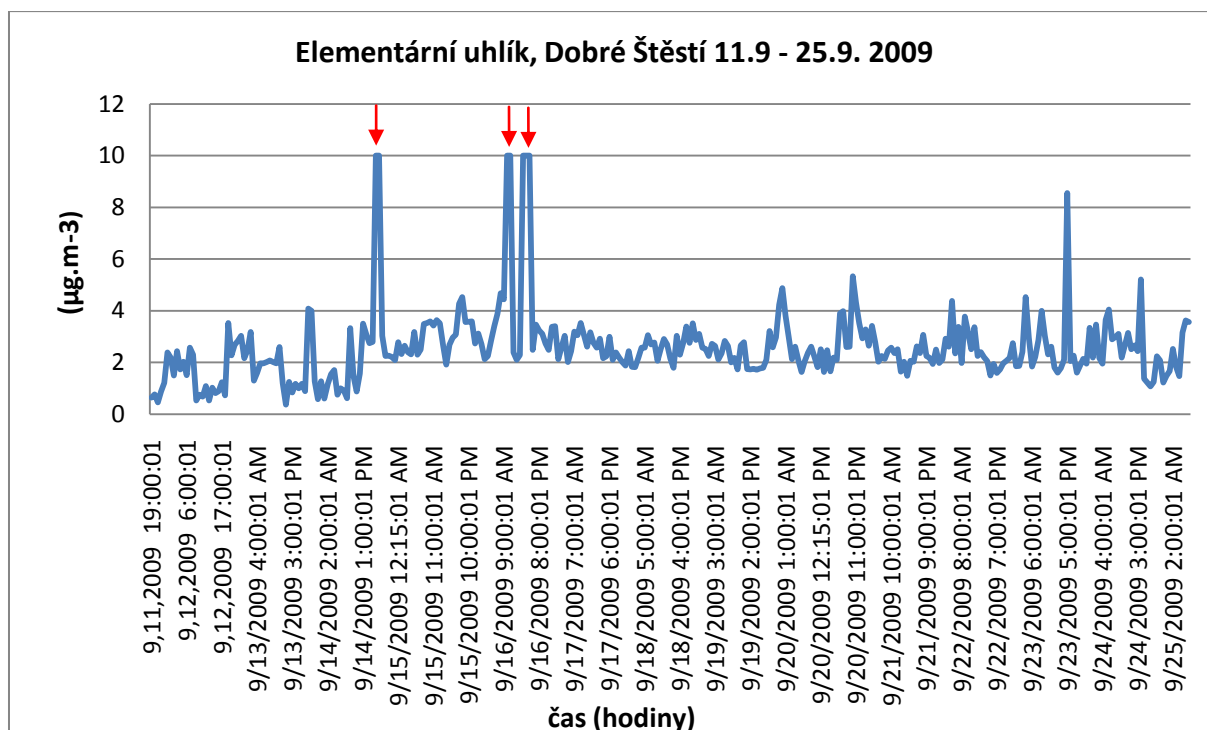
Nejlepší koncentraci depozitu OC vykazují koncentrace 5 až 400 µg/cm² a 1 až 15 µg/cm² pro EC. Koncentrace OC větší než tyto mohou překročit horní limit detekce. Vysoké koncentrace OC mohou zasahovat do měření EC také v případě, kdy jsou koncentrace EC malé. Koncentrace EC větší než 15 µg/cm² dělají křemenné filtry velmi tmavé, což vede k obtížné interpretaci výsledků. Spodní detekční limit je stanovený na 0,2 µg/cm² pro organický uhlík, tak pro elementární uhlík. Z tohoto důvodu musí být zdánlivě prázdné filtry předeřívány, aby se odstranil veškerý uhlík (www.sunlab.com).

2.2.1.3 Datové výstupy ze Sunset EC/OC analyzátoru

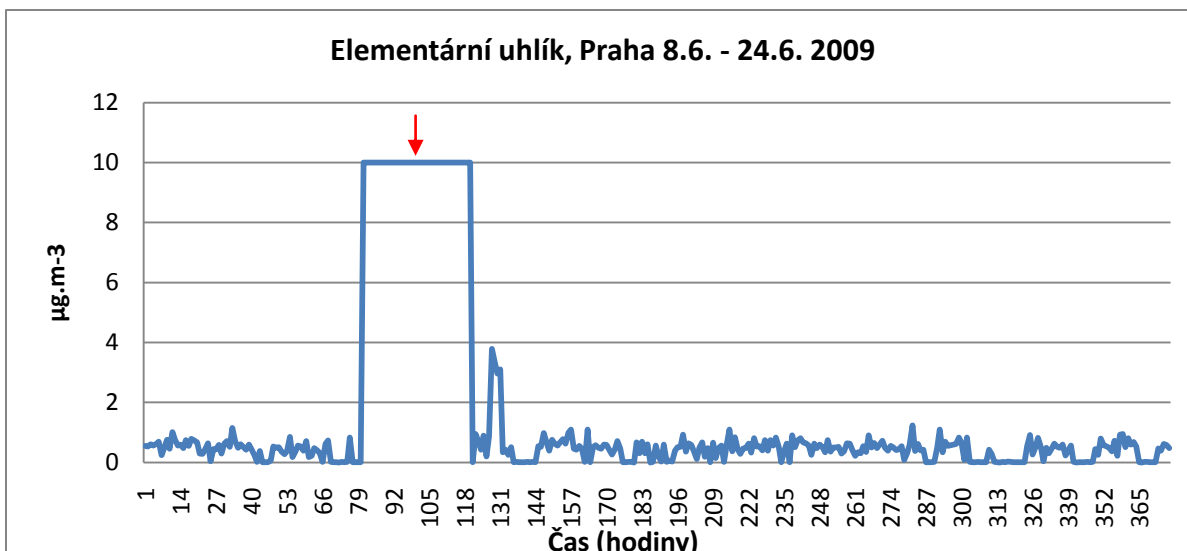
Výstupem ze Sunset EC/OC analyzátoru jsou hodinové hmotnostní koncentrace *termálního* elementárního a organického uhlíku a *optického* elementárního a organického uhlíku. Hodnoty optického elementárního uhlíku jsou měřeny pro korekci termálního elementárního uhlíku. Zároveň je zde uveden celkový uhlík, vzniklý součtem termálního organického a elementárního uhlíku a další parametry, jako např. poměr EC v celkovém uhlíku. Ke zpracování byly použity pouze hodnoty *termálního* elementárního uhlíku.

Jelikož odběr částic 3 DRUM impaktorem byl uskutečněn v Dobrém Štěstí od 11.9.2009 (18:00) do 25.9.2009 (7:00) a v Praze od 8. 6. (18:00) do 24. 6. (10:00), musím i tyto údaje zohlednit při výběru dat z EC/OC analyzátoru, abychom mohli porovnat dvě relevantní časové řady. Na Grafu č. 1., 2., 3 jsou znázorněny časové řady hmotnostních koncentrací elementárního uhlíku z EC/OC analyzátoru z lokality Dobré Štěstí, Prahy a Března u Chomutova.

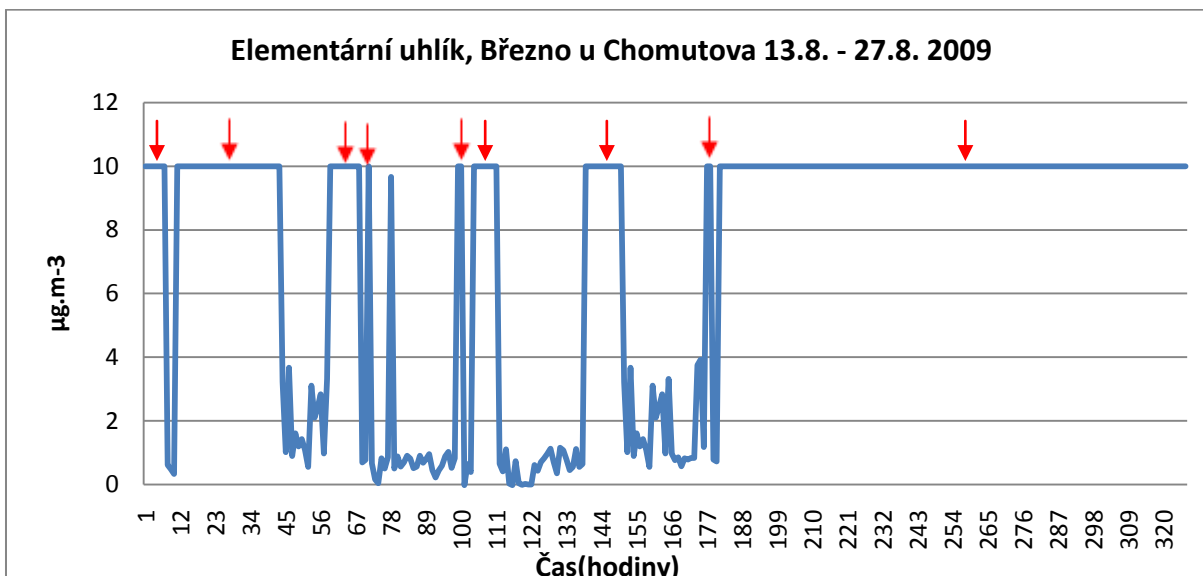
Na všech uvedených grafech hodnoty $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ znázorňují chybějící data z důvodu poruchy analyzátoru nebo jeho vypnutí.



Graf 1. Hodinové hmotnostní koncentrací EC z odběrové kampaně v Dobrém Štěstí od 11. 9. do 25. 9. 2009, lokální extrémů označené šipkami jsou chybějící data



Graf 2. Hodinové hmotnostní koncentrace EC z odběrové kampaně v Praze od 8.6 do 24.6.2009, šipkou označené maximum znázorňuje chybějící data (40 hodin)



Graf 3. Hmotnostní koncentrace EC z odběrové kampaně v Březnu u Chomutova od 13.8. do 27.8 2009, šipkami označená lokální maxima jsou chybějící data

2.3 Odhad koncentrace černého uhlíku metodou digitalizace obrazu

Poté, kdy se odebrané vzorky z 3 DRUM impaktoru vložily do plastového rámečku, označeného místem a dobou odběru, se vzorek mohl podrobit digitálnímu snímání a následné analýze obrazu.

2.3.1 Vytvoření digitálních obrazů stripů pomocí skeneru

K oskenování stripů byl použit Fotoskener HP ScanJet 8200 (Obr. 13). Stripy byly skenované v rozlišení 600 dpi a při 100% měřítku. Při dvojnásobném rozlišení (1200 dpi) a/nebo větším zvolení měřítku (300%) už nastával problém s načtením obrazu do osobního počítače (Fujitsu&Siemens, model Amilo 1000 Pro, s procesorem o výkonu 1,5GHz). Za typ barevného výstupu bylo zvoleno 256 odstínů šedi. Typ souboru byl zvolen „.tif“, který byl pro tyto účely nejvhodnější, neboť jde o nekomprimovaný záznam obrázku.



Obr. 13. Fotoskener HP ScanJet 8200

2.3.1.1 Jak funguje skener

Fotoskener HP ScanJet 8200 a mnoho dalších současných stolních skenerů používá řádkový CCD (Charge Coupled Device) snímač. Jde o třířádkový snímač s tím, že každý řádek snímá jednu složku přicházejícího světla - červenou, zelenou, modrou. V případě neprůhledných předloh snímá odražené světlo od předlohy (zdroj světla je na stejné straně jako snímač), v případě průhledných předloh snímá světlo předlohou propuštěné (zdroj světla je na opačné straně než snímač).

CCD snímač je složen z optické soustavy, která světlo odražené (prostoupené) zaostří na snímač. Optická soustava odpovídá za to, kolik ostře zobrazených bodů předlohy bude soustředěno na snímač. Zdroj světla u většiny dnešních skenerů vybavených CCD snímačem je LED dioda ($\lambda \sim 550$ nm).

Každá řada snímače je opatřena světlocitlivými buňkami s jiným barevným filtrem a to jedna řada červeným, druhá modrým a třetí zeleným. Tři řádky snímače obsahují řádově

tisíce buněk, přičemž jedna buňka vyprodukuje 1 bod na výstupu. Obecně, rozlišení 600 dpi znamená, že jeden snímaný bod má šířku 0,042 mm (při dvojnásobném rozlišení má bod na řádku šířku 0,021 mm).

Každá buňka je složena z několika desítek různých velice tenkých vrstviček materiálu o velikosti několika desetin milimetru. Na této malé ploše se odehrává převod světla na elektrickou energii. Ve světlocitlivých buňkách vzniká v důsledku osvětlení elektrické napětí (fotoelektrický jev). Od světlých částí předlohy se odrazí více světla. Získáme tedy vyšší napětí. Od tmavých částí se odrazí méně světla, získáme tedy nižší napětí. Odečítá se rozdíl napětí na dvou oddělených vrstvách. Podobně je to u průsvitných předloh s procházejícím světlem.

Elektrické impulzy jsou předány na analogově digitální převodník a elektrické napětí se změni na digitální hodnotu (pro jeden bod). A/D převodník vychází z toho, že buňka produkuje napětí řekněme 0 - 5mV. Protože výstupem jsou hodnoty v rozsahu 0-255, rozdělí tento člen rozsah 0-5mV na 255 dílků a například napětí 2,5mV přiřadí hodnotu 127. Digitální data jsou zpracována grafickým čipem a přenesena do počítače.

2.3.1.2 Co ovlivňuje kvalitu digitálního obrazu

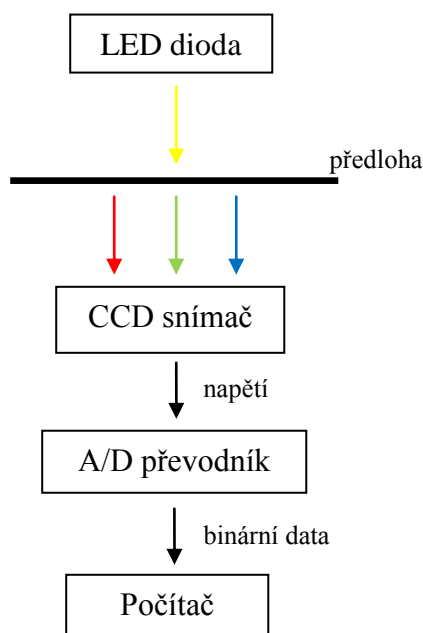
Parametry ovlivňující kvalitu digitalizovaného obrazu jsou:

- **Rozlišení** skeneru se udává v počtu bodů na palci čtverečním (dpi - dots per inch). Čím vyšší je hodnota rozlišení, tím lepší bude i kvalita obrazu. Rozlišení skenerů se nejčastěji vyjadřuje ve tvaru násobku (např. 2 500 x 2 500 dpi). První údaj znamená rozlišení snímače a druhý údaj počet kroků krokového motorku. U plochých skenerů, je obvykle první údaj nižší. Časté rozlišení obyčejných plochých skenerů je 600 x 1 200 dpi. Filmové skenery mají oba údaje sladěny, takže u filmových skenerů se často udává rozlišení jako jedno číslo (4 000 x 4 000 dpi, rozlišení 4 000 dpi), je to ve skutečnosti rozlišení snímače, které se rovná počtu kroků motorku.
- **Denzita (D)** určuje, nakolik je skener schopen rozlišovat různé intenzity světla. Denzita vychází z veličiny Opacita (O). V případě transparentních předloh je Opacita rovna intenzitě dopadající světla/intenzitě propuštěného světla. V případě odrazových předloh je $O = \text{intenzita dopadající světla} / \text{intenzita odraženého světla}$. Denzita $D = \log O$. Denzita (optická hustota) zcela čirého materiálu je tak 0 ($\log 1 = 0$), když materiálem prochází 100% dopadajícího světla. Prochází-li materiálem jen 1% dopadajícího světla, je denzita 2. Opačně můžeme tedy říci, že materiál s denzitou 2 stokrát zeslabí procházející světlo. Denzita představuje u skenerů jeden z

nejdůležitějších parametrů. Čím vyšší je denzita, tím lépe skener rozlišuje velmi tmavé a velmi světlé oblasti. Například pokud máme skener s nízkou denzitou, tak získám pouze černou plochu tam, kde lepší skener ještě rozliší určitý motiv.

- **Barevná hloubka** udává, kolik různých barev je skener schopen rozlišit. Protože výstupem z CCD snímače je pouze určité napětí, A/D převodník toto napětí s určitou přesností změří a předá dále již číselnou hodnotu intenzity světla v daném bodě. Přitom záleží na tom, jak přesně je schopen tento převodník pracovat a tedy kolik odstínů rozlišuje. Asi nejčastější je celková barevná hloubka uvedená v bitech. Tedy například celkem 24, 30, 36 nebo 42 bitů. Tomu zcela ekvivalentní je uvedení hloubky na jeden kanál. To znamená 8, 10, 12 nebo 14 bitů na každou barvu. Bitové hodnoty odpovídají dvojkové soustavě (každé číslo se dá zaznamenat jako posloupnost jedniček a nul). Pokud skener zaznamenává 36 bitovou hodnotu barvy, je schopen rozlišit přesně 2^{36} různých barev, tedy 4,29 miliard. Pokud o některém skeneru řekneme, že zaznamenává 10 bitů na kanál, tak je schopen rozlišit $2^{10} = 1024$ informací pro jednu barvu. Pro bitovou hloubku 3 kanálů (R, G, B) dostáváme 1024^3 kombinací. Formát „tif“ zaznamenává 8 bitů na kanál, je tedy schopen rozlišit 2^8 barev. (256 barev, respektive odstínů šedi).

Na obrázku č. 14 je schéma digitalizace obrazu průhledných předloh. Toto schéma se využilo i v této práci



Obr. 14. Schéma digitalizace obrazu průhledných předloh

2.3.1.3 Postup skenování stripů

Rámeček se stripem se umístil do držáku adaptéru pro skenování průhledných předloh (TMA), určeného hlavně pro skenování pozitivů. (Obr. 15a., 15b), čímž bylo dosaženo velmi dobré kvality obrazu.



Obr. 15a. Držák adaptéru pro skenování průhledných předloh (v zeleném rámečku)



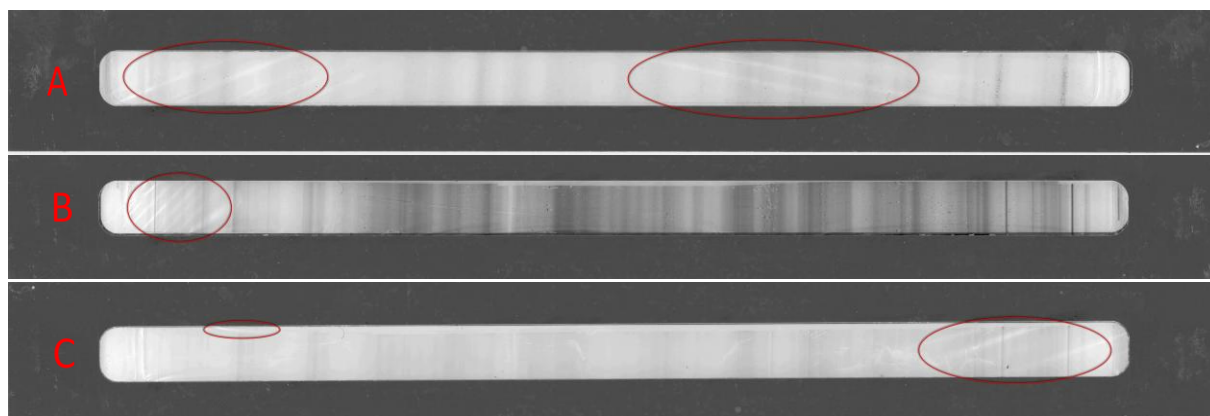
Obr. 15b. Strip vložený do držáku

Výhoda použití tohoto držáku spočívala v tom, že výsledný obraz neobsahoval stopy odlesku ohybů na stripu na rozdíl od klasického skenování (materiál, ze kterého je strip vyroben, vytváří po přilepení na rámeček ohyby). Proto byla zvolena metoda skenování stripů pomocí adaptéru. Nevýhodou skenování stripů v adaptéru však byla malá délka adaptéru a držáku vzhledem k celkové délce rámečků se stripy. Z tohoto důvodu musel být každý strip skenován dvakrát (začátek a konec) (Obr. 16). Digitální obrazy stripů oskenovaných klasicky a za pomoci adaptéru pro skenování průhledných předloh z lokality Dobré Štěstí jsou na obrázku č. 17. a 18a., 18b., 18c.



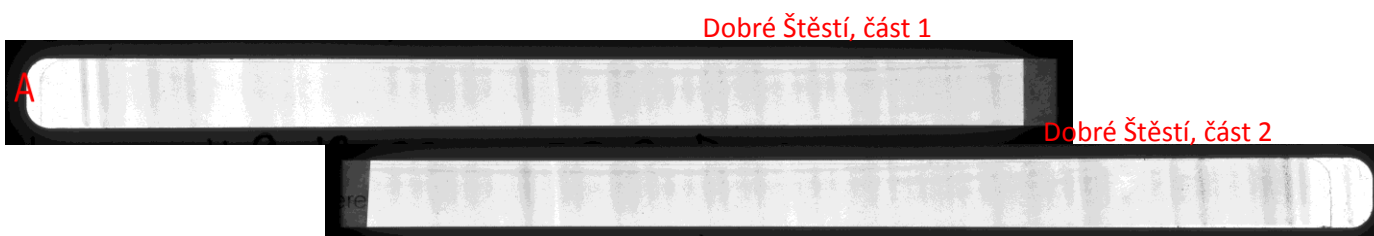
Obr. 16. Strip A z lokality Dobré Štěstí vložený do držáku tak, aby se snímala nejdříve jedna část stripu a pak druhá (v červeném rámečku jsou vyznačeny části stripu, které byly při skenování snímány)

Dobré Štěstí

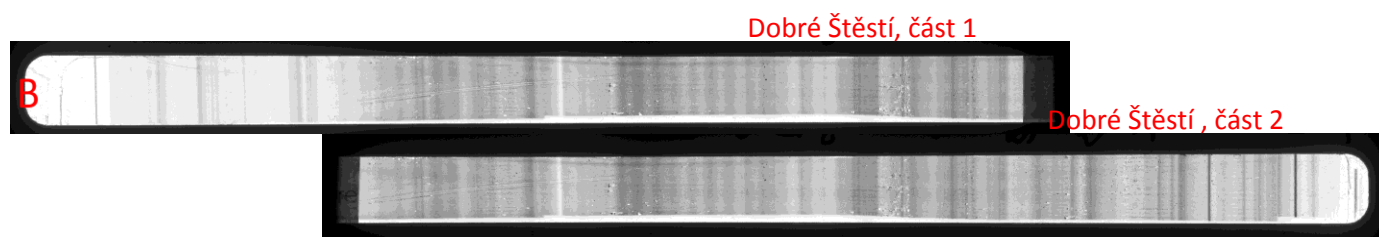


Obr. 17. Digitální obrazy stripů A, B, C z lokality Dobré Štěstí skenované klasickou metodou (vznikající odlesky jsou červeně zakroužkované)

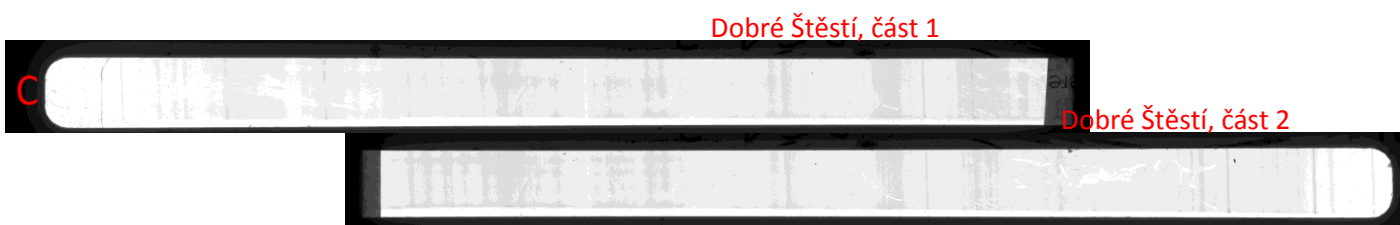
2.3.1.4 Příklady výstupů ze skenování stripu pomocí adaptéru



Obr. 18a. Digitální obraz stripu A z lokality Dobré Štěstí složený ze 2 částí *



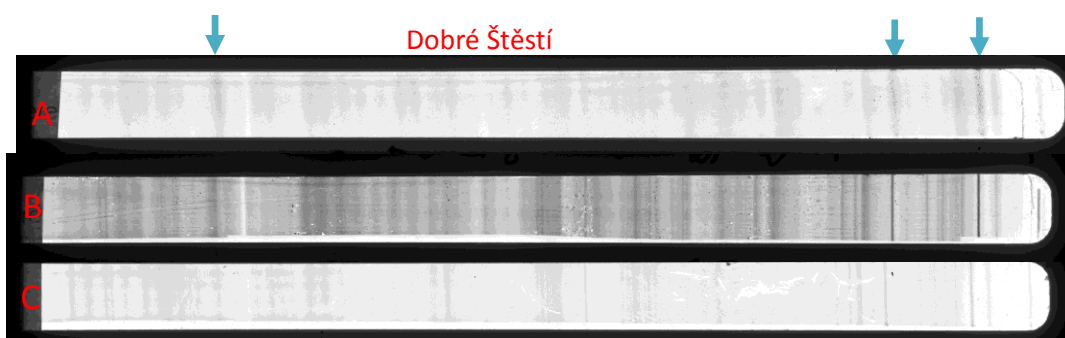
Obr. 18b. Digitální obraz stripu B z lokality Dobré Štěstí složený ze 2 částí *



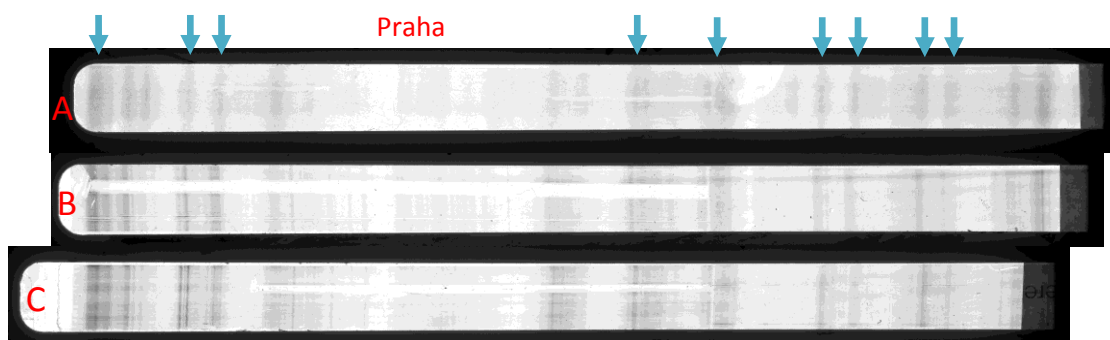
Obr. 18c. Digitální obraz stripu C z lokality Dobré Štěstí složený ze 2 částí*

*) Digitální obrazy stripů skenovaných v adaptéru jsou v měřítku 1:1, černý lem kolem stripu je část rámečku

Ze skenového obrazu všech tří stripů je jasně viditelné, že každý strip je jinak tmavý. Pokud si prohlédneme stripy pozorněji, zjistíme, že různě tmavé proužky vzniklé deponováním aerosolu se vyskytují na „okometricky“ stejném místě u všech tří stripů. Když umístíte tři stripy (A, B, C) pod sebe, nejen že tento jev velmi dobře uvidíme, ale také si při bližším pozorování povšimneme, že výrazné proužky pod sebou jsou různě široké. To je dáno rozdílnou šíří trysek pro každou deponující se velikostní frakci. Na obrázku č. 19 a 20. jsou znázorněné tmavé proužky u všech 3 velikostních frakcí pod sebou.



Obr.19. Výrazné různě tmavé pruhy na stripech z Dobrého Štěstí označené modrou šipkou (pod sebou jsou 2. poloviny stripů)



Obr. 20. Výrazné různě tmavé pruhy na stripech z Prahy označené modrou šipkou (pod sebou jsou 1. poloviny stripů)

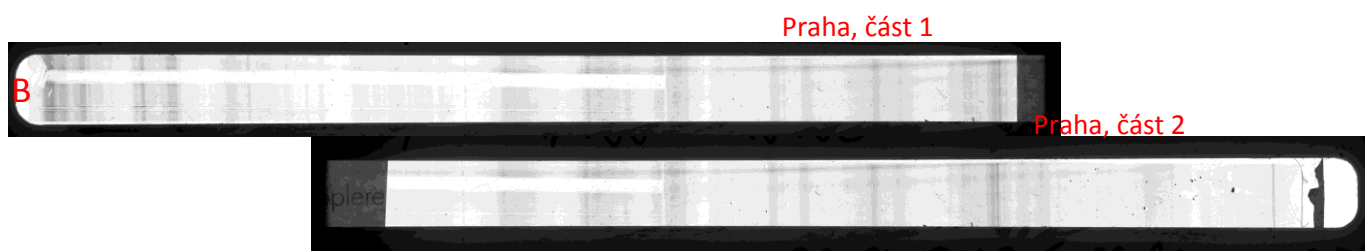
Výrazné pruhy, které se objevují u všech 3 velikostních frakcích na stejném místě pod sebou nám pomohou v dalších analýzách k „časovému“ srovnání řady s hodnotami škály šedi a časové řady s hodnotami EC.

Dobrému pozorovateli také neunikne, že svislé pruhy deponovaného aerosolu na stripu A a C na obrázku č. 19. z lokality Dobré Štěstí a na obrázku č. 20 z lokality Praha jsou mírně nakloněné do strany. Naklonění bylo způsobené tryskou, která nebyla ukotvena v plně svislé poloze, a tak se také aerosol nemohl deponovat na strip zcela svisle.

Na obr. 21a.,21b.,21c. Jsou dále zobrazeny všechny digitální obrazy stripů z Prahy.



Obr. 21a. Digitální obraz stripu A z lokality Praha složený ze 2 částí



Obr. 21b. Digitální obraz stripu B z lokality Praha složený ze 2 částí



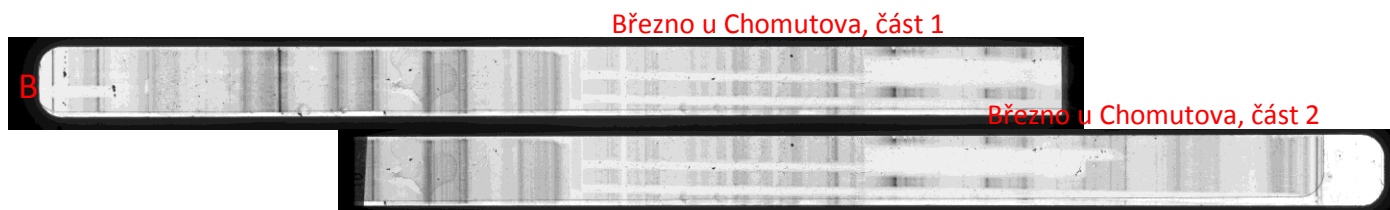
Obr. 21c. Digitální obraz stripu C z lokality Praha složený ze 2 částí

Na oskenovaných stripech z Prahy jsou patrné výrazné bílé horizontální pruhy. Ty jsou způsobené částečným ucpáním trysky částicemi. Z tohoto důvodu se aerosol nemohl deponovat v celé šíři trysky. Vzhledem k tomu, že bílá místa by v konečném vyhodnocení obrazu způsobovala značné zkreslení výsledné časové řady škály šedi, bylo nutné v dalších krocích digitální obraz stripu upravit (oříznout) tak, aby výsledný obraz tyto pruhy neobsahoval (viz. kapitola 2.3.2.1).

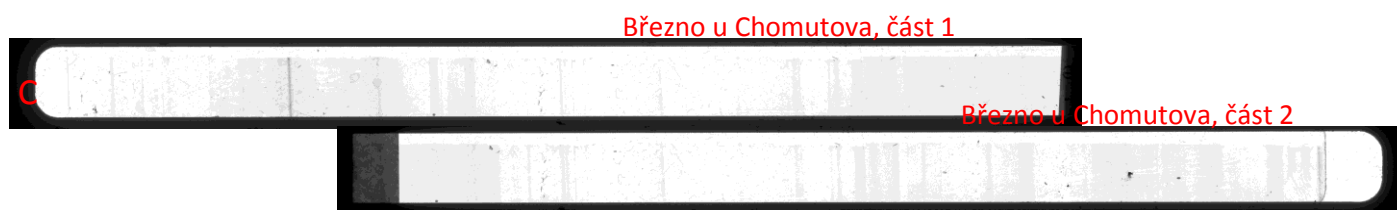
Také jako na obrázku č. 18a a 18c. jsou proužky na obrázku č. 21a a 21c trochu šikmé. To bylo opět způsobeno natočením trysky mimo svislou polohu. Na obrázku č. 22a., 22b., 22c jsou digitální obrazy stripů z Března u Chomutova.



Obr.22a. Digitální obraz stripu A z lokality Březno u Chomutova složený ze 2 částí



Obr. 22b. Digitální obraz stripu B z lokality Březno u Chomutova složený ze 2 částí



Obr. 22c. Digitální obraz stripu C z lokality Březno u Chomutova složený ze 2 částí

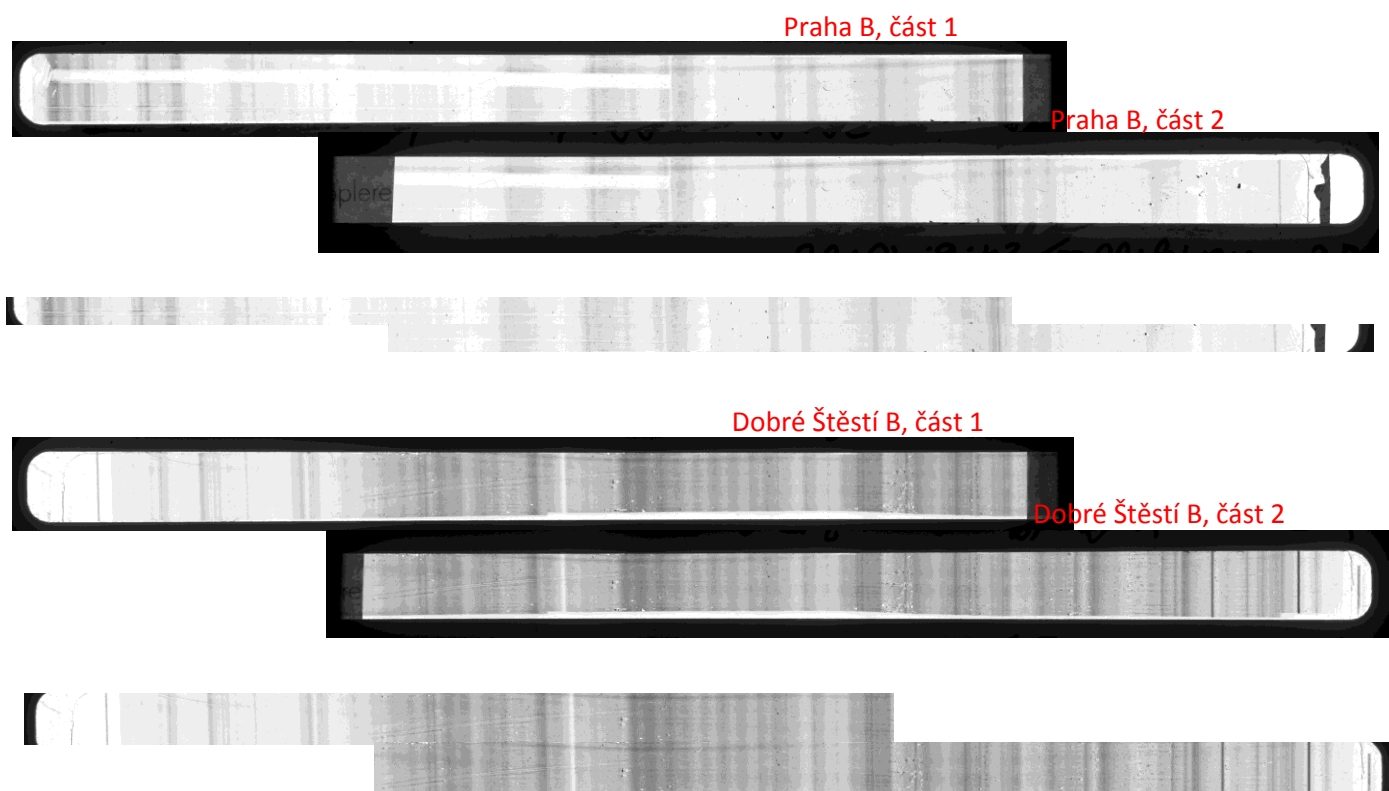
Jednoznačně nejméně tmavý strip z Března u Chomutova je strip C (velikostní frakce 0,34-0,1 μm). Strip B z této lokality se ukázal být velmi „chybový“ ve smyslu bílých horizontálních pruhů, což bylo opět způsobené ucpáním trysky.

2.3.2 Vytvoření časové řady s hodnotami škály šedi v programu Matlab

2.3.2.1 Úprava digitálního obrazu stripu

Digitální obrazy stripů se pro další analýzu musely upravit. K tomuto kroku byl použit program FastStone Image Viewer 4.3, volně dostupný na internetu. Úprava obrazu byla nutná z toho důvodu, abychom nezahrnuli do hodnot škály šedi pro deponovaný aerosol i černý rámeček, nebo horizontální bílé pruhy, či jiné „chyby“. Neboť černá barva rámečku/bílá barva horizontálních pruhů by vnášela do výstupů z programu Matlab jiné hodnoty, než které by odpovídaly jen deponovanému aerosolu, což by pro výsledné hodnoty bylo nežádoucí. Seříznutím jsme tedy dostali jen takovou část stripu, která odpovídala tzv. **efektivní ploše** (Obr. 23).

Je však vhodné zahrnout do efektivní plochy černý rámeček na začátku a na konci stripu. To je důležité pro kontrolu spojení obrazů stripů (viz. kapitola 2.3.3) a také k určení začátku/konce doby odběru u jednotlivých stripů A, B, C (viz. kapitola 2.3.4). Rámeček je velmi výrazný, zatímco začátek a konec měření nebyl vždy zcela zřejmý, a proto se rámeček nechal na začátku a na konci neoříznutý. Určení začátku a konce doby odběru se ukázalo být zásadním krokem pro celou metodu analýzy digitálního obrazu.



Obr. 23. Upravené digitální obrazy stripů B z Prahy (nahore) a Dobrého Štěstí (dole)

2.3.2.2 Zpracování upraveného obrazu v programu Matlab

Upravený obraz stripu se dále analyzoval v programu Matlab. Tento program obsahuje matematické funkce, které umožňují načíst základní obrazové formáty („`.jpg`“, „`.tif`“). Každý bod digitálního obrazu (v tomto případě v rozlišení 600 dpi) se vyhodnotí jako hodnota škály šedi složená z hodnot tří barev červená, zelená, modrá (Red **R**, Green **G**, Blue **B**).

Červená, zelená, modrá to jsou tři základní barvy, respektive světelná spektra, které se využívají při snímání obrazu fotoskenorem, viz. kapitola 2.3.1.1. Program Matlab tedy nedělá nic jiného, než že jednotlivými funkcemi zpětně rozkládá šedivý (černý, bílý) bod na jeho červenou, modrou a zelenou složku. Zcela bílý bod tedy po rozložení na 3 barevné složky obsahuje hodnoty pro červenou, zelenou i modrou barvu **255** a zcela černý bod hodnoty pro všechny 3 složky **0**. Pro šedivé body budou mít barevné složky různé hodnoty od 0 do 255 (např. pro tmavě šedý bod bude mít červená složka (R) hodnotu 62, zelená (G) hodnotu 58 a modrá (B) hodnotu 52; pro světle šedý budou hodnoty R, G, B: např. 203, 200, 206). Skládání barev je jednoduše znázorněné i v Microsoft Word, například při volbě barevnosti písmen. Rozsah škály 0 až 255 není náhodný, odpovídá totiž maximálnímu počtu možných znaků v 1 bajtu. Jde tedy o maximální kvalitu při dané minimální paměti na jeden bod.

Počet sloupečků každé ze tří matic R, G, B, odpovídá počtu bodů v délce příslušného digitálního obrazu stripu, skenovaného v rozlišení 600 dpi (1 bod, skenovaný při rozlišení 600 dpi, má šířku 0,042 mm). Počet řádků matice pak odpovídá počtu bodů v šířce digitálního obrazu. Při rozlišení 1200 dpi bude počet řádků a sloupců matice dvojnásobný. Program Matlab příslušnými příkazy vytváří „reprezentativní“ průměrnou hodnotu pro celý sloupeček deponovaného aerosolu, který je široký 0,042 mm. Tato šířka odpovídá cca 5 min odběru (otáčení DRUM impaktoru je nastavené na 0,5 mm za 1 hodinu).

Vlastní postup vytvoření škály šedi v programu Matlab probíhá v následujících krocích:

- Pro rozložení bodů obrázku na 3 základní složky se používá v programu Matlab funkce `imread()`. Tímto příkazem se načte příslušný obraz jako soustava 3 matic (Red, Green, Blue) s hodnotami pro červenou, zelenou a modrou barvu pro načtené body obrazu. Všechny 3 matice jsou pro jeden digitální obraz stejně veliké. Pro každý bod jsou na příslušném místě (stejný řádek i sloupec) v každé matici (R, G, B) hodnoty od 0 do 255.

- Dalšími příkazy se matice sečtou (sčítáme hodnoty R, G, B, pro jednotlivé body) a vydělí třemi. Výsledkem je jedna matice obsahující hodnoty šedi pro každý bod.
- Nakonec se matice šedi průměruje přes jednotlivé sloupce, neboť sloupce odpovídají jednotlivým svislým pruhům na stripu (obecně na obrázku). Výstupem z programu Matlab je tedy časová řada s hodnotami škály šedi pro jednotlivé body.

Pro jasnost si demonstrováme celý postup na příkladu české vlajky: Kroky obsahují i příkazové řádky použité v programu Matlab:

```
A=imread('C:\adresa_obrazku\ceska_vlajka.tif');
```

Matice červené - R						Matice zelené - G						Matice modré - B					
0	255	255	255	255	255	0	255	255	255	255	255	255	255	255	255	255	255
0	0	255	255	255	255	0	0	255	255	255	255	255	255	255	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	255	255	255	255	255	255	255	255	255
0	0	0	255	255	255	0	0	0	0	0	0	255	255	255	0	0	0
0	0	255	255	255	255	0	0	0	0	0	0	255	255	0	0	0	0
0	255	255	255	255	255	0	0	0	0	0	0	255	0	0	0	0	0

```
A=double(A);
```

```
#zmena typu promenne A z byte (prirozena cisla) na double (realna cisla)
```

```
A=(A(:,:,1)+A(:,:,2)+A(:,:,3))/3; #vytvorime matici průměrných hodnot sedi
```

Matice sede = (R+G+B)/3					
85	255	255	255	255	255
85	85	255	255	255	255
85	85	85	255	255	255
85	85	85	85	85	85
85	85	85	85	85	85
85	85	85	85	85	85

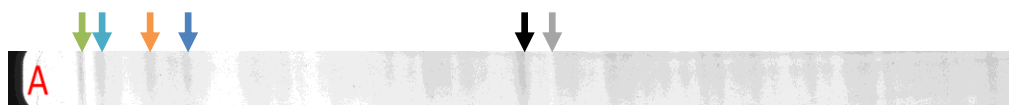
```
vysledna_casova_rada = mean(A)
```

```
#pro kazdy sloupecek matice udelame prumer pres vsechny jeho radky
```

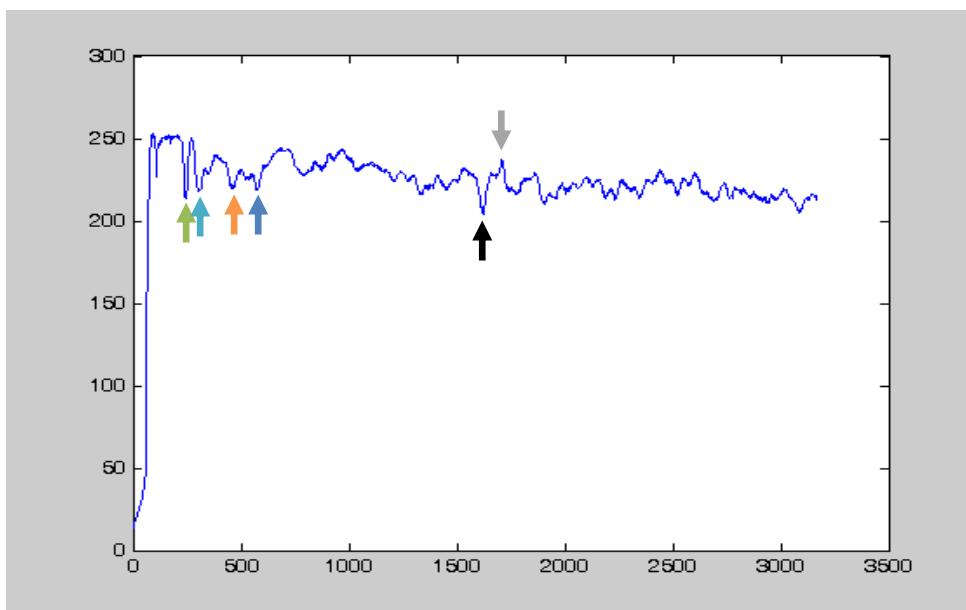
Výsledná řada škály šedi					
85	113.3	141.7	170.0	170.0	170.0

2.3.2.3 Příklady výsledků z programu Matlab

Na grafu č. 4., je znázorněna časová řada s hodnotami škály šedi vybraného digitálního obrazu (Obr. 24) vyhodnocená v programu Matlab

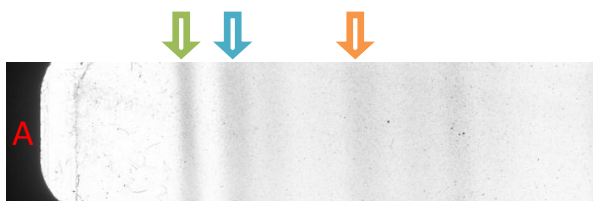


Obr. 24. Upravená první část obrazu stripu A z Dobrého Štěstí

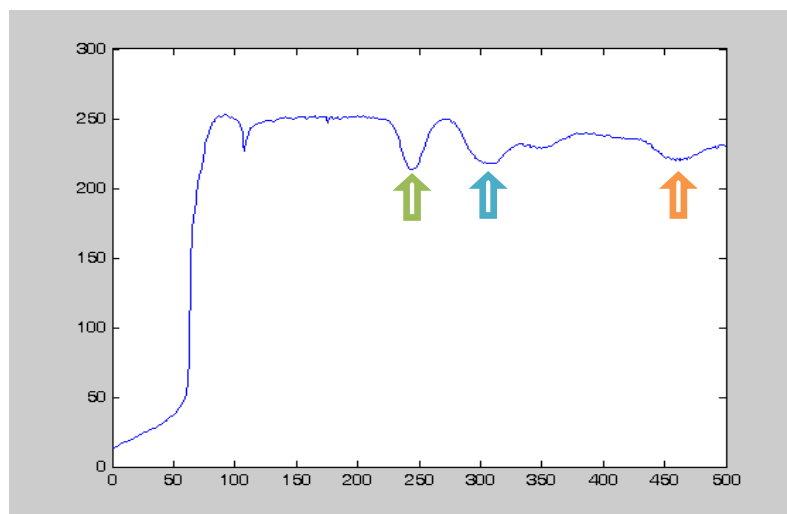


Graf 4. Vyhodnocená první část obrazu stripu A z Dobrého Štěstí v programu Matlab

Hodnoty na ose y reprezentují škálu šedi. Zcela černá barva má hodnotu 0, zcela bílá barva má hodnotu 255. Tedy veškeré klesající funkce představují zčernání stripu (vyšší koncentrace deponovaných uhlíkatých částic) a naopak. Osa x je reprezentována časovou řadou bodů, přičemž 1 bod představuje přibližně 5 minutový interval. Šipky značí místa s výraznými proužky na stripu (Obr. 24) a v časové řadě (Graf 4). Detailnější pohled na deponované pruhy je na obrázku č. 25. a grafu č. 5, při výběru prvních 500 bodů. (Na detailu začátku stripu si povšimneme nejednoznačnosti začátku měření, viz. kapitola 2.3.4).

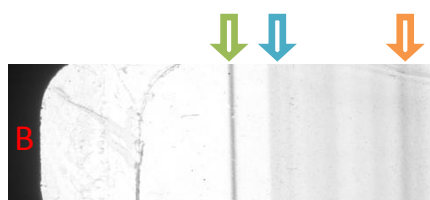


Obr. 25. Detailní pohled na začátek obrazu stripu A z Dobrého Štěstí

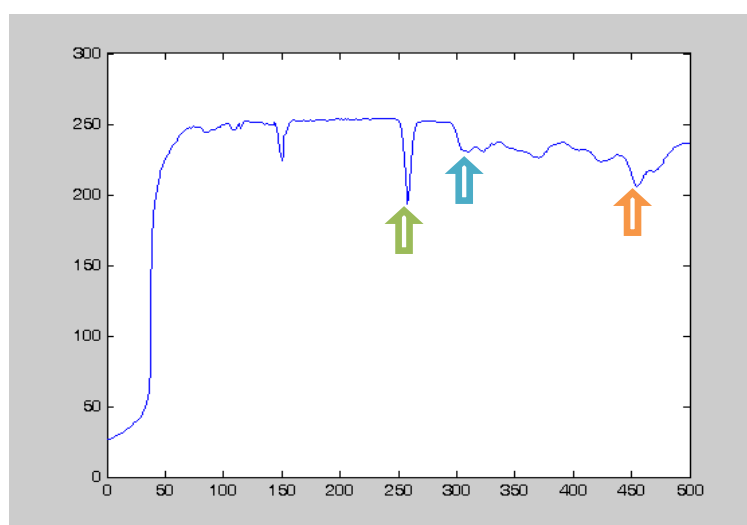


Graf 5. Vyhodnocení prvních 500 bodů začátku obrazu stripu A z Dobrého Štěstí

Na začátku rychle rostoucí funkce znázorňuje výrazný přechod z tmavé části obrazu (rámeček) do světlé (strip). Zelená, modrá a oranžová šipka značí tmavé proužky deponovaného aerosolu na stripu (Obr. 25) a na grafu č. 5. Z grafu č. 5 je patrné, že čím užší, výrazně tmavý\světlý pruh na stripu vznikl, tím je lokální minimum/maximum ostřejší. Pro srovnání je na grafu č. 6 vyhodnocený začátek obrazu stripu B z Dobrého Štěstí (Obr. 26).



Obr. 26. Detailní pohled na začátek obrazu stripu B z Dobrého Štěstí

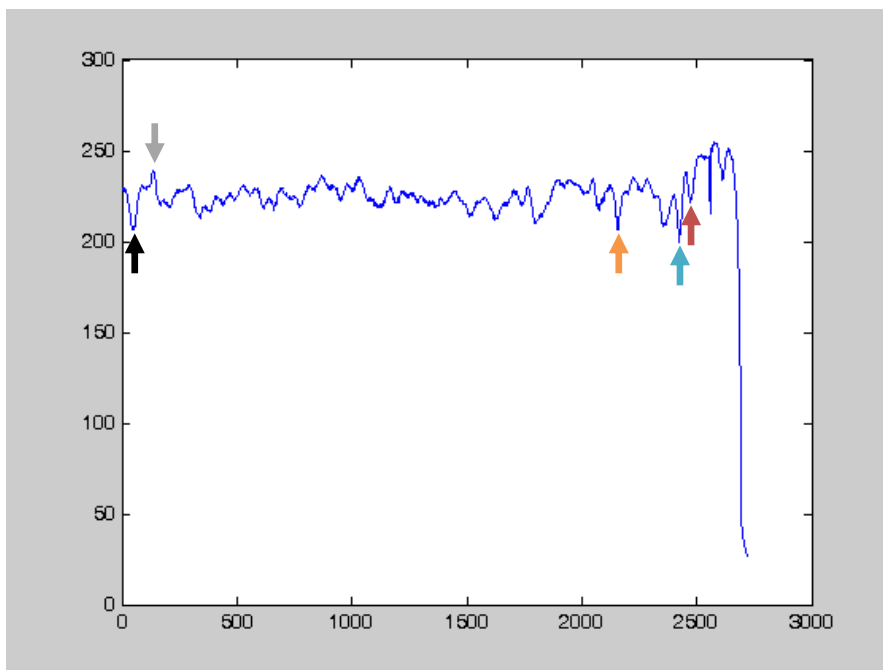


Graf 6. Vyhodnocení prvních 500 bodů začátku obrazu stripu B z Dobrého Štěstí

Druhá polovina stripu A z Dobrého Štěstí je na obrázku č. 27., příslušná časová řada pak na grafu č. 7.



Obr. 27. Upravená druhá část obrazu stripu A z Dobrého Štěstí



Graf 7. Vyhodnocená druhá část obrazu stripu A z Dobrého Štěstí v programu Matlab

Rychle klesající funkce na konci grafu znázorňuje přechod ze světlého stripu do tmavého rámečku. Pro určení konce doby odběru je nápomocný pruh označený červenou šipkou na obrázku i na grafu.

2.3.2.4 Kontroly a validace výsledků výstupů z Matlabu

Pro výstupy z Matlabu není třeba speciální kontroly, neboť jde o standardní funkce programu a jejich správnost je garantována výrobcem. Kontrolou budiž chybová hlášení programu Matlab.

2.3.2.5 Kalibrace skeneru a validace výsledků skenování

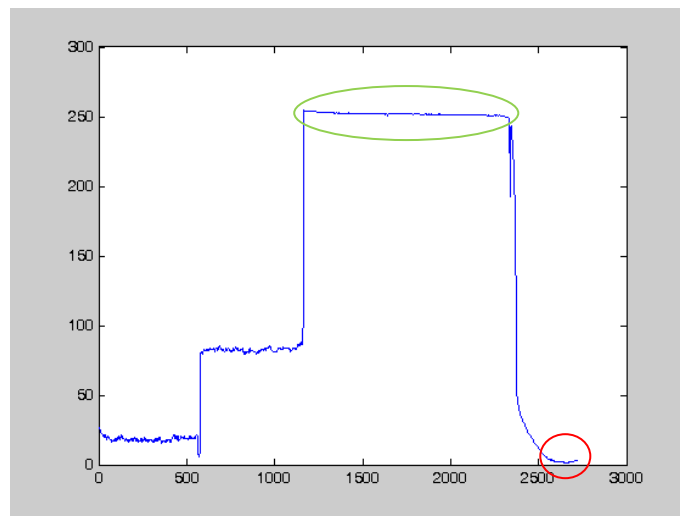
Jelikož hodnoty z programu Matlab započítávají i škálu šedi materiálu, ze kterého je strip vyroben, bylo nutné zjistit průměrnou hodnotu škály šedi prázdného stripu. Prázdný strip sice reálně vypadá jako zcela průhledný, avšak určité množství světla přicházejícího na strip se absorbuje. Průměrná hodnota škály šedi prázdného stripu byla 251,94 (252). Tedy, od

časových řad odpovídajících vzorků byla pro správnou kalibraci vždy odečtena konstanta $k = 3,06$ ($=255 - 251,94$). Tato hodnota byla získaná z průměrných hodnot škály šedi prázdného stripu z 18 nezávislých pozorování. Rozptyl 18 nezávislých pozorování byl 0,6609, tj. 0,26% z hodnoty 255. Hodnota 255 odpovídá situaci, kdy není v adapteru žádná předloha; 0 odpovídá intenzitě dopadajícího světla při zcela zakrytém adapteru.

Na obrázku č. 28 je upravený kalibrační strip (druhá polovina). Jeho časová řada je na grafu č. 8.



Obr. 28. Upravený kalibrační strip s přidaným černošedým pruhem papíru



Graf 8. Časová řada hodnot škály šedi pro kalibrační strip (zeleně zakroužkovaná oblast prázdného stripu, červeně zakroužkovaná oblast rámečku)

Jak je patrné z grafu 8. hodnoty v červeném rámečku nabývají hodnoty 0 (plastový rámeček nepropouští světlo). Naproti tomu zdánlivě černá část pruhu papíru skenovaného v adapteru pro průhledné předlohy zcela nezabránila průniku světla na detektor. Hodnoty v této oblasti jsou proto vyšší.

Výstupem z programu Matlab je vždy časová řada škály šedi, ale pouze pro jednu část stripu. Pro získání úplných výsledků bylo nutné 2 časové řady jednoho stripu spojit dohromady. Ke spojení časových řad se použil program Microsoft Office Excel.

2.3.3 Spojení 2 časových řad

2.3.3.1 Postup spojení časových řad

Pro spojení časových řad byla velmi důležitá oblast křížení obou obrazů a výběr tzv. záchytných pruhů (pruhu) v této oblasti. Záchytné pruhy byly vybrány takové, aby se po vyhodnocení mohly svými vysokými/nízkými maximy/minimy v časové řadě jednoznačně identifikovat. Po správném spojení byly obsaženy v průniku obou časových řad. Na obrázku č. 29 je znázorněno schéma spojení 2 časových řad.

Vlastní postup spojení obrázků stripů probíhá v následujících krocích (pro názornost sledujme příklad z obrázku č. 29), v dalším použijeme index $Z_$ pro začáteční část spojovaného grafu a $K_$ pro koncovou část grafu:

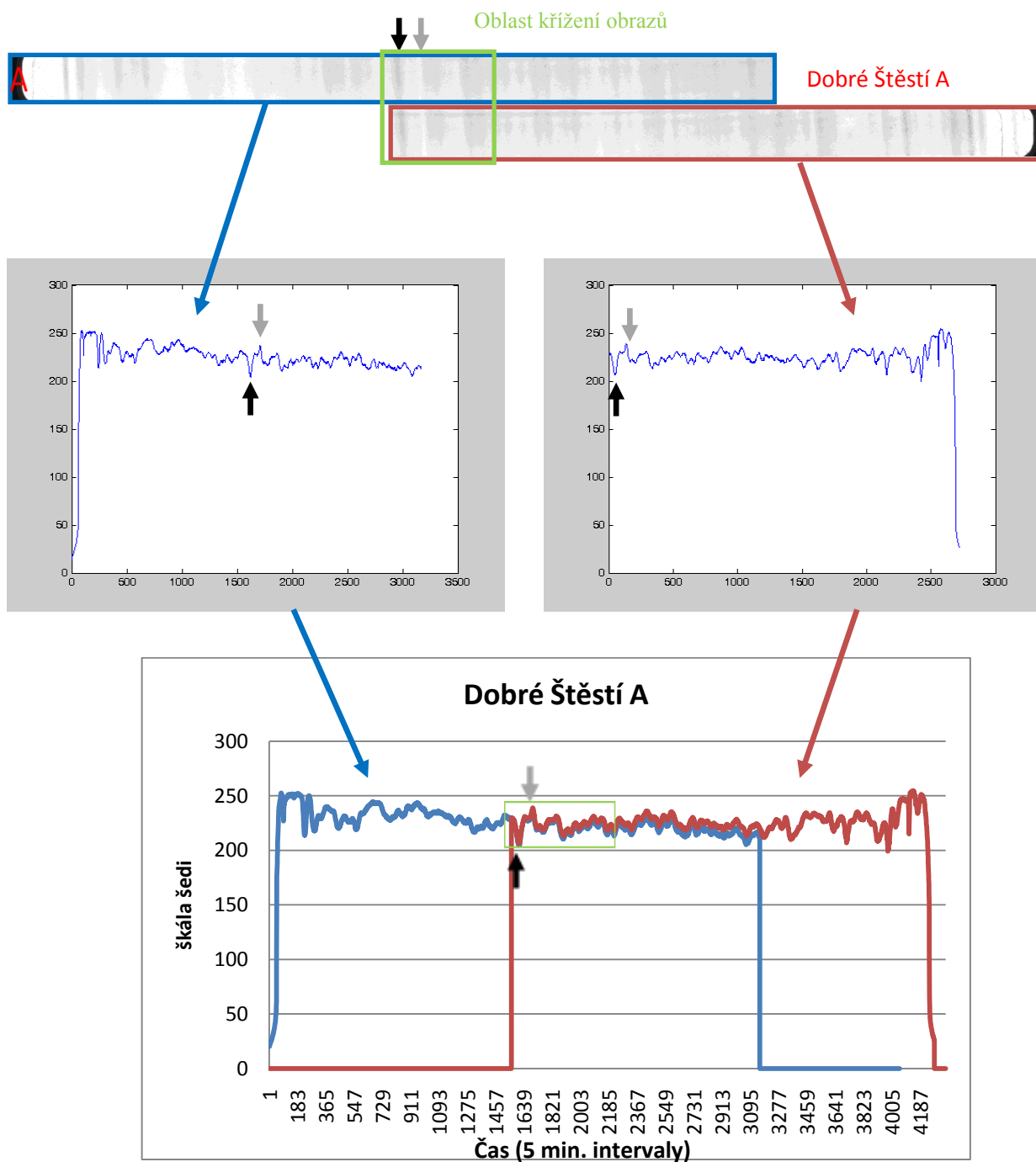
- Nejprve je na základě grafů obou částí vhodně zvolena sledovaná oblast křížení, neboť je třeba, aby obsahovala jednoznačné lokální extrém. (v grafu 1. části body 1500 – 2000 a v grafu konce body 0 - 500).
- Následně si nalezneme minimum a maximum v oblasti křížení pro každý z grafů a to pomocí excelovských funkcí MIN(), MAX(). Značíme Z_min (v příkladu černá šipka), Z_max , K_min a K_max .
- Dále nalezneme pořadí hodnot Z_min , Z_max a K_min , K_max v obou sledovaných řadách pomocí excelovské funkce MATCH(). Značíme Z_minP , Z_maxP , K_minP a K_maxP .
- Nyní probíhá kontrola správnosti – posun stanovený podle rozdílu pořadí minim musí být shodný jako rozdíl pořadí maxim, neboť vzdálenost minim a maxim musí být konstantní v obou řadách. Tedy při správném sjednocení platí:

$$Z_minP - K_minP = Z_maxP - K_maxP$$

Pokud tato rovnice neplatí, je třeba zkontrolovat oblast křížení, neboť buď maxima nebo minima jsou nejednoznačná. Výše uvedený rozdíl označme jako N , tedy

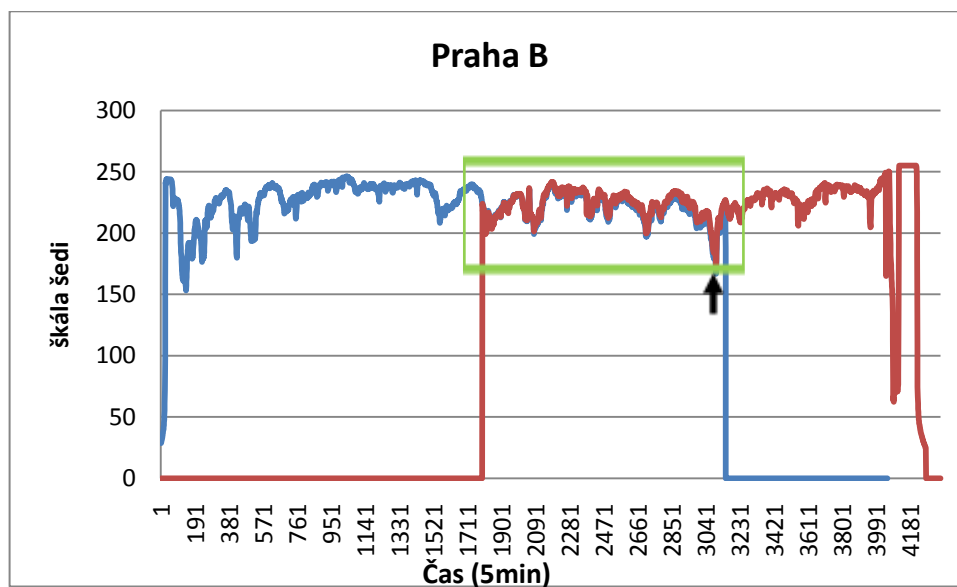
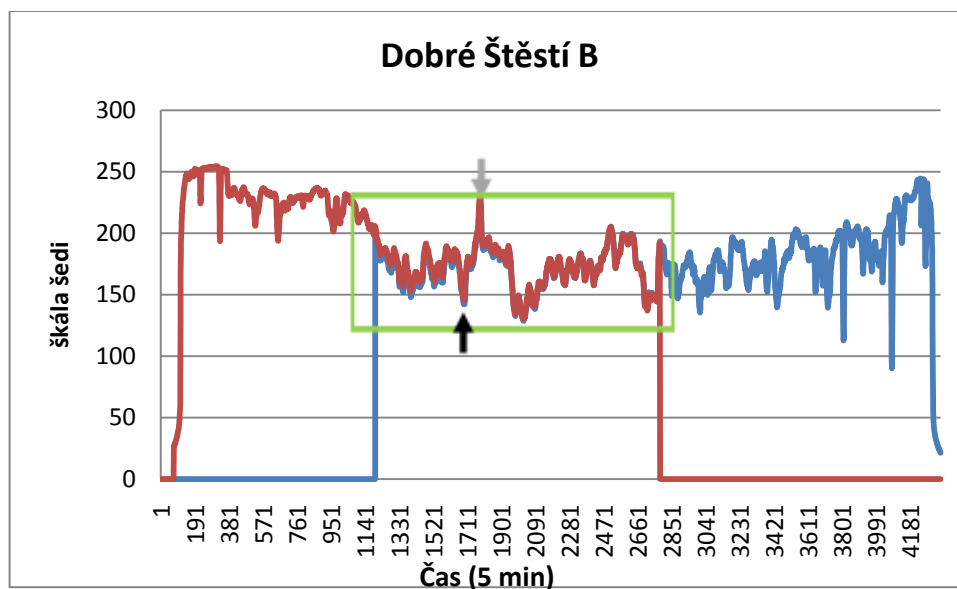
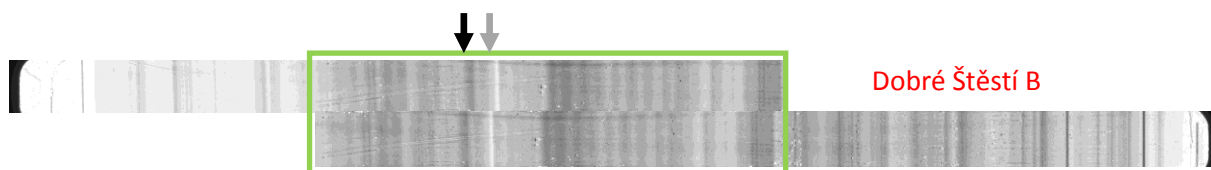
$$N = Z_minP - K_minP.$$

Nakonec obě řady spojujeme tak, že nejprve bereme prvních N hodnot ze začáteční části a zbylé hodnoty z koncové části. Pro spojení je s výhodou použita excelovská funkce OFFSET().



Obr. 29. Schéma spojení 2 časových řad stripu A z Dobrého štěstí, šedá a černá šipka značí záchytné pruhy

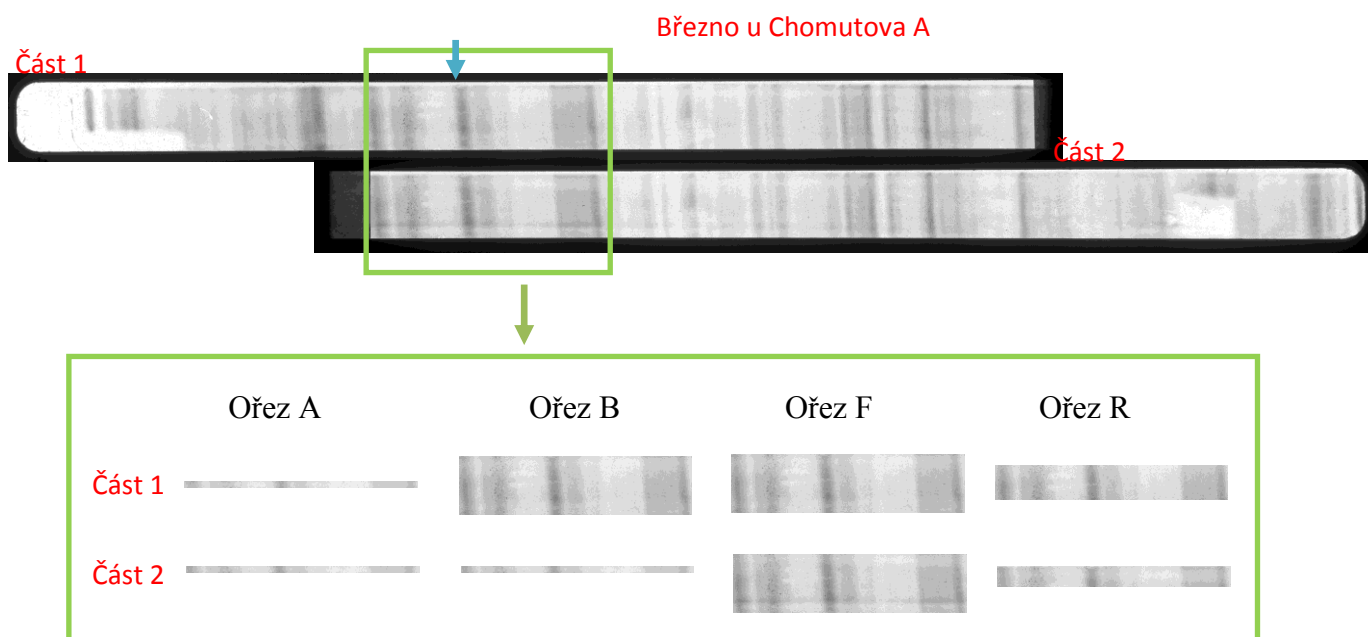
Spojené 2 části upravených stripů B z Dobrého Štěstí a Prahy jsou na obrázku č. 30.



Obr. 30. Spojení 2 časových řad stripů z lokality Dobré Štěstí B (nahore) a Prahy B (dole)

2.3.3.2 Kontrola a validace spojení časových řad

V oblasti průniku obou časových řad docházelo k mírným odchylkám. Tento efekt byl způsobený hlavně nestejnou šířkou ořezu obou částí obrazu stripu. Vzhledem k tomu, že se na stripech objevovaly různé chyby (bílé horizontální pruhy, eventuálně chyby způsobené manipulací se stripy, ořezy obou částí tak nebyly vždy stejné. Jako dobrý příklad toho, jak záleží šířka ořezu obou částí obrazu na odchylkách v časových řadách, bychom si mohli uvést strip z Března u Chomutova a jeho různě široké ořezy (Obr. 31). Směrodatné odchylky jsou pro jednotlivé ořezy v tabulce č. 3.



Obr. 31. Různě široké ořezy v oblasti křížení obou obrazů

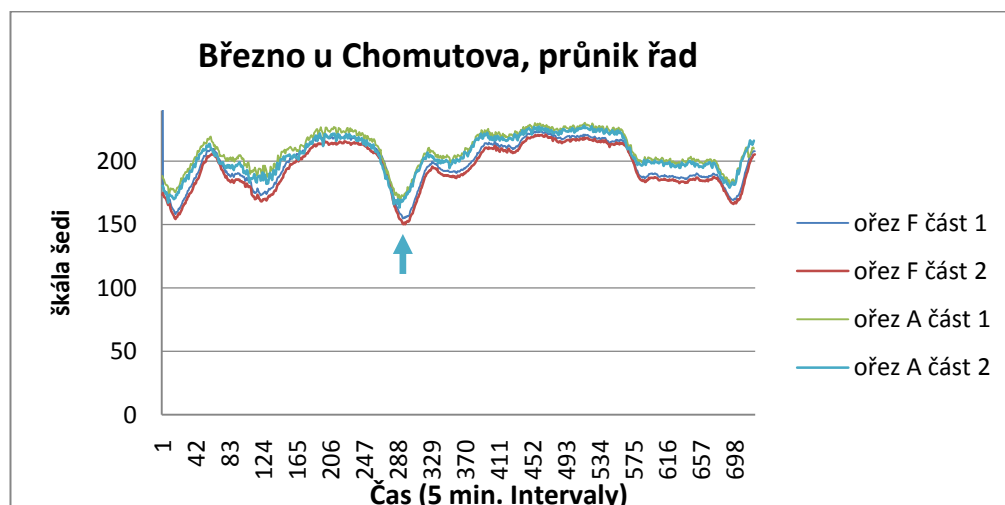
Tab. 3. Směrodatné odchylky hodnot škály šedi šesti různých šířek ořezů obou obrazů v oblasti křížení

	A	B	F	R
stand.dev.	4,5076	14,0830	3,8307	4,5694
stand.dev.%*	1,77	5,52	1,50	1,79

*100%=255

Největší směrodatná odchylka se projevila u výrazně nestejných ořezů (ořez B). U reálných ořezů (ořez R), jejichž obrazy musely být díky bílým místům na stripu oříznuty také v jiné šíři, se směrodatná odchylka ukázala být menší. Tedy, nejmenší odchylky vykazují ořezy se stejnou šíří, ať už široké (Ořez F) nebo úzké (Ořez A). Uvedené odchylky

v sobě zahrnují i rozptyl způsobený nezávislými pokusy (pro prázdný strip stanoven na 0,26%, viz. kapitola 2.3.2.5). Na grafu č.9 jsou uvedeny grafy škály šedi pro ořezy A a F.



Graf 9. Časové řady škály šedi pro různé široké ořezy v oblasti křížení obou obrazů

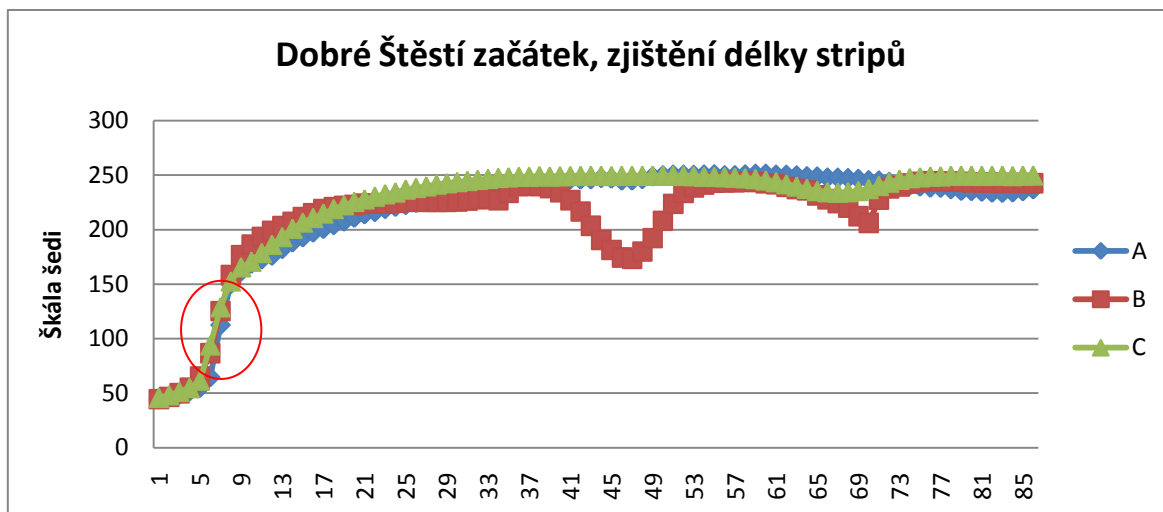
U ořezů A pak můžeme na grafu pozorovat dřívější nástup minima tmavého pruhu označeného modrou šipkou než u ořezu F. To je způsobené šikmostí tmavého proužku. Pruh vidíme šikmo v plné šířce ořezu F avšak u tenkého ořezu A se nám šikmost proužků jaksí ztrácí. Tmavý pruh tenkého ořezu se tak po vyhodnocení projeví v „předstihu“.

Fakt, že manuální ořez má vliv na hodnoty v časové řadě, řádově pod 2% (viz. tabulka č. 3), způsobuje nejednoznačnost hodnoty minima a maxima v oblasti křížení (obzvlášť pro málo deponované stripy). To narušovalo i kontrolu popsanou v postupu spojení začátku a konce časové řady.

Proto byla provedena další kontrola – kontrola délky stripu uvnitř rámečku, neboť tato délka je pro všechny stripy konstantní a lze jednoznačně stanovit. Jak ukazuje Graf č.10 přechod je velmi ostrý a de facto probíhá ve dvou bodech (při rozlišení 600 dpi). Jako první/poslední bod stripu byl zvolen první/poslední bod s hodnotou, jehož derivace byla maximální (kontrola probíhá při původní škále dané Matlabem tj. 255 je bílá). Tabulka č. 4 předkládá výsledky provedných kontrol za všechny lokality.

Tab. 4. Délky stripů jednotlivých lokalit, zjištěné pro účely kontroly spojení časových řad

Zjištěné délky stripu po jednotlivých lokalitách			
	A	B	C
Dobré Štěstí	4197	4198	4198
Praha	4198	4197	4198
Březno u Chomutova	4197	4197	4196

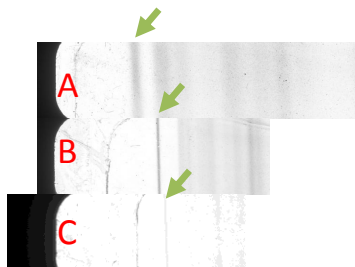


Graf 10. Kontrola spojení časových řad, zakroužkované jsou body s největší derivací, jsou tedy brány jako body začátku stripů

2.3.4 Stanovení doby odběru

2.3.4.1 Postup stanovení začátku a konce měření

Deponované pruhy aerosolu, charakterizující začátek doby odběru, jsou u všech 3 velikostních frakcí na jiném místě na stripu. To je způsobeno nestejným uchycením stripu na rámeček. Posunutí je dobře patrné na obrázku č. 32.



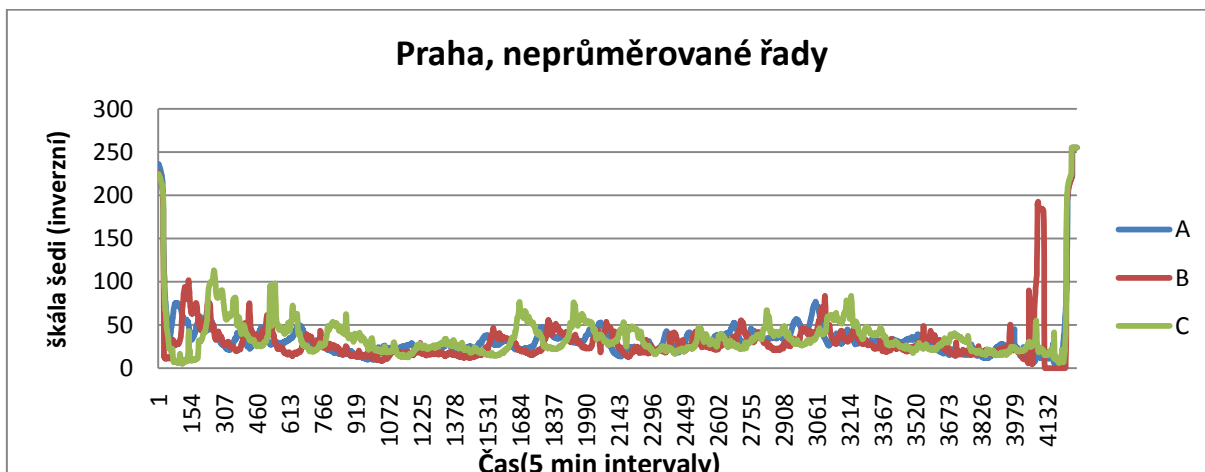
Obr. 32. Posunutí pruhů deponovaného aerosolu na začátku stripů (A, B, C) z lokality Dobré Štěstí, zelená šipka značí začátek odběru*

*pro A a B je dobře patrný obecný způsob značení začátku v DRUM impaktoru, tj. měření, 2-4 mm odstup a další již souvislé měření, jiné stripy však takto zřejmý začátek neměly (např. strip C).

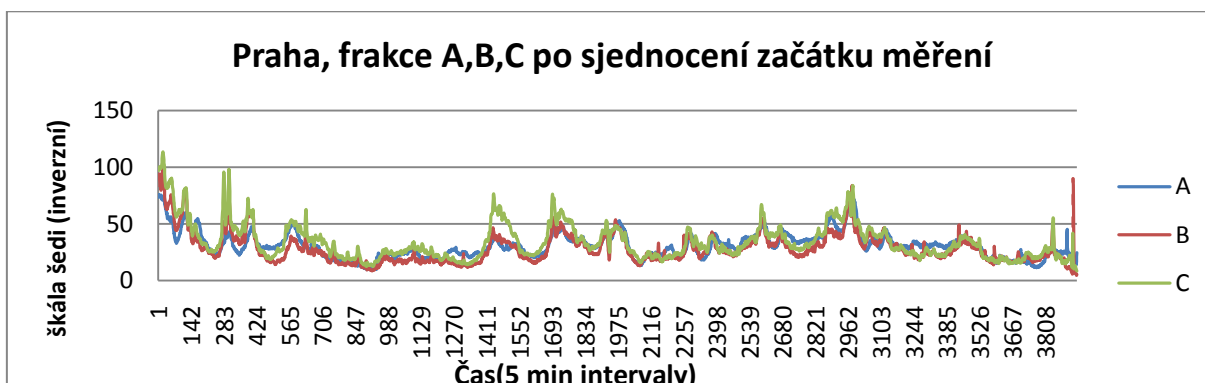
Proto bylo potřeba pro další práci s časovými řadami sjednotit jejich začátek, k tomu byl použit následující postup:

- Nejprve byly hodnoty škály šedi převedeny na inverzní hodnoty, tak aby vysoké hodnoty odpovídaly tmavým pruhům na stripu (odečet od hodnoty 255).

- Byly určeny fixní délky jednotlivých stripů v rámečku a všechny 3 časové řady byly vykresleny do jednoho grafu včetně okrajů rámečku (Graf č.12). Tím jsme získali základní přehled o posunutí jednotlivých řad.
- Poté byly jednotlivé řady manuálně srovnány v grafu pod sebe tak, aby si jednotlivé extrémy odpovídaly (Graf č. 13).



Graf č. 12. Tři časové řady odpovídající upraveným obrazům stripů A, B, C z Prahy



Graf 13. Srovnané časové řady obrazů stripů z Prahy pro zjištění začátku doby odběru

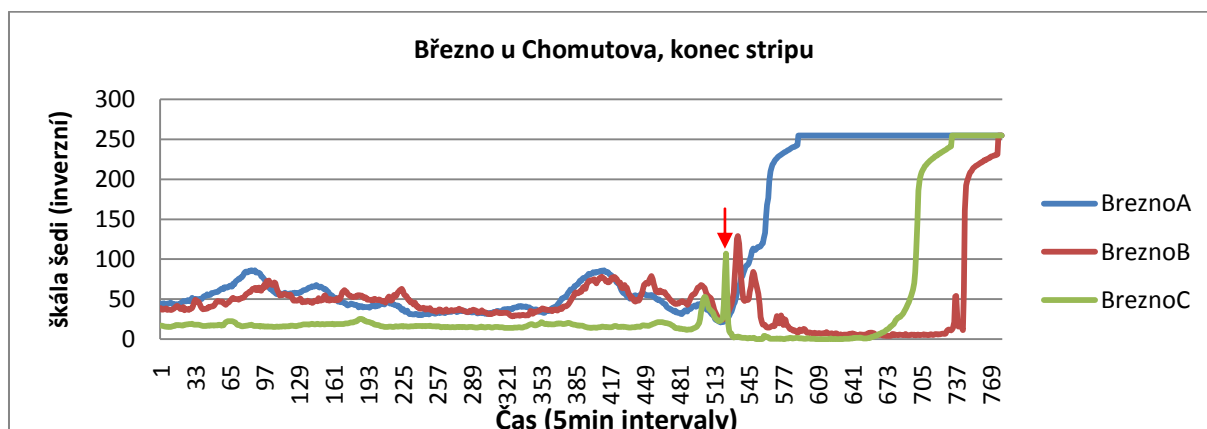
- Vzhledem k tomu, že toto první srovnání je příliš nepřesné, bylo provedeno přesnější srovnání pomocí hledání maximální korelace mezi vybranými úseky časových řad jednotlivých frakcí. Tímto bylo dosaženo velmi přesného srovnání jednotlivých řad. To je pro názornost demonstrováno tabulkou č. 5, kde máme dvě identické, avšak posunuté časové řady. Délka srovnávaného úseku je 5, barevně označené body reprezentují střed úseku v řadě 2, příslušící dané korelaci (střed porovnávaného úseku v řadě 1 je neměnný). Pro srovnání byla použita excelovská funkce CORREL().

Tab. 5. Příklad hledání maximální korelace pro vybraný úsek časových řad

Příklad hledání maximální korelace pro vybraný úsek časových řad												
Řada 1	0	0	2	15	7	3	11	21	24	5	17	
Řada 2	2	15	7	3	11	21	24	5	17	0	0	
posun			-3	-2	-1	0	1	2	3			
korelace	0.3	-0.6	-0.1	1	0.6	-0.7	-0.4	-0.3	-0.3	0.0	0.9	

- Nakonec byl v souladu s pozorováním na obrázcích stripů všech 3 frakcí vybrán nejzřetelnější začátek/konec a ten byl stanoven jako začátek/konec všech tří řad. Tedy nejprve hledáme maximum pomocí MAX() a pak jeho pozici pomocí MATCH().

Zde je nutné si uvědomit, že stanovení začátku a konce časové řady je tedy pouze přibližné, založené na okometrickém pozorování grafu a obrázku. Volba prvního lokálního maxima pouze dává jasný klíč pro hledání napříč jednotlivými frakcemi. Navíc v případě frakce C jsme pozorovali výrazné předbíhání měření (pravděpodobně se kotouč pro deponaci frakce C otáčel rychleji než pro frakci A a B) (Graf č.14). Tím došlo k nepřesnostem při stanovení konce měření.



Graf 14. Časové řady po srovnání, červenou šipkou znázorněné lokální maximum u řady C v předstihu před maximem z časové řady B

Stejně tak maximalizace korelace mezi jednotlivými řadami vychází z předpokladu, že řady mají být korelované. Tento předpoklad byl potvrzen našimi pozorováními viz.kapitola 3.1.5).

2.3.4.2 Kontrola a validace začátku měření

Vzhledem k tomu, že ani ze samotných skenových obrazů stripů není vždy přesně patrné, kde je začátek měření, nebylo možné jednoznačně určit začátek měření ani z grafů. Tento fakt vedl k tomu, že veškeré kontroly, byly provedeny až během další práce s daty,

např. vyřazení posledních 3 bodů pro regresní analýzu mezi daty získanými metodou digitalizace obrazu a hodnotami EC z EC/OC analyzátoru (viz. kapitola 3.2).

Pro případná další měření pomocí metody digitalizace obrazu by bylo vhodné nastavit DRUM impaktor tak, aby značil jak konec tak i začátek měření.

2.3.5 Průměrování hodnot

Při rozlišení 600 dpi (rozlišení použité pro skenování stripů v této práci) nabývaly časové řady délky přibližně 4000 bodů v závislosti na délce kampaně, která nebyla stejná pro všechny lokality. Jednotlivé body tedy odpovídaly přibližně 5 minutám (4000 bodů při délce kampaně 14 dní). Narozdíl od časových řad jsou data získaná z EC/OC analyzátoru hodinová. Proto bylo nutné časovou řadu získanou metodou analýzy obrazu zprůměrovat tak, aby hodnoty odpovídaly časovým výstupům z EC/OC analyzátoru. Vzhledem k tomu, že EC/OC analyzátor nejprve 45 minut odebírá částice a pak vzorek 15 minut analyzuje, dochází ke dvojí interpretaci těchto dat:

- Data mohou odpovídat průměru kontinuálně vždy za 60 minut, nebo
- Data mohou odpovídat průměrné koncentraci za prvních 45 minut měřené hodiny a znečištění v následných 15 minutách se do průměru již nepromítne.

Pro příklad budiž konstantní koncentrace po dobu 15 minut po řadě 100, 30, 20, 10, při první interpretaci získáváme průměrnou hodnotu $160/4 = 40$; pro druhou interpretaci by vycházelo $150/3 = 50$.

Je evidentní, že obě interpretace hodnot z EC/OC analyzátoru mohou vést k rozdílným výsledkům. Abychom zjistily vliv průměrování na výsledné hodnoty a korelaci mezi hodnotami získanými z EC/OC analyzátoru, byly dále studovány obě možné metody průměrování.

Stanovení jednotlivých průměrů bylo provedeno následujícím způsobem:

- Nejprve byly srovnány obrázky jednotlivých frakcí a hodnot EC tak, aby se našly vhodné záchytné body pro stanovení počtu bodů odpovídající jednotlivým hodinám. Pro lokalitu Dobré Štěstí byly vybrány dva výrazné extrémy z konce měření.
- Dále byl stanoven počet hodin mezi těmito dvěma extrémy v časové řadě pro EC (pro Dobré Štěstí je to 23 hodin) a počet bodů mezi těmito extrémy v řadě A, B a C (272 bodů). Na základě dvou nejvýraznějších extrémů tedy vidíme, že 1 hodina odpovídá přibližně 11,83 bodu (tento přepočít dále značíme jako $prepočet = 11,83$). Protože nemůžeme sčítat přes necelé body, nastával problém s určením, přes které body se má sčítat.

- Sčítání se nakonec provedlo výpočtem v programu Excel, myšlenka výpočtu je postihnuta následujícím zápisem:

```
Zap_cast = prepocet * 0,75      #zapocitavana část hodiny
Nul_cast = prepocet * 0,25      #nulova (vynechana) část hodiny
Zac_hod(t) = kon_hod(t-1)+ nul_cast + 1      #poradi prvnioho bodu hodiny
Kon_hod(t) = zac_hod(t) + zap_cast      #poradi posledniho bodu hodiny
Pocet_hodnot      =      TRUNC(konec_hod)      -      TRUNC(zacatek_hod)      +      1
Prumerna_hodnota(rady_A,t)      =
SUM(rada_A(TRUNC(zac_hod(t))):rada_A(TRUNC(kon_hod(t))))/pocet_hodnot
#TRUNC a SUM znaci standardni funkce programu Excel
```

- Popsáno slovy, stanovíme počáteční bod průměrování a pak se neustále posunujeme o jednu hodinu o počet bodů příslušící jedné hodině (pro průměrování přes 45 minut je vždy dalších 15 minut hodiny vynecháno tj. asi 3 body). Tímto způsobem bylo zajištěno správné sčítání bodů přes jednotlivé hodiny.
- Posledním problémem pro správné průměrování bylo stanovení prvního bodu. Podobně jako při stanovení začátku měření se zvolil začátek, který dával nejlepší korelaci s pozorovanou řadou EC. Tedy, nejprve bylo připraveno několik řad s vzájemně posunutým začátkem průměrování a z nich byla vybrána řada nejlépe odpovídající EC.

3 Výsledky

Jak bylo uvedeno výše, jednotlivé stripy byly naskenovány po 2 částech (viz. kapitola 2.3.1.3). Digitální obraz každé ze dvou částí byl v programu Matlab převeden na časovou řadu nabývající hodnot škály šedi od [0,255] (255 značí bílou), viz. kapitola 2.3.2. Časové řady připravené v programu Matlab byly dále zpracovávány v programu Excel. Zde byly nejprve obě časové řady spojeny (viz. kapitola 2.3.3.1), byl stanoven začátek měření (viz. kapitola 2.3.4.1 a následně byly připraveny hodinové průměry tak, aby výsledná časová řada byla porovnatelná s výstupy z EC/OC analyzátoru (viz. kapitola 2.3.5). Při zpracování v programu Excel jsou hodnoty převedeny na inverzní, tj. 255 značí v upravené řadě černou. Konečně data z DRUM impaktoru a data z EC/OC analyzátoru byla statisticky porovnána v programu R.

Pro další popis dat bylo použito následující značení (výstup z programu Excel). Výsledné časové řady zachycující hodnoty BC (Black Carbon) získané digitalizací obrazu:

- A – hodnoty škály šedi ve velikostní frakci 2,5-1,15 μm
- B – hodnoty škály šedi ve velikostní frakci 1,15-0,34 μm
- C – hodnoty škály šedi ve velikostní frakci 0,34-0,1 μm
- BC – součet hodnot škály šedi pro jednotlivé frakce A, B, C; to odpovídá množství černého uhlíku (Black Carbon, BC) získaného metodou digitalizace obrazu stripu.

Výstup z EC/OC analyzátoru, časová řada zachycující hodnoty EC

- EC – hodnoty EC (Elemental Carbon)

Nejprve se zaměříme na popis základních pozorování společných pro všechny lokality a následně se budeme podrobně zabývat regresní analýzou časové řady hodnot škály šedi a časové řady hodnot EC pro lokalitu Dobré Štěstí.

3.1 Souhrnná pozorování a popisné statistiky

Za následujícím komentářem jsou nejprve ukázány digitální obrazy jednotlivých stripů a k nim příslušných grafů pro jednotlivé lokality. Grafy nesou na svých okrajích opět i informaci o rámečcích. Proto na obou okrajích grafu dostáváme hodnoty blízké úplné černé (inverzní), řádově 230 (graf je pouze do 150, aby byly patrné významné lokální extrém).

Grafy jsou záměrně umístěny pod digitální obraz, aby umožňovaly jednoduché porovnání přesnosti časových řad získaných metodou analýzy digitálního obrazu (období se silnou deponací aerosolu jsou tmavší a odpovídají lokálním maximům na grafu). Navíc je na

každém z obrazů barevně označen ořez, který byl vyhodnocován (ořezy jsou zvláště důležité v případě chyb při deponaci aerosolu na strip, viz kapitola 2.3.2.1).

Obrázky a grafy nesou několik společných znaků pro všechny lokality, zejména je důležité si povšimnout následujících vlastností:

- Na grafech je jasně patrný okraj rámečku. Ten lze stanovit velmi přesně s maximální chybou posunutí o 1 bod, neboť jde o největší lokální extrém s velkou derivací (rozdíl po sobě jdoucích bodů), která pouze ve 2 bodech nabývá hodnot řádově přes 50. Tohoto pozorování bylo využito při kontrole správnosti spojení grafů ze dvou obrázků, viz kapitola 2.3.3.2.
- Již z obrázků je jasně zřejmé, že v jednotlivých lokalitách se frakce A, B, C deponují s rozdílnou intenzitou. To jen potvrzuje teoretický předpoklad, že koncentrace jednotlivých frakcí silně závisí na zdroji znečištění a tedy na lokalitě. Tento fakt je vidět i v grafech, a je podrobněji okomentován v kapitole 3.1.4.

Dále je důležité si povšimnout chyb vnášených samotným odběrem v DRUM impaktoru:

- Na obrázcích č.23b, 24b, je možné si povšimnout horizontálních bílých pruhů na stripech. V těchto částech stripu se nedeponoval žádný aerosol a takto získaná bílá místa by samozřejmě ovlivňovala celkový průměr na stupnici šedi. Proto byla tato místa účelově vyříznuta (viz kapitola 2.3.2.1), kde je jako modelový příklad použit obrázek č. 23..
- Na některých stripech jsou vidět jasně šikmé pruhy deponovaného aerosolu, k čemuž dochází vlivem vychýlení trysky mimo svislou polohu (nejlépe vidět na obrázcích č.18a, 22a). Vzhledem k tomu, že v programu Matlab je průměrováno přes svislice, dochází k drobným chybám (viz kapitola 2.3.3.2). Tento problém se nepodařilo odstranit.
- Pro správné vyhodnocení metody bylo velmi složité nalézt začátek měření, neboť ten závisí na tom, jak se umístí deponované stripy z DRUM impaktoru na plastový rámeček. To je navíc ještě ztíženo faktem, že se kotouč pro deponaci frakce C pravděpodobně otáčel rychleji než kotouče pro A a B. To je možné si povšimnout na souhrnném grafu všech tří frakcí A, B, C. V případě Dobrého Štěstí jsou ve frakci B velmi dobře patrné poslední dva lokální extrémy, které se opakují i ve frakci A a C. Právě podle posledních dvou lokálních extrémů byly řady sjednoceny (v lokalitě Dobré Štěstí). Zatímco pro řadu A je první extrém srovnatelný s B, pro řadu C nastává dříve.

Stejná situace se opakuje i pro strip C z lokality Březno u Chomutova (Graf č.14). Tento fakt je samozřejmě patrný i na obrázcích, zde je však nutné si uvědomit, že 2 části obrazu spojujeme podle středu, a nemůžeme porovnat odchylky na nejzazších krajích, kde by byly nejvíce patrné.

Níže jsou uvedeny jednotlivé obrázky a příslušné grafy podle lokalit Dobré Štěstí, Praha a Březno u Chomutova. Nakonec je uveden souhrnný graf řad A, B, C a pod ním je uveden graf hodnot EC získaných pomocí EC/OC analyzátoru. V případě Prahy a Března u Chomutova se nepodařilo nalézt žádnou paralelu mezi EC a řadami A, B, C. Nicméně to je způsobeno problémy s výstupy z EC/OC analyzátoru, nikoli nevhodností metody analýzy digitálního obrazu.

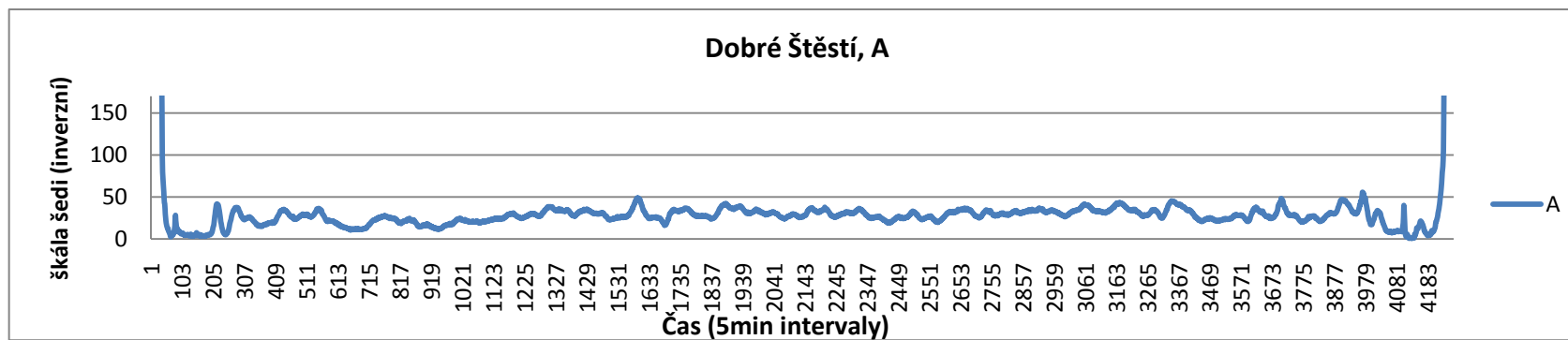
- V případě Března u Chomutova se vlivem různých okolností nepodařilo získat většinu hodnot za sledované období (na grafu č.23) jsou neznámé hodnoty nahrazeny hodnotou 10).
- Pro Prahu je velmi pravděpodobné, že došlo k poruše na EC/OC analyzátoru, neboť naměřené hodnoty neodpovídají reálným očekáváním (na rozdíl od výsledků metody analýzy digitálního obrazu). Naměřené koncentrace EC pro Prahu jsou během celého období nižší než pro Dobré Štěstí i Březno u Chomutova.

3.1.1 Obrázky a grafy Dobré Štěstí

Dobré Štěstí A

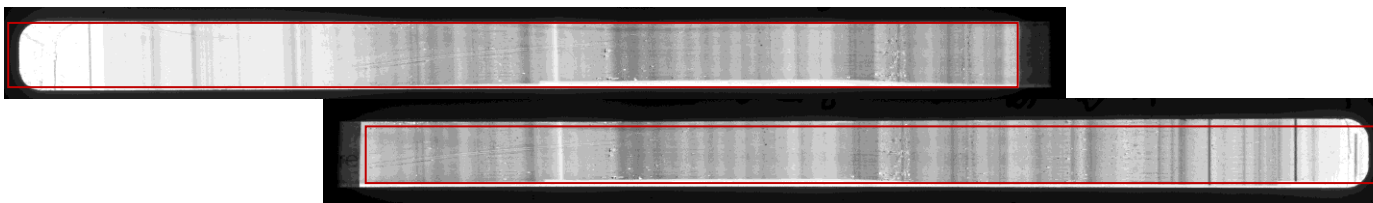


Obr. 33a. Digitální obraz stripu A z lokality Dobré Štěstí složený ze 2 částí, v modrém rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab

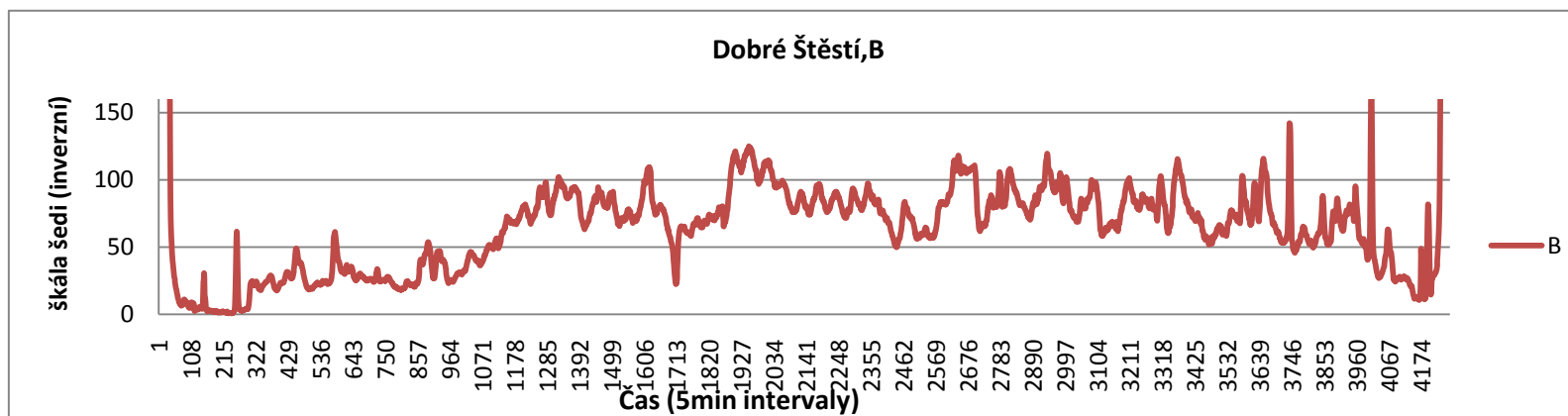


Graf 15a. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu A z lokality Dobré Štěstí po spojení časových řad v programu Excel.

Dobré Štěstí B



Obr. 33b. Digitální obraz stripu B z lokality Dobré Štěstí složený ze 2 částí, v červeném rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab

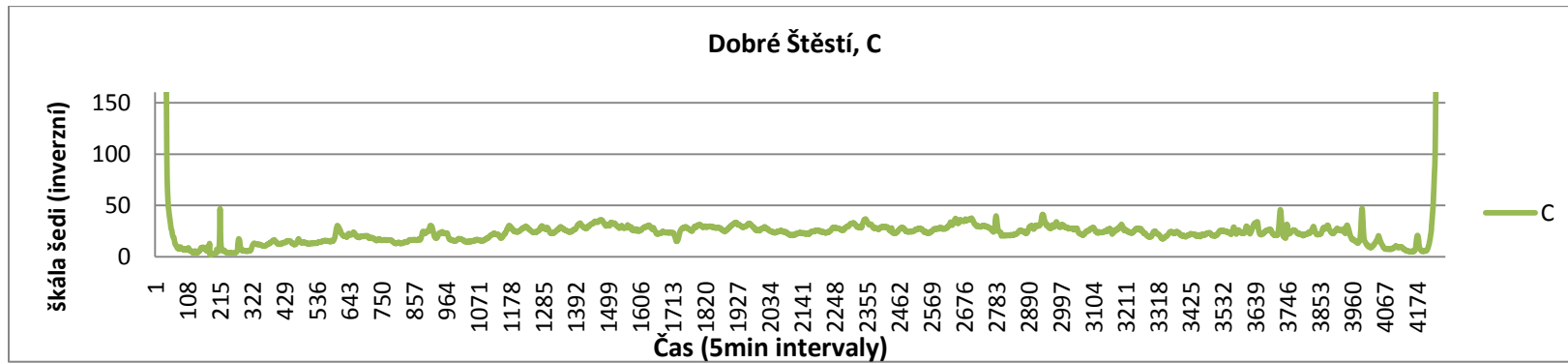


Graf 15b. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu B z lokality Dobré Štěstí po spojení časových řad v programu Excel.

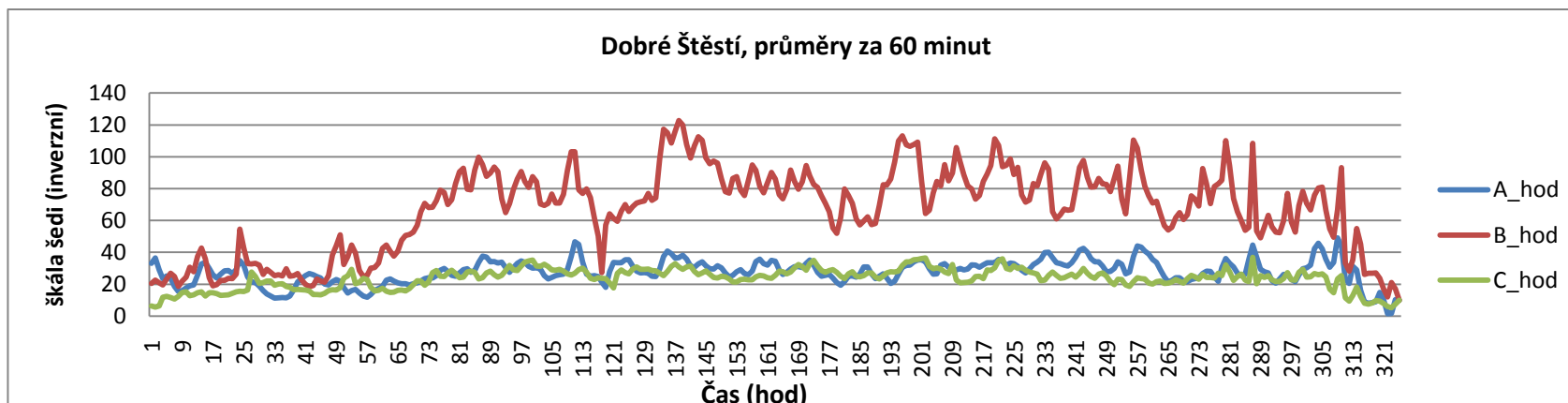
Dobré Štěstí C



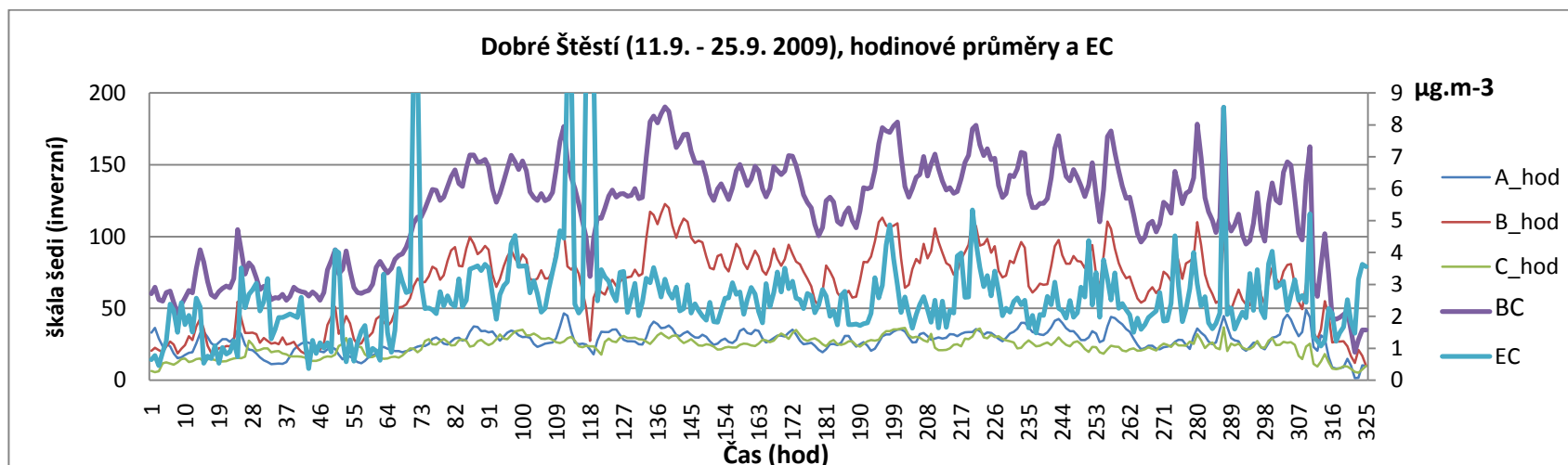
Obr. 33c. Digitální obraz stripu C z lokality Dobré Štěstí složený ze 2 částí, v zeleném rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab



Graf 15c. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu C z lokality Dobré Štěstí po spojení časových řad v programu Excel

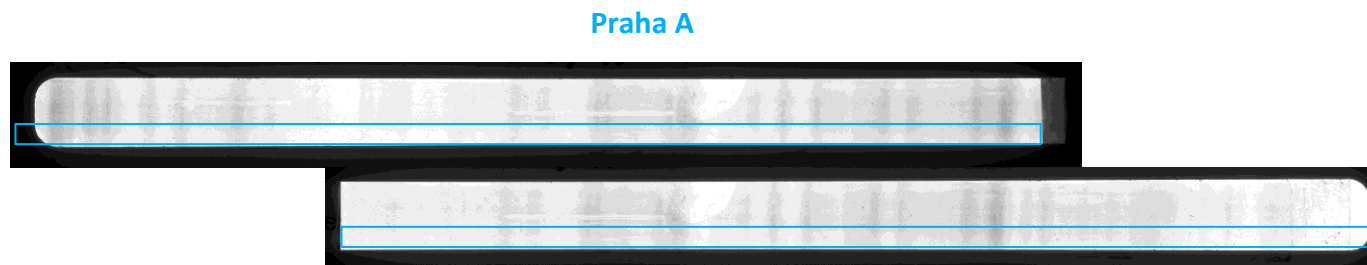


Graf 16. Hodnoty škály šedi frakcí A, B, C z lokality Dobré Štěstí po spojení řad, určení začátku a konce doby odběru a po průměrování hodnot po 60 minutách

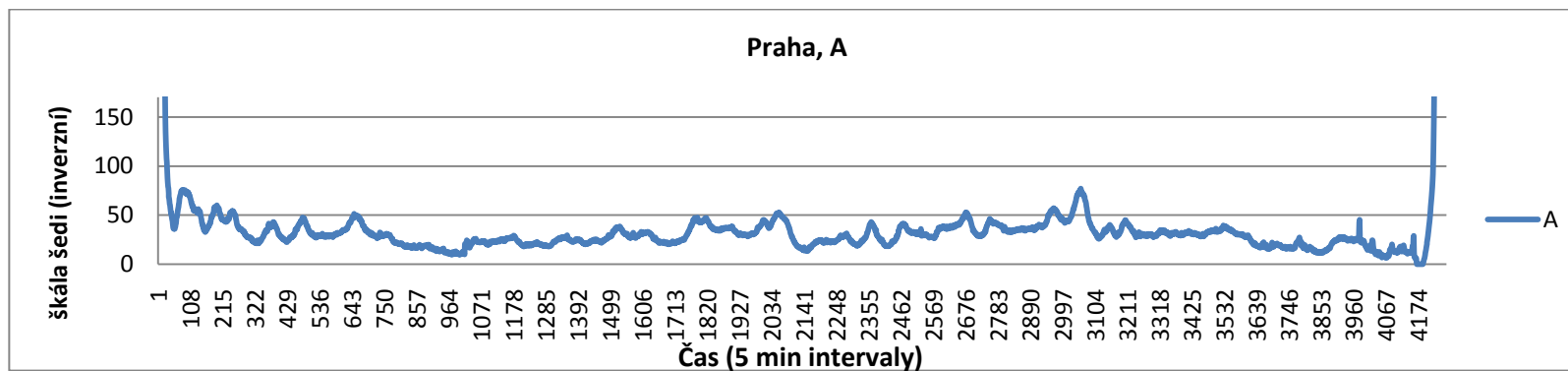


Graf 17. Výsledný graf hodnot škály šedi frakcí A, B, C a BC a EC z lokality Dobré Štěstí po spojení řad, určení začátku a konce doby odběru a po průměrování hodnot po 60 minutách. Řady BC a EC jsou tučně, jejich párování bylo uděláno na základě dvou významných extrémů na konci časové řady EC.

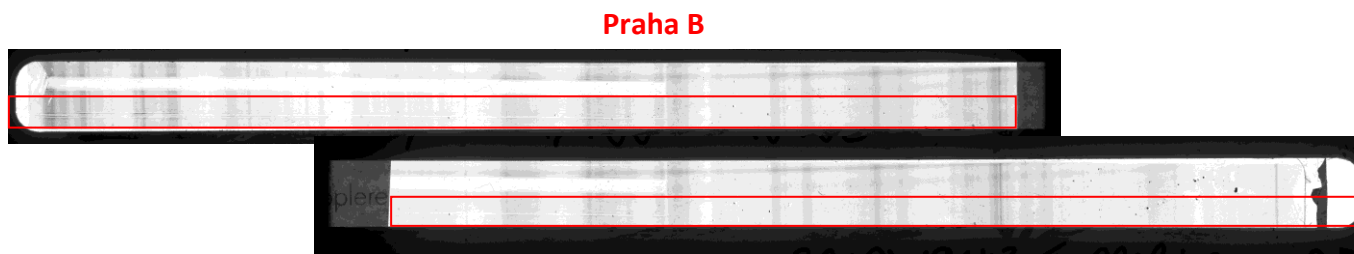
3.1.2 Obrázky a grafy Praha



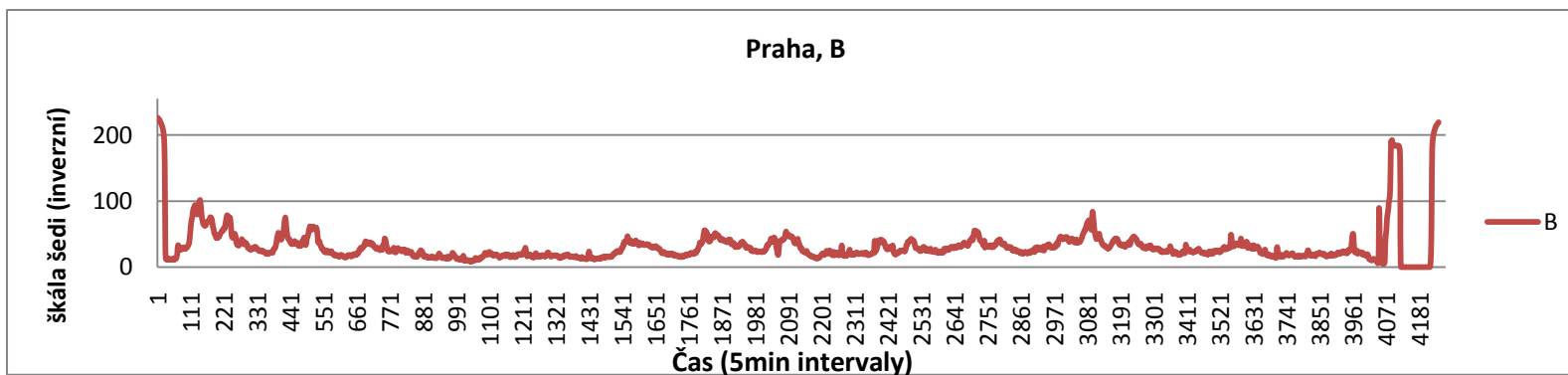
Obr. 34a. Digitální obraz stripu A z lokality Praha složený ze 2 částí, v modrém rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab



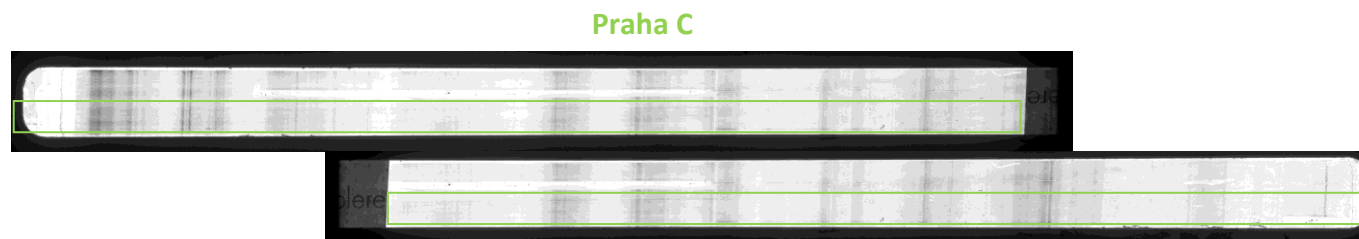
Graf 18a. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu A z lokality Praha po spojení časových řad v programu Excel



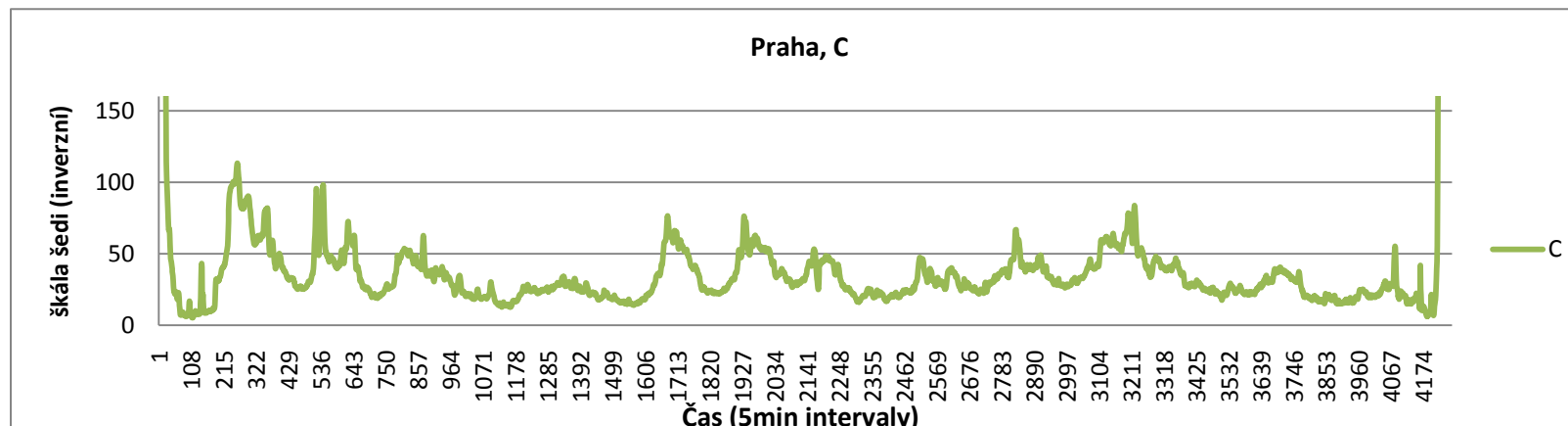
Obr. 34b. Digitální obraz stripu B z lokality Praha složený ze 2 částí, v červeném rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab



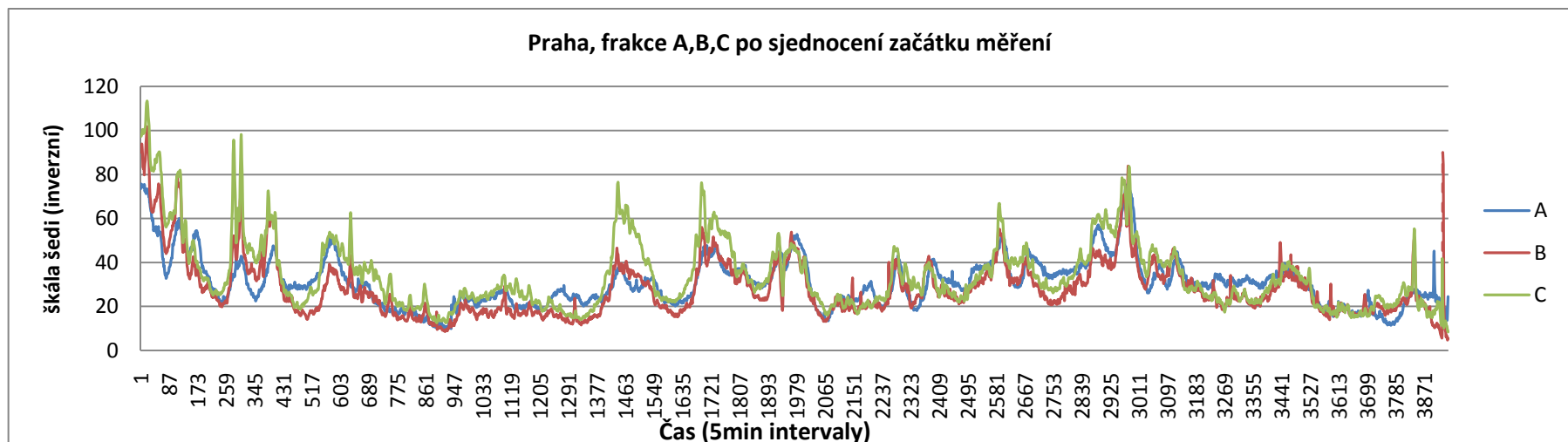
Graf 18b. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu B z lokality Praha po spojení časových řad v programu Excel



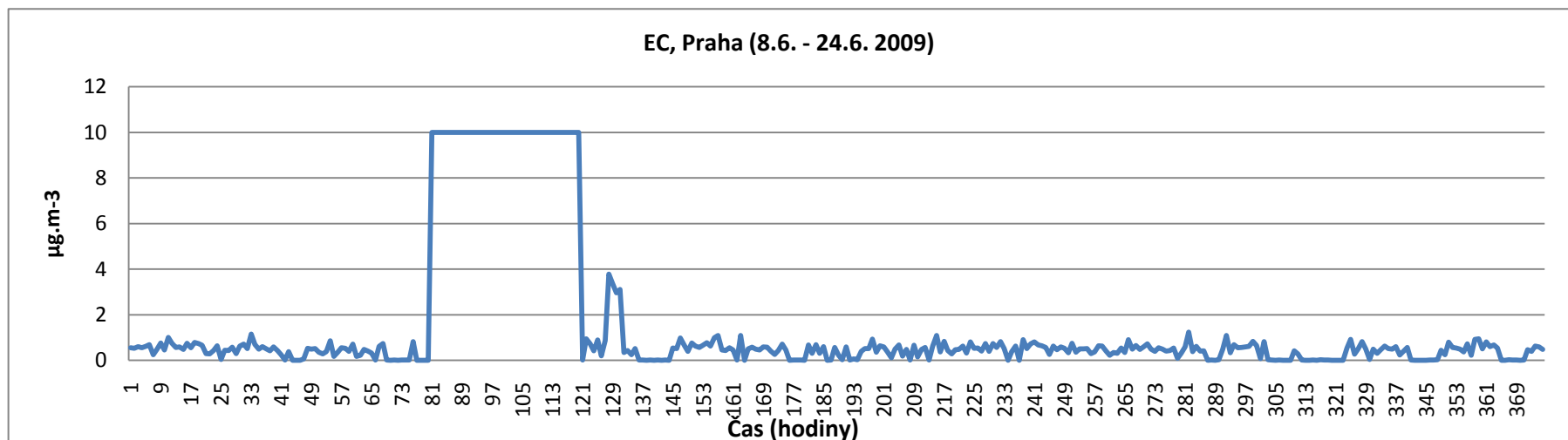
Obr. 34c. Digitální obraz stripu C z lokality Praha složený ze 2 částí, v zeleném rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab



Graf 18c. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu C z lokality Praha po spojení časových řad v programu Excel



Graf 19. Hodnoty škály šedi frakcí A, B, C z lokality Praha po spojení řad, určení začátku a konce doby odběru v programu Excel



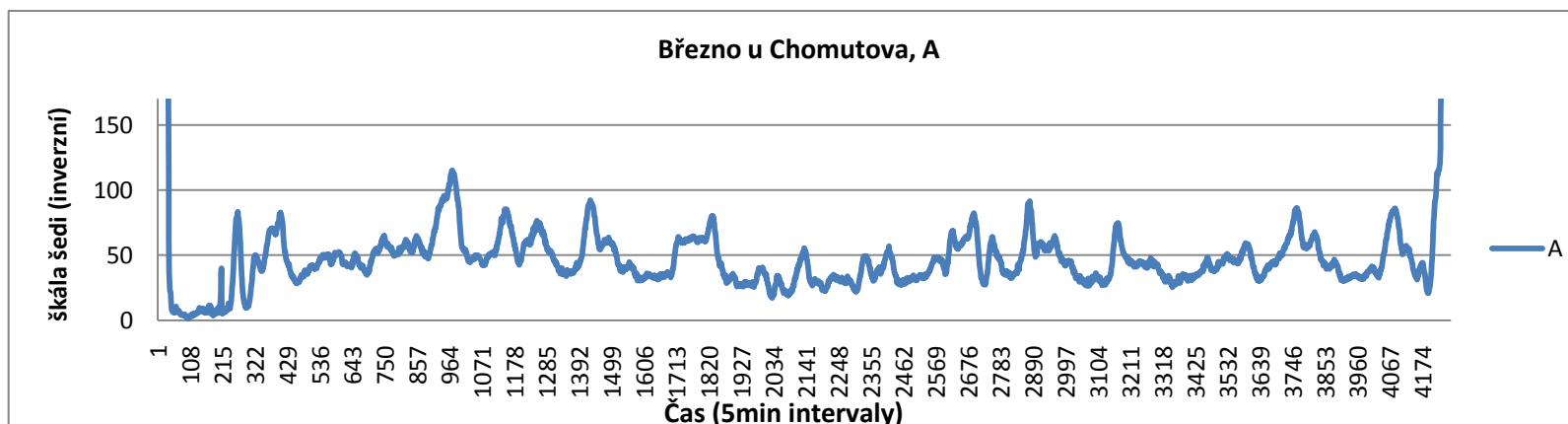
Graf 20. Koncentrace EC z lokality Praha, hodnoty EC = 10 odpovídají chybějícím pozorováním

3.1.3 Obrázky a grafy Březno u Chomutova

Březno u Chomutova A

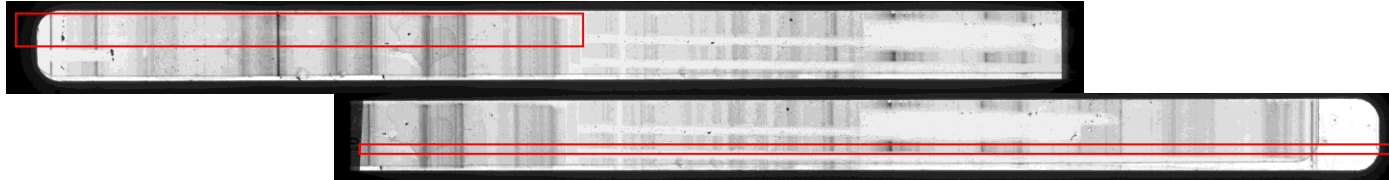


Obr.35a. Digitální obraz stripu A z lokality Březno u Chomutova složený ze 2 částí, v modrém rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab

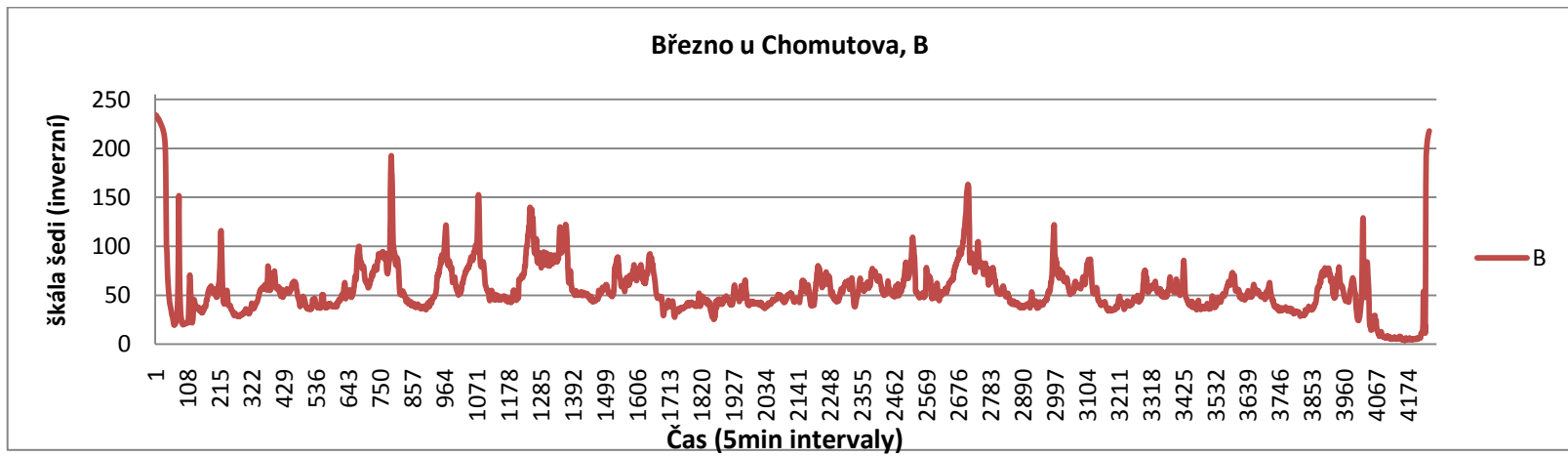


Graf 21a. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu A z lokality Březno u Chomutova po spojení časových řad v programu Excel

Březno u Chomutova B



Obr. 35b. Digitální obraz stripu B z lokality Březno u Chomutova složený ze 2 částí, v červeném rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab

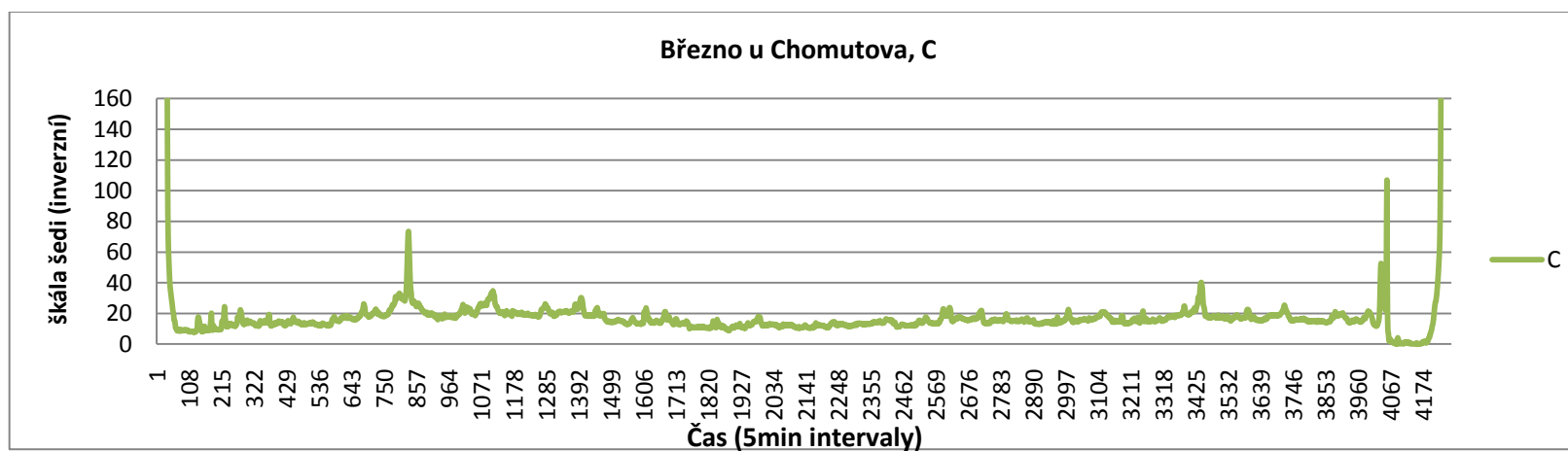


Graf 21b. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu B z lokality Březno u Chomutova po spojení časových řad v programu Excel

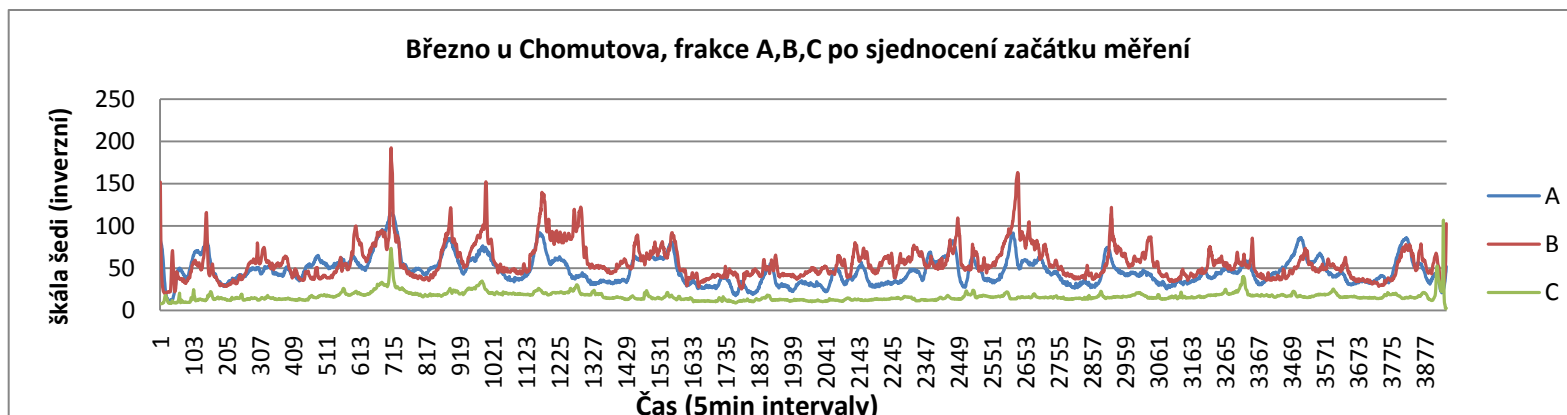
Březno u Chomutova C



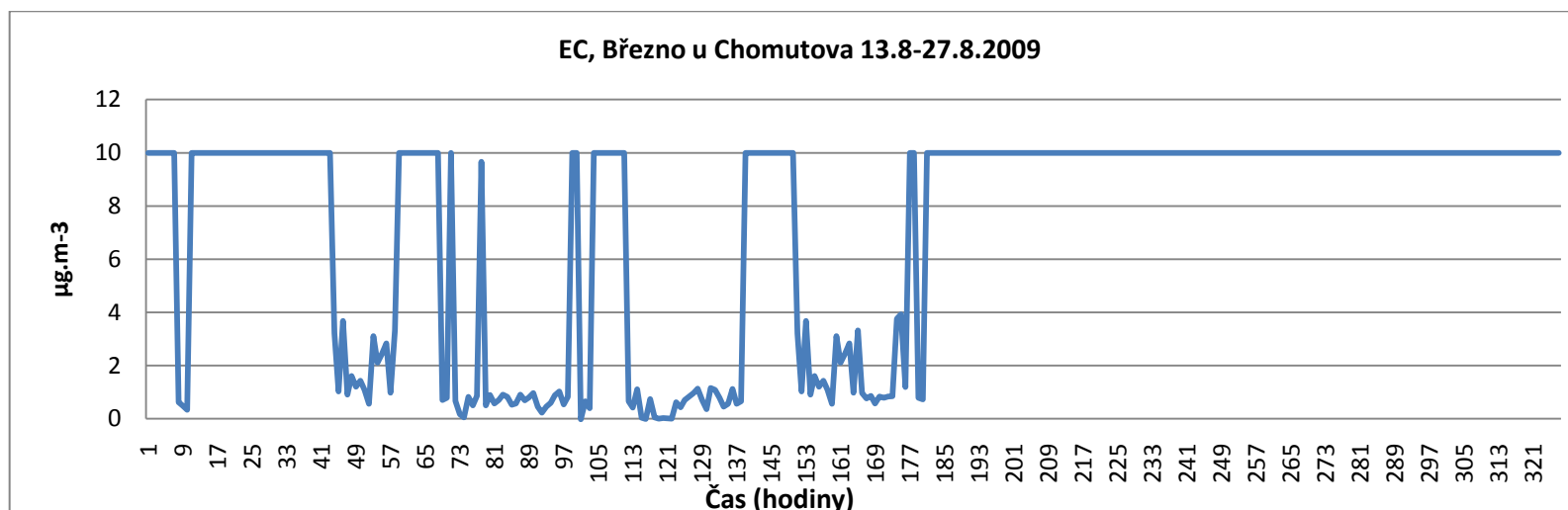
Obr. 35c. Digitální obraz stripu C z lokality Březno u Chomutova složený ze 2 částí, v zeleném rámečku je ořez obrazu, který se analyzoval v programu Matlab



Graf 21c. Hodnoty škály šedi upraveného obrazu stripu C z lokality Březno u Chomutova po spojení časových řad v programu Excel



Graf 22. Hodnoty škály šedi frakcí A, B, C z lokality Březno u Chomutova po spojení řad, určení začátku a konce doby odběru



Graf 23. Koncentrace EC z lokality Březno u Chomutova, hodnoty EC = 10 odpovídají chybějícím pozorováním

3.1.4 Průměrné znečištění za celé sledované období

Podíl na průměrném znečištění BC za celé sledované období dle frakce je uvedený v následující tabulce č. 6. Srovnání napříč lokalitami jasně ukazuje na vliv zdroje znečištění na výsledné koncentrace jednotlivých frakcí.

Tab 6. Podíl na průměrném znečištění BC za celé sledované období dle frakce

Podíl na průměrném znečištění BC za celé sledované období dle frakce				
	A	B	C	BC
Dobré Štěstí (hodinové průměry)	23%	57%	20%	100%
Dobré Štěstí (průměry za 45 minut)	23%	57%	20%	100%
Březno u Chomutova	39%	47%	14%	100%
Praha Benátská	33%	30%	37%	100%

- Dobré Štěstí – lokalita vedle dálnice, hlavní znečišťovatel je tedy automobilová doprava, frakce B se stará o 57% z pozorovaného znečištění.
- Březno u Chomutova – lokalita v blízkosti tepelných elektráren, hlavní znečišťovatel je tedy spalování uhlí v elektrárnách frakce A a B produkují shodně 45% znečištění, frakce C obsahuje pouhých 10%. Vliv emisí lokálních topenišť se vzhledem k letní odběrové kampani (13.8.-27.8.) uvažuje za zanedbatelný.
- Praha Benátská – lokalita v centru Prahy, přesně odpovídá teoretickému očekávání, neboť v Praze jsou relativně rovnoměrně zastoupeny všechny možné zdroje znečištění. Proto se dá očekávat, že i podíl jednotlivých frakcí na celkovém znečištění bude přibližně shodný. Navíc koncentrace A, B a C jsou navzájem výborně korelovány.

3.1.5 Korelace

Hodnoty škály šedi naměřené pro jednotlivé frakce A, B a C jsou navzájem velmi dobře korelované s výjimkou frakcí, jejichž hodnoty byly pro danou lokalitu zanedbatelné (frakce C v lokalitě Březno u Chomutova, frakce A v lokalitě Dobré Štěstí). Přesné výsledky vzájemných korelací pro jednotlivé lokality dává následující tabulka č. 7.

Tab. 7. Vzájemná korelace mezi frakcemi A, B, C v závislosti na lokalitě

Korelace mezi frakcemi A, B, C v závislosti na lokalitě			
	cor(A,B)	cor(B,C)	cor(A,C)
Dobré Štěstí (hodinové průměry)	0.6701	0.7582	0.4655
Dobré Štěstí (průměry za 45 minut)	0.6753	0.7590	0.4976
Březno u Chomutova	0.6405	0.3829	0.4434
Praha Benátská	0.8271	0.9196	0.8013

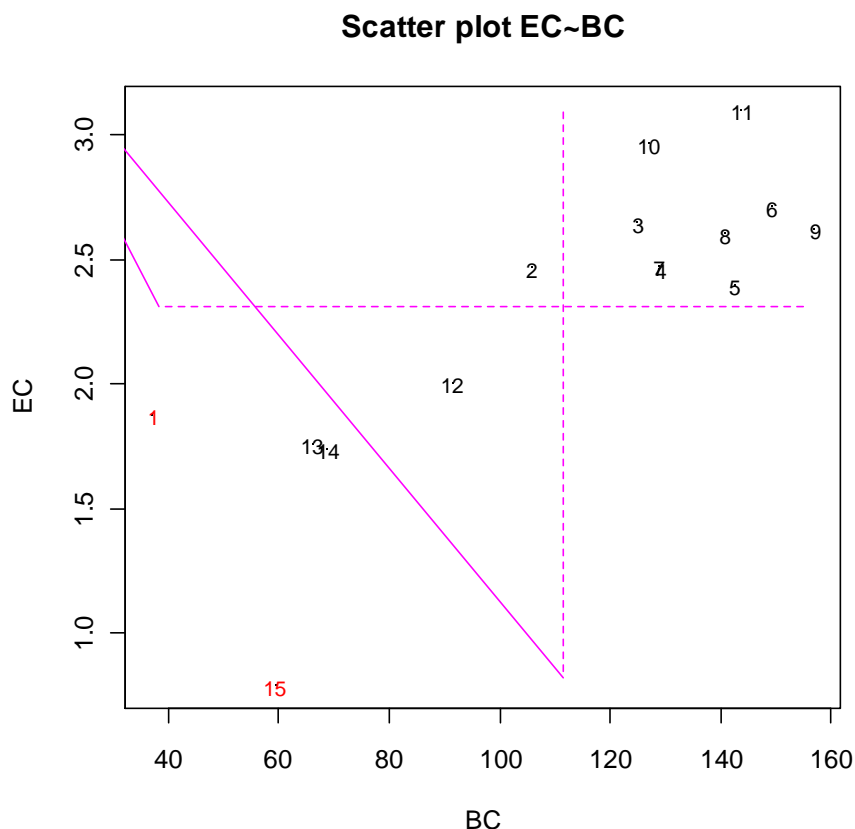
Tento výsledek svědčí pro metodu analýzy digitálního obrazu, neboť kolísání koncentrací jednotlivých frakcí záleží na okolních podmínkách. Nejvíce na počasí (doba od velkého deště, rozptylové podmínky atd.), dále na denní době (dopravní špičky, energetické špičky, atd.) a nakonec na týdenním cyklu. Tyto vlivy jsou nezávislé na frakci, a tak jde vždy o trojici nezávislých měření jednoho stavu vnějších vlivů. **Vzhledem k dosaženým koncentracím se dá říci, že tato metoda podává navzájem konzistentní výsledky s minimální nevysvětlenou chybou.** Zbývá tedy určit, jak souvisí se skutečnými koncentracemi EC, k čemuž nám může posloužit regresní analýza.

3.2 Regrese

Pro lokalitu Dobré Štěstí byly pomocí regresní analýzy srovnány výsledky získané metodou digitalizace obrazu s hodnotami EC získanými pomocí EC/OC analyzátoru. Výsledky byly porovnávány jednak pro průměrné denní koncentrace a jednak pro hodinové průměry.

3.2.1 Regresní analýza hodnot celodenních průměrných koncentrací

Po vytvoření celodenních průměrů ukazovala data velmi dobrou korelaci, jak je možné vidět na následujícím scatter plotu na obrázku č. 36.



Obr. 36. Scatter plot denních průměrů koncentrací BC a EC z lokality Dobré Štěstí

Měření v Dobrém Štěstí probíhalo přesně od 11.9.2009, 18:00 do 25.9.2009 7:00. Tedy máme průměry za 15 dní, přičemž průměr prvního dne je určen pouze ze 6 naměřených hodnot. Podobně průměr za 15. den byl vytvořen pouze na základě pozorování 8 hodin. Jak je patrné z Obr. 36, první a patnáctý den pozorování se značně liší od ostatních pozorování, proto byly pro účely regrese vyjmuty a to vzhledem k faktu, že jsou utvořeny na základě neúplných dat.

Následující tabulka ukazuje dosažené korelace před a po vyjmutí 1. a 15. dne z pozorování.

Tab. 8. Korelace průměrných denních koncentrací EC s denními průměry škály šedi A, B, C pro lokalitu Dobré Štěstí

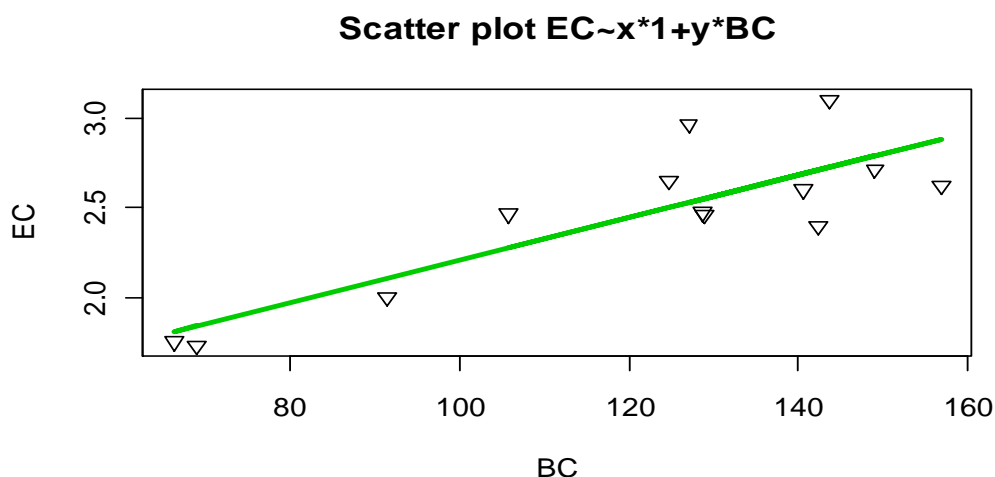
Korelace EC s x v závislosti na lokalitě, denní průměry				
x =	A	B	C	BC
Dobré Štěstí (1.-15. den)	0.4285	0.8451	0.8640	0.8149
Dobré Štěstí (2.-14. den)	0.7419	0.8217	0.8396	0.8392

Vzhledem k dobré korelaci dat byly pro regresi zvoleny pouze 3 modely, jejich výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 9.

Tab. č. 9. Přehled uvažovaných regresních modelů

Přehled uvažovaných regresních modelů a jejich výsledky			
Model	koeficienty	odhad	P-hodnota (*)
EC~y*BC	R ²	0.3458	
	y	0.0199	4.6E-12
EC~x*1+y*BC	R ²	0.7043	
	x	1.0399	3.8E-03
	y	0.0117	3.0E-04
EC~x*1+z*(BC ²)	R ²	0.6511	
	x	1.669	2.4E-16
	z	5.11E-05	8.6E-04

Nejlépeších výsledků tedy dosáhl model $EC \sim 1,0399 + 0,0117*BC$. Výsledky tohoto modelu jsou zobrazeny na scatter plotu obrázku č. 37.

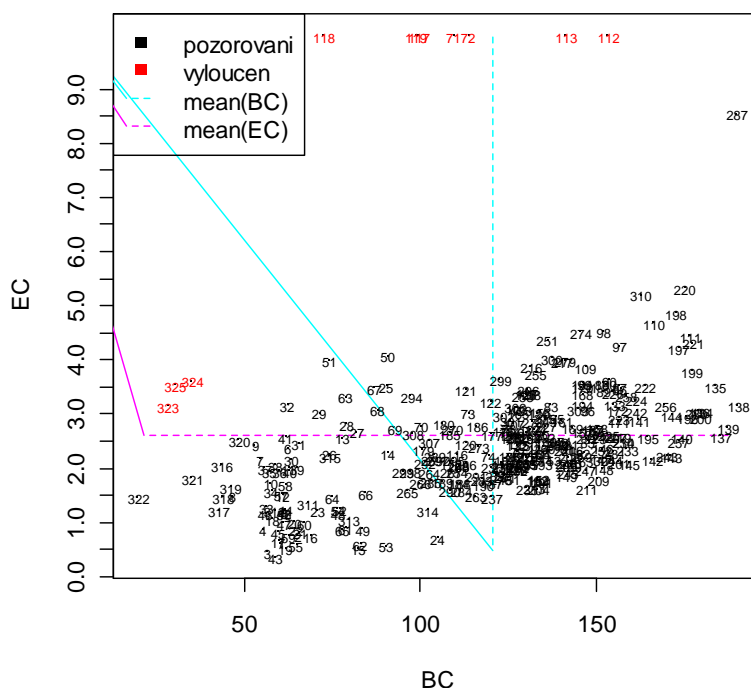


Obr. 37. Scatter plot denních průměrných koncentrací EC a denních průměrů hodnot škály šedi při uvažovaném modelu $EC \sim 1,0399 + 0,0117*BC$

3.2.2 Regresní analýza hodnot hodinových koncentrací

Podobně jako pro celodenní průměry nejprve si vykreslíme scatterplot hodnot, abychom mohli identifikovat případná odlehlá pozorování (Obr. 38).

Scatter plot EC~BC



Obr. 38. Scatter plot hodinových koncentrací EC a hodnot škály šedi pro BC pro Dobré Štěstí

Červené hodnoty opět značí vyřazená pozorování, pro chybějící data z EC/OC analyzátoru byly doplněny hodnoty 10, aby byly jasně viditelné. Pro účely regrese jsou vyjmuty. Z obrázků stripů z lokality Dobré Štěstí se zdálo, že poslední úsek je již za okrajem deponovatelné plochy stripu (viz Obr. 34b). Pro účely průměrování hodnot však byla tato část použita, aby si odpovídaly délky měření. Vzhledem k tomu, že poslední 3 hodiny jsou odlehlá pozorování, byla nakonec vyjmuta pro účely regresní analýzy. Následující tabulka předkládá dosažené korelace po vyjmutí bodů.

Tab. 10. Korelace hodinových a 45min koncentrací EC s hodinovými a 45 min.hodnotami škály šedi pro A, B, C

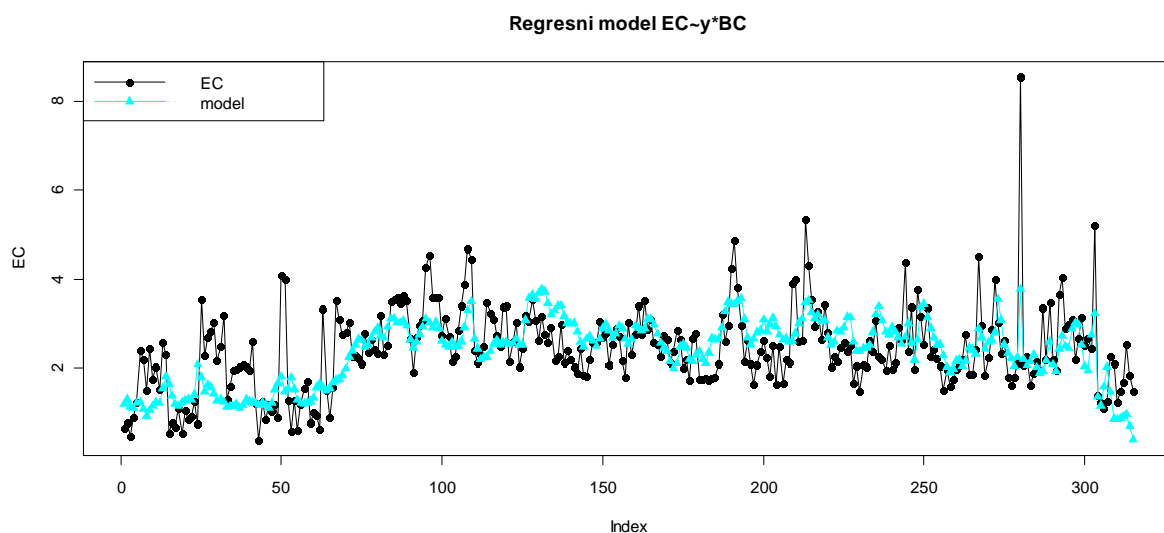
Korelace EC s x v závislosti na lokalitě				
x =	A	B	C	BC
Dobré Štěstí (hodinové průměry)	0,3992	0,5849	0,5408	0,5937
Dobré Štěstí (průměry za 45 minut)	0,3993	0,5908	0,5432	0,5990

Zjištěné korelace dávají potenciál pro regresní analýzu a obecně pro smysluplnost metody měření koncentrace EC pomocí analýzy digitálního obrazu.

Výsledky základního modelu lineární regrese jsou pro obě interpretace průměrování shrnuty tabulce č. 11. a graf č. 24.

Tab. 11. Výsledky základního modelu lineární regrese pro 60 a 45 průměry, pro Dobré Štěstí

Výsledky modelu lineární regrese $EC \sim y * BC$			
Podle volby průměrování:		60min	45min
Odhadnutý koeficient	$y =$	0,0199	0,0198
Koeficient determinance	$R^2 =$	0,3188	0,3254
Korelace s EC	$Cor(EC, \dots) =$	0,5937	0,5990



Graf 24. Hodinové průměry EC a BC získané základním regresním modelem

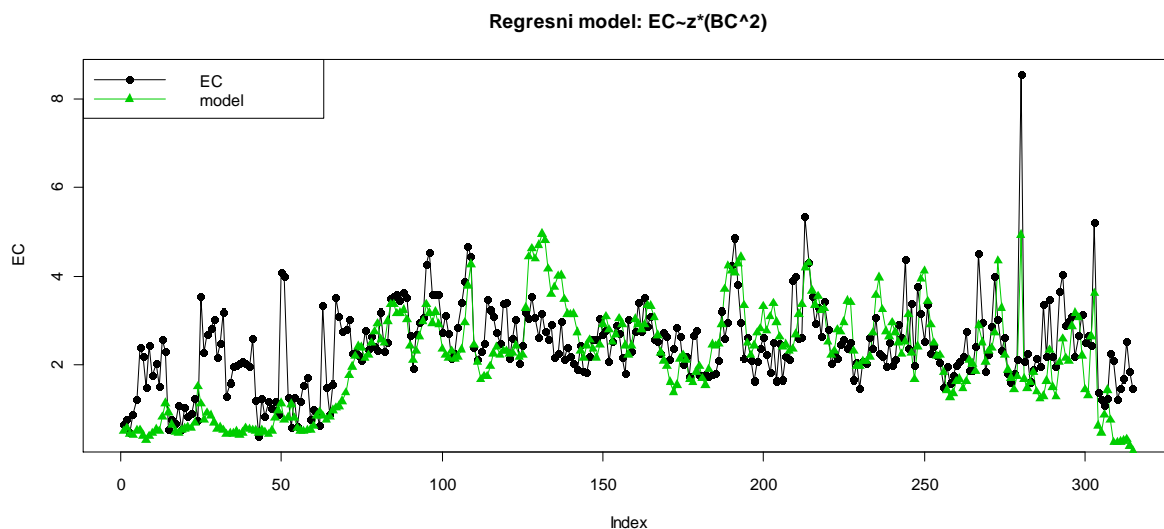
Z grafu je patrné, že naivní odhad pomocí metody digitalizace obrazu poskytuje pouze omezenou informaci o velikosti aktuálního znečištění ovzduší BC.

Tento model se jeví jako nevhodný, neboť klade stejný důraz na všechny hodnoty. Dá se totiž předpokládat, že metoda digitalizace obrazu bude mít nižší citlivost. Tedy pro správné nastavení koeficientu pro metodu digitalizace obrazu bychom chtěli postihnout především významná lokální maxima, bez ohledu na případné odchylky u nízkých hodnot.

Při pečlivém pozorování je vidět, že časová řada BC bude lépe odpovídat řadě EC, pokud bude mít ostřejší lokální maxima s vyšším rozptylem. Z tohoto důvodu byla dále zkoumána kvadratická regrese. Její výsledky shrnuje následující tabulka č.12 a graf č. 25.

Tab. 12. Výsledky modelu kvadratické regrese

Výsledky modelu lineární regrese $EC \sim z^*(BC^2)$			
Podle volby průměrování:		60min	45min
Odhadnutý koeficient	$y =$	1,37E-04	1,37E-04
Koeficient determinance	$R^2 =$	-0,0773	-0,0644
Korelace s EC	$Cor(EC, \dots) =$	0,6039	0,6137



Graf 25. Hodinové průměry EC a BC získané kvadratickým modelem

Model EC pomocí kvadratické regrese na první pohled poskytuje velmi zajímavý popis významných lokálních maxim (především v druhé části pozorovaného období), nicméně při bližším zkoumání se ukazuje opět jako nevhodný. Koeficient determinance je pro tento model záporný, tzn. naivní odhad pomocí prostého průměru hodnot EC udává přesnější výsledky než tento model. To je patrné z definice koeficientu determinance:

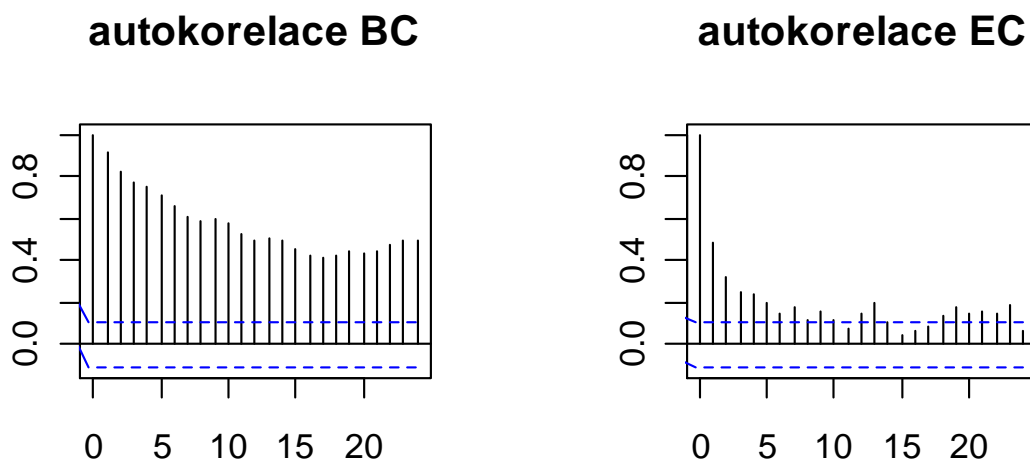
$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST'}$$

kde SSE značí kvadratickou chybu studovaného modelu a SST značí kvadratickou chybu v případě, že by modelem byl prostý průměr hodnot EC, tedy pro záporné R^2 musí být chyba zkoumaného modelu větší než chyba, kdybychom vzali jen průměrnou hodnotu.

V případě hodinových průměrů nenabízejí ani jiné regresní modely žádné opravdu uspokojivé výsledky. Vysvětlením pro tento fakt může být rozdílná autokorelace časových řad BC a EC.

3.3 Autokorelace

Řady BC a EC vykazují významně odlišnou autokorelaci. Zatímco v případě řady EC se dá říci, že po 5 hodinách mizí závislost mezi jednotlivými pozorováními, v případě řady BC korelace s předchozími pozorováními vůbec nemizí, naopak můžeme vidět, že po 23 a 24 hodinách opět stoupá. V tomto případě (Dobré Štěstí) je to možné vysvětlit periodicitou dopravního provozu jakožto hlavního zdroje znečištění s periodou 24 hodin). Jednotlivé autokorelační funkce jsou vykresleny na grafech níže



Graf 26. Autokorelační funkce pro BC a EC

Rozdílná autokorelace je způsobena charakterem odběru a měření. V DRUM impaktoru (řada BC) je odběr prováděn kontinuálně, proto je velmi obtížné vyloučit vliv předchozích pozorování. V EC/OC analyzátoru se naopak nosič exponuje po dobu 45 minut a následně se termálně vyhodnotí, tj. záznam se desorbuje a nosič je čistý a připraven pro nový odběr (viz. kapitola 2.2.1.2). Výsledkem je, že jednotlivý vliv předchozích pozorování je vyloučen z principu metody odběru a vyhodnocení (samozřejmě korelace s předchozím stavem ovzduší je zachována).

Fakt, že nejsme schopni zcela vyloučit autokorelaci u časové řady BC, má několik nepříjemných důsledků:

- Nemůžeme zcela vyvrátit, že ona korelovaná část je jakýsi bílý šum, který by bylo vhodné odstranit pro účely regrese. Touto problematikou se zabývají pokročilejší partie teorie časových řad.
- Časová řada BC neobsahuje dostatečně ostré přechody mezi jednotlivými pozorováními, díky tomu je slabší i vzájemná korelace mezi řadami BC a EC.

4 Diskuze

Pouze několik málo studií se zabývá měřením koncentrace černého uhlíku deponovaného na mylarové stripy. Navíc z dostupných pramenů nebyla k dispozici žádná studie, která by se zabývala analýzou obrazů 3 DRUM stripů. K dispozici jsou však studie, které srovnávají koncentrace BC ze stripů měřeného optickými metodami a EC vyhodnoceného EC/OC analýzou. Zde předkládám výsledky některých z nich.

Ve studii Peré et al.(2007) zabývající měřením jednotlivých elementů deponovaných na stripy, se černý uhlík měřil pomocí Ocean Optics USB 2000 Spektrometru, který zachycuje intenzitu světla přicházejícího z halogenového zdroje (pracoval na 4 vlnových délkách). Atenuační koeficient byl vypočítán jako:

$$b_{\text{ext}}(\lambda) = (I(\lambda)-D(\lambda))/(I_0(\lambda)-D(\lambda)),$$

kde I je intenzita propuštěného světla vzorkem, při vlnové délce λ , I_0 je intenzita světla po průchodu prázdným stripem, D je „výstup“ ze spektrometru, poté zakrytí zdroje světla. Ačkoliv je zde vidět paralela ve výpočtech s měřením BC pomocí skeneru, detailnější popis interakcí světla s povrchem stripu a deponovaným aerosolem (korekčních faktorů) tato studie již neobsahuje.

Studie Stelcer et al., 2010 srovnává koncentrace černého uhlíku měřeného ze stripů a koncentrace černého uhlíku získaného z filtrů přístroje ASP. Koncentrace u obou vzorků byly měřeny laserovou absorbancí a byly srovnávány denní koncentrace černého uhlíku. Koeficient determinance R^2 zde nabýval hodnoty 0,8573, $y=0,7929x$.

Srovnání hodnot EC s hodnotami BC uvádí studie Hansen, 2008, která však srovnávala koncentrace černého uhlíku měřeného Aethalometrem. Koeficient determinance $R^2=0,8972$, $y=0,992x$. Stejně tak studie Ahmed et al. (2009), kdy se k měření černého uhlíku používal Transmissometr, vedla po srovnání s hodnotami EC z EC/OC analýzy k velmi dobrým výsledkům ($R^2=0,84$). I další studie prokázaly dobrou korelaci mezi BC měřeným aethalometrem a elementárním uhlíkem vyhodnoceným opticko termální metodou (Park et al., 2002, Borak et al., 2003). Cyrus et al., 2003 dále uvádí, že vztahy mezi koncentracemi BC a EC jsou závislé na zdrojích a způsobu vzniku měřeného aerosolu.

V předkládané práci provedená studie tak přináší slabší, přesto srovnatelné výsledky ($R^2=0,70$). Přesto jsou tyto výsledky velmi zajímavé. Studovaná metoda nevyužívá k vyhodnocení stripů z DRUM impaktoru žádné specializované zařízení, a tak by pro svou jednoduchost a dostupnost mohla případně nahradit současné nákladné metody. Navíc je

nutno zohlednit, že jde o první pokus získat hodnoty BC prostým skenováním obrazu, a tak již během tvorby této metody byly nalezeny možná zlepšení pro případná další měření, uvedené v závěru této práce.

5 Závěr

Přes všechny potíže spojené jednak se získáním kvalitního digitálního obrazu a také s hledáním způsobu, jak tyto digitální obrazy vyhodnotit, se nakonec našla vhodná metoda, která vede ke konzistentním a vcelku uspokojivým výsledkům:

- Velmi dobrá korelace mezi jednotlivými časovými řadami A, B a C, viz. 3.1.5. Věřím, že tento výsledek ukazuje na konzistentnost měření s minimem nevysvětlitelných chyb.
- Velmi dobrý výsledek lineární regrese pro denní průměry koncentrací EC, konkrétně $EC \sim 1,0399 + 0,0117 \cdot BC$, s koeficientem determinance $R^2=0,7043$ (viz. kapitola 3.2.1).
- Autokorelace řady BC, vzhledem k její výši (cca 24 hodin) můžeme konstatovat, že tato nová metoda má příliš velkou setrvačnost, aby se mohla stát vhodným způsobem měření hodinových koncentrací (viz. kapitola 3.3).

Během celého procesu analýzy jsme narazili na několik nedostatků, které však u většiny lze odstranit. Zde předkládám několik doporučení:

- Pro další měření by bylo vhodné použít Fotoskener, který by snímal stripy v celé své délce, nikoliv po 2 částech (jako tomu bylo v případě této práce). Tím bychom se vyvarovali procesu spojování řad a možných chyb s tím spojených (spojování výsledných časových řad různých ořezů vnášelo chybu do 1,7%).
- Vzhledem k problémům ve stanovení doby odběru by bylo vhodné mít jasně viditelně označený přesný začátek a konec měření na stripu. Zpřesnilo by to hledání začátku na stripech a proces automatizace v celé analýze.
- Bohužel ucpávání trysky a s tímto problémem spojené bílé horizontální pruhy na stripu nelze odstranit. Budiž nám alespoň nápomocný ořez obrazu, který dovoluje získat nezkrácenou informaci (i když jak bylo ukázáno v kapitole 2.3.3.2 i šířka vyhodnocovaného ořezu má vliv na celkové hodnoty v měřeném období).
- Omezení v analýze představoval i náklon trysky v DRUM impaktoru, díky čemuž byly pruhy deponovaného aerosolu šikmé. To se negativně projevilo u spojování různě širokých ořezů (viz kapitola 2.3.3.2). Tento problém by se dal odstranit Fourierovou transformací obrazu, při které se šikmé pruhy na obrazu narovnají (pokud se nenarovná tryska).
- Pro další měření by bylo žádoucí vyhodnocovat více lokalit s významnými koncentracemi uhlíkatých částic. Provedená studie byla provedena na 3 lokalitách

s významnými koncentracemi, avšak pouze měření v lokalitě Dobré Štěstí přineslo data z obou přístrojů v dostatečné kvalitě.

- Offline analýza na sebe bere rizika pochybení lidského faktoru (manipulace se stripy). Nicméně by bylo do budoucna dobré, kdyby se mohlo technologií skeneru vyhodnocovat BC online

Tato práce využila jen část potenciálu popisované metody. Pokud se odstraní nedostatky vyjmenované výše, věřím, že je zde v budoucnu velká šance konkurovat tradičním způsobům měření atmosférického uhlíku, minimálně pro měření denních koncentrací BC.

6 Seznam použité literatury

Ahmad, T., Dutkiewicz, V. A., Shareef, A., Tuncel, G., Tuncel, S., Husain, L. (2009). Measurements of black carbon (BC) by an optical method and thermal-optical method: Intercomaprison for four sites, *Atmos. Environ.* 44: 6305-6311.

Bae, M., Schauer, J. J., DeMinter, J. T., Turner, J. R., Smith, D., Cary, R. A. (2004). Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method, *Atmos. Environ.* 38: 2885-2893.

Bauer, J. J., Yu, X., Cary, R. A., Laulainen, N., Berkowitz, C. (2009). Characterization of the Sunset semi-continuous carbon aerosol analyzer, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 59: 826-833.

Birch, M. E., Cary, R.A. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.* 25: 221-241.

Bond, T. C., Anderson, T. L., Campbell, D. (1999). Calibration and Intercomparison of filter based measurements of visible light absorption by aerosol, *Aerosol Sci. Technol.* 30: 582-600

Borak, J., Sirianni, G., Cohen, H. J., Chemerynski, S., Wheeler, R. (2003). Comparison of NIOSH 5040 method versus aethalometer (TM) to monitor diesel particulate in school buses and at work sites, *AIHA Journal.* 64: 260-268.

Braniš, M., Domasová, M. (2003). PM₁₀ and black smoke in a small settlement: Case study from the Czech Republic, *Atmos. Environ.* 37: 83-92

Bukowiecki, N., Richard, A., Furger, M., Weingartner, E., Aguirre, M., Huthwelker T., Lienemann, P., Gehrig, R., Baltensperger, U. (2009). Deposition uniformity and particle size distribution of ambient aerosol collected with a rotating Drum Impactor, *Aerosol. Sci. Technol.* 43: 891-901.

Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., Merri, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aerosol Sci. Technol.* 34: 23-34.

Conny, J. M., Klinedinst, D. B., Wight, S. A., Paulsen, J. L. (2003). Optimizing thermal-optical methods for measuring atmospheric Elemental (Black) Carbon: A response surface study, *Aerosol Sci. Technol.* 37: 703-723.

Cyrys, J., Heinrich, J., Hoek, G., Meliefste, K., Lewné, M., Gehring, U., Bellander, T., Fischer, P., Van Vliet, P., Brauer, M., Wichmann, H. E., Brunekreef, B. (2003). Comparison between different traffic-related particle indicators: Elemental carbon (EC), PM_{2.5} mass, and absorbance, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.* 13: 134-143.

Gray, A. H., Cass, G. R. (1998): Source contribution to atmospheric fine carbon particle concentration, *Atmos. Environ.* 32: 3805-3825.

Hansen, A. D. A. (2000). The aethalometer-real time aerosol analysis for carbonaceous aerosol species. Magee Scientific Company. Berkeley, CA.

Hansen, A. D. A. (2008). Optical methods for monitoring black carbon. Magee Scientific Company. Berkeley, CA.

IARC working group (1980). An evaluation of chemicals and industrial processes associated with cancer in humans based on human and animal data, *Cancer Research.* 40: 1-12

IARC (1989). Diesel and gasoline exhaust and some nitroarenes, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.* 46: 458. International agency for research on cancer, Lyon, France, World Health Organization.

Lloyd, A. C., Cackette, T. A. (2001). Diesel Engines: Environmental impact and control, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 51: 809-847.

Park, S. S., Kim, Y. J., Fung, K. (2002). PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmos. Environ.* 36: 1287-1297.

Schauer, J. J. (2003). Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.* 13: 443-453.

Peré-Trepat, E., Kim, E., Paatero, P., Hopke, P. K. (2007): Source apportionment of time and size resolved ambient particulate matter measured with a rotating DRUM impactor, *Atmos. Environ.* 41: 5921-5933.

Quincey, P. (2007). A relationship between Black Smoke Index and Black Carbon Concentration, *Atmos. Environ.* 41: 7964-7968.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, *John Wiley & Sons, Inc.*. Hoboken, New Jersey.

Schauer, J. J., Cass, G. R.(1998): Review: Diesel engine contribution to atmospheric fine particle concentration, California Institute of Technology, CA.

Stelcer, E., Atanacio, A. J., Cohen, D.D., Siegele, R., Garton, D., Drewer, P., Cahill, T. A. (2009): Ion beam analysis of 3 DRUM aerosol sampler strips, Institute for Environmental Research, Australia.

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, *Aerosol Science.* 34: 1445-1463.