

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Studijní obor: Environmentální vědy



Mgr. Petra Pokorná

Stanovení charakteristiky atmosférického aerosolu s vysokým časovým
rozlišením za účelem identifikace jeho zdrojů

Source apportionment of atmospheric aerosol using by highly time resolved characterization

Disertační práce

Školitel: RNDr. Jan Hovorka, Ph.D.

Praha 2014

Prohlášení

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

V Praze 8. září 2014

Mgr. Petra Pokorná

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří přispěli ke vzniku této disertační práce.

Děkuji svému školiteli za cenné rady a odborné vedení po celou dobu mého doktorského studia.

Zvláštní poděkování patří profesorovi Philipu K. Hopkemu, CARES, Clarkson University, Potsdam, NY, USA, za odborné konzultace, trpělivost a vstřícnost, se kterou jsem se vždy z jeho strany setkala, zejména však za ochotu, se kterou mi předával cenné odborné znalosti renomovaného vědce.

Tímto bych chtěla poděkovat i svým kolegům za spolupráci při terénních měřeních a práci v laboratoři.

Můj velký dík patří mým rodičům za všestrannou pomoc a podporu, bez níž bych svoji práci nemohla dovést do konce.

Dedikace

Disertační práci věnuji v hluboké úctě prof. RNDr. Martinu Branišovi, CSc., který osobním příkladem významně ovlivnil mé profesní směřování, poskytoval mi cenné rady a odborné konzultace.

Studie prezentované v této disertační práci byly finančně podpořeny Ministerstvem životního prostředí České republiky v rámci projektu „Stanovení koncentrací atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením za účelem odhadu jeho zdrojů a toxicity“ (VaV SP/1a3/149/08) a Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu CENATOX (P503/12/G147).

Obsah

Abstrakt	7
Abstract	9
Přehled použitých anglických zkratk	10
1. Úvod	11
2. Cíle práce a hypotézy	15
3. Hmotnostní koncentrace velikostně rozlišeného atmosférického aerosolu	16
4. Sezonní a prostorová variabilita velikostně rozlišeného atmosférického aerosolu	17
5. Velikostní distribuce karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků	19
6. Aplikace receptorového modelu PMF (US-EPA PMF)	20
7. Závěr	22
8. Literatura	24
9. Přílohy	28

Abstrakt

Efektivní řízení kvality ovzduší v oblastech zatížených nadměrným znečištěním je možné za předpokladu kvalitního kontinuálního monitoringu se správně navrženou monitorovací sítí a cíleného měření, které poskytuje informace potřebné k identifikaci zdrojů znečištění.

Cílem disertační práce bylo získat a využít data hmotnostní koncentrace, časové a prostorové variability, elementárního složení, OC/EC a velikostní distribuce karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků vybraných velikostních frakcí atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením pro stanovení jeho zdrojů.

Odběry vzorků a měření byly provedeny v rámci krátkodobých zimních a letních kampaní v obci Březno u Chomutova, v městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice a v Mladé Boleslavi v letech 2008 – 2010, 2012 a 2013.

Stanovili jsme hmotnostní koncentraci velikostních frakcí PM_{10} , PM_{1-10} , $PM_{1,15-10}$ a $PM_{0,15-1,15}$ a jejich vzájemný podíl. Z podílu jednotlivých velikostních frakcí vyplývá důležitost identifikace zdrojů jemné frakce atmosférického aerosolu ($PM_{0,15-1,15}$) se zaměřením na frakci $PM_{0,34-1,15}$.

Vyšetřili jsme sezonní a prostorovou variabilitu velikostních frakcí PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 a PM_{1-10} . Na základě šetření jsme získali data podrobné charakteristiky aerosolu s vysokým časovým rozlišením, reprezentativní pro danou část ročního období, roční období a místo odběrové lokality.

Hodnotili jsme dynamiku velikostní distribuce osmi karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků. Z výsledků vyplývá důležitost identifikace zdrojů velikostní frakce $PM_{0,34-1,15}$.

Identifikovali jsme zdroje velikostních frakcí PM_{1-10} , $PM_{1,15-10}$ a $PM_{0,15-1,15}$. Spalování uhlí a biomasy v zimě byly dominantní zdroje $PM_{0,15-1,15}$ v Mladé Boleslavi a Ostravě – Radvanicích a Bartovicích, PM_{1-10} v Březně u Chomutova a $PM_{1,15-10}$ v Mladé Boleslavi. Resuspence silničního prachu byla v zimních měsících dominantním zdrojem v Ostravě – Radvanicích a Bartovicích pro frakci $PM_{1,15-10}$. V létě byly hlavními zdroji velikostní frakce PM_{1-10} v Březně u Chomutova resuspence půdy a bioaerosol. Z výsledků vyplývá potřeba přísnější regulace provozu všech typů spalovacích zdrojů, častější čištění komunikací a obezřetnější způsob nakládání se skrývkou. V městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice bude přesné rozlišení podílu technologií spalujících fosilní paliva předmětem dalšího zkoumání, jež bude vyžadovat komplexnější přístup k měření.

V práci uvedený postup identifikace velikostně segregovaného atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením je součástí nové metodiky 34840/ENV/14 schválené Ministerstvem životního prostředí České republiky.

Abstract

The effective air quality management in the heavy polluted areas has to be based on high-quality monitoring with properly designed monitoring network and targeted measurements, which provided information required to source apportionment.

The thesis aim was to apportion sources of atmospheric aerosol based on highly time resolved data of mass concentration of size segregated aerosol, its temporal and spatial variability, elemental composition, OC/EC and size distribution of carcinogenic polyaromatic hydrocarbons.

Sampling campaigns went during winter and summer in small settlement Březno by Chomutov, residential area Ostrava – Radvanice a Bartovice and Mladá Boleslav in the years 2008 – 2010, 2012, 2013.

We determined mass concentrations of PM_{10} , PM_{1-10} , $PM_{1.15-10}$ and $PM_{0.15-1.5}$ and their size fraction ratios. Based on the size ratios, the source apportionment of fine fraction ($PM_{0.15-1.5}$) with focus on $PM_{0.34-1.15}$ is crucial.

We examined seasonal and spatial variability of PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 and PM_{1-10} . Based on the examination, we obtained representative highly-time resolved data with regards to season and sampling locality.

We analysed dynamic of size distribution of particle-bound eight carcinogenic polycyclic hydrocarbons. Based on the results the source apportionment of $PM_{0.34-1.15}$ is crucial.

We identified PM_{1-10} , $PM_{1.15-10}$ a $PM_{0.15-1.15}$ sources. Coal combustion and biomass burning were in winter dominant sources of $PM_{0.15-1.15}$ in Mladá Boleslav and Ostrava – Radvanice Bartovice, of PM_{1-10} in Březno by Chomutov, and of $PM_{1.15-10}$ in Mladá Boleslav. Road dust re-suspension was a dominant source during winter season of $PM_{1.15-10}$ Ostrava – Radvanice Bartovice. In summer the main PM_{1-10} sources in Březno by Chomutov were soil re-suspension and primary biological aerosol – bioaerosol. Based on previous results, we conclude that stringent regulation of all type combustion sources and consistent landfill technology application may help to improve air quality in the region.

The resolving different sources of fossil combustion ratio in Ostrava – Radvanice a Bartovice require a comprehensive measurement approach.

The source apportionment method cited in the PhD thesis is part of the methodology 34840/ENV/14 authorized by Ministry of Environment of Czech Republic.

Přehled použitých anglických zkratek

APS	Aerodynamic Particle Sizer (aerodynamický spektrometr částic)
DRUM	Davis Rotating Uniform-size-cut Monitor (rotační impaktor vyrobený v Davis, Kalifornie)
DT	Laser Nephelometer DustTrak (laserových nefelometr DustTrak)
c-PAH	carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků – k-PAU)
EC	Elemental Carbon (elementární uhlík)
GC-MS	Gas chromatography–mass spectrometry (Plynnová chromatografie a hmotnostní spektrometrie)
HI	Harvad impactor (Harvard impaktor)
OC	Organic Carbon (organický uhlík)
PCIS	Personal Cascade Impactor Sioutas (osobní kaskádním impaktorem Sioutas)
PM_x	Particulate Matter, particles with 50 % cut points at aerodynamic diameters of x μm (vzorek představuje soubor částic, kde částice o aerodynamickém průměru x μm jsou předřazeným odběrovým zařízením separovány s účinností právě 50 %)
PMF	Positive Matrix Factorization
S - XRF	Synchotron X-ray Fluorescence (synchotronní rentgenová fluorescenční spektrometrie)
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer (skenovacího třídiče částic)
US EPA	United States of America Environment Protection Agency (Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických)

1. Úvod

Atmosférický aerosol je polyfázový koloid, obvykle v dynamické rovnováze se svojí plynnou složkou a multimodální distribucí velikosti částic (Jaenicke, 2008). Velikost částic atmosférického aerosolu je v rozmezí od 1 nm do 100 μm (Hinds, 1999; Baron a Willeke, 2005). Průměrná koncentrace částic aerosolu se v troposféře pohybuje kolem 10^3cm^{-3} . Z výše uvedených důvodů je praktické používat pro charakterizaci velikosti částic místo geometrického průměru průměr aerodynamický. Aerodynamický průměr sledované aerosolové částice (d_{ae}) je průměr hypotetické kulové částice o hustotě $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, která má ve stagnantní vzduchové vrstvě stejnou sedimentační rychlost jako částice sledovaná. Velikostní distribuce částic a jejich chemické složení jsou dány zdrojem a jsou, s ohledem na různorodý původ, proměnlivé (Harrison a kol., 1999; Morawska a kol., 1999).

Chemické složení atmosférického aerosolu se mění s velikostí částic, místem a aktuálními meteorologickými podmínkami (US EPA, 2009; Putaud a kol., 2010). Hlavní složky atmosférického aerosolu bez rozlišení velikosti částic spolu s jejich hlavními zdroji jsou uvedeny v tabulce 1. Stopovými složkami jsou zejména kovy Pb, Cd, Hg, Ni, Cr, Zn, Mn, Cu emitované hutnickým průmyslem (Zhou a kol., 2004; Querol a kol., 2007; Mazzei a kol., 2008, Cohen et al., 2010), automobilovými motory, brzdami, při otěru pneumatik (Thorpe a kol., 2008; Gielt a kol., 2010; Cheung a kol., 2012) a spalováním pohonných látek a aditiv lubrikačních olejů (Saint’Pierre a kol., 2002). Dalšími složkami jsou As, Se, indikátory spalování uhlí (Swietlicki a Krejci, 1996; Almeida a kol., 2005; Han a kol., 2005, Rogula-Kozłowska a kol., 2012), K, indikátor spalování biomasy (Kleeman a kol. 1999; Watson a kol., 2001; Kim a kol., 2003) a Ni, V, indikátory spalování ropy (Kim a kol., 2004; Almeida a kol., 2005).

Doba setrvání aerosolu v atmosféře se pohybuje v řádech vteřin až týdnů dle d_{ae} částic. U jemného aerosolu ($d_{ae} < 1\ \mu\text{m}$) se doba setrvání v atmosféře pro částice nukleačního modu ($d_{ae} < 20\ \text{nm}$) pohybuje od vteřin po desítky minut, pro částice akumulárního modu ($d_{ae} \sim 300\ \text{nm}$) v řádech dnů až týdnů a u hrubého aerosolu ($d_{ae} > 1\ \mu\text{m}$) od hodiny po jeden až dva dny pro nižší troposféru (Hovorka, 2009). Z tohoto důvodu se zdroje hrubé frakce aerosolu nacházejí zejména v blízkém okolí receptoru (Monn a kol., 1997, Turnbull a kol., 2000; Harrison a kol., 2001; Harrison a kol., 2004). Naopak jemný aerosol může putovat i na vzdálenosti desítek i stovek kilometrů (Kim a Hopke, 2004; Wimolwattanapun a kol., 2011). Předpokladem efektivního řízení kvality ovzduší, především

v oblastech zatížených nadměrnou koncentrací atmosférického aerosolu, jsou kromě kvalitního kontinuálního monitoringu se správně navrženou monitorovací sítí s vyváženou hustotou měřicích stanic nezbytná cílená měření poskytující informace potřebné k identifikaci zdrojů znečištění. Vzhledem k časové a prostorové variabilitě koncentrací atmosférického aerosolu v městském prostředí (Levy a Hanna, 2011, Lagudu a kol., 2011) je při cílených měřeních klíčový výběr části ročního období a odběrového místa (Wilson a kol., 2005). Určení reprezentativnosti odběrového místa není možné bez měření v jeho blízkém okolí (Chow a kol., 2002).

Tabulka 1. Hlavní složky atmosférického aerosolu bez rozlišení velikosti částic a jejich hlavní zdroje (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, US EPA, 2009).

Složka	Popis a zdroj
Sírany (SO_4^{2-})	Vyskytují se především jako sekundární aerosol v podobě síranu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, který vzniká oxidací atmosférického oxidu siřičitého SO_2 a následné reakce s amoniakem NH_3 , který je emitován především zemědělskou produkcí. V malé míře jsou SO_4^{2-} přítomny v primárních emisích mořské soli a minerálech např. v sádrovci.
Dusičnany (NO_3^-)	Vyskytují se jako sekundární aerosol v podobě dusičnanu amonného NH_4NO_3 , jenž je produktem neutralizace par kyseliny dusičné HNO_3 , vzniklé oxidací emisí NO_x , s NH_3 , nebo dusičnanu sodného (NaNO_3) nahrazením chlorovodíku HCl z NaCl parami HNO_3 .
Amonný kationt (NH_4^+)	Obvykle se vyskytuje ve formě $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a NH_4NO_3 z emisí NH_3 .
Sodný kationt (Na^+) a chloridový aniont (Cl^-)	Jsou součástí primárních emisí mořské soli.
Elementární uhlík	Černý grafitický uhlík je emitován při vysokoteplotním spalování fosilních paliv a biomasy.
Organický uhlík	Uhlík ve formě organických sloučenin primárně emitovaný dopravou a průmyslem nebo sekundárně vznikající oxidací organických těkavých látek.
Minerální látky	Jedná se především o prvky zemské kůry Al, Si, Fe a Ca, které jsou přítomny v prachu, vnikajícím primárně větrnou erozí a re-suspencí.
Voda	Ve vodě rozpustné sloučeniny, především $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 a NaCl , sorbují při relativně vysoké vlhkosti vodu z atmosféry a mění se z pevného na kapalné skupenství.

Pro vysvětlení časových a prostorových změn kvality ovzduší je vhodná aplikace receptorových modelů využívající dat chemického složení aerosolu v místě měření, receptoru, v kombinaci s daty meteorologických a jiných vhodných ukazatelů (Polissar a kol., 2001).

Základem receptorových modelů je předpoklad, že data atmosférického aerosolu v místě odběru (chemické složení) jsou výsledkem lineární kombinace jeho zdrojů (Yakovleva a kol., 1999; Kim a kol., 2004; Ogulei a kol., 2005). Stejně jako lze chemické složení aerosolu považovat za konzervativní charakteristiku zdroje, můžeme rovněž do jisté míry přepokládat i velikostní distribuci částic aerosolu emitovaných zdrojem za konzervativní. Proto se jeví jako výhodné kombinovat jak chemické (prvkové složení), tak fyzikální (velikostní distribuce hmoty a počtu) charakteristiky aerosolu do jedné databáze určené k modelování (Hopke, 1991; Hopke a kol., 1999; Watson a kol., 2002; Paatero a kol., 2003; Hopke a kol., 2004; Zhou a kol., 2004). Receptorové modelování zdrojů atmosférického aerosolu metodou faktorové analýzy (FA) umožňuje odhadnout počet a složení zdrojů, stejně jako jejich podíl na receptoru. Z důvodu proměnlivosti velikostní distribuce hmoty atmosférického aerosolu a jeho chemickému složení, který je dán zdrojem, je vhodné sledovat velikostně rozlišený aerosol. Měření hmotnostních koncentrací PM_x a stanovení jejich chemického složení s vysokým časovým rozlišením v řádech několika minut až hodin se jeví, vzhledem k fyzikálně-chemickým procesům probíhajícím v atmosféře a časové proměnlivosti některých zdrojů, jako vhodné. Z tohoto důvodu odběr PM_x s vysokým časovým rozlišením umožňuje preciznější identifikaci zdrojů pomocí receptorového modelování metodou PMF a zkrácení doby potřebné k získání dat (Watson et al., 2001; Viana a kol., 2008; Belis a kol., 2013). V současnosti mnoho studií věnujících se kvalitě ovzduší využívá přístupu ve FA, kterým je Positive Matrix Factorization (PMF) (Paatero, 1997). Preciznější identifikace zdrojů pomocí PMF vyžaduje sběr velikostně separovaného aerosolu s vysokým časovým rozlišením (Zhou a kol., 2004; Han a kol., 2005; Ogulei a kol., 2005; Peré-Trepart a kol., 2007; Bernardoni a kol., 2011; Richard a kol., 2011; Li a kol., 2013).

V České Republice bylo receptorové modelování poprvé použito ve studii, která se zabývala monitorováním kvality ovzduší v Teplicích v roce 1992 (Pinto a kol., 1998). Další práce, modelují data elementárního složení $PM_{2,5}$ z Bílého Kříže v Beskydech (Swietlicki a Krejčí, 1996) a data elementárního a izotopického složení PM_{10} z Prahy a Benešova (Hovorka a kol., 1996; Hovorka a kol., 2001). Novou aplikací pokročilých receptorových modelů kombinovaných dat prezentují studie o submikronovém aerosolu v centru Prahy (Thimmaiah a kol., 2009) a polycyklických aromatických uhlovodících na pozadřové stanici v Košeticích (Dvorská a kol., 2012).

Studie předkládané v disertační práci se jako první v České republice zabývají identifikací zdrojů velikostně rozlišeného atmosférického aerosolu na základě dat hmotnostních

koncentrací, časové a prostorové variability, elementárního složení a OC/EC získaných s vysokým časovým rozlišením a odebraných na třech lokalitách v České republice v letech 2008 – 2010, 2012, 2013.

Disertační práce sestává z úvodního autorského textu, stanovení cílů práce a hypotézy (kapitola 2). Kapitoly 3 – 6 prezentují nejdůležitější výsledky studií, které jsou zařazeny v příloze. Kapitola 7 shrnuje disertační práci.

2. Cíle práce

Cílem disertační práce bylo získat a využít pro stanovení zdrojů atmosférického aerosolu data hmotnostních koncentrací, elementárního složení a koncentrací OC/EC velikostně segregovaného aerosolu s vysokým časovým rozlišením a 24 hodinová data velikostních distribucí karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků.

Hypotézy

Poloha měřicí stanice a tudíž i analýza zdrojů atmosférického aerosolu je reprezentativní pro danou lokalitu i krátkodobá měření v uvažované sezóně za předpokladu získávání dat s vysokým časovým rozlišením.

3. Hmotnostní koncentrace velikostně rozlišeného atmosférického aerosolu

Získání dat hmotnostní koncentrace velikostně rozlišeného aerosolu umožňuje vyhodnocení kvality ovzduší ve vztahu ke stanoveným imisním limitům a identifikaci zdrojů dle velikostních frakcí. V obci Březno u Chomutova nedaleko povrchového dolu na hnědé uhlí, byla průměrná 24 hodinová koncentrace PM_{10} a PM_{1-10} počítána z hmotnosti vzorků odebraných PCIS (PCIS, SKC) po dobu dvou zimních (2009, 2010) a tří letních (2008, 2009, 2010) krátkodobých kampaní. Průměrná zimní koncentrace PM_{10} byla $28,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a letní $18,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V zimním období podíl PM_{1-10} výrazně klesal. V letních měsících podíl PM_{1-10} s rostoucí koncentrací PM_{10} zdánlivě rostl, ale nebyl statisticky významný. V průměru tvořil podíl PM_{1-10} na PM_{10} v zimním období 12 % a v letním 36 % (Příloha 1).

V městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice byly v průběhu krátkodobé kampaně v zimě 2012 získány 5 minutové koncentrace PM_{10} , $PM_{1,15-10}$ a $PM_{0,15-1,15}$ pomocí APS (APS 3321, TSI) a SMPS (SMPS 3963, TSI). Průměrná koncentrace PM_{10} byla během smogu $121,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a mimo smog $40,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (v průběhu celé kampaně $99,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Frakce $PM_{0,15-1,15}$ tvořila v PM_{10} během smogu v průměru 80 % a mimo smog 65 % (po celou kampaň 77 %) a frakce $PM_{1,15-10}$ v průměru 20 % a 35 % (po celou kampaň 23 %) (Příloha 6). V Mladé Boleslavi, na území městské části Severní sídliště (počet obyvatel žijících na sídlišti tvoří 42 % z celkového počtu obyvatel města), byly po dobu krátkodobé zimní kampaně 2013 získány průměrné 5 minutové koncentrace PM_{10} , $PM_{1,15-10}$, $PM_{0,15-1,15}$ pomocí APS (APS 3321, TSI) a SMPS (SMPS 3963, TSI). Průměrná koncentrace PM_{10} byla $33,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Frakce $PM_{0,15-1,15}$ tvořila v PM_{10} v průměru 89 % a $PM_{1,15-10}$ 11 % (Příloha 7).

Z výše uvedených výsledků vyplývá důležitost identifikace zdrojů jemné frakce atmosférického aerosolu ($PM_{0,15-1,15}$) se zaměřením na frakci $PM_{0,34-1,15}$, neboť průměrný podíl $PM_{0,15-1,15}$ na PM_{10} tvořil na sledovaných lokalitách, především v zimních měsících, 85%.

4. Sezonní a prostorová variabilita velikostně rozlišeného atmosférického aerosolu

Stanovení sezonní a prostorové variability atmosférického aerosolu velikostně rozlišeného vzhledem k měřítku sledované lokality a integrační době odběru je vhodné i pro vyhodnocení reprezentativnosti zvolené části ročního období, ročního období a místa odběrové lokality pro identifikace zdrojů atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením.

V obci Březno u Chomutova byla na základě 24 hodinových dat získaných pomocí PCIS po dobu dvou zimních (2009, 2010) a tří letních (2008, 2009, 2010) krátkodobých kampaní vyšetřována mezi sezonní a sezonní variabilita PM_{10} a PM_{1-10} . Mezi sezonní variabilita byla statisticky významná pro PM_{10} , ne však pro PM_{1-10} . Zimní a letní kampaně se od sebe v obou případech (PM_{10} a hrubá frakce) statisticky liší; hodnota mediánu PM_{10} je významně vyšší v zimě než v létě ($28,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a $18,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a hodnota mediánu hrubé frakce je nižší v zimě než v létě ($1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a $4,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (Příloha 1).

V obci Březno byly k vyšetření prostorové variability testovány 24 hodinové koncentrace PM_{10} a PM_{1-10} odebrané HI (Marple et al., 1987) respektive PCIS po dobu zimních a letních kampaní na čtyřech lokalitách rovnoměrně rozmístěných okolo povrchového dolu na hnědé uhlí Nástup (Tabulka 2). Prostorová variabilita v rámci obce byla hodnocena na základě 5 minutových dat PM_1 a PM_{10} naměřených pomocí šesti DT (8520, TSI) v létě 2009 a zimě 2010. Mezi zimními/letními koncentracemi PM_{10} a PM_{1-10} nebyl zjištěn statistický rozdíl (Příloha 3). V létě nebyly rozdíly mezi koncentracemi PM_1 a PM_{10} naměřenými na jednotlivých stanovištích v obci statisticky významné. V zimě byl zaznamenán statistický rozdíl v koncentracích PM_1 mezi stanovišti Stará škola a Okály, který však byl zanedbatelný vzhledem k chybě měření. Statisticky významný rozdíl v koncentracích PM_{10} byl nalezen mezi stanovišti Stanice a Věž kostela. Hodnoty mediánu koncentrací PM_{10} se však lišily o méně než 1 % (Příloha 2).

Tabulka 2. Přehled lokalit a použitých odběrových metod k vyšetření sezonní a prostorové variability.

Lokalita	Odběrová metoda	Umístění lokality vzhledem k dolu
Březno – mobilní stanice	HI, PCIS, DT	JV
Březno – úpravna vody	HI	JV
Výsypka	HI, PCIS	JZ
Málkov	HI	SZ
Spořice	HI	SZ

Lze předpokládat, že statisticky nevýznamná prostorová variabilita hodnot PM_{1-10} implikuje i statisticky nevýznamnou prostorovou variabilitu zdrojů na dané lokalitě. Proto lze identifikaci zdrojů PM_{1-10} získané na základě dat podrobné charakteristiky aerosolu s vysokým časovým rozlišením z léta 2008 a zimy 2010 považovat za reprezentativní pro obec Březno a okolí v dané části roku.

Na území městského obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice byla vyšetřována prostorová variabilita na základě 5minutových dat $PM_{2,5}$ naměřených pomocí šesti DT v zimě 2012. Pro období během a mimo smog nebyly rozdíly koncentrací $PM_{2,5}$ mezi stanovišti statisticky významné. Městské ovzduší lze proto hodnotit z hlediska koncentrací $PM_{2,5}$ jako velmi dobře smíchané, bez zásadních vlivů bodových zdrojů, jako jsou lokální topeniště, a lokálních zdrojů mobilních (Příloha 5).

Výše uvedené výsledky potvrzují reprezentativnost umístění měřicí stanice, z čehož vyplývá, že získaná data podrobné charakteristiky aerosolu s vysokým časovým rozlišením pro identifikaci zdrojů PM jsou pro danou lokalitu validní.

Na území města Mladá Boleslav a v nedaleké obci Plazy byla pod dobu zimní kampaně 2013 vyšetřována prostorová variabilita PM_{10} na základě 5 minutových koncentrací naměřených pomocí devíti DT. Rozdíly mezi naměřenými hodnotami nebyly statisticky významné (Příloha 7).

Z výsledků vyplývá vhodnost použití dat podrobné charakteristiky aerosolu s vysokým časovým rozlišením pro identifikaci zdrojů.

Na základě uvedených výsledků byl způsob výběru části ročního období, ročního období a místo odběrové lokality reprezentativní pro identifikace zdrojů atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením.

5. Velikostní distribuce karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků

Stanovení velikostní distribuce koncentrací karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků je důležité z důvodu nejvyšší míry škodlivosti látek navázaných na atmosférický aerosol, koncentrací překračujících stanovené limity a identifikaci velikostně rozlišeného aerosolu.

Průběh velikostních distribucí koncentrací karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků (k-PAU) 23 hodinových vzorků čtyř velikostních frakcí odebraných velkoobjemovým kaskádním impaktorem (BGI-900, BGI) byl sledován v zimě 2012 na lokalitě Ostravě - Radvanice a Bartovice. Průběh celkových koncentrací k-PAU v jednotlivých velikostních frakcích v m^3 odebraného vzduchu vykazoval značnou variabilitu, avšak průběh koncentrací k-PAU v gramech aerosolu příslušné velikostní frakce vykazoval podstatně menší variabilitu. Horní ($0.5 < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) a dolní ($0.17 < d_{ae} < 0.5 \mu\text{m}$) akumulární aerosol vázal vždy více než 60 % celkové koncentrace k-PAU. Možným vysvětlením nízké variability distribucí k-PAU je dominantní zdroj k-PAU situovaný v blízkosti odběrové lokality. Nízký podíl k-PAU v ultrajemném aerosolu (11 – 15 %) svědčí o malé důležitosti lokálních mobilních zdrojů, pro které je typická vazba na k-PAU na ultrajemný aerosol (Příloha 4).

Z výše uvedených výsledků vyplývá důležitost identifikace zdrojů velikostní frakce $PM_{0.34-1.15}$ vzhledem k vysokému podílu koncentrací k-PAU na částicích horního a dolního akumulárního modu.

6. Aplikace receptorového modelu PMF (US EPA PMF)

Modelování dat hmotnostní koncentrace, elementárního složení a OC/EC velikostně separovaného aerosolu s vysokým časovým rozlišením umožňuje identifikovat zdroje, zachytit jejich časovou proměnlivost a zkrátit dobu potřebnou k získání dat.

Výsledkem receptorového modelování dat 60 minutových a 90 minutových koncentrací 27 prvků (DRUM, S- XRF) a hmotnostní koncentrace PM_{1-10} (APS) získaných v obci Březno u Chomutova v zimním a letním období bylo sedm faktorů – chemických profilů možných zdrojů: *vysokoteplotní spalování uhlí, spalování v lokálních topeništích, mořský aerosol, resuspendovaná půda, primární biologický aerosol/spalování biomasy, silniční prach a sádrovec*. Dominantním zdrojem v zimní období byly spalovací zdroje s podílem 80 % na celkové hmotě PM_{1-10} . Lokální spalovací zdroje byly identifikovány jako teplárna ve 13 km vzdáleném městě Žatec a lokální topeniště v rodinných domech v obci. Hlavními zdroji PM_{1-10} v letním období byla re-suspendovaná půda a bioaerosol, které tvořily 71 % (38 % respektive 33 %) z celkové hmoty PM_{1-10} . Odstraňování skrývky při těžební činnosti bylo identifikováno jako hlavní zdroj re-suspendované půdy. Po dobu zimní a letní kampaně tvořily spalovací zdroje, re-suspendovaná půda a bioaerosol 43 %, 24 % a 20 % z celkové hmoty PM_{1-10} (Příloha 3).

V městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice bylo výsledkem receptorového modelování dat 60 minutových koncentrací 28 prvků (DRUM, S- XRF), OC/EC (Sunset Laboratory) pro $PM_{2,5}$ a hmotnostní koncentrace $PM_{0,15-1,15}$, a $PM_{1,15-10}$, pět a čtyři faktory – chemické profily možných zdrojů pro: $PM_{0,15-1,15}$ *spalování uhlí, spékání-horká fáze, doprava (exhalace, resuspenze a abraze), produkce surového železa a odsíření struzky*, pro $PM_{1,15-10}$ *silniční prach (resuspenze a abraze), spékání-studená fáze, spalování uhlí a surového železa*. Dominantním zdrojem $PM_{0,15-1,15}$ bylo spalování uhlí, které se podílelo na celkové hmotě dané velikostní frakce 70 %. Konkrétní zdroj spalování nebylo možné identifikovat. S ohledem na chemický profil faktoru a velikost aerosolové frakce mohou být potenciálními zdroji spalování koksárny, teplárny, elektrárny, průmyslové provozy a lokální topeniště. Silniční prach se podílel největší měrou na celkové hmotě $PM_{1,15-10}$ (63 %) (Příloha 6).

V Mladé Boleslavi bylo výsledkem receptorového modelování dat 60 minutových koncentrací 27 prvků (DRUM, S- XRF), OC/EC (Sunset Laboratory) pro $PM_{2,5}$ a hmotnostní koncentrace $PM_{0,15-1,15}$, a $PM_{1,15-10}$ čtyři a tři faktory – chemické profily možných zdrojů: pro $PM_{0,15-1,15}$

spalování biomasy, spalování uhlí, doprava a průmysl, pro PM_{1,15-10} spalování biomasy a uhlí, silniční prach a abraze. Dominantním zdrojem obou velikostních frakcí bylo spalování fosilních paliv. Spalování biomasy překvapivě přispívalo největší měrou k PM_{0,15-1,15} (49 %) následovalo spalování uhlí (34 %). Modelové výsledky byly podpořeny průběhy hodnot koncentrací vybraných organických látek, analyzovaných na vzorcích PM₁ odebíraných vysokoobjemovým impaktorem (DHA-80, Digitel, GC-MS). Konkrétně se jednalo o levoglukosan a manosan, látky produkované spalováním dřeva, pícen, látku produkovanou při spalování hnědého uhlí, a R+S-homohopan, kdy tzv. homohopanový index $[S/(S+R)]$ indikuje spalování uhlí či dopravu. V Mladé Boleslavi se homohopanový index pohyboval v rozmezí 0,012 – 0,074, což odpovídá spalování lignitu, tedy nejmladšímu a nejméně karbonizovanému hnědému uhlí (Příloha 7).

Z výsledků vyplývá potřeba přísnější regulace provozu všech typů spalovacích zdrojů na všech sledovaných lokalitách, častější čištění komunikací v městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice a obezřetnější způsob nakládání se skryvkou v povrchovém dole Nástup, nacházejícím se nedaleko obce Březno u Chomutova. V městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice bude přesné rozlišení podílu technologií spalující fosilních paliva předmětem dalšího zkoumání, které bude vyžadovat komplexnější přístup k měření.

7. Závěr

Práce se zabývala získáním a využitím dat hmotnostní koncentrace, časovou a prostorovou variabilitou, elementárním složením a koncentracemi OC/EC vybraných velikostních frakcí atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením pro stanovení jeho zdrojů. V rámci práce byly v letech 2008 – 2010, 2012 a 2013 provedeny odběry vzorků a měření na třech vybraných lokalitách v České republice.

Cíl byl splněn následovně:

1. Stanovili jsme hmotnostní koncentraci velikostních frakcí PM_{10} , PM_{1-10} , $PM_{1,15-10}$ a $PM_{0,15-1,15}$ a jejich vzájemný podíl. Z podílu jednotlivých velikostních frakcí vyplývá důležitost identifikace zdrojů PM_1 vzhledem k průměrnému podílu $PM_{0,15-1,15}$ na PM_{10} , který na sledovaných lokalitách především v zimních měsících tvořil 85 %.
2. Vyšetřili jsme sezonní a prostorovou variabilitu velikostních frakcí PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 a PM_{1-10} . Na základě šetření jsme získali podrobné charakteristiky aerosolu s vysokým časovým rozlišením reprezentativní pro danou část ročního období, roční období a místo odběrové lokality.
3. Hodnotili jsme dynamiku velikostních distribucí osmi karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků. Z výsledků vyplývá důležitost identifikace zdrojů velikostní frakce $PM_{0,34-1,15}$, která v zimních měsících v průměru tvořila polovinu PM_{10} .
4. Identifikovali jsme zdroje hrubé frakce PM_{1-10} a $PM_{1,15-10}$. Zdroji hrubé frakce dominujících v zimních měsících bylo spalování uhlí a biomasy v obci Březno u Chomutova a Mladé Boleslavi a resuspenze silniční prachu v městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice. V létě byly hlavními zdroji hrubé frakce v obci Březno u Chomutova resuspenze půdy a bioaerosol.
5. Identifikovali jsme zdroje jemné frakce $PM_{0,15-1,15}$. Dominantním zdrojem jemné frakce zimních měsíců bylo spalování uhlí v městském obvodu Ostrava – Radvanice a Bartovice a spalování biomasy v Mladé Boleslavi.

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že data s vysokým časovým rozlišením jsou vhodná k identifikaci zdrojů velikostně segregovaného aerosolu a potvrzují reprezentativnost lokalizace měřicí stanice i délku měřicí kampaně v uvažované sezóně. Na základě těchto zjištění je ***pracovní hypotéza potvrzena.***

V práci uvedený postup identifikace velikostně segregovaného atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením je součástí metodiky s názvem *Metodika pro identifikaci a odhad podílu zdrojů znečištění ovzduší na základě krátkodobých odběrových kampaní určená vědeckým a odborným pracovištím 34840/ENV/14*, certifikovaná Ministerstvem životního prostředí České republiky.

8. Literatura

- Almeida, A. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39, 3127 – 3138.
- Baron, P.A., Willeke, K., 2005. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. New Jersey, Wiley, 2. vydání. ISBN 978-0-471-78492-0.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94-108.
- Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., 2011. PM10 source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *Science of The Total Environment* 409, 4788-4795.
- Braníš, M., Hůnová, I.(eds.), 2009. Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší, Praha, Karolinum, str. 75-77. ISBN 978-80-246-1598-1.
- ČHMÚ, Český hydrometeorologický ústav, 2012. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2012.
<http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr12cz/obsah.html>
- Cohen, D. D., Crawford, J., Stelcer, E., Bac, V.T., 2010. Characterisation and source apportionment of fine particulate matter at Hanoi 2001 to 2008. *Atmospheric Environment* 44, 230 – 328.
- Dvorska, A., Komprdova, K., Lammel, G., Klanova, J., Placha, H., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe - Seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment* 46, 147-154.
- Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment* 44, pp. 141 – 146.
- Han, J. S., Moon, K. J., Ryu, S. Y., Kim, Y. J., Perry, K. D., 2005. Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM sampler during spring 2002 at Gosan, Korea. *Atmospheric Environment* 39, 3113 – 3125.
- Harrison, R.M., Shi, J.P., Jones, M.R., 1999. Continuous measurements of aerosol physical properties in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 1037-1047.
- Harrison, R. M., Yin, J., Mark, D., Stendma, J., Appleby, R. S., Booker, J. and Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5 - 10 µm) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment* 35, 3667-3679.
- Harrison, R. M., Jones, A. M. and Lawrence, R.G., 2004. Major component composition of PM10 and PM2.5 from roadside and urban background sites. *Atmospheric Environment* 38, 4531-4538.
- Hinds, W.C., 1999. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particle. New York, Wiley, 2. vydání. ISBN 0-471-19410-7.
- Hopke P.K., 1991. An introduction in receptor modeling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 10, 21-43.
- Hopke P.K., Xie, Y., Paatero, P., 1999. Mixed multiway analysis of airborne particle composition data. *Journal of Chemometrics* 13, 343-352.
- Hopke P.K., 2003. Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics* 17, 255-265.

- Hovorka, J., Keohane, B., Marshall, G.B., 1996. Elemental and Stable Lead Isotopic Composition of PM₁₀ Aerosols by ICP-MS. *Acta Universitaria Carolinae – Environmentalica* 10, 63-70.
- Hovorka J., Braniš, M., Přibil, R., 2001. Wintertime PM₁₀ elemental composition and source apportionment in Prague and Benešov, Czech Republic, *Journal of Aerosol Science* 32, S783-784.
- Hovorka J., 2009. Atmosférický aerosol v Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší, Braniš, Hůnová eds., Praha, Karolinum. ISBN 978-80-246-1598-1.
- Cheung, K., Schafer, M., Schauer, J. J., Sioutas, C., 2012. Historical trends in the mass and chemical species concentrations of coarse particulate matter in the Los Angeles Basin and relation to sources and air quality regulations. *Journal of the Air & Waste Management Association* 62, 541 – 556.
- Chow J.C., Engelbrecht, J.P., Watson, J.G., Wilson, W.E., Frank, N.H., Zhou, T., 2002. Designing monitoring network to represent outdoor human exposure. *Chemosphere* 49, 961-978.
- Jaenicke, R., 2008. I tis atmospheric aeosol an aerosol? – A look at source and variability. *Faraday Discussions* 137, 235-243.
- Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2003. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 731-739.
- Kim, E., Hopke P.K., Larson, T.V., Covert, D.S., 2004. Analysis of ambient particle size distributions using Unmix and Positive Matrix Factorization. *Environmental Science & Technology* 38, 202-209.
- Kim, E., Hopke P.K., Larson, T.V., Maykut, N.N., Lewtas, J., 2004. Factor Analysis of Seattle fine particles. *Aerosol Science & Technology* 38, 724-738.
- Kim, E., Hopke, P.K., 2004. Improving source identification of fine particles in rural northeastern U.S. area utilizing temperature-resolved carbon fraction. *Journal of Geophysical Research* 109, D09204, 1-13.
- Kim, E., Hopke, P.K., 2004. Source apportionment of fine particles in Washington, DC, utilizing temperature-resolved carbon fractions. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54, 773-785.
- Kleeman, M.J., Schauer, J., Cass, G.R., 1999. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling and cigarettes.
- Lagudu, U.R.K., Raja, S., Hopke, P.K., Chalupa, D.C., Utell, J., Casuccio, G., Lersch, T.L., West, R.R., 2011. Heterogeneity of coarse particles in an urban area. *Environmental Science and Technology* 45, 3288-3296.
- Levy, J.I., Hanna, S.R., 2011. Spatial and temporal variability in urban fine particulate matter concentrations. *Environmental Pollution* 169, 2009-2015.
- Li, N., Hopke, P.K., Kumar, P., Cliff, S.S., Zhao, Y.J., 2013. Source apportionment of time and size resolved ambient particulate matter. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 129, 15-20.
- Marple, V.A., Rubow, K.L., Turner, W., Spengler, J.D., 1987. Lowflowrate sharp cut impactors for indoor air sampling: Design and calibration. *Journal of Air Pollution Control Association* 37, 1303-307.
- Mazzei, F., D'Alessandro, A. D., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Science of the Total Environment* 401, 81 – 89.

- Monn, Ch., Carabias V., Junker, M., Waeber, R. Karrer, M. and Wanner, H.U., 1997. Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μm (PM₁₀) and nitrogen dioxide. *Atmospheric Environment* 31, 2243–2247.
- Morawska, L., Stephen, T.H., Jamriska, M., Johnson, G., 1999. The modality of particle size distribution of environmental aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 4401-4411.
- Ogulei, D., Hopke, P. K., Zhou, L., Paatero, P., Park, S. S., Ondov, J. M., 2005. Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite. *Atmospheric Environment* 39, 3751-3762.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23-35.
- Peré-Trepart, E., Kim, E., Paatero, P., Hopke, P.K., 2007. Source apportionment of time and sizeresolved ambient particulate matter with rotating DRUM impactor. *Atmospheric Environment* 41, 5921-5933.
- Pinto, J.P., Stevens, R.K., Willis, R.D., Kellong, R., Mamane, Y, Novák, J., Šantroch, J., Beneš, I., Leníček, J., Bureš, V.. 1998. Czech air quality monitoring receptor modeling study. *Environmental Science & Technology* 32,843-854.
- Putaud, J., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrus, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R., Herrmann, H., Hitzemberger, R., Hueglin, C., Jones, A., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T., Loeschau, G., Maenhaut, W. Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
- Polissar A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L., 2001. Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources. *Environmental Science & Technology* 35, 4604-4621.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artinano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral., L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219 – 7231.
- Richard, A., Gianini, M. F. D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillon, M. C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., 2011. Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 8945-8963.
- Rogula-Kozłowska, W., Klejnowski, K., Rogula-Kopiec, P., Mathews, B., Szopa, S., 2012. A study of the seasonal Mass Closure of ambient fine and coarse Dust in Zabrze, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88, 722-729.
- Saint’Pierre, T.D., Dias, L.F., Pozebon, D., Aucelio, R.Q., Curtius, A.J., Welz, B., 2002. Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction. *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1991–2001.
- Swietlicki, E., Krejci, R., 1996. Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109/110, 519 – 525.
- Thimmaiah, D., Hovorka, J., Hopke P.K., 2009. Source apportionment of winter submicron Prague aerosols from combined particle number size distribution and gaseous composition data. *Aerosol Air Quality Research* 9, 209–236.

- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Source and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment* 400, 270 – 282.
- Turnbull, A. B. and Harrison, R. M., 2000. Major component contributions to PM₁₀ composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 34, 3129-3137.
- US EPA, Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009. EPA/600/R-08/139F, United States Environmental Protection Agency.
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=216546> .
- Viana M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E., 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141 – 1151.
- Watson, J.G. Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1113.
- Wilson, J.G., Kingham, S., Pearce, J., Sturman, A.M., 2005. A review of intraurban variation in particulate air pollution: implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444-6462.
- Wimolwattanapun, W., Hopke, P.K., Pongkiatkul, P., 2011. Source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at residential sites in metropolitan Bangkok. *Atmospheric Pollution Research* 2, 172-181.
- Yakovleva, E., Hopke P.K., Wallace, L., 1999. Receptor modeling Assessment of particle total exposure assessment methodology data. *Environmental Science & Technology* 33, 3645-3652.
- Zhou, L., Kim, E., Hopke P.K., Stanier, Ch.O., Pandis, S., 2004. Advanced Factor Analysis on Pittsburgh particle size-distribution data. *Aerosol Science & Technology* 38(S1), 118-132.
- Zhou, L., Hopke, P. K., Paatero, P., Ondov, J. M. , Pancras, J. P., Pekney N. J., Davidson, C. I., 2004. Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data. *Atmospheric Environment* 38, 4909-4920.

9. Přílohy

1. **Pokorná, P.**, Hovorka, J., Grégr, M., Kroužek, J., 2011. Sezonní variabilita hrubého aerosolu ($> 1 \mu\text{m}$) v obci Březno u Chomutova, *Zpravodaj HNĚDÉ UHLÍ*, 4:49-55.
2. Grégr, M., Hovorka, J., **Pokorná, P.**, 2012. Síťová měření variability PM_1 a PM_{10} v mikroměřítku a mezi sezónami, *Ochrana ovzduší*, 3:26-31.
3. **Pokorná, P.**, Hovorka, J., Kroužek, J., Hopke, P.K., 2013. Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(12):1412–1421.
4. Hovorka, J., Topinka, J., Bendl, J., Baranová, A., **Pokorná, P.**, Braniš, M., 2012. Podrobná charakterizace atmosférického aerosolu na lokalitě Ostrava-Radvanice v zimě 2012: velikostní distribuce k-PAU, *Ochrana ovzduší*, 5:40-43.
5. Hovorka, J., **Pokorná, P.**, Bendl, J., Baranová, A., Grégr, M., Braniš, M., 2013. Podrobná charakterizace atmosférického aerosolu na lokalitě Ostrava Radvanice-Bartovice v zimě 2012: Prostorová variabilita $\text{PM}_{2.5}$, *Ochrana Ovzduší* 2:6-8.
6. **Pokorná, P.**, Hovorka, J., Klán, M. Hopke, P.K., 20014. Source apportionment of size resolved particulate matter at a European air pollution hot spot. *Přijato k publikaci v Science of Total Environment*.
7. Hovorka, J., **Pokorná, P.**, Mikuška, P., Hopke, P.K., 2014. Identification of coarse and fine aerosol sources in airshed of residential district in proximity to large automobile factory. *Manuskript*.

Sezónní variabilita hrubého aerosolu (> 1 μ m) v obci Březno u Chomutova

Mgr. Petra Pokorná, RNDr. Jan Hovorka, Ph.D., Mgr. Michal Grégr, Ing. Jiří Kroužek

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Petra.M.Pokorna@email.cz

Přijato: 26. 7. 2011, recenzováno: 9. 8. a 15. 8. 2011

Abstrakt

V obci Březno u Chomutova byla vyhodnocována sezónní variabilita 24hodinové koncentrace hrubé frakce aerosolu o velikosti částic 1-10 μ m (PM_{1-10}) odebírané osobním kaskádovým impaktorem Sioutas po dobu tří letních kampaní (2008, 2009 a 2010) a dvou zimních kampaní (2009 a 2010). Zimní a letní kampaně se od sebe statisticky liší. Medián PM_{10} byl pro zimní období vyšší (28,2 μ g/m³) než pro období letní (18,3 μ g/m³). Naopak medián PM_{1-10} byl v zimě nižší (1,8 μ g/m³) než v létě (4,7 μ g/m³). V létě, při převládajícím Z až SZ větru, činil podíl PM_{1-10} v průměru 36 % PM_{10} a nezávisel na koncentraci PM_{10} . Naopak v zimě, při převládajícím V až JV větru, se podíl PM_{1-10} pohyboval v rozsahu 2-25 % PM_{10} , přičemž s rostoucí koncentrací PM_{10} klesal.

Seasonal variability of coarse aerosol (> 1 μ m) in Březno near Chomutov

Seasonal variability of the 24 hour concentration of coarse aerosol including particle sizes 1 to 10 μ m (PM_{1-10}) was assessed in Březno, a village near Chomutov. Aerosol particles were taken by use of a Personal Cascade Impactor Sioutas during three summer sampling campaigns (in the years 2008, 2009, and 2010) and two winter campaigns (2009 and 2010). Statistically, the summer and winter campaigns were different. PM_{10} median was higher in winter campaigns (28.2 μ g/m³) compared to summer periods (18.3 μ g/m³). In contrast, PM_{1-10} median was lower in winter (1.8 μ g/m³) than in summer (4.7 μ g/m³). In summer with prevailing W to NW wind, the ratio of PM_{1-10} formed 36 % of PM_{10} in average and was not dependant on PM_{10} levels. Compared to winter with prevailing E to SE wind, the ratio of PM_{1-10} reached 2 to 25 % of PM_{10} , while decreased with increasing PM_{10} levels.

Saisonvariabilität des Aerosols mit großen Kernen (> 1 μ m) in der Gemeinde Březno bei Chomutov

Die Saisonvariabilität der 24-Stunden-Konzentration mit der Partikelgröße 1-10 μ m (PM_{1-10}) wurde in der Gemeinde Březno bei Chomutov bewertet. Sie wurde mit dem persönlichen Kaskade-Impaktor Sioutas im Zeitraum von drei Sommerkampagnen (2008, 2009 und 2010) und zwei Winterkampagnen (2009 und 2010) abgenommen. Die Winter und die Sommerkampagnen unterscheiden sich statistisch voneinander. Der Median PM_{10} war in der Winterperiode höher (28,2 μ g/m³) als in der Sommerperiode (18,3 μ g/m³). Im Gegenteil war der Median PM_{1-10} im Winter niedriger (1,8 μ g/m³) als im Sommer (4,7 μ g/m³). Im Sommer, bei vorherrschendem westlichem bis nordwestlichen Wind, betrug der PM_{1-10} -Anteil am PM_{10} Durchschnitt 36 % von und war von der Konzentration PM_{10} nicht abhängig. Umgekehrt war es im Winter, wenn sich der PM_{1-10} -Anteil bei vorherrschendem östlichem bis südöstlichem Wind im Bereich von 2-25 % des PM_{10} bewegte, wobei er mit der steigenden PM_{10} -Konzentration sank.

Klíčová slova: PM_{10} , PM_{1-10} , osobní kaskádový impaktor Sioutas, poletavý prach, kvalita ovzduší venkova.

Keywords: PM_{10} , PM_{1-10} , Sioutas personal cascade impactor, airborne dust, rural ambient air quality.

1 Úvod

Atmosférický aerosol je soubor tuhých, kapalných nebo směsných částic suspendovaných v atmosféře o velikosti pohybující se v rozmezí od 1 nm do 100 μ m. Jejich velikostní distribuce je dána zdrojem a je, s ohledem na různorodý původ, proměnlivá [1,2].

Doba setrvání aerosolu v atmosféře se pohybuje v řádech vteřin až týdnů dle velikosti částic. U hrubého aerosolu (částice > 1 μ m) se doba setrvání v atmosféře počítá od hodiny po jeden až dva dny a je dána rovnováhou mezi sedimentací a turbulentním promícháváním v mezní vrstvě atmosféry (do výšky 2 km) [3]. Z tohoto důvodu se zdroje hrubé frakce aerosolu, ovlivňující kvalitu ovzduší lokality, nacházejí v místě či blízkém okolí [4,5,6,7]. Díky vědeckým poznatkům došlo za posledních čtyřicet let nejen v americké legislativě k vývoji standardů regulujících kvalitu vnějšího ovzduší od stanovování celkové koncentrace prašného aerosolu bez velikostního rozlišení částic TSP (*Total Suspended Particles*) k měření velikostních skupin aerosolu PM_{10} a $PM_{2,5}$ (vzorek aerosolu představuje soubor částic, kde částice o aerodynamickém průměru 10 nebo 2,5 μ m jsou předřazeným odběrovým zařízením separovány s účinností právě 50 % [8]).

V současnosti americká Agentura pro ochranu prostředí (*U.S. Environmental Protection Agency, EPA*) zvažuje vyhlášení národního standardu kvality vnějšího ovzduší (*National Ambient Air Quality Standards, NAAQS*) pro vdechovatelné (*inhalable*) hrubé částice $PM_{10-2,5}$ (částice 10 - 2,5 mikrometrů v průměru), jež by v důsledku vedlo ke změně definice standardu PM_{10} na $PM_{10-2,5}$ [9-11]. Tato plánovaná změna uznává význam měření hrubých částic a důležitost identifikace jejich zdrojů.

V obci Březno, která se nachází v blízkosti povrchového dolu Nástup, lze předpokládat, že hrubá frakce aerosolu je emitována při těžební činnosti (těžba hnědého uhlí), výrobě elektrické energie, dopravě, stavební a zemědělské aktivitě a respenzi.

Těžební činnost zahrnující odstraňování nadložní zeminy, dobývání a transport vytěženého materiálu má negativní dopady na životní prostředí. Závažnost a význam znečištění životního prostředí způsobené těžbou závisí na druhu těženého materiálu, používaných metodách těžby a mnoha jiných faktorech [12,13,14]. Hlavní těžební aktivity, zvláště povrchová těžba uhlí, přispívají přímo či nepřímo k problémům znečištění ovzduší [15].



Obr. 1: Mapa sledovaného území.

Významným zdrojem částic hrubé frakce je také výroba elektrické energie, neboť při skládkování energosádrovce a popílku na úložištích a při úletech elektrárenských popílků dochází k uvolňování aerosolových částic do okolního ovzduší [16,17].

Hrubé frakci aerosolu emitované dopravou, pocházející z otěru pneumatik, brzdových destiček a povrchu vozovky, je v současné době věnována zvýšená pozornost, neboť částice emitované otěrem přispívají v oblastech zatížených dopravou téměř stejnou měrou ke koncentracím PM_{10} jako částice produkované spalovacími motory [18].

Stavební aktivita představuje jeden z hlavních zdrojů hrubé frakce aerosolu městských aglomerací obtížně odlišitelný od resuspenze půdy vzhledem k velmi podobnému chemickému složení [19].

Zemědělská aktivita, především činnost spojená s obděláváním polí (orba, setba a sklizeň), produkuje aerosolové částice hrubé frakce o vysokých koncentracích v bezprostřední blízkosti a nižších koncentracích ve větších vzdálenostech od obdělávaného pole (> 1 km) s ohledem na směr a rychlost proudění větru. Ve většině případů se jedná o pohyblivý zdroj částic vzhledem k nepřetržitému pohybu zemědělské techniky při obdělávání polí [20].

Resuspenze je velmi důležitý zdroj hrubé frakce aerosolu označované jako prach [21].

Odhadovanými zdroji jemné frakce aerosolu na sledované lokalitě jsou tepelné elektrárny (vysokoteplotní spalovací procesy), lokální topeniště a doprava.

Česká republika, jako člen Evropské unie, je zavázána dodržováním imisních limitů pro PM_{10} a $PM_{2,5}$ vyplývajících ze směrnice 1999/30/EC [22].

V předkládané práci jsme hledali odpovědi na tyto otázky:

1. Jak se liší 24hodinové koncentrace PM_{10} a PM_{1-10} měřené

v letních kampaních od zimních, případně zda dochází ke statisticky významné meziroční změně?

2. Jaký je podíl PM_{1-10} na 24hodinové koncentraci PM_{10} pro jednotlivé sezony?

2 Experiment

2.1 Odběrová lokalita

Měření byla prováděna v centru obce Březno u Chomutova ($50^{\circ}24'$ SŠ, $13^{\circ}25'$ VD, obr. č. 1) nedaleko povrchového dolu Nástup (ve vzdálenosti 3 km od hranice obce) během tří letních kampaní v letech 2008 (11.-27.07.), 2009 (05.-19.08.) a 2010 (12.-24.08.) a dvou zimních v letech 2009 (21.01.-09.02.) a 2010 (13.-27.01.).

2.2 Sběr dat

Po dobu kampaní byl prováděn 24hodinový odběr pěti velikostních frakcí: $< 0,25$; $0,25-0,5$; $0,5-1,0$; $1,0-2,5$ a $2,5-10$ μm osobním kaskádovým impaktorem „Sioutas“ (*Personal Cascade Impactor Sampler, PCIS; SKC Inc.*) [23]. Součet všech velikostních frakcí odpovídá PM_{10} a PM_{1-10} je brán jako součet velikostních frakcí $1,0 - 2,5$ a $2,5 - 10$ μm .

Současně byla zaznamenávána 5minutová meteorologická data: rychlost a směr větru, teplota, relativní vlhkost a globální radiace.

Kaskádní impaktor byl umístěn uvnitř izotermické stanice a připojen na vertikální nerezové potrubí o délce 2 m a průměru 0,5 cm umožňující odběr venkovního vzduchu ve výšce cca 4,5 m nad zemí. Konec odběrového potrubí byl opatřen sítkou proti hmyzu a krytem proti dešti.

Filtry do impaktoru o průměru 25 mm (4 vnitřní stupně) a 37 mm (poslední „backup“ stupeň) byly vždy před a po expozici ekvilibrovány při 50% relativní vlhkosti (RH) a váženy

v klimatizované váhově (20 °C, 50% RH) na mikrováhách (Mettler Toledo MX5). Elektrický náboj byl odstraněn vysoko-
napěťovým rámem (Hauck).

Následně byly počítány 24hodinové koncentrace PM_{10} a detekční limity (tabulka č. 1). Detekční mez byla stanovena jako 3σ rozdílu hmotnosti slepých vzorků (filtry, se kterými jsou provedeny shodné úkony jako s filtry určenými k odběru vzorků, s 5vteřinovou expozicí) před a po expozici (vztaženo k objemu vzduchu přefiltrovanému za 24 hodin), při celkovém počtu 7 sad slepých vzorků.

3 Výsledky

3.1 24hodinové koncentrace a sezónní variabilita PM_{10} a PM_{1-10}

Po dobu letních kampaní v letech 2008, 2009 a 2010 činily průměrné 24hodinové koncentrace PM_{10} 23,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 17,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 16,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (grafy č. 1-3). Průměrná hodnota pro letní období byla 19,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Po dobu zimních kampaní v letech 2009 a 2010 činily průměrné 24hodinové koncentrace PM_{10} 22,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 40,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (grafy č. 4-5). Průměrná hodnota pro zimní období byla 30,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

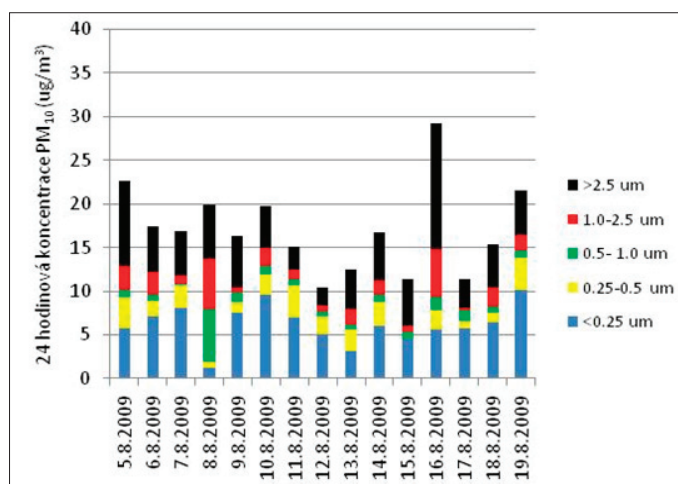
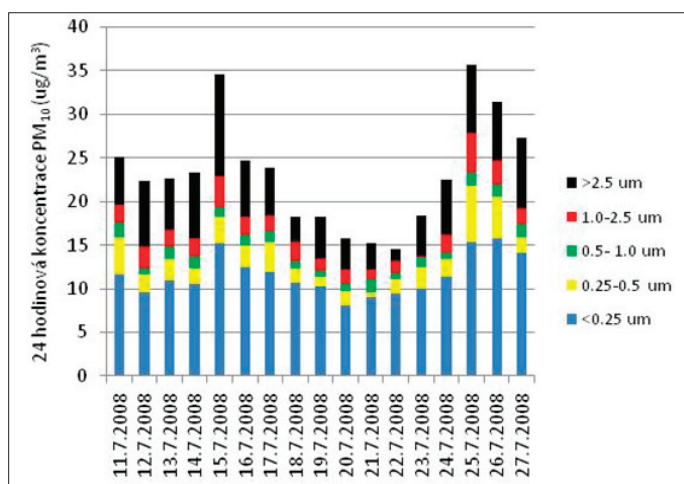
Tab. 1: Detekční limit PCIS.

Osobní kaskádový impaktor Sioutas (PCIS)	
Velikostní frakce	Detekční limit
> 2,5 μm	0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
2,5 - 1,0 μm	0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1,0 - 0,5 μm	1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
0,5 - 0,25 μm	0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
< 0,25 μm	8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

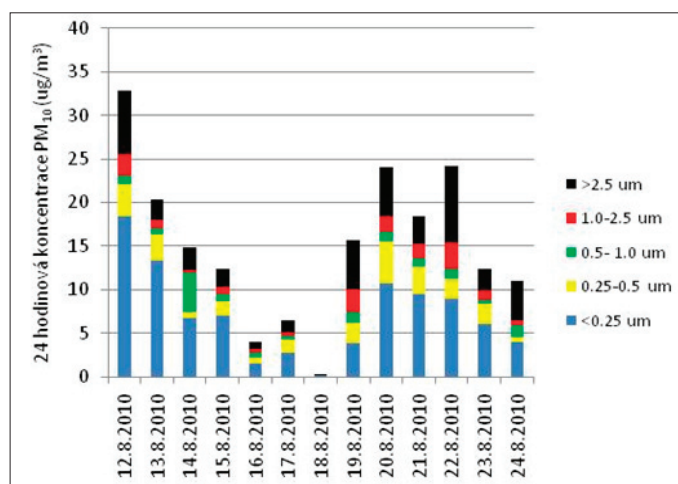
Odlišnost hodnot 24hodinové koncentrace PM_{10} naměřených meziročně v rámci letních kampaní je statisticky nevýznamná: hodnota mediánů 22,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008), 16,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2009) a 15,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2010). Odlišnost v rámci kampaní zimních je statisticky významná: hodnota mediánů 20,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2009) a 36,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2010).

K vyšetření sezónní variability průměrných hodnot 24hodinových koncentrací PM_{10} s ohledem na PM_{1-10} byl použit Kruskal-Wallisův test.

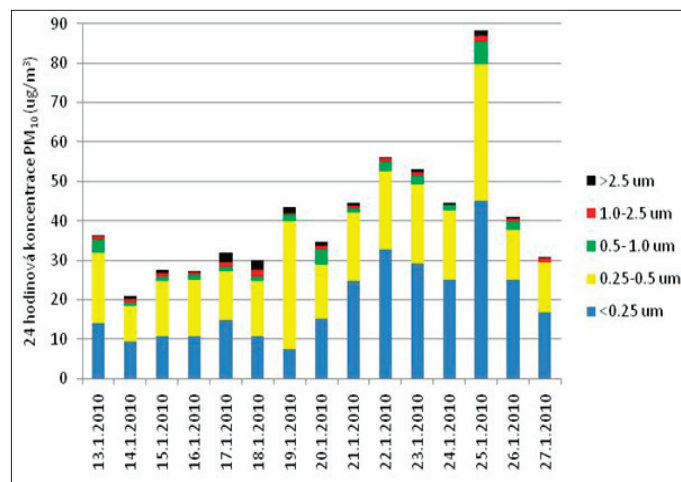
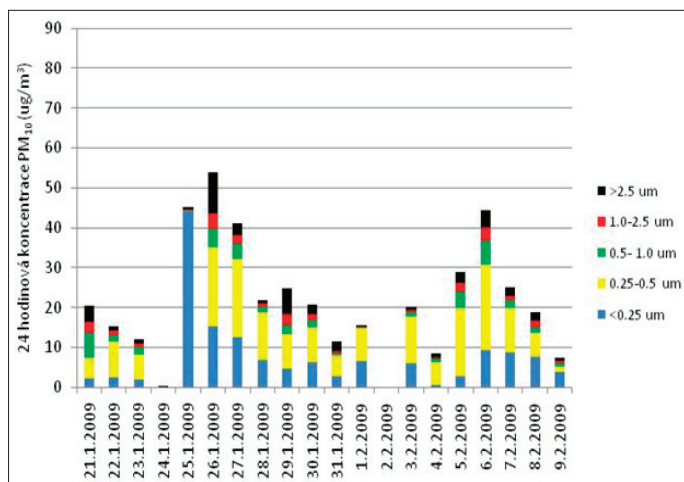
V použitých krabicových grafech je umístění dvou protilehlých stran krabicového diagramu určeno hodnotami prvního a třetího kvantilu (kvantily 25 % a 75 %), střední příčka je na úrovni mediánu. Tykadla, která vybihají ven z obdélníku, představují rozšíření kvantilového rozpětí o 1,5násobek hodnot prvního a tře-



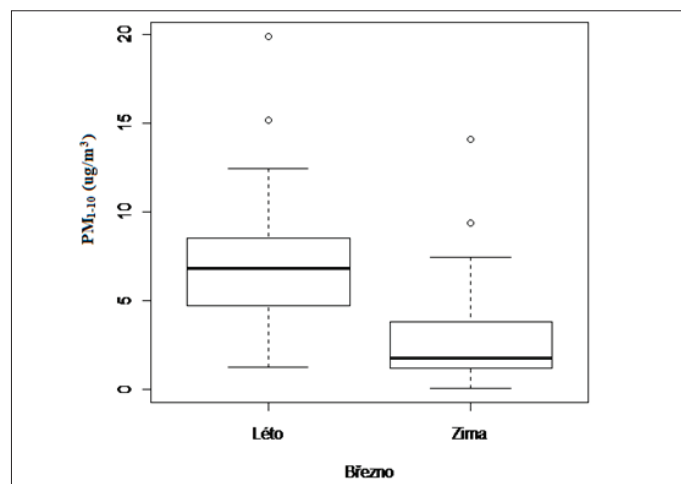
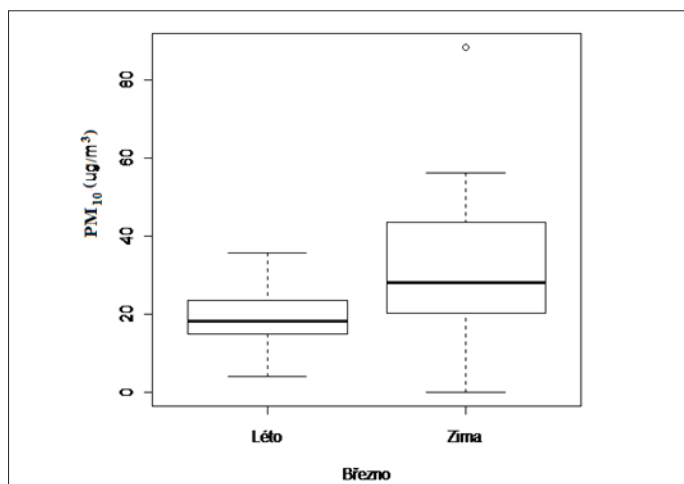
Graf 1 - 2: Hodnoty 24hodinové koncentrace PM_{10} naměřené v průběhu letní měřicí kampaně 2008 a 2009.



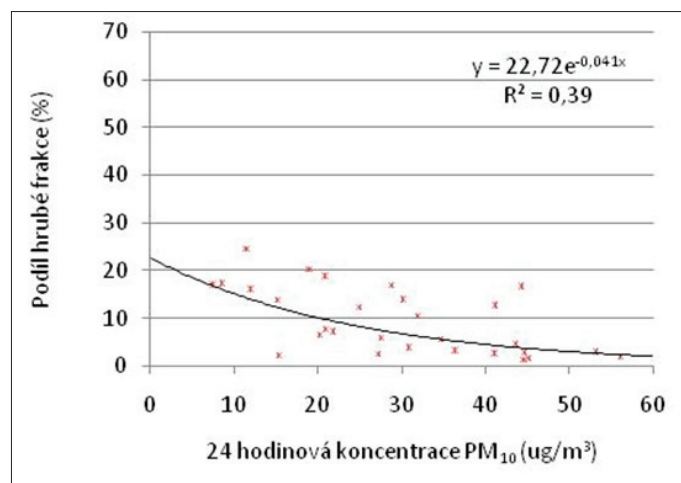
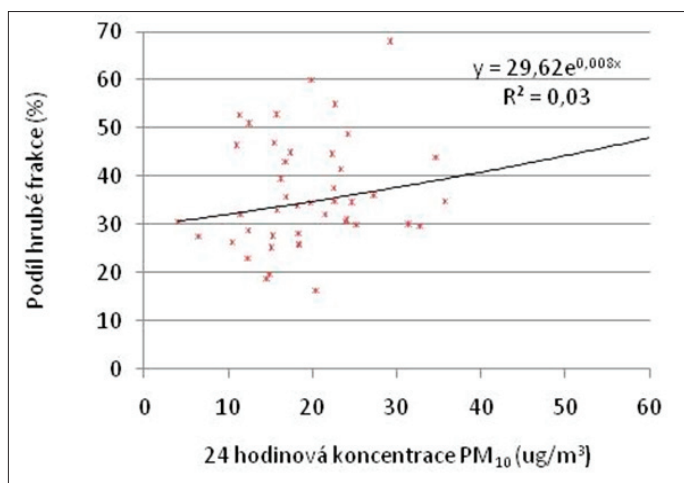
Graf 3: Hodnoty 24hodinové koncentrace PM_{10} naměřené v průběhu letní měřicí kampaně 2010.



Graf 4-5: Hodnoty 24hodinové koncentrace PM_{10} naměřené v průběhu zimní měřicí kampaně 2009 a 2010.



Graf 6-7: Sezónní variabilita 24hodinové koncentrace PM_{10} a PM_{1-10} .



Graf 8-9: Procentuální podíl PM_{1-10} na PM_{10} v průběhu letní a zimní měřicí kampaně.

tího kvartilu. Pokud jsou výsledky mimo uvedené rozšířené kvantilové rozpětí, jsou vyznačeny zvlášť jako odlehlá pozorování.

Zimní a letní kampaně se od sebe v obou případech (PM_{10} a PM_{1-10}) statisticky liší: medián PM_{10} je významně vyšší v zimě ($28,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) než v létě ($18,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a medián PM_{1-10} je nižší v zimě ($1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) než v létě ($4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Podíl PM_{1-10} na celkové 24hodino-

vé koncentraci PM_{10} byl významně vyšší v období letních kampaní ve srovnání s kampaněmi zimními ($7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respektive $3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) jak znázorňují grafy č. 6-7.

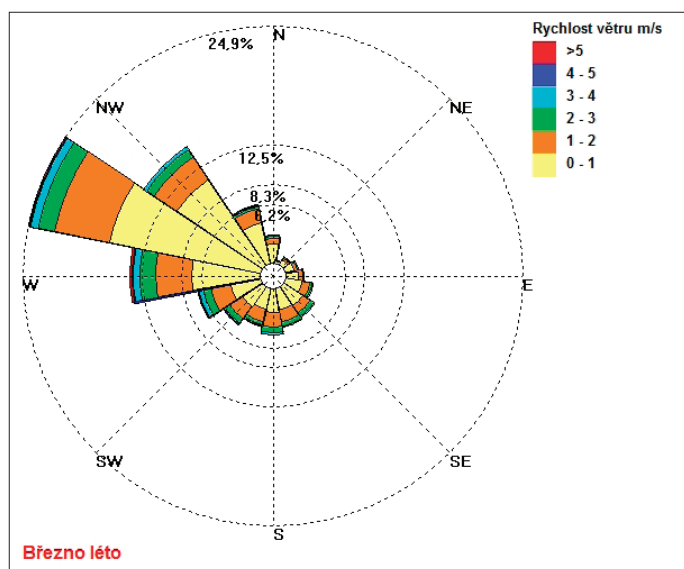
Hodnoty 24hodinové PM_{1-10} se meziročně v rámci letních i zimních kampaní od sebe statisticky neliší. V letních měsících podíl PM_{1-10} s rostoucí koncentrací PM_{10} zdánlivě roste, ale není

statisticky signifikantní (graf č. 8). Naopak v zimním období podíl PM_{1-10} výrazně klesá. V případě 24hodinového limitu $PM_{10} - 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - by podíl PM_{1-10} pro zimní období činil přibližně 5 % (graf č. 9).

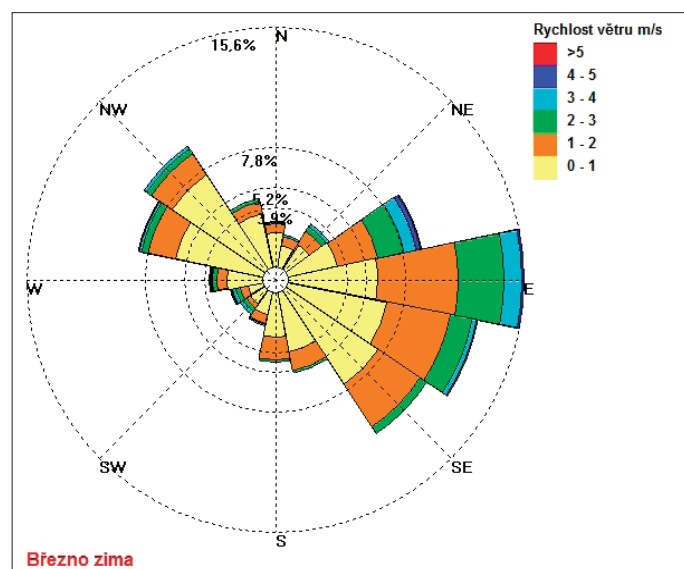
Podíl PM_{1-10} po dobu letních kampaní tvořil v letech 2008 33 %, 2009 43 % a 2010 32 % a po dobu kampaní zimních v letech 2009 19 % a 2010 4 %, což v průměru odpovídá podílu 36 % respektive 12 %.

3.2 Vliv meteorologie

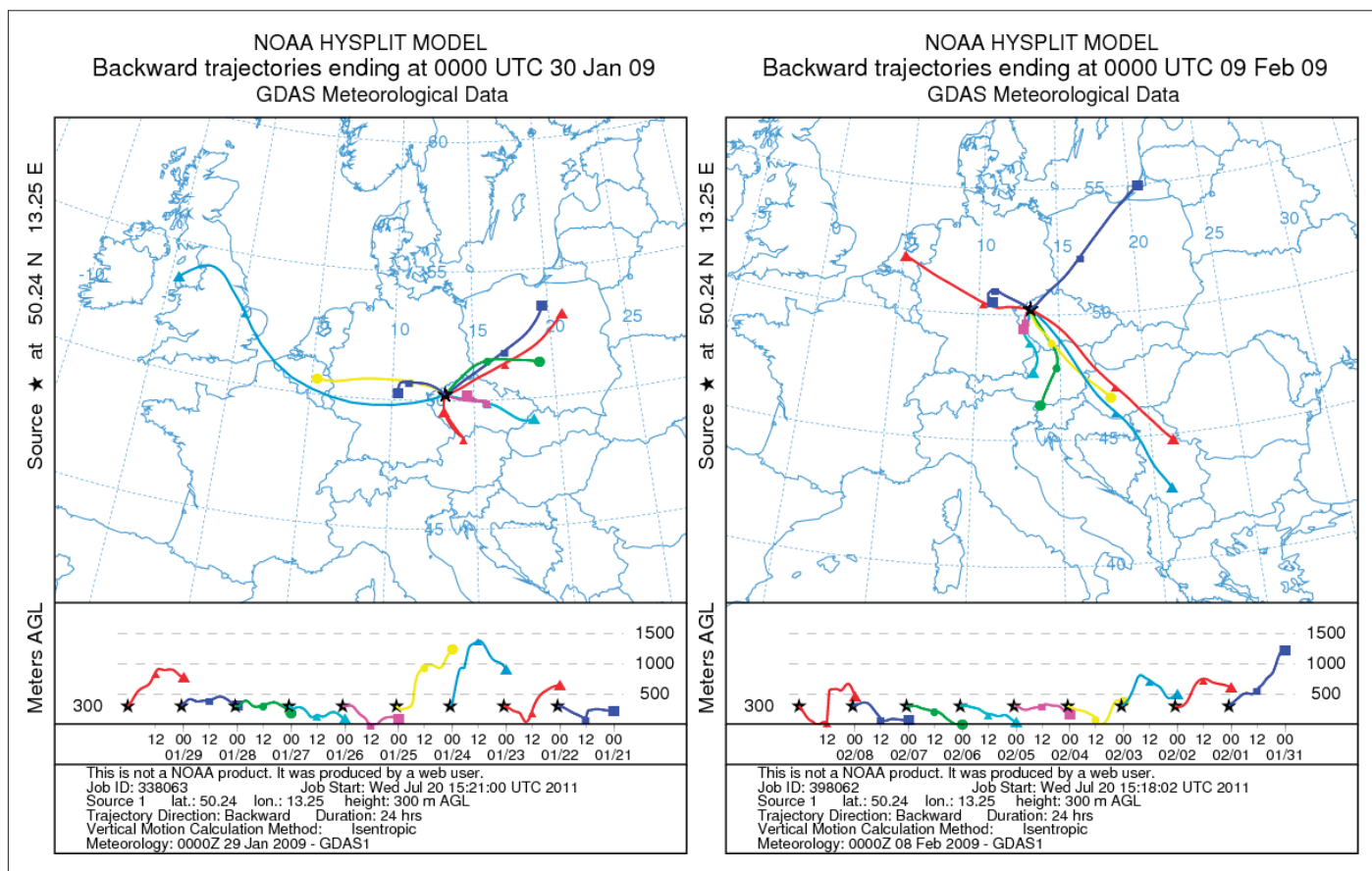
Z větrných růžic je zřejmé převládající Z až SZ proudění větru po dobu letních měřicích kampaní, tedy směrem od povrchového dolu (obr. č. 2). V průběhu zimních měřicích kampaní byl při převládajícím V až JV proudění větru naměřen malý podíl PM_{1-10} (obr. č. 3).



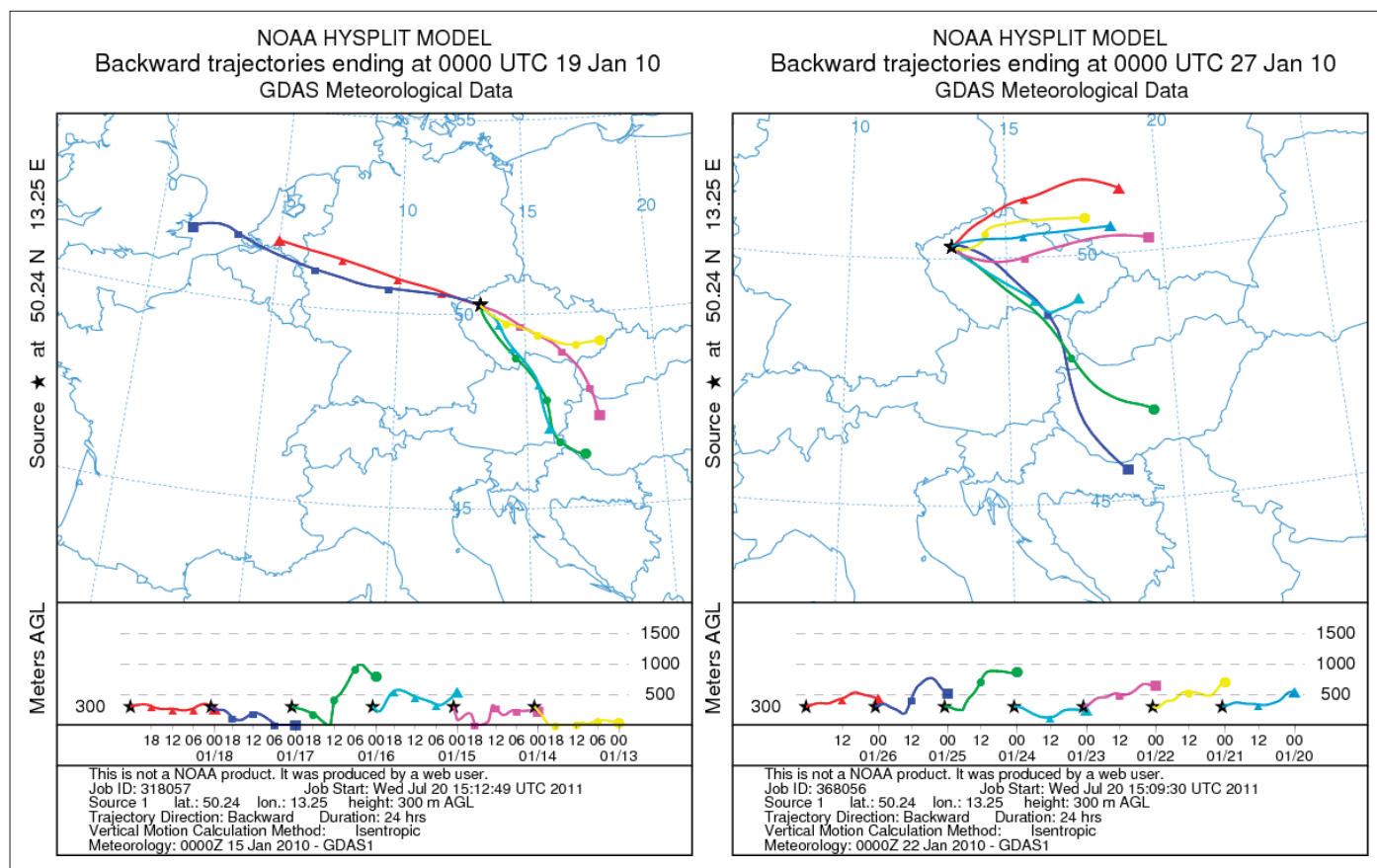
Obr. 2: Větrná růžice pro letní období.



Obr. 3: Větrná růžice pro zimní období.



Obr. 4-5: Proudění vzdušných mas po dobu zimní měřicí kampaně v roce 2009 [24].



Obr. 6-7: Proudění vzdušných mas po dobu zimní měřicí kampaně v roce 2010 [24].

K ověření shody globálního proudění vzdušných mas s naměřeným prouděním větru v obci Březno byl použit model zpětných trajektorií vzdušných mas Hysplit (obr. č. 4-7).

Závislost 24hodinové koncentrace hrubé frakce na relativní vlhkosti vzduchu testovaná lineární regresí pro obě roční období nebyla prokázána.

4 Závěr

Odlíšnost zimních a letních kampaní pro 24hodinové koncentrace PM_{10} i PM_{1-10} byla statisticky významná, což dokládá medián PM_{10} pro léto $18,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a zimu $28,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a medián PM_{1-10} pro léto $4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a pro zimu $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Průměrně vyšší koncentrace PM_{1-10} v letních měsících jsou dány větší prašností běžnou pro toto roční období.

Hodnoty 24hodinové PM_{1-10} se meziročně v rámci letních i zimních kampaní od sebe statisticky neliší. V letních měsících podíl PM_{1-10} s rostoucí koncentrací PM_{10} zdánlivě roste, ale není statisticky signifikantní. Naopak v zimním období podíl PM_{1-10} výrazně klesá.

V letním období tvořily částice PM_{1-10} v průměru 36 % z PM_{10} při převládajícím Z až SZ proudění ze směru od povrchového dolu. V zimě pak tvořily částice PM_{1-10} v průměru pouhých 12 % při převládajícím V až JV proudění ze směru od dopravní komunikace. Vzhledem k této skutečnosti není možné v zimních měsících považovat těžební činnost za hlavní zdroj PM_{1-10} ve sledované lokalitě. Naopak, výrazný pokles podílu hrubé frakce při rostoucí koncentraci PM_{10} ukazuje, zejména během epizod inverzního

teplotního zvrstvení mezní vrstvy atmosféry, že kvalitu ovzduší během těchto epizod zásadně ovlivňují zdroje emitující jemnou frakci aerosolu. Takovými zdroji jsou vysokoteplotní procesy využívané například při výrobě elektřiny.

Pro detailnější odhad zdrojů PM_{1-10} v ovzduší obce Březno, zejména jedná-li se o rozlišení úletového popílku od surového uhlí, je nezbytná chemická analýza odebraných vzorků doplněná o analýzu mikroskopickou.

Poděkování

Práce vznikla v rámci projektu VaV SP/1a3/149/08 MŽP „Stanovení koncentrací atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením za účelem odhadu jeho zdrojů a toxicity“.

Literatura

- [1] HARRISON, R. M., SHI, J.P. AND JONES, M. R.: *Continuous measurements of aerosol physical properties in the urban atmosphere*. Atmospheric Environment, 33, pp. 1037-1047, 1999.
- [2] MORAWSKA, L., STEPHEN, TH., JAMRISKA, M. AND JOHNSON, G.: *The modality of particle size distribution of environmental aerosols*, Atmospheric Environment, 33, pp. 4401-4411, 1999.
- [3] BRANIŠ, M., HUŇOVÁ, I.: *Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší*. Karolinum, str. 75-77, 2009. ISBN 978-80-2461-598-1.

- [4] TURNBULL, A. B. AND HARRISON, R. M.: *Major component contributions to PM_{10} composition in the UK atmosphere*. Atmospheric Environment, 34, pp. 3129-3137, 2000.
- [5] HARRISON, R. M., JONES, A. M. AND LAWRENCE, R.G.: *Major component composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ from roadside and urban background sites*. Atmospheric Environment, 38, pp. 4531-4538, 2004.
- [6] HARRISON, R. M., YIN, J., MARK, D., STENDMA, J., APPLEBY, R. S., BOOKER, J. AND MOORCROFT, S.: *Studies of the coarse particle (2.5 - 10 μm) component in UK urban atmospheres*. Atmospheric Environment, 35, pp. 3667-3679, 2001.
- [7] MONN, CH., CARABIAS V., JUNKER, M., WAEBER, R. KARRER, M. AND WANNER, H.U.: *Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μm (PM_{10}) and nitrogen dioxide*. Atmospheric Environment, 31(15), pp. 2243-2247, 1997.
- [8] VANDERPOOL, R., ELLESTAD, T., HANLEY, T., SHEFFE, R., HUNIKE, E., SALOMON, P., MURDOCH, R., NATARAJAN, S. AND NOBEL, CH.: *Multi-site evaluations of candidate methodologies for determining coarse particulate matter (PMc) concentration*. USEPA and RTI International, 2004.
- [9] HWANG, I., HOPKE, P. K. AND PINTO, J. P.: *Source apportionment and spatial distributions of coarse particles during regional pollution study*. Environ. Sci. Technol., 42, pp. 3524-3530, 2008.
- [10] YIN, J. AND HARRISON, R. M.: *Pragmatic mass closure study for PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_{10} at roadside, urban background and rural sites*. Atmospheric Environment, 42, pp. 980-988, 2008.
- [11] Proposal to Revise the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter : EPA 71 FR 2620. U.S. Environmental Protection Agency, Fact Sheet [online]. 2006, [cit. 2011-07-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.epa.gov/air/particles/fs20051220pm.html>>.
- [12] GHOSE, M. K.: *Generation and quantification of hazardous dusts from coal mining in the Indian context*. Environ. Monit. Assess., 130, pp. 35-45, 2007.
- [13] GHOSE, M. K.: *Opencast coal mining in India: Development of emission factors and quantification of mine dust emission*. Environmental Quality Management, 17(2), pp. 51-58, 2007.
- [14] ONDER, M. AND YIGIT, E.: *Assessment of respirable dust exposure in an opencast coal mine*. Environ. Monit. and Assess., 152, pp. 393-401, 2009.
- [15] JONES, A. M., HARRISON, R. M. AND BAKER: *The wind speed dependence of the concentrations of airborne particulate matter and NO_x* . Atmospheric Environment, 44, pp. 1682-1690, 2010.
- [16] FISHMAN, N.S., RICE, C.A., BREIT, G.N. AND JOHNSON, R.D.: *Sulfur-bearing coatings on fly ash from a coal-fired power plant: composition, origin, and influence on ash alteration*. Fuel, 78, pp. 187-196, 1999.
- [17] BHANARKAR, A.D., GAVANE, A.G., TAJNE, D.S., TAMHANE, S.M. AND NEMA, P.: *Composition and size distribution of particulates emissions from a coal-fired power plant in India*. Fuel, 87, pp. 2095-2101, 2008.
- [18] GIETL, J.K., LAWRENCE, R., THORPE, A.J. A HARRISON, R.M.: *Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road*. Atmospheric Environment, 44, pp. 141-146, 2010.
- [19] BEGUM, B.A., BISWAS S.K., KIM, E., HOPKE, P.K. AND KHALIQUZZAMAN M.: *Investigation of Sources of Atmospheric Aerosol at a Hot Spot Area in Dhaka, Bangladesh*. J. Air & Waste Manage. Assoc., 55, pp. 227-240, 2005.
- [20] WANG, J., HISCOX, A.L., MILLER, D.R., MEYER, T.H. A SAMMIS T.W.: *Aerodynamic Lagrangian, field-scale model of dust dispersion from agriculture tilling operations*. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 51(5), pp. 1763-1774, 2008.
- [21] CIVIŠ, M., HOVORKA, J., THIMMAIAH, D.: *Stanovení velikostní distribuce částic resuspendovatelné složky vzorků z povrchového hnědouhelného dolu v resuspenzní komoře*. Zpravodaj Hnědé uhlí 1/2011, pp. 34-44, ISSN 1213 – 1660.
- [22] EU Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphure dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, 1999.
- [23] MISRA, CH., SINGH, M., SHEN, S., SIOUTAS, C. AND HALL, P. M.: *Development and evaluation of personal cascade impactor sampler (PCIS)*. Journal of Aerosol Science, 33, pp. 1027-1047, 2002.
- [24] HYSPLIT transport and dispersion model, NOAA Air Resources Laboratory (ARL) [online]. [cit. 2011-07-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>>.

SÍŤOVÉ MĚŘENÍ VARIABILITY PM_1 A PM_{10} V MIKROMĚŘÍTKU A MEZI SEZÓNAMI

Michal Grégr, Jan Hovorka, Petra Pokorná

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, gregr@seznam.cz, hovorka@nbox.cesnet.cz

ABSTRAKT

Studie hodnotí, zda jsou rozdíly mezi DustTraky s impaktory na PM_1 , respektive PM_{10} v mikroměřítku až středním měřítku statisticky významné. Statisticky významné rozdíly v hodnotách PM mohou být rozhodující pro reprezentativní umístění měřicí stanice na dané lokalitě.

K měření byla použita sada 7 přenosných laserových nefelometrů DustTrak (8520, TSI). Koncentrace PM_1 a PM_{10} byly kontinuálně měřeny v pětiminutových intervalech. Každá frakce byla na každé lokalitě měřena minimálně po dobu tří dnů. Měření probíhalo na 4 lokalitách s různými zdroji aerosolu. Vzdálenosti mezi DustTraky se na jednotlivých lokalitách pohybovaly mezi 80–220 m, 30–500 m, 70–150 m, 30 m a měření probíhalo na území o rozloze 57 000 m², 290 000 m², 29 000 m², 240 m² ve velkém městě (Praha), malém městě (Březno u Chomutova), na pozadové lokalitě (Láz) a dálnici (Dobré Štěstí).

Ke statistickému posouzení byl použit neparametrický Wilcoxonův znaménkový test rozdílu pro 2 závislé výběry, rozlišující řazení. Podle očekávání nebyl prokázán statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$) v PM_1 mezi jednotlivými DustTraky na jednotlivých lokalitách v průběhu letní i zimní sezóny. Na rozdíl od PM_1 byly u PM_{10} zaznamenány Wilcoxonovým testem statisticky významné rozdíly na pozadové lokalitě a na malém městě. Tyto rozdíly ovšem byly prokázány u 3 z 50 možných případů pro zimní měření PM_{10} . Porovnání mediánů v těchto případech ale říká, že ani mezi těmito stanovišti statisticky významný rozdíl není.

Klíčová slova: atmosférický aerosol, DustTrak, město, dálnice, pozadí

SEASONAL AND MICROSCALE VARIABILITY OF PM_1 AND PM_{10}

The study evaluates the middle scale spatial/seasonal variability of PM_1 and PM_{10} at four sampling localities. Statistical significant differences in PM values could be crucial for a representative placement of a measuring station at the locality.

A set of 7 portable laser nephelometers DustTrak – DT (8520, TSI) was used to record 5 minute integrates of PM_1 and PM_{10} consecutively for each size for 3 days at 4 localities. The localities were rural, urban, background and freeway and contrasted as far as the main aerosol sources are concerned. At each locality, inter-DT distances ranged from 30–500 m, 80–220 m, 70–150 m, and 30 m and total area covered 290 000 m², 57 000 m², 29 000 m², 240 m² in rural, urban, background and freeway locality, respectively.

Wilcoxon signed-ranks test for 2 dependent samples was used to evaluate the variability. As expected, PM_1 did not vary statistically significantly ($\alpha = 0.05$) among DT's at all localities in both winter and summer. Contrary to PM_1 , inter-DT PM_{10} values varied significantly at background and rural localities, according to the Wilcoxon test. These differences occurred in 3 out of 50 possibilities for winter measurements. However, there is no statistically significant difference for PM_{10} median values.

Keywords: atmospheric aerosol, DustTrak, urban, freeway, background

ÚVOD

V ochraně a zlepšování kvality ovzduší hraje klíčovou roli monitoring, který je definován jako specializovaně zacílené měření s určitým záměrem aktivního ovlivňování, regulování či omezování jevů příčinně souvisejících se sledovanými veličinami [1]. Nejedná se tedy o pouhé sbírání dat a jejich grafické prezentování, ale je základem pro formulování celé politiky ochrany ovzduší a jeho důležitost je tak zřejmá. Součástí kvalitního monitoringu je správně navržená monitorovací síť s vyváženou hustotou měřicích stanic tak, aby poskytovala objektivní pohled na znečištění ovzduší v dané oblasti.

Reprezentativní umístění měřicí stanice hraje v monitorování a následném hodnocení kvality ovzduší klíčovou roli. Určení reprezentativního stanoviště není evidentní bez měření v jeho

blízkém okolí [2]. Měřicí stanice se umísťují na různé typy lokalit dle účelu měření. Obecné zásady a doporučení na rozmístování monitorovacích stanic, jejich klasifikaci, volbu metod měření a další požadavky uvádí zejména dokument WHO [3] a dále dokument vydaný Evropskou agenturou životního prostředí Criteria for EUROAIRNET [4].

V této práci byla prováděna měření PM_1 a PM_{10} v mikroměřítku až středním měřítku na lokalitách charakterizujících velké město, malé město s blízkými významnými zdroji atmosférického aerosolu (tepelné elektrárny a hnědohelný dům se skládkami popílku), dálnici a pozadovou lokalitu. Prostorová variabilita PM byla vyhodnocována pro ověření reprezentativního umístění mobilní stanice Laboratoře pro měření kvality ovzduší, která je součástí Ústavu pro životní prostředí na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Mobilní stanice sloužila pro zevrub-

Tab. 1: Seznam lokalit

Lokalita	Typ lokality	Geografické souřadnice	Plocha měřené lokality	Vzdálenosti DT	Doba měření	
					Léto 2009	Zima 2010
Praha	velké město	50°4'N – 14°25'E	57 000 m ²	80–220 m	3. 6. – 19. 6.	12. 3. – 19. 3.
Březno	malé město	50°24'N – 13°25'E	290 000 m ²	90–500 m	6. 8. – 12. 8.	7. 1. – 13. 1.
Láz	pozadí	49°39'N – 13°54'E	29 000 m ²	70–150 m	23. 8. – 28. 8.	19. 2. – 26. 2.
Dobré Štěstí	dálnice – zeď	49°41'N – 13°18'E	240 m ²	30 m	10. 9. – 29. 9.	28. 1. – 4. 2.

nou charakterizaci lokálního atmosférického aerosolu. Mikroměřítka o rozsahu 10–100 m se nejčastěji používá k hodnocení osobní expozice nebo ke krátkodobým měřením k definování reprezentativních zón pro jiná stanoviště [2]. Rovněž střední měřítka o rozsahu 100–500 m je vhodné k hodnocení reprezentativních zón pro standardizovaná stanoviště [5].

EXPERIMENT

Přístroje

Koncentrace aerosolu měřily přenosné laserové nefelometry DustTrak – DT (model 8520, TSI). DT stanoví hmotnostní koncentrace PM_1 a PM_{10} na základě rozptylu koherentního infračerveného záření na proudu aerosolu při průtoku $1,7 \text{ lmin}^{-1}$. Nejmenší aerodynamický průměr efektivně detekované částice DT je dán vlnovou délkou laseru 780 nm a činí $0,2 \mu\text{m}$. Největší aerodynamický průměr je dán mezním průměrem částic impaktoru osazeným na vstupu DT a má hodnotu 1 nebo $10 \mu\text{m}$. PM_1 tak představuje soubor částic o velikosti v rozsahu $0,2–1 \mu\text{m}$ a PM_{10} v rozsahu $0,2–10 \mu\text{m}$. Obě velikostní frakce byly měřeny s integrační dobou 5 minut. DT byly uloženy v ochranných kufříčích na stativech. Vzdůch nasávala všesměrová odběrová hlavice s ústím ve výšce 1,5 m nad terénem. Detailní popis rozmístění DT viz kapitola Lokality.

Pro přepočítání dat z DT na skutečné hodnoty byly vypočteny převodní koeficienty. Za tímto účelem byla využita data z osobního kaskádového impaktory „Sioutas“ (Personal Cascade Impactor Sampler, PCIS; SKC Inc.). PCIS vzorkoval pět velikostních frakcí o aerodynamickém průměru částice $> 0,25$; $0,25–0,5$; $0,5–1,0$; $1,0–2,5$ a $2,5–10 \mu\text{m}$ po 24 hodin při průtoku 9 lmin^{-1} . Součet všech pěti velikostních frakcí odpovídá PM_{10} , přičemž součet frakcí o aerodynamickém průměru částice $> 0,25$; $0,25–0,5$; $0,5–1,0$ je uvažován jako PM_1 .

Sběr dat (viz obrázky 2–5 na 3. straně obálky)

Měření probíhala během 2 kampaní: letní (3. 6. – 29. 9. 2009) a zimní (7. 1. – 19. 3. 2010). Každá frakce byla měřena po dobu minimálně 3 dnů. 4 níže popsané lokality představují mikroměřítka (10–100 m, Láz, Dobré Štěstí), respektive střední měřítka (100–500 m, Praha, Březno), na jejichž ploše byly DT rozmístěny (pokud možno ve stejné výšce a mimo bezprostřední blízkost zjevných zdrojů aerosolu).

Zpracování dat

Kolokace

Na měřených lokalitách proběhla 4 kolokační měření – v létě a zimě pro PM_1 i PM_{10} . Při každé kolokaci bylo získáno v prů-

Tab. 2: Převodní koeficienty pro 24h PM_{10} PM_1 mezi DT a PCIS

Lokalita	LÉTO 2009		ZIMA 2010	
	PM_1	PM_{10}	PM_1	PM_{10}
Praha	1,7	2,5	4,0	3,1
Březno	2,9	2,7	4,1	3,6
Láz	2,1	1,9	4,3	3,5
Dobré Štěstí	3,8	2,9	5,2	4,5

měru 93 hodnot. DT s nejnovější kalibrací byl zvolen jako referenční. K jeho naměřeným datům byla vztažena data ostatních přístrojů. K přepočtům byla použita mocinná regrese ($y = a * x^b$), podle které je koncentrace naměřená referenčním DT y rovna koncentraci x naměřené druhým přístrojem, upravené pomocí koeficientů a a b . Hodnota spolehlivosti se pohybovala v rozmezí $R^2 = 0,670–0,999$.

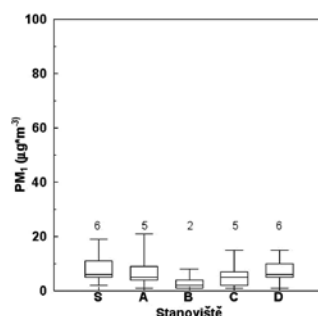
Po dosazení koeficientů a a b do rovnice

$$y = a * x^b$$

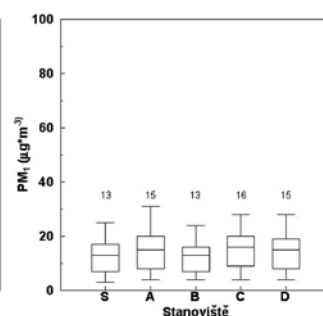
bylo třeba vyjádřit x :

$$x = (y/a)^{1/b}$$

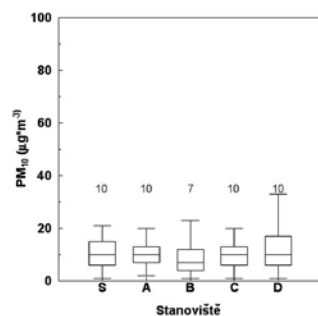
Graf 1: Krabicový graf pro PM_1 na pěti stanovištích v Praze, léto



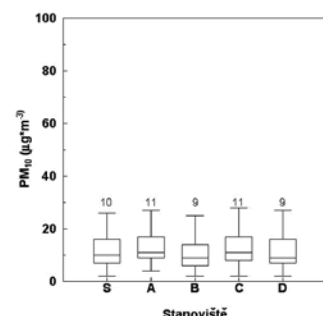
Graf 2: Krabicový graf pro PM_1 na pěti stanovištích v Praze, zima



Graf 3: Krabicový graf pro PM_{10} na pěti stanovištích v Praze, léto



Graf 4: Krabicový graf pro PM_{10} na pěti stanovištích v Praze, zima



Tab. 3: Z-skóre, PM_1 , Praha, léto

	S	A	B	C	D
S		30,7	34,5	32,1	9,3
A	30,7		34,5	22,2	28,3
B	34,5	34,5		34,0	34,5
C	32,1	22,2	34,0		27,5
D	9,3	28,3	34,5	27,5	

Tab. 4: Z-skóre, PM_1 , Praha, zima

	S	A	B	C	D
S		17,8	10,7	17,8	17,7
A	17,8		17,8	2,9	15,3
B	10,7	17,8		17,8	17,5
C	17,8	2,9	17,8		15,7
D	17,7	15,3	17,5	15,7	

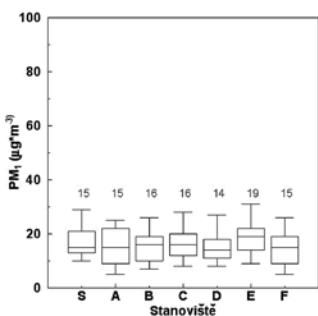
Tab. 5: Z-skóre, PM_{10} , Praha, léto

	S	A	B	C	D
S		15,5	34,6	26,7	10,2
A	15,5		31,5	8,7	13,7
B	34,6	31,5		29,7	34,2
C	26,7	8,7	29,7		19,2
D	10,2	13,7	34,2	19,2	

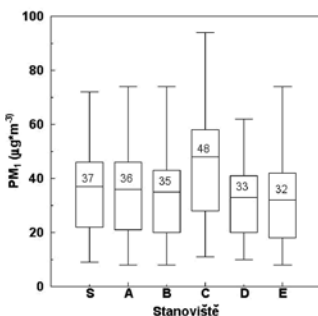
Tab. 6: Z-skóre, PM_{10} , Praha, zima

	S	A	B	C	D
S		14,3	20,9	15,8	7,5
A	14,3		20,9	5,0	17,5
B	20,9	20,9		20,9	20,1
C	15,8	5,0	20,9		19,1
D	7,5	17,5	20,1	19,1	

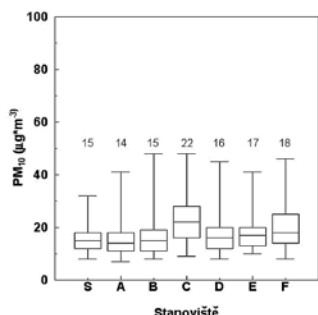
Graf 5: Krabicový graf pro PM₁ na sedmi stanovištích v Březně, léto



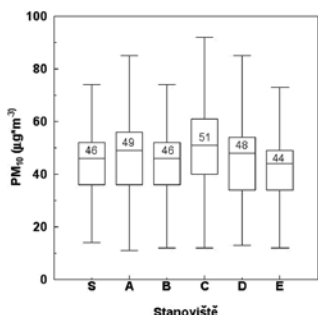
Graf 6: Krabicový graf pro PM₁ na sedmi stanovištích v Březně, zima



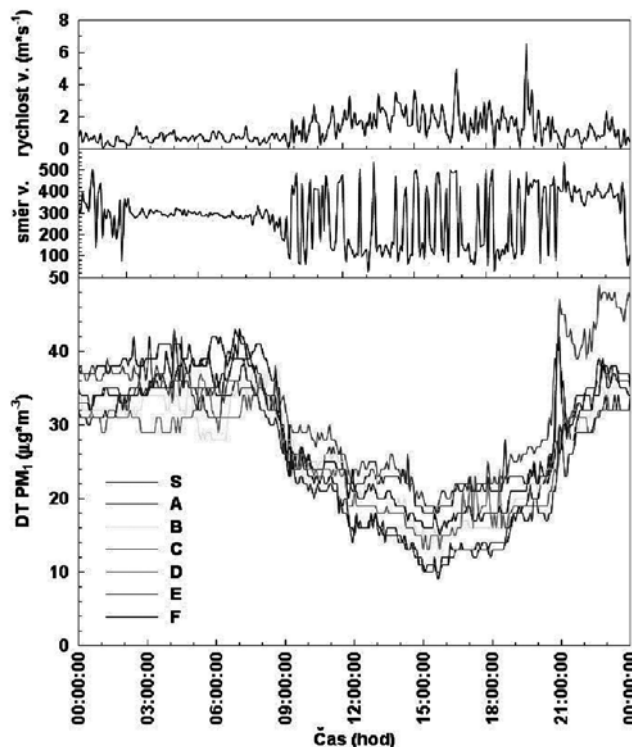
Graf 7: Krabicový graf pro PM₁₀ na sedmi stanovištích v Březně, léto



Graf 8: Krabicový graf pro PM₁₀ na sedmi stanovištích v Březně, zima



Graf 9: Vliv rychlosti a směru větru na koncentraci PM₁, v Březně 7. 8. 2009



Tab. 7: Z-skóre, PM₁, Březno, léto

	S	A	B	C	D	E	F
S		8,7	19,2	9,8	23,9	21,1	21,4
A	8,7		5,7	5,0	12,0	20,8	18,4
B	19,2	5,7		17,2	13,5	25,1	12,9
C	9,8	5,0	17,2		22,8	21,3	21,2
D	23,9	12,0	13,5	22,8		25,4	4,5
E	21,1	20,8	25,1	21,3	25,4		24,3
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3	

Tab. 8: Z-skóre, PM₁, Březno, zima

	S	A	B	C	D	E
S		5,9	12,2	21,4	17,9	21,1
A	5,9		7,6	23,7	14,2	17,4
B	12,2	7,6		23,6	8,4	11,5
C	21,4	23,7	23,6		23,2	23,3
D	17,9	14,2	8,4	23,2		1,8
E	21,1	17,4	11,5	23,3	1,8	
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3

Tab. 9: Z-skóre, PM₁₀, Březno, léto

	S	A	B	C	D	E	F
S		11,5	5,5	25,4	18,9	21,6	24,6
A	11,5		9,9	23,4	17,4	21,8	24,7
B	5,5	9,9		24,4	14,9	13,5	20,7
C	25,4	23,4	24,4		25,2	21,1	13,4
D	18,9	17,4	14,9	25,2		3,9	19,1
E	21,6	21,8	13,5	21,1	3,9		16,2
F	24,6	24,7	20,7	13,4	19,1	16,2	

Tab. 10: Z-skóre, PM₁₀, Březno, zima

	S	A	B	C	D	E
S		9,5	0,6	17,8	4,0	18,0
A	9,5		13,2	11,3	6,5	18,4
B	0,6	13,2		20,1	4,4	14,8
C	17,8	11,3	20,1		13,3	22,3
D	4,0	6,5	4,4	13,3		16,5
E	18,0	18,4	14,8	22,3	16,5	
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3

kde n je počet dvojic, S_{cy} je standardní chyba regresní závislosti (*standard error of the estimate*) a S_x je odhad standardní směrodatné odchylky měřené hodnoty, přičemž chyba samotného DT, který měří s přesností na $\pm 1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, je 1 a. Relativní chyba měření se v létě pohybovala v rozmezí 4–9 % pro PM₁ a 6–11 % pro PM₁₀, v zimě pak 1–3 % pro PM₁ a 1–5 % v případě PM₁₀.

Statistika

Aby bylo možno používat bodovou charakteristiku dat, byl nejprve proveden test normality. Kolmogorov-Smirnovův test prokázal nenormální rozdělení dat. Ke statistickému posouzení rozdílů mezi jednotlivými DT byl proto použit neparametrický Wilcoxonův znaménkový test rozdílu pro 2 závislé výběry, rozlišující řazení (*Wilcoxon sign-ranks test for 2 dependent samples*). Pro hladinu testu 0,05 je kritická hodnota z-skóre 1,96. Je-

li z-skóre nižší než kritická hodnota, znamená to, že rozdíl mezi měřicími body je statisticky významný (viz **tab. 2–19**, statisticky významné rozdíly jsou zvýrazněny).

Výpočet správných hodnot

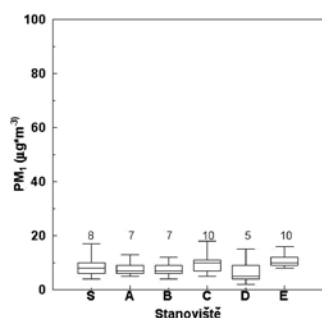
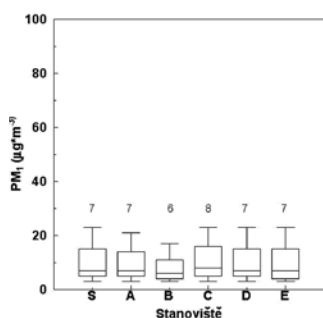
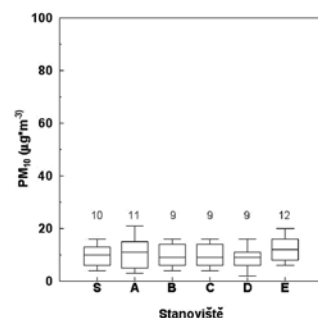
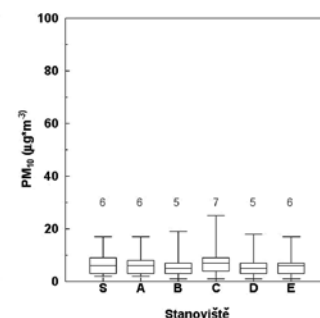
Vzhledem k tomu, že jsou DT kalibrovány na tzv. Arizona Road Dust (ISO 12103-1, A1 test dust), jehož částice mají jinou hustotu, jiný refrakční index a jinou velikostní distri-

Výpočet chyby měření

Před analýzou dat pořádkovou statistikou byla určena celková standardní chyba Ch kolokovaných dat dle níže uvedených rovnic:

$$s_{cy} = s_x * \sqrt{1 - r^2} * \sqrt{n/n - 2}$$

$$Ch = \sqrt{s_{cy}^2 + 1^2}$$

Graf 10: Krabicový graf pro PM₁ na šesti stanovištích na Lázu, létoGraf 11: Krabicový graf pro PM₁ na šesti stanovištích na Lázu, zimaGraf 12: Krabicový graf pro PM₁₀ na šesti stanovištích na Lázu, létoGraf 13: Krabicový graf pro PM₁₀ na šesti stanovištích na Lázu, zima

buci částic nežli aerosol v našich podmínkách, měří DT vyšší hodnoty PM, než jsou správné. Během měření s DT měřil na stanovišti S (stanice) i PCIS, jehož data byla využita pro výpočet převodních koeficientů. 24hodinové koncentrace získané PCIS byly porovnány s denními mediány PM₁ a PM₁₀ z DT. Vypočtené převodní koeficienty jsou přehledně shrnuty v **tabulce 2**.

Tab. 11: Z-skóre, PM₁, Láz, léto

	S	A	B	C	D	E
S		9,7	14,1	12,3	15,7	14,8
A	9,7		9,2	16,6	11,3	17,2
B	14,1	9,2		17,0	10,1	17,2
C	12,3	16,6	17,0		16,7	11,3
D	15,7	11,3	10,1	16,7		17,2
E	14,8	17,2	17,2	11,3	17,2	
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3

Tab. 12: Z-skóre, PM₁, Láz, zima

	S	A	B	C	D	E
S		13,1	15,9	11,2	10,0	3,8
A	13,1		15,8	15,9	8,2	5,1
B	15,9	15,8		15,9	15,9	15,7
C	11,2	15,9	15,9		13,9	6,8
D	10,0	8,2	15,9	13,9		2,4
E	3,8	5,1	15,7	6,8	2,4	
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3

VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro znázornění rozložení hodnot PM₁ i PM₁₀ pro všechny stanice byly použity krabicové **grafy 1–8 a 10–17**. Poloha horní či spodní hrany krabice je 1. respektive 3. kvartil rozdělení dat, poloha střední příčky a číselná hodnota označují medián a horní a dolní příčky značí maximum a minimum po vyloučení odlehklých hodnot.

Tab. 13: Z-skóre, PM₁₀, Láz, léto

	S	A	B	C	D	E
S		8,0	0,2	1,3	11,5	14,4
A	8,0		9,8	8,0	11,6	12,1
B	0,2	9,8		1,2	10,2	14,5
C	1,3	8,0	1,2		7,1	14,3
D	11,5	11,6	10,2	7,1		14,6
E	14,4	12,1	14,5	14,3	14,6	
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3

Tab. 14: Z-skóre, PM₁₀, Láz, zima

	S	A	B	C	D	E
S		0,5	15,4	8,8	14,7	10,2
A	0,5		13,7	6,0	10,6	5,9
B	15,4	13,7		15,6	8,4	13,3
C	8,8	6,0	15,6		14,4	13,1
D	14,7	10,6	8,4	14,4		11,1
E	10,2	5,9	13,3	13,1	11,1	
F	21,4	18,4	12,9	21,2	4,5	24,3

Praha

V Praze v okolí botanické zahrady nebyly rozdíly v naměřených hodnotách na jednotlivých stanovištích statisticky významné jak během letního, tak během zimního měření (**tabulky č. 3–6**). PM₁ i PM₁₀ z letního měření mezi sebou vykazují analogické rozložení mediánů (**grafy č. 1 a 3**), kdy nejvyšší hodnoty mediánů náleží stanovištím S (stanice) a D (skleník). **Krabicové grafy 1** – Obě stanoviště jsou, oproti ostatním stanovištím DT, umístěna nejbližší rušné křižovatce. Na druhé straně stanoviště B (botanická zahrada) vykazuje v obou sezónách mediány nejnižší. Takto nízké hodnoty mediánů byly s největší pravděpodobností způsobeny blízkostí vegetace. Během zimní kampaně byly naměřeny vyšší hodnoty PM₁ než PM₁₀ (**grafy č. 2 a 4**). Příčinou jsou různá období měření jednotlivých frakcí, kdy PM₁ byla měřena za zhoršených rozptylových podmínek. Těmi byla nižší rychlost větru a vznik inverzního teplotního zvrstvení mezní vrstvy atmosféry.

Březno

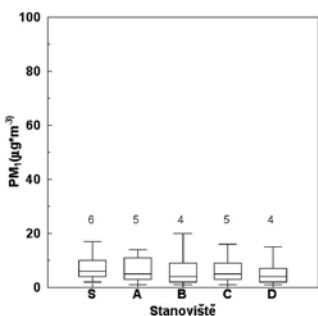
Výsledky měření z Března u Chomutova nejsou tak jednoznačné jako v případě Prahy. V porovnání s Prahou ale bylo

měření prováděno na pětinašobně větší rozloze (střední měřítko). Variabilita koncentrací zde tudíž byla vyšší, stejně jako byly vyšší naměřené hodnoty, jejichž příčinou je blízkost významných zdrojů aerosolu. Přesto v létě rozdíly mezi jednotlivými stanovišti nebyly statisticky významné (**tabulky č. 7 a 9**). V zimě u PM₁ by nastal statisticky významný rozdíl mezi stanovišti E (stará škola) a F (okály), jen pokud bychom nepočítali s chybou měření, která v tomto případě činila 3,4 % (**tabulka č. 8**). Jediný statisticky významný rozdíl nalezneme pouze v zimě u PM₁₀ (**tabulka č. 10**) mezi stanovišti S (stanice) a B (věž kostela). Hodnoty mediánů těchto dvou stanovišť se však liší o méně než 1 %.

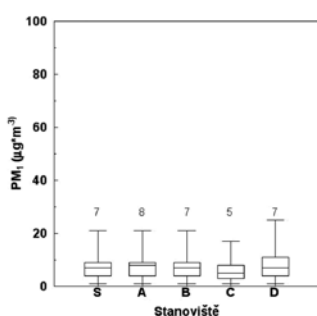
S výjimkou letního měření PM₁ nejvyšší medián vykazuje vždy stanoviště C (úřad). Důvodem jsou blízké zdroje atmosférického aerosolu (parkoviště traktoru, dílna a v zimě lokální topeniště na dřevo a uhlí). K vyšším hodnotám naměřeným na stanovišti E (stará škola) během letní kampaně přispěla stavba na sousední parcele.

V Březně byl ze všech lokalit zaznamenán největší rozdíl mezi koncentracemi naměřenými v létě a v zimě. V zimě byly koncentrace PM₁ 5× až 6× vyšší oproti létu, v případě PM₁₀ 3× až 4×.

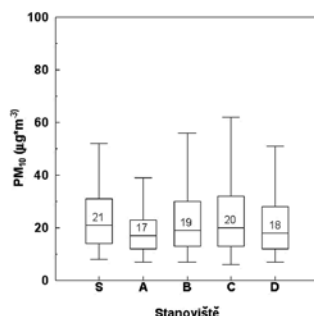
Graf 14: Krabicový graf pro PM₁ na pěti stanovištích v Dobrém Štěstí, léto



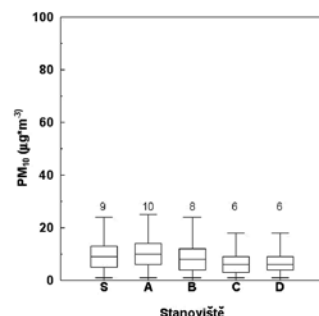
Graf 15: Krabicový graf pro PM₁ na pěti stanovištích v Dobrém Štěstí, zima



Graf 16: Krabicový graf pro PM₁₀ na pěti stanovištích v Dobrém Štěstí, léto



Graf 17: Krabicový graf pro PM₁₀ na pěti stanovištích v Dobrém Štěstí, zima



Tab. 15: Z-skóre, PM₁, Dobré Štěstí, léto

	S	A	B	C	D
S		8,0	22,6	22,0	21,3
A	8,0		21,9	9,0	18,7
B	22,6	21,9		17,6	5,9
C	22,0	9,0	17,6		10,7
D	21,3	18,7	5,9	10,7	

Tab. 16: Z-skóre, PM₁, Dobré Štěstí, zima

	S	A	B	C	D
S		7,1	13,2	21,9	10,2
A	7,1		13,6	21,5	7,7
B	13,2	13,6		15,4	11,9
C	21,9	21,5	15,4		22,0
D	10,2	7,7	11,9	22,0	

Tab. 17: Z-skóre, PM₁₀, Dobré Štěstí, léto

	S	A	B	C	D
S		25,4	3,9	11,7	21,5
A	25,4		21,5	21,2	15,7
B	3,9	21,5		3,4	14,8
C	11,7	21,2	3,4		14,4
D	21,5	15,7	14,8	14,4	

Tab. 18: Z-skóre, PM₁₀, Dobré Štěstí, zima

	S	A	B	C	D
S		12,9	11,3	23,2	22,2
A	12,9		16,2	23,3	23,0
B	11,3	16,2		19,0	14,0
C	23,2	23,3	19,0		13,7
D	22,2	23,0	14,0	13,7	

Příklad denního chodu koncentrací PM₁ naměřených DT a vlivu směru a rychlosti větru ilustruje **graf č. 9**. Okolo 9. hodiny ranní se začíná rychlost větru zvyšovat a zároveň se mění směr větru – přestává vát západní vítr přinášející znečištění z nedalekého dolu a elektráren. V důsledku toho koncentrace na všech měřicích stanovištích klesají. Okolo 21. hodiny vítr opět ustává – emise nejsou tak dobře odvětrávány a zároveň začíná vát lehký vítr od zdrojů znečištění. Výsledkem je opětovný nárůst koncentrací. Takovýto efekt v daném měřítku ovlivňuje všechna měřicí stanoviště zároveň.

Láz

Výsledky z pozadové lokality Láz potvrzují, že mezi jednotlivými stanovišti na námi vybraných lokalitách není, na 95 % hladině spolehlivosti, statisticky významný rozdíl při měření PM₁ (**tabulky č. 11 a 12**). U PM₁₀ byly zjištěny statisticky významné rozdíly (**tabulky č. 13 a 14**). Po zahrnutí chyby měření, která se pohybovala mezi 8 a 11%, existuje statisticky významný rozdíl mezi stanovišti S a B v létě a stanovišti S a A v zimě. V obou případech se mediány z uvedených stanovišť liší pouze o 1 µg·m⁻³.

V průběhu celého měření, s výjimkou měření PM₁₀ v létě, vykazovalo nejvyšší hodnoty mediánů stanoviště C. Tento fakt lze vysvětlit umístěním přístroje blízko lesní cesty, po které jezdil traktor a motorky.

Dobré Štěstí

Z výsledků měření podél dálnice vyplývá, že na zvolené hladině spolehlivosti mezi měřicími stanovišti nebyl statisticky významný rozdíl (**tabulky č. 15 až 18**). V létě byly hodnoty PM₁₀ o 30 % vyšší než v zimě. V zimě byla pravděpodobně v ovzduší přítomna hlavně jemná frakce aerosolu, zatímco v létě převažoval hrubý aerosol. Příčinou může být rozdílná vlhkost, srážky a přítomnost bioaerosolu v letních měsících (lesy okolo dálnice).

ZÁVĚR

V mikroměřítku až středním měřítku jsme, za použití Wilcoxonova testu při α = 0,05, nezjistili statisticky významné rozdíly mezi DT s impaktory na PM₁. U PM₁₀ byly zjištěny statisticky významné rozdíly pouze ve 3 z 50 možných případů. V jednom případě na malém městě v zimě a ve dvou případech na pozadové lokalitě (1× léto, 1× zima). Rozdíly v mediánech činily v těchto případech maximálně 1 µg·m⁻³. Lze konstatovat, že prostorová variabilita PM je v rámci studovaných lokalit malá a reprezentativní umístění stanice pro podrobnější charakterizaci lokálního aerosolu není problematické.

Poděkování

Práce vznikla v rámci projektu VaV SP/1a3/149/08 Ministerstva životního prostředí ČR „Stanovení koncentrací atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením za účelem odhadu jeho zdrojů a toxicity“.

LITERATURA

- [1] Fiala, J., 2009: Monitoring a hodnocení kvality ovzduší in „Atmosféra a klima, aktuální otázky ochrany ovzduší“. Karolinum, Praha.
- [2] Chow, J. C., Engelbrecht J. P., Watson, J. G., Wilson, W. E., Frank, N. H., Zhu, T., 2002: Designing monitoring networks to represent outdoor human exposure, Chemosphere 49, 961–978.
- [3] WHO, 2000: Guidelines for Air Quality. WHO, Geneva.
- [4] EEA, 1999: Criteria for EUROAIRNET, European Environment Agency.
- [5] Watson, J. G., Chow, J. C., 2001: Estimating middle-, neighborhood-, and urban-scale contributions to elemental carbon in Mexico City with a rapid response aethalometer. Journal of Air&Waste Management Association 51, 1522–1528.

This article was downloaded by: [Petra Pokorná]

On: 24 November 2013, At: 10:07

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of the Air & Waste Management Association

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/uawm20>

Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe

P. Pokorná^a, J. Hovorka^a, J. Kroužek^a & P.K. Hopke^b

^a Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Prague, Czech Republic

^b Center for Air Resources Engineering and Science, Clarkson University, Potsdam, NY, USA

Accepted author version posted online: 06 Aug 2013. Published online: 18 Nov 2013.

To cite this article: P. Pokorná, J. Hovorka, J. Kroužek & P.K. Hopke (2013) Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63:12, 1412-1421, DOI: [10.1080/10962247.2013.825215](https://doi.org/10.1080/10962247.2013.825215)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10962247.2013.825215>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe

P. Pokorná,¹ J. Hovorka,^{1,*} J. Kroužek,¹ and P.K. Hopke²

¹Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Prague, Czech Republic

²Center for Air Resources Engineering and Science, Clarkson University, Potsdam, NY, USA

*Please address correspondence to: J. Hovorka, Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Benátská 2, 128 01 Prague 2, Czech Republic; e-mail: jan.hovorka@natur.cuni.cz

The bilinear receptor model positive matrix factorization (PMF) was used to apportion particulate matter with an aerodynamic diameter of 1–10 μm (PM_{1-10}) sources in a village, Březno, situated in an industrial region of northern Bohemia in Central Europe. The receptor model analyzed the data sets of 90- and 60-min integrations of PM_{1-10} mass concentrations and elemental composition for 27 elements. The 14-day sampling campaigns were conducted in the village in summer 2008 and winter 2010. Also, to ensure seasonal and regional representativeness of the data sets recorded in the village, the spatial-temporal variability of the 24-hr PM_{10} and PM_{1-10} within 2008–2010 in winter and summer across the multiple sites was evaluated. There were statistically significant interseasonal differences of the 24-hr PM data, but not intrasummer or intrawinter differences of the 24-hr PM_{1-10} data across the multiple sites. PMF resolved seven sources of PM_{1-10} . They were high-temperature coal combustion; combustion in local heating boilers; marine aerosol; mineral dust; primary biological/wood burning; road dust, car brakes; and gypsum. The main summer factors were assigned to mineral dust (38.2%) and primary biological/wood burning (33.1%). In winter, combustion factors dominated (80%) contribution to PM_{1-10} . The conditional probability function (CPF) helped to identify local sources of PM_{1-10} . The source of marine aerosol from the North Sea and English Channel was indicated by the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPPLIT).

Implications: This is the first application of PMF to highly time/size resolved PM data in Czech Republic. The coarse aerosol fraction, PM_{1-10} , was chosen with regard to industrial character of the region, sampling site near the coal strip mine and coal power stations. Contrary to expectation, source apportionment did not show dominance of emissions from the coal strip mine. The results will enable local authorities and state bodies responsible for air quality assessment to focus on sources most responsible for air pollution in this industrial region.

Supplemental Materials: Supplemental materials are available for this paper. Go to the publisher's online edition of the *Journal of the Air & Waste Management Association* for (1) details of measurement campaigns; (2) CPF for each of the sources contributing to PM_{1-10} ; (3) factors contribution to PM_{1-10} resolved by PMF; (4) diurnal pattern of road dust, car brake factor in summer and winter; (5) trajectories during the marine aerosol episode in winter 2010; and (6) temporal temperature, concentration, and wind speed relationships during the summer 2008 campaign and winter 2010 campaign.

Introduction

Atmospheric aerosol residence times differ from seconds to weeks depending on the particle aerodynamic diameter. The residence time for the fraction of coarse particles (particles with aerodynamic diameter $>1 \mu\text{m}$) ranges from hours to a few days and is given by equilibrium between sedimentation and turbulent mixing in the atmospheric boundary layer (Baron and Willeke, 2001). Thus, coarse particle sources significantly influence local air quality (Monn et al., 1997; Turnbull et al., 2000; Harrison et al., 2001, 2004) with high spatially heterogeneity (Wilson and Suh, 1997; Monn et al., 2001; Lagudu et al., 2011; Kumar et al., 2012). Because of this local variability of the coarse

particle fraction, multiple sampling sites are needed to monitor neighborhoods on an urban spatial scale (Chow et al., 2002).

Despite the imposition of European Union limit values for particulate matter (PM), a flat trend in PM_{10} concentrations has been observed widely across Western Europe, particularly in Switzerland, Belgium, Czech Republic, Germany, Italy, and Norway (Harrison et al., 2008). To develop effective emission control strategies, PM_{10} source apportionments based on receptor models have proved to be a useful tool (Watson et al., 2002; Viana et al., 2008; Belis et al., 2013). Many recent air quality studies (Chan et al., 2008; Hwang et al., 2008; Begum et al., 2010; Cohen et al., 2010; Raja et al., 2010; Seneviratne et al., 2011) used positive matrix factorization (PMF) developed by

Paatero (1997). PMF is especially applicable to working with environmental data because it incorporates the variable uncertainties associated with measurements of environmental samples and forces the values in the solution profiles and contributions to be nonnegative (Reff et al., 2007).

The first Czech receptor modeling study was conducted by Pinto et al. (1998) using data from the Teplice air quality monitoring program from 1992. Hovorka and coworkers (Hovorka et al., 1996, 2001; Hovorka, 2002) performed source apportionment of PM₁₀ with multielemental and isotope particle composition data measured in Prague and Benešov. PMF analysis has been performed on particle size distributions measured in Prague (Thimmaiah et al., 2009).

The present study has two objectives: to examine spatial-temporal variability of PM₁₀ and PM_{1–10} using multiple-site PM measurements and then to identify sources of PM_{1–10} in a village in the Czech Republic using highly time resolved data measured in the summer and the winter.

Experimental

Sampling for spatial-temporal PM variability

Measurements were conducted at five sampling sites situated near the large coal strip mine Nástup with an area of 45 km² and

adjacent two coal-fired power stations in northern Bohemia (Figure 1). The primary sampling site was centrally placed in Březno. Four additional sampling sites were located around the perimeter of the strip mine at the air quality monitoring stations of Brown Coal Research Institute, j.s.c. (joint-stock company) (Table 1). Fourteen-day campaigns were conducted in the summers of 2008, 2009, and 2010 at the end of July and beginning of August and in winter 2009 and 2010 in late January and early February.

Twenty-four-hour PM₁₀ samples were collected using Harvard impactors (HIs) (Marple et al., 1987) on 37-mm polytetrafluoroethylene (PTFE) filters at a flow rate of 10 L/min and samples of five size ranges, >0.25, 0.25–0.5, 0.5–1.0, 1.0–2.5, and 2.5–10 μm aerodynamic diameter, by a personal cascade impactor sampler (PCIS; SKC, Inc., PA, USA) on PTFE 25-mm and 37-mm (backup) filters at a flow rate of 9 L/min. The 1.0–2.5 and 2.5–10 μm size fractions were evaluated as PM_{1–10} and sum of all five stages as PM₁₀ (Misra et al., 2002).

A Davis rotating-drum uniform-size-cut monitor (3DRUM; Delta Group, University of California, Davis) was used to obtain 90- and 60-min samples (summer 2008 and winter 2010, respectively) in three size ranges, >1.15, 1.15–0.34, and 0.34–0.10 μm, on lightly greased Mylar substrates at a flow rate of 21.5 L/min. The data from the first stage of 3DRUM, >1.15 μm, was evaluated in this study.

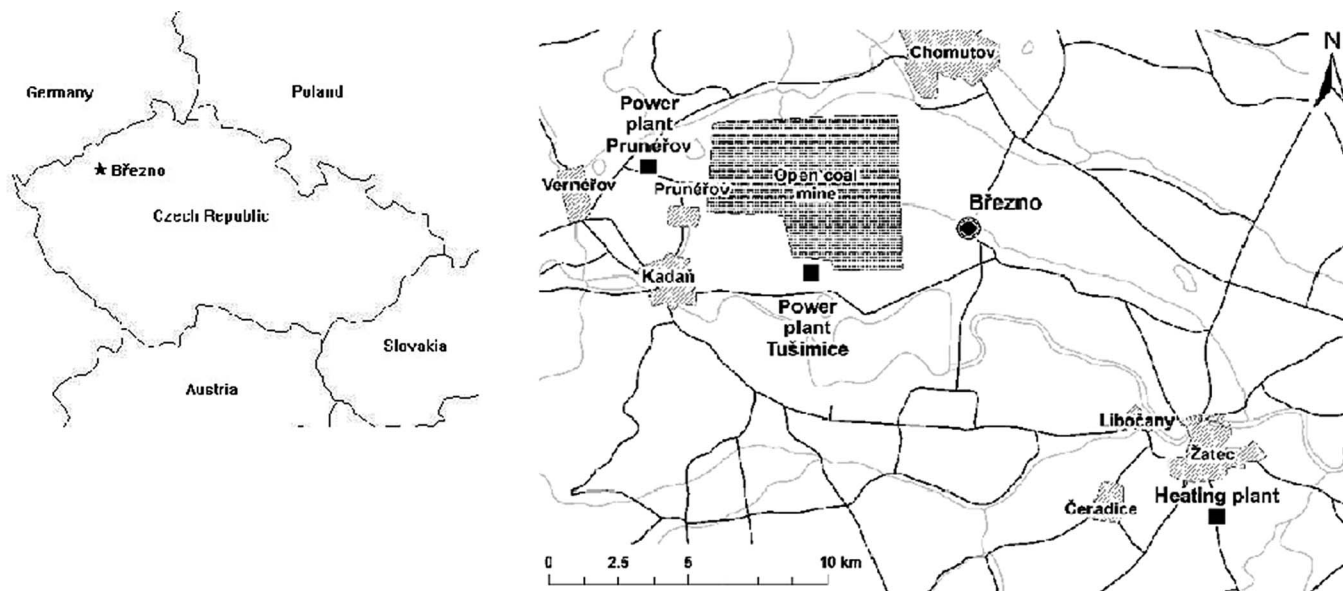


Figure 1. Outline map of Central Europe and Czech Republic with sampling site Březno and detailed map of the sampling site.

Table 1. The five sampling sites chosen around the perimeter of the strip mine, their placement with respect to the mine, and sampling methods employed

Sampling Sites	Location	Sampling Methods	Direction to the Mine
Březno	Village	HI, PCIS, 3DRUM, APS*	SE
Březno—waste water treatment factory	Village	HI	SE
Výsypka	Mine dump	HI, PCIS	SW
Málkov	Village	HI	NW
Spořice	Village	HI	NE

Notes: *Meteorological parameters WS, WD, T, RH, and GR were recorded at the Březno site.

Five-minute average PM_{1-10} mass concentration values of size fraction 1.11–10.37 μm were determined using an aerodynamic particle sizer (APS-3321; TSI, Inc., Shoreview, MN). Complete meteorology including wind speed (WS) wind direction (WD), temperature (T), relative humidity (RH), and global radiation (GR) were recorded concurrently.

Gravimetric analysis

Before sampling, the filters were preconditioned ($T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $RH = 50 \pm 2\%$) for at least 24 hr and then weighted with a microbalance (Mettler Toledo M5; Mettler-Toledo, LLC., Columbus, OH) in an air-conditioned weighing room. Each filter was passed through a Haug U-electrode ionizer (PRX U 27 \times 18 \times 27 200 radia; Haug, GmbH & Co. KG, Germany) just before weighing to reduce the effects of static charge. Loaded filters were treated identically before being weighted for the gravimetric determination of PM_{10} mass by HI and PCIS (sum of five fractions) and PM_{1-10} mass by PCIS (sum of 1.0–2.5 and 2.5–10 μm size fractions).

Chemical analysis

The DRUM samples were analyzed for 27 elements (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, and Pb) using synchrotron X-ray fluorescence (S-XRF) at Lawrence Berkeley National Laboratory (Cahill, 2002).

Data analysis

PM_x spatiotemporal variability

The nonparametric Kruskal-Wallis (K-W) test with $\alpha = 0.05$ was used to analyze spatiotemporal variability of the 24-hr concentrations of PM_{10} and PM_{1-10} .

Positive matrix factorization

Positive matrix factorization model version (U.S. Environmental Protection Agency [EPA] PMF 4.2.0.0.) was applied to obtain source profiles and their contributions. The below-detection-limit (below-DL) values were replaced with the value $DL/2$ and $(5/6) \times DL$ was used as corresponding uncertainty values (Polissar et al., 1998). The matrix of uncertainties corresponding to each species concentration in the measurement matrix was calculated according to the recommendations of Polissar et al. (1998).

Data matrices of the 90/60-min PM_{1-10} mass concentrations were calculated from the 5-min APS data and elemental composition of 27 elements. The final number of elements was reduced by model iteration. The “missing mass” (MM) were calculated and included in PMF analysis because of missing data for organic/elemental carbon (EC/OC).

$$MM = PM_{1-10} \text{ total mass} - ([\text{Soil}] + [\text{Sulfate form } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + [\text{Sea salt}])$$

$$[\text{Soil}] = 2.20[\text{A1}] + 2.49[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 2.42[\text{Fe}] + 1.94[\text{Ti}] \text{ (Malm et al., 1994)}$$

$$[\text{Sulfate form } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4.125[\text{S}] \text{ (Malm et al., 1994)}$$

$$[\text{Sea salt}] = 0.041[\text{Mg}] \text{ (Goldberg, 1976)}$$

The final matrix had 564 rows (samples) and 29 columns (species/elements).

Conditional probability function

To determine directionality of local sources, the conditional probability function (CPF) (Ashbaugh et al., 1985; Kim et al., 2003) was calculated using source contribution estimates resolved by the PMF analyses and the wind speed and direction values measured at the site. Here, the 90- and 60-min factor mass contributions were combined with 5-min meteorological data. CPF is defined as:

$$CPF = m\Delta\theta/n\Delta\theta$$

where $m\Delta\theta$ is the number of occurrences from wind sector $\Delta\theta$ that are upper the 25th percentile of the fractional contributions and $n\Delta\theta$ is the total number of observations from the same wind sector. In this study, $\Delta\theta$ was set at 30° . Wind speeds < 1 m/sec were excluded from this analysis. The sources are likely to be located in the directions that have high conditional probability value.

Results and Discussion

PM_{10} and PM_{1-10} interseasonal/spatial/seasonal variability

Interwinter and intersummer variability of the 24-hr PM_{10} and PM_{1-10} by PCIS were evaluated for three summers and two winters at the Březno site. Whereas PM_{10} concentrations were significantly higher in summer 2008 than in 2009 and 2010, PM_{1-10} concentrations were just slightly higher in summer 2010 than in the other two summer periods (Table 2). There were significant inter-summer or interwinter differences ($P = 0.013$ or $P = 0.001$) for PM_{10} , but not significant ($P = 0.075$ or $P = 0.071$) for PM_{1-10} .

Regarding the spatial variability, there were no significant differences in PM_{10} (by HI) concentration among the five sampling sites mine in either the summer ($P = 0.644$) or the winter ($P = 0.602$) (Table 3). Also there was no significant difference in PM_{1-10} mass concentrations between the Březno and Výsypka sampling sites in summer and winter ($P = 0.239$ and $P = 0.494$, respectively) (Figure 2).

At Březno, there were significant seasonal differences for 24-hr PM_{10} ($P = 0.003$) and PM_{1-10} ($P = 0.001$) by PCIS. The median PM_{1-10} was higher in summer ($3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) than in winter ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Figure 3). In summer, PM_{1-10} forms 36% of PM_{10} mass on average and varies incidentally with PM_{10} values (Figure 4a), whereas in winter PM_{1-10} decreases with increasing PM_{10} (Figure 4b) and represents an average of only 12% of PM_{10} mass. Such a low PM_{1-10} percentage is caused by snow cover and gradual decrease of PM_{1-10} may be caused by temperature inversions in the pit thus reducing emissions from the mine pit (effective depth of 150–180 m).

Calm winds (< 1 m/sec) prevailed for 61% of the summer period and 59% during the winter campaign.

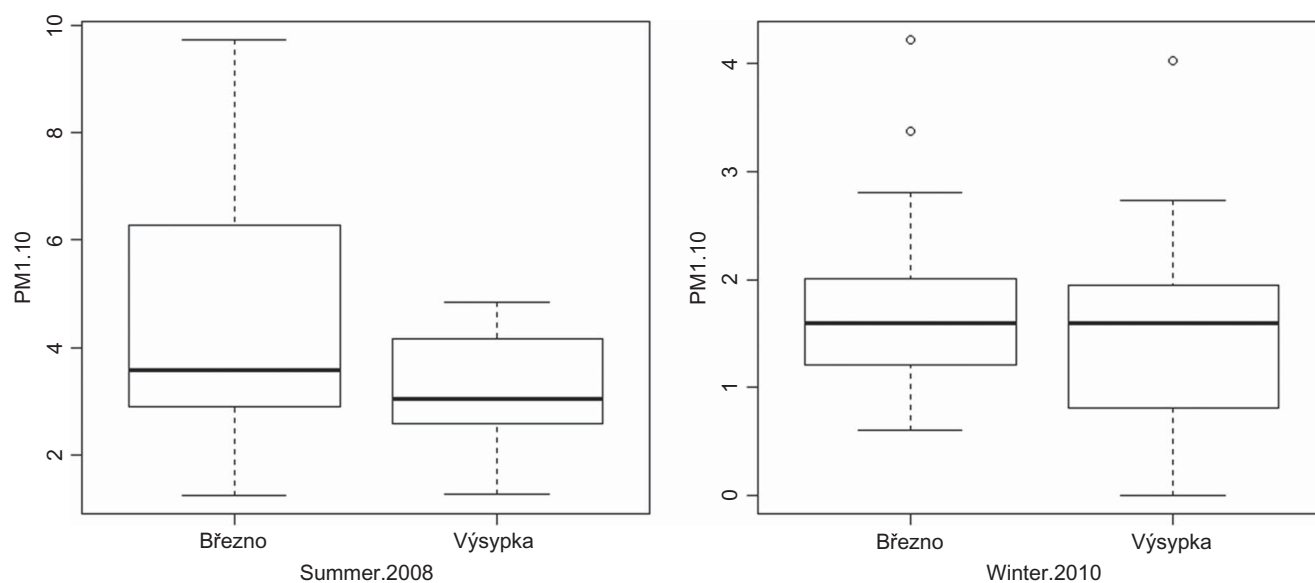
Because the PM_{1-10} mass seasonal variation was statistically significant, but the intersummer variation in the PM_{1-10} mass was not statistically significant, we also presume there was no statistically significant variation in PM_{1-10} sources. Source apportionment of PM_{1-10} at Březno was conducted for the

Table 2. Intersummer and -winter comparison of PM₁₀ and PM_{1–10} by PCIS for the Březno sampling station ($\alpha = 0.05$)

PM	Median/Mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	2008	2009	2010
Summer			
PM ₁₀ ($P = 0.013$)	22.6/23.2 ($n = 14$)	16.7/17.1 ($n = 14$)	15.3/16.4 ($n = 12$)
PM _{1–10} ($P = 0.075$)	4.6/5.4 ($n = 14$)	4.2/5.2 ($n = 14$)	5.1/5.9 ($n = 12$)
Winter			
PM ₁₀ ($P = 0.001$)		20.4/22.9 ($n = 15$)	31.9/34.8 ($n = 15$)
PM _{1–10} ($P = 0.071$)		2.1/3.1 ($n = 15$)	1.8/1.9 ($n = 15$)

Table 3. The HI PM₁₀ median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), p value, and n number of samples for the five sampling sites in summer 2008 (S) and winter 2010 (W) ($\alpha = 0.05$)

Site	Median/Mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		n (S/W)
	S ($P = 0.644$)	W ($P = 0.602$)	
Březno (K)	17.8/18.2	20.4/22.4	16/17
Březno—Čistička (C)	19.6/20.1	18.5/24.5	16/14
Výsypka (V)	15.9/16.3	22.9/25.6	16/14
Mállkov (M)	17.3/19.2	14.2/18.6	16/14
Spořice (S)	19.8/21.3	16.2/20.8	16/14

**Figure 2.** Box-and-whisker plots for PM_{1–10} mass concentration at sampling sites Březno and Výsypka in summer and winter seasons.

summer 2008 and winter 2010 as being representative of this area in each season.

PM_{1–10} sources and their contributions—PMF

To estimate the optimal number of sources, 4–10 factors were tested. The Q values, the resulting source profiles, and the scaled

residuals were studied. The optimum number of factors was chosen based on the most physically reasonable result and adequate fit of the model to original data. The optimal factor number was 7. The FPEAK parameter (–0.2, –0.1, 0, 0.1, 0.2) was used to refine the source profiles (Santoso et al., 2011). The optimum solution was chosen to be that with FPEAK = –0.2 based on the G-space plots of marine aerosol versus gypsum and combustion

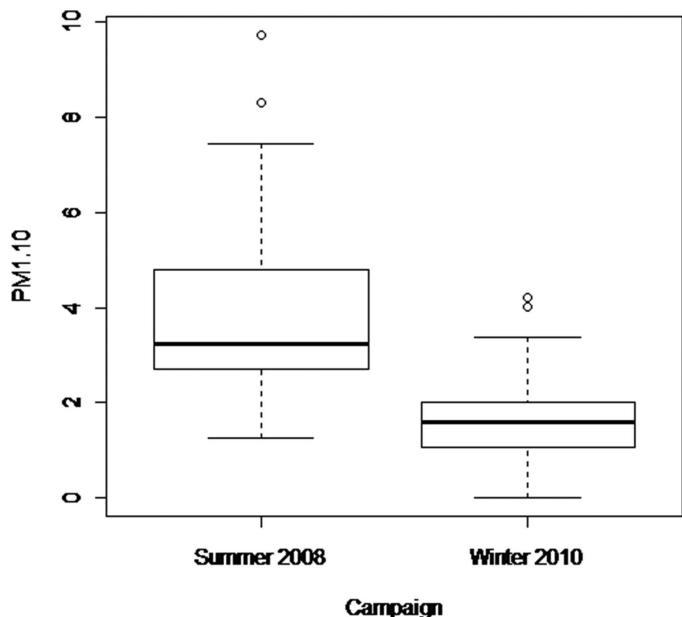


Figure 3. Box-and-whisker plots for PM_{1-10} mass concentration at sampling site Březno in summer and winter.

in local heating boilers versus marine aerosol, mass distribution into all seven factors, and MM ratio in the factors.

The seven resolved factors were assigned as high-temperature coal combustion; combustion in local heating boilers; marine aerosol; mineral dust; primary biological/wood burning; road dust, car brakes; and a gypsum. The factor profiles are shown in Figure 5. Figure 6 presents the time-series plots of the estimated daily contributions from each factor to the PM_{1-10} mass.

The first factor was ascribed to the *high-temperature coal combustion* in power and heating plants. The factor was associated with high concentrations of S, Ca, Pb, and As. Ca indicates flue gas desulfurization units of the plants. The absence of MM is expected because of the effective combustion of the coal's carbon. The time-series plot shows seasonal variability of this source, with summer peaks and a concentration increase in the

second half of the winter season. The summer peaks corresponded to days with higher wind speeds. The winter concentration growth corresponded to a period of decreased temperatures during the second half of measurement period. High-temperature coal combustion contributed the most mass in these periods (25.7%), it was dominant in winter (46.8%) but minor in summer (6.4%) (Figure 7). However, such distinct seasonal decrease in proportionality is not reflected in aerosol mass, because there was also a distinct decrease of coarse aerosol mass in PM_{10} . The mean of coarse aerosol mass in winter ($0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) was nearly equal to 1 in summer ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). In summer, this factor is probably dominated by power plants and in winter by a district heating plant. The summer high-temperature coal combustion CPF plot indicated contributions from the northwest–southwest, consistent with the direction of the power plants Pruněřov and Tušimice at distances of 11 and 6 km, respectively, from Březno. The winter plot identified the heating plant in atec at a distance of 13 km to the southeast (Figure S1 in Supplemental Materials).

The second factor was dominated by high contributions of S, K (Han et al., 2005), As, Zn, Pb, and MM. The factor profile and the concentration time series, seasonal variability, and higher concentrations in winter were assigned to the *combustion in local heating boilers*. In the village, access to natural gas had been installed in the past, but coal and wood combustion are still used. In summer, the source contribution was related to space heating because of relatively low temperatures (daily mean 15°C) during most of the measurement period. The peak on the weekend of July 12 and 13, 2008, was attributed to campfires, which are very traditional and popular in the country. Winter concentrations patterns showed a regular daily pattern of morning and late afternoon maxima. The combustion in local heating boilers contributed 21.4% to the total PM_{1-10} and was the second most significant factor in winter (33.2%). The winter combustion CPF plots point to family houses very near to the measurement station.

Marine aerosol was represented by the dominance of Cl in the profile (Watson et al., 1994; Hien et al., 2001; Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006) as well as the high concentration of Mg. The time-series plot shows relatively constant contributions

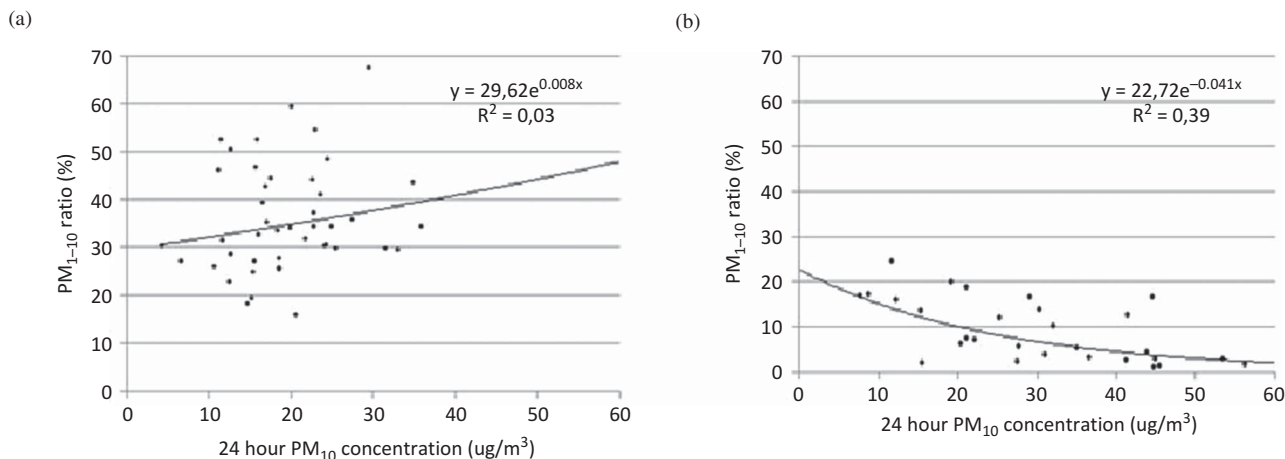


Figure 4. The PM_{1-10} to PM_{10} ratio at Březno in (a) summer 2008 and (b) winter 2010.

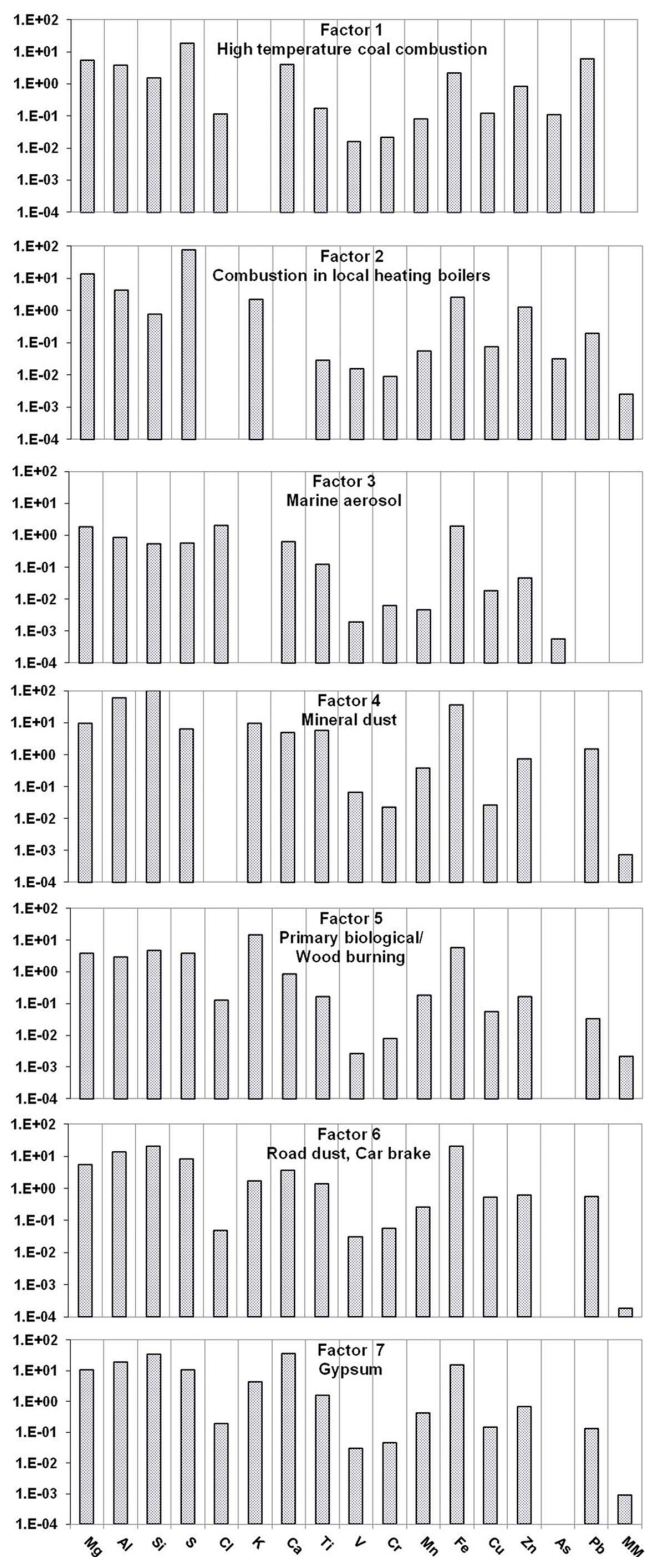


Figure 5. Factor profiles for the resolved factors by PMF.

during the summer and a large peak on January 18 and 19, 2010. This factor contributed about 4% to the total PM_{1-10} in both seasons. Marine aerosol did not show clear directionality in the CPF plots because of its regional character. Support for this

assignment was obtained using the back trajectories (Draxler and Rolph, 2010). The trajectories from the region of the English Channel and North Sea confirmed recurring contributions of marine aerosol in the summer and the winter episodes.

Mineral dust contained the typical soil components Al, Si, Fe, and other elements such as Ti, K, trace metals, and MM (Querol et al., 2002; Kim et al., 2003; Mazzei et al., 2008; Wimolwattanapun et al., 2011). The time-series plot shows seasonal variability with summer peaks. Winter concentrations were strongly influenced by intermittent snow cover. Peaks in summer matched periods with higher wind speeds. The mineral dust CPF plots points to the strip mine area, where the topsoil and overburdened removal produce dust. Mineral dust was the second major factor of the measurement periods (23.8%) and dominated in the summer (38.2%).

Factor 5 was assigned as combination of *primary biological* and *biomass burning* depending on the season. Its profile shows high concentrations of K, S, and MM (Hien et al., 2001; Samara, 2005). The high concentration of S resulted from combined combustion of wood and brown coal in local heating boilers. Lower temperature combustion in these boilers leads to increased emissions of S as SO_3 (EPA, 1974). The summer peak on the weekend of July 12 and 13 was ascribed to campfires. The peak on July 14 and 25 matched times of higher wind speeds. The factor contributed 19.9% to the total PM_{1-10} during the whole measured period and was the second-most significant in the summer 33.1%.

Factor 6 was characterized by nonferrous elements, Cu, Zn, and Pb (Peré-Trepart et al., 2007; Querol et al., 2007; Thorpe and Harrison, 2008; Cheung et al., 2012) and MM. It was ascribed to the *road dust*, *car brakes*. The seasonal variability and peaks showed in the time-series plots were assigned to intermittent snow cover in winter and wind speeds of 2–4 m/sec in summer. Daily concentration course was matched to the traffic intensity pattern in the village. The mean factor contribution to the total PM_{1-10} was 3.5%.

Gypsum was represented by dominance of Ca, high concentration of crustal elements (Minguillón et al., 2012), S, and MM. The time-series shows the seasonality and peaks assigned to the meteorological condition. The gypsum CPF plot points to the west and southwest sectors, indicating the disposal of gypsum produced by flue gas desulfurization units of the power plants. Appearance of crustal elements in the profile is probably the disturbed soil from the movement of the gypsum being aerosolized by the wind at the mine disposal. The mean factor contribution to the total PM_{1-10} was 1.5%.

Conclusion

Deterioration of air quality in a village in the industrial region in northern Bohemia was expected to be due to coarse aerosol emissions from the coal strip mine in the proximity of the village. However, contrary to expectations, bioaerosol/mineral dust and coal combustion were the main contributors to PM_{1-10} in this village in summer and winter, respectively. In winter, when frequent temperature inversion in the region results in elevated PM_{10} values, a temperature inversion is also gradually formed in the coal mine pit, reducing the coal mine-associated coarse particles from being emitted. Based on previous results, we

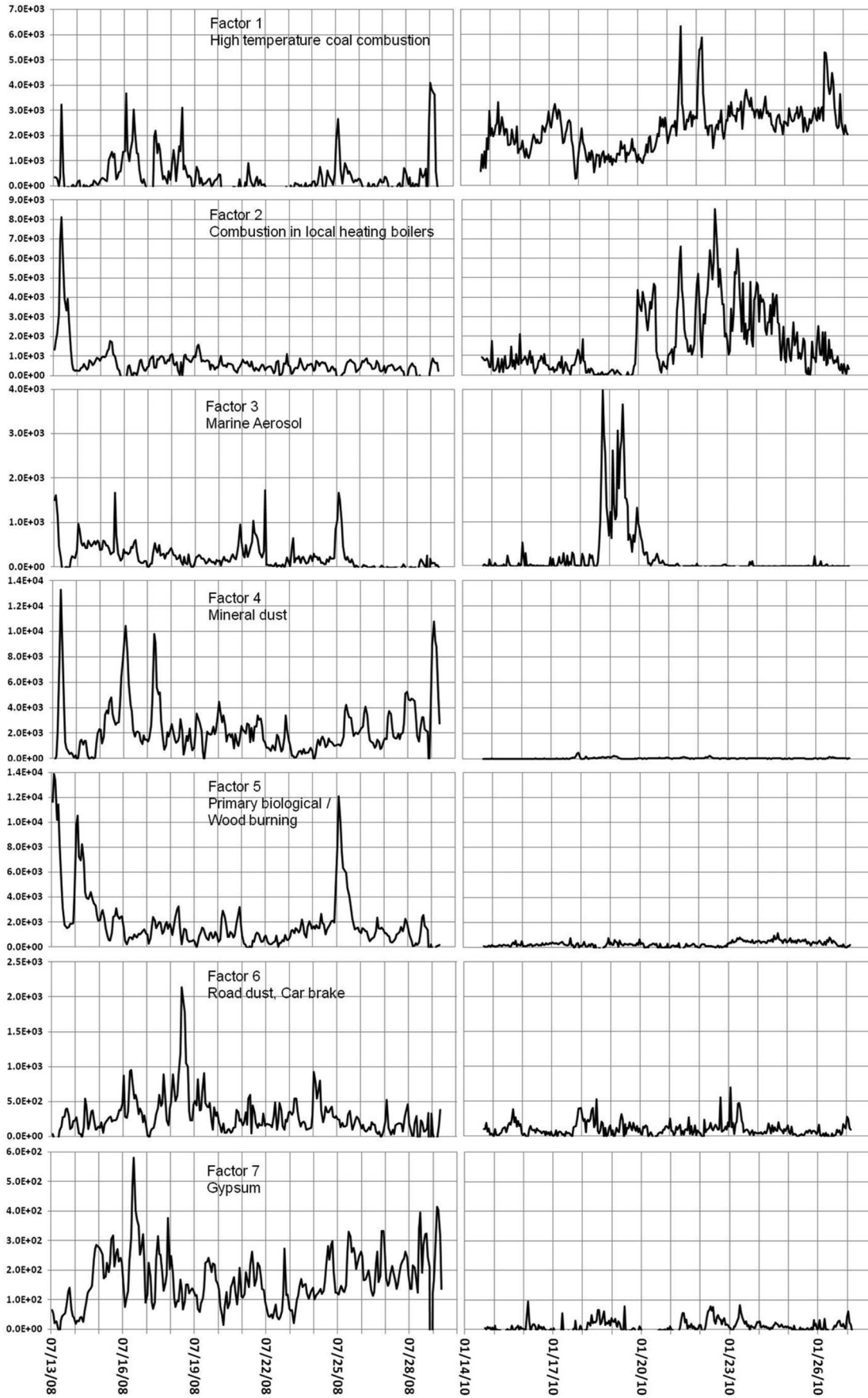


Figure 6. Temporal variations in the estimated contributions from the seven factors resolved by PMF.

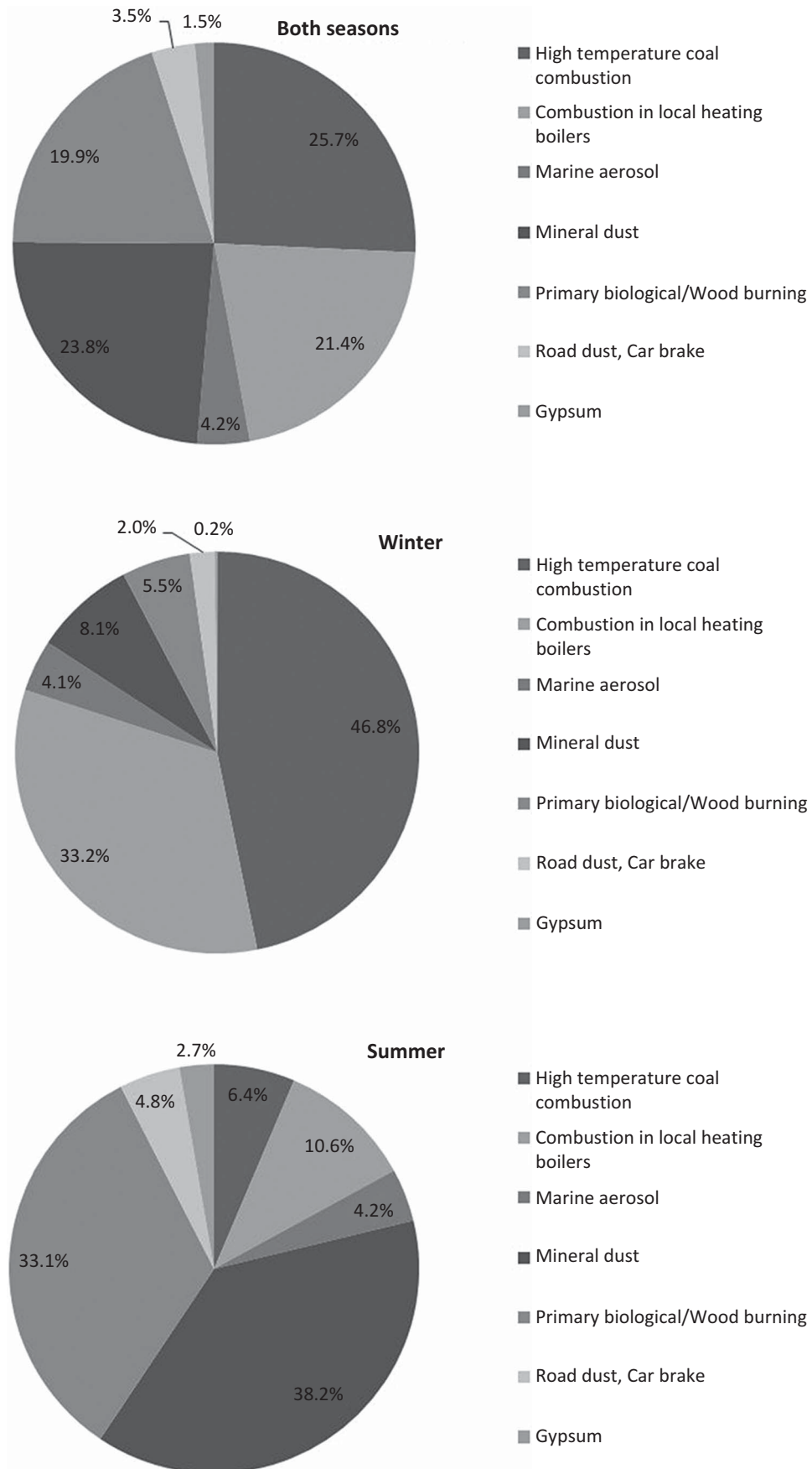


Figure 7. Contribution of factors to PM₁₋₁₀ as resolved by PMF.

conclude that stringent regulation of coal combustion sources and consistent landfill technology application may help to improve air quality in the region.

Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of the Environment of the Czech Republic under grant SP/1a3/149/08 and by the Grant Agency of the Czech Republic under grant P503-12-G147. Authors are indebted to J. Brejcha of the Brown Coal Research Institute, Jsc. for cooperation during the PM measurements in the stations around the coal pit mine. One of authors (P.P.) would like to thank Prof. Hopke and his research group for their hospitality and help during her stays at Clarkson University.

References

- Alastuey, A., Q. Querol, F. Plana, M. Viana, C.R. Ruiz, A. Sánchez de la Campa, J. Rosa, E. Mantilla, and S. García dos Santos. 2006. Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in south-west Spain. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56:993–1006. doi:10.1080/10473289.2006.10464502
- Ashbaugh, L.L., W.C. Malm, and W.Z. Sadeh. 1985. A residence time probability analysis of sulphur concentrations at Grand Canyon National Park. *Atmos. Environ.* 19:1263–1270. doi:10.1016/0004-6981(85)90256-2
- Baron, P.A., and K. Willeke. (Eds.). 2005. *Aerosol Measurement—Principles, Techniques, and Applications*, 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley.
- Begum, B.A., S.K. Biswas, A. Markwitz, and P.K. Hopke. 2010. Identification of sources of fine and coarse particulate matter in Dhaka, Bangladesh. *Aerosol Air Quality Res.* 10:345–353. doi:10.4209/aaqr.2009.12.0082
- Belis, C.A., F. Karagulian, B.R. Larsen, and P.K. Hopke. 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmos. Environ.* 69:94–108. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.009
- Cahill, T.A. 2002. *Analysis of Size, Time, and Compositionally Resolved Aerosols in Detroit, Michigan*. Davis, CA: DELTA Group, Department of Applied Science, University of California, Davis.
- Chan, Y.C., D.D. Cohen, O. Hawas, E. Stelcer, R. Simpson, L. Denison, N. Wong, M. Hodge, E. Comino, and S. Carswell. 2008. Apportionment of sources of fine and coarse particles in four major Australian cities by positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 42:374–389. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.030
- Cheung, K., M. Schafer, J.J. Schauer, and C. Sioutas. 2012. Historical trends in the mass and chemical species concentrations of coarse particulate matter in the Los Angeles Basin and relation to sources and air quality regulations. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 62:541–556. doi:10.1080/10962247.2012.661382
- Chow, J.C., J.P. Engelbrecht, J.G. Watson, W.E. Wilson, N.H. Frank, and T. Zhu. 2002. Designing monitoring networks to represent outdoor human exposure. *Chemosphere* 49:961–978. doi:10.1016/S0045-6535(02)00239-4
- Cohen, D.D., J. Crawford, E. Stelcer, and V.T. Bac. 2010. Characterisation and source apportionment of fine particulate sources at Hanoi from 2001 to 2008. *Atmos. Environ.* 44:320–328. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.037
- Draxler, R.R., and G.D. Rolph. 2010. Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrate Trajectory Model (HYSPPLIT). <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php> (accessed March 26, 2012).
- Goldberg, E.D. 1976. Rock volatility and aerosol composition. *Nature* 260:128–129. doi:10.1038/260128a0
- Han, J.S., K.J. Moon, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, and K.D. Perry. 2005. Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM sampler during spring 2002 at Gosan, Korea. *Atmos. Environ.* 39:3113–3125. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.047
- Harrison, R.M., A.M. Jones, and R.G. Lawrence. 2004. Major component composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from roadside and urban background sites. *Atmos. Environ.* 38:4531–4538. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.022
- Harrison, R.M., J. Stedman, and D. Derwent. 2008. New directions: Why are PM₁₀ concentrations in Europe not falling? *Atmos. Environ.* 42:603–606. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.023
- Harrison, R.M., J. Yin, D. Mark, J. Stendma, R.S. Appleby, J. Booker, and S. Moorcroft. 2001. Studies of the coarse particle (2.5–10 μm) component in UK urban atmospheres. *Atmos. Environ.* 35:3667–3679. doi:10.1016/S1352-2310(00)00526-4
- Hien, P.D., N.T. Binh, Y. Truong, N.T. Ngo, and L.N. Sieu. 2001. Comparative receptor modeling study of TSP, PM₂ and PM₂₋₁₀ in Ho Chi Minh City. *Atmos. Environ.* 35:2669–2678. doi:10.1016/S1352-2310(00)00574-4
- Hovorka, J., B. Keohane, and G.B. Marshall. 1996. Elemental and stable lead isotopic composition of PM₁₀ aerosols by ICP-MS. *Acta Univ. Carol. Environ.* 10:63–69.
- Hovorka, J., M. Braniš, and R. Přibíl. 2001. Wintertime PM₁₀ elemental composition and source apportionment in Prague and Benešov, Czech Republic. *J. Aerosol Sci.* 32:S783–S784.
- Hovorka, J. 2002. Aerosol source apportionment using by multielemental and isotopic composition. Ph.D. thesis, Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague, Czech Republic.
- Hwang, I., P.K. Hopke, and J.P. Pinto. 2008. Source apportionment and spatial distribution of coarse particles during regional air pollution study. *Environ. Sci. Technol.* 42:3524–3530. doi:10.1021/es0716204
- Kim, E., P.K. Hopke, and E.S. Edgerton. 2003. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53:731–739. doi:10.1080/10473289.2003.10466209
- Kumar, P., P.K. Hopke, S. Raja, G. Casuccio, T.L. Lersch, and R.R. West. 2012. Characterization and heterogeneity of coarse particles across an urban area. *Atmos. Environ.* 46:339–359.
- Lagudu, U.R.K., S. Raja, P.K. Hopke, D.C. Chalupa, J. Utell, G. Casuccio, T.L. Lersch, and R.R. West. 2011. Heterogeneity of coarse particles in an urban area. *Environ. Sci. Technol.* 45:3288–3296. doi:10.1021/es103831w
- Malm, W.C., J.F. Sisler, D. Huffman, R.A. Eldred, and T.A. Cahill. 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentrations and optical estimations in the US. *J. Geophys. Res.* 99:1347–1370. doi:10.1029/93JD02916
- Marple, V.A., K.L. Rubow, W. Turner, and J.D. Spengler. 1987. Low flow rate sharp cut impactors for indoor air sampling: Design and calibration. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 37:1303–1307. doi:10.1080/08940630.1987.10466325
- Mazzei, F., A.D. D'Alessandro, F. Lucarelli, S. Nava, P. Prati, G. Valli, and R. Vecchi. 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Sci. Total Environ.* 401:81–89. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.03.008
- Minguillón, M.C., X. Querol, U. Baltensperger, and A.S.H. Prévôt. 2012. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban Switzerland: Local or regional pollution? *Sci. Total Environ.* 427–428:191–202. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.030
- Misra, C., M. Singh, S. Shen, C. Sioutas, and P.M. Hall. 2002. Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS). *J. Aerosol Sci.* 33:1027–1047. doi:10.1016/S0021-8502(02)00055-1
- Monn, Ch., V. Carabias M. Junker, R. Waeber, M. Karrer, and H.U. Wanner. 1997. Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μm (PM₁₀) and nitrogen dioxide. *Atmos. Environ.* 31:2243–2247. doi:10.1016/S1352-2310(97)00030-7
- Monn, C. 2001. Exposure assessment of air pollutants: A review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmos. Environ.* 35:1–32. doi:10.1016/S1352-2310(00)00330-7
- Paatero, P. 1997. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometr. Intelligent Lab. Syst.* 37:23–35. doi:10.1016/S0169-7439(96)00044-5
- Peré-Trepat, E., E. Kim, P. Paatero, and P.K. Hopke. 2007. Source apportionment of time and size resolved ambient particulate matter with rotating DRUM impactor. *Atmos. Environ.* 41:5921–5933. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.022
- Pinto, J.P., R.K. Stevens, R.D. Willis, R. Kellong, Y. Mamane, J. Novák, J. Šantroch, I. Beneš, J. Leniček, and V. Bureš. 1998. Czech air quality monitoring receptor modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 32:843–854. doi:10.1021/es970174p

- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, W.C. Malm, and J.F. Sisler. 1998. Atmospheric aerosol over Alaska—2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103:19045–19057. doi:10.1029/98JD01212
- Querol, X., A. Alastuey, J. Rosa, A. Sánchez de la Campa, F. Plana, and C.R. Ruiz. 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialized urban site in southwestern Spain. *Atmos. Environ.* 36:3113–3125. doi:10.1016/S1352-2310(02)00257-1
- Querol, X., M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. Rosa, A. Sánchez de la Campa, B. Artinano, P. Salvador, S. García Dos Santos, R. Fernández-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M.C. Minguillón, E. Monfort, J.I. Gil, A. Inza, L.A. Ortega, J.M. Santamaría, and J. Zabalza. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.* 41:7219–7231. doi:10.1007/s11270-009-0148-z
- Raja, S., K.F. Biswas, L. Husain, and P.K. Hopke. 2010. Source apportionment of the atmospheric aerosol in Lahore, Pakistan. *Water, Air Soil Pollut.* 208:43–57.
- Samara, C. 2005. Chemical mass balance source apportionment of TSP in lignit-burning area of Western Macedonia, Greece. *Atmos. Environ.* 39:6430–6443. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.027
- Santoso, M., D.D. Lestiani, R. Mukhtar, E. Hamonangan, H. Syafrul, A. Markwitz, and P.K. Hopke. 2011. Preliminary study of the sources of ambient air pollution in Serpong, Indonesia. *Atmos. Pollut. Res.* 2:190–196. doi:10.5094/APR.2011.024
- Seneviratne, S., V.A. Waduge, L. Hadagiripathira, S. Sanjeevani, T. Attanayake, N. Jayaratne, and P.K. Hopke. 2011. Characterization and source apportionment of particulate pollution in Colombo, Sri Lanka. *Atmos. Pollut. Res.* 2:207–212. doi:10.5094/APR.2011.026
- Thimmaiah, D., J. Hovorka, and P.K. Hopke. 2009. Source apportionment of winter submicron Prague aerosols from combined particle number size distribution and gaseous composition data. *Aerosol Air Quality Res.* 9:209–236. doi:10.4209/aaqr.2008.11.0055
- Thorpe, A., and R.M. Harrison. 2008. Source and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400:270–282. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.007
- Turnbull, A.B., and R.M. Harrison. 2000. Major component contributions to PM₁₀ composition in the UK atmosphere. *Atmos. Environ.* 34:3129–3137. doi:10.1016/S1352-23109900441-0
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1974. *Sulfate Control Technology Assessment Phase 1, Literature Search and Analysis*. EPA-460 /3-75-002-a. Ann Arbor, MI: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Mobile Source Air Pollution Control, Emission Control Technology Division.
- Viana M., T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wählin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, and R. Hitzberger. 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39:827–849. doi: 10.1016/j.jaerosci.2008.05.007
- Wilson, W.E., and H.H. Suh. 1997. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiological studies. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 47:1238–1249. doi:10.1080/10473289.1997.10464074
- Watson, J.G., J.C. Chow, Z. Lu, E.M. Fujita, D.H. Lowenthal, and D.R. Lawson. 1994. Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ during Southern California Air Quality Study. *Aerosol Sci. Technol.* 21:1–36. doi:10.1080/02786829408959693
- Watson, J.G., T. Zhu, J.C. Chow, J. Engelbrecht, E.M. Fujita, and W.E. Wilson. 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49:1093–1136. doi:10.1016/S0045-6530200243-6
- Wimolwattanapun, W., P.K. Hopke, and P. Pongkiatkul. 2011. Source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} and PM_{2.5–10} at residential sites in metropolitan Bangkok. *Atmos. Pollut. Res.* 2:172–181. doi:10.5094/APR.2011.022

About the Authors

P. Pokorná is a Ph.D. student, **J. Kroužek** is a master's degree student, and **J. Hovorka** is a senior scientist at the Institute for Environmental Studies Faculty of Science Charles University, Prague.

P.K. Hopke is the Bayard D. Clarkson Distinguished Professor in the Department of Chemical Engineering and Director of the Center for Air Resources Engineering and Science at Clarkson University, Potsdam, NY, USA.

PODROBNÁ CHARAKTERIZACE ATMOSFÉRIKÉHO AEROSOLU V LOKALITĚ OSTRAVA-RADVANICE V ZIMĚ 2012: VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE k-PAU

¹Jan Hovorka, ²Jan Topinka, ¹Jan Bendl, ¹Alexandra Baranová, ¹Petra Pokorná, ¹Martin Braniš

¹Přírodovědecká fakulta UK v Praze, jan.hovorka@natur.cuni.cz

²Ústav experimentální medicíny AV ČR, v.v.i., Praha

ABSTRAKT

Studie hodnotí dynamiku koncentrací 8 karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků (k-PAU) během ledna a února 2012 v Ostravě-Radvanicích v extraktu atmosférického aerosolu, utříděného dle aerodynamického průměru (d_{ae}) částic na hrubý ($1 < d_{ae} < 10 \mu\text{m}$), horní ($0,5 < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) a dolní ($0,17 < d_{ae} < 0,5 \mu\text{m}$) akumulční a ultrajemný ($d_{ae} < 0,17 \mu\text{m}$). Pro všechny k-PAU platí, že horní a dolní akumulční aerosol váže více než 60 %, hrubý 25–30 % a ultrajemný aerosol 10–15 % hmoty jednotlivých k-PAU. Velikostní distribuce koncentrace k-PAU je vždy monomodální s modem v oblasti 0,5–1,0 μm . Podíl jednotlivých k-PAU v dané velikostní frakci klesá s rostoucí relativní molekulovou hmotností jednotlivých k-PAU a významně se neliší mezi jednotlivými velikostními frakcemi. Malá časová variabilita velikostních distribucí a nízká koncentrace jednotlivých k-PAU v ultrajemném aerosolu poukazují na dominantní zdroj jednoho typu a na velmi malý podíl mobilních zdrojů na koncentraci k-PAU ve sledované lokalitě.

Klíčová slova: městské ovzduší, smog, velikostní distribuce hmoty aerosolu, k-PAU

COMPREHENSIVE AEROSOL CHARACTERIZATION IN OSTRAVA-RADVANICE, WINTER 2012: c-PAH SIZE DISTRIBUTION

Concentration dynamics of eight types of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (c-PAHs) in the organic extracts from coarse ($1 < d_{ae} < 10 \mu\text{m}$), upper ($0.5 < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) and lower ($0.17 < d_{ae} < 0.5 \mu\text{m}$) accumulation, and ultrafine ($d_{ae} < 0.17 \mu\text{m}$) size fractions of ambient aerosols were studied. Aerosol samples were collected in Ostrava-Radvanice locality from the 25th January to 21st February 2012. Upper and lower accumulation aerosols bond about 60 %, coarse 25–30 %, and ultrafine 10–15 % of c-PAHs total mass. c-PAH size distribution is always monomodal (mode between 0.5–1 μm). Percentage of each c-PAH in specified size fraction increases with its molecular weight and differences among particle sizes are not significant. Both low temporal size distribution variability and low concentration of c-PAH in ultrafine aerosol point to single, dominating c-PAH source in the locality and low importance of mobile sources as a source of c-PAH.

Key words: urban air, smog, aerosol mass size distribution, c-PAH

ÚVOD

Znečištění městského ovzduší je nejčastějším lokálním nebo regionálním problémem kvality ovzduší způsobeným převážně lidskou činností. Ta je ve městech velmi různorodá a důsledkem jsou emise škodlivin s rozdílným zdravotním účinkem. Mezi škodliviny s výrazným zdravotním účinkem patří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) a zejména PAU s vyšší relativní molekulovou hmotností – karcinogenní k-PAU. V atmosféře jsou PAU obsaženy v plynné fázi nebo vázány na atmosférický aerosol. Aktuální distribuce jednotlivých PAU mezi plynnou a aerosolovou složkou atmosféry je výsledkem komplikované rovnováhy fyzikálně chemických parametrů atmosféry. Za nejdůležitější parametry lze považovat tenzi nasycených par (p^0) jednotlivých PAU, teplotu vzduchu (T) a celkové množství atmosférického aerosolu. Nízkomolekulární PAU s maximálně třemi aromatickými kruhy mají $p^0 > 10^{-3} \text{ Pa}$ a jsou v atmosféře obsaženy zejména v plynné fázi. PAU s více než třemi kruhy mají $10^{-5} \text{ Pa} < p^0 < 10^{-3} \text{ Pa}$ a jsou v atmosféře jak v plynné fázi, tak vázány na aerosol. PAU s $p^0 < 10^{-5} \text{ Pa}$ jsou převážně vázány na částice atmosférického aerosolu [1]. Teplota vzduchu T, v rozsahu běžných hodnot, ovlivňuje zejména tenzi nasycených par u PAU s hodnotami $p^0 > 10^{-5} \text{ Pa}$, kdy se p^0 zhruba řídí rovnicí $\log p^0 = -A/T + B$, kde A, B jsou empirické konstanty [2]. Na rozdíl od závislosti na teplotě vzduchu pro většinu PAU platí, že s rostoucí koncentrací aerosolu se podíl PAU vázaných na aerosol jednoznačně zvyšuje [3].

Z hlediska pronikání a efektivity zachycení PAU v lidském organismu je klíčovým parametrem velikostní distribuce částic aerosolu, na který je PAU vázán.

Studie se zabývá dynamikou velikostních distribucí koncentrací k-PAU vázaných na aerosol, hodnotí koncentrační hladinu a odhaduje možné zdroje k-PAU.

MATERIÁL A METODY

Aerosol byl odebírána velkoobjemovým kaskádním impaktorem (BGI-900, USA), který třídí aerosol podle aerodynamického průměru částic (d_{ae}). Aerosol hrubý ($1 < d_{ae} < 10 \mu\text{m}$), horní akumulční ($0,5 < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) a dolní akumulční ($0,17 < d_{ae} < 0,5 \mu\text{m}$) byl zachytáván na polyuretanovou pěnu (PUF), ultrajemný aerosol ($d_{ae} < 0,17 \mu\text{m}$) na skleněné mikrovláknové filtry potažené PTFE (Pallflex TX40). Ústí impaktoru bylo ve výšce kolem 3 m nad terénem (obrázek 1a). Vzorky aerosolu s integrační dobou 23 h byly odebírány v období od 25. ledna do 21. února ve vilové čtvrti Ostrava-Radvanice, 49°48'40.4"N, 18°20'15.8"E (obrázek 1b).

Koncentrace PAU v aerosolu byly stanoveny v certifikovaných laboratořích ALS Czech Republic s. r. o., Praha (EN ISO CSN IEC 17025). Nejprve byl aerosol z PUF extrahován dichlormetanem a v extraktu následně stanoveny PAU metodou HPLC s fluorimetrickou detekcí podle standardního postupu ISO11338-2. Byly stanoveny koncentrace 8 PAU, které jsou dle Mezinárodní agen-

Obr. 1a: Pohled od východu na stanici v lokalitě Ostrava-Radvanice v lednu 2012. Kaskádní impaktor je objemný ocelový válec vlevo nahoře na střeše stanice



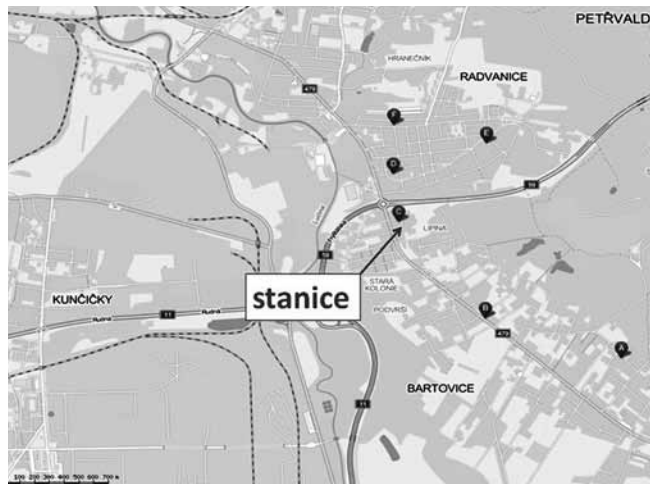
tury pro výzkum rakoviny (IARC) považovány za karcinogenní – k-PAU [7]. Jedná se o benz[*a*]antracen (B[*a*]A), benzo[*a*]pyren (B[*a*]P), chrysen (CHRY), benzo[*k*]fluoranten (B[*k*]F), benzo[*b*]fluoranten (B[*b*]F), benzo[*ghi*]perylene (B[*ghi*]P) dibenzo[*a,h*]antracen (DB[*ah*]A) a indeno[1,2,3-*cd*]pyren (I[*cd*]P).

VÝSLEDKY A DISKuze

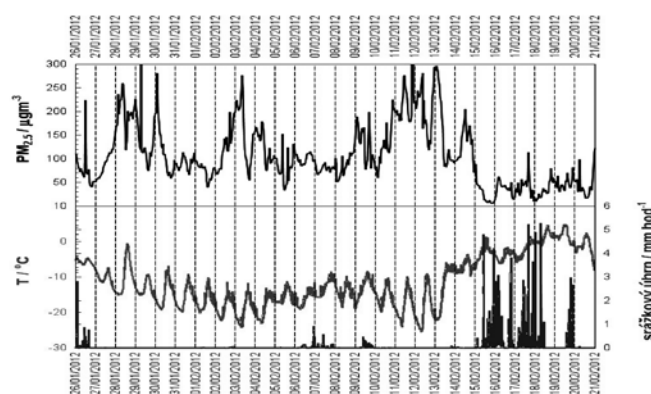
Měřicí kampaň lze, se zřetelem k odlišným meteorologickým podmínkám a rozdílným koncentracím PM_{2,5}, rozdělit na dvě období. První období – smog – charakterizují velmi nízké teploty ovzduší (medián T = -14,8 °C) a nízká rychlost větru – WS (medián WS = 0,7 m/s), dochází k inverznímu zvrstvení mezní vrstvy atmosféry a důsledkem jsou vysoké koncentrace PM_{2,5} (medián PM_{2,5} = 104 µg/m³). Smog trval od 25. ledna do 14. února, pak se nad území lokality přesunula teplá fronta. Druhé období, trvající od 15. února do konce kampaně, bylo zásadně ovlivněno příchodem teplé fronty. Zvýšila se teplota ovzduší (medián T = -1,7 °C), rychlost větru (medián WS = 1,1 m/s) a zejména v prvních dnech příchodu teplé fronty, srážkový úhrn. Důsledkem byl prudký pokles koncentrací PM_{2,5} (medián PM_{2,5} = 38 µg/m³) viz **obrázek 2**. Vzhledem k podstatným odlišnostem dvou časových úseků kampaně uvedených výše jsou hodnoty koncentrací k-PAU, jejich vzájemný poměr a dynamika distribucí mezi frakcemi aerosolu o různé velikosti částic uváděny a diskutovány v těchto dvou časových úsecích. Oprávněnost postupu hodnocení dat potvrzuje vysoká hodnota koeficientu determinace lineární regrese R² = 0,86 mezi PM_{2,5} a celkovými koncentracemi k-PAU a rozdíly v hodnotách mediánů koncentrací k-PAU během/mimo smogové epizody (123/39 ng/m³). Koncentrace k-PAU během smogu jsou velmi vysoké a více než o dva řády přesahují limit Světové zdravotnické organizace (WHO) pro B[*a*]P (1 ng/m³).

Dynamika celkových koncentrací k-PAU v jednotlivých velikostních frakcích v m³ odebraného vzduchu během smogu vykazuje značnou variabilitu dat zejména pro k-PAU vázaných na horní akumulaci a hrubý aerosol (**obrázek 3a**). Ve srovnání s obdobím po smogové situaci je v období smogu na jednotlivé velikostní frakce aerosolu navázán zhruba čtyřnásobek k-PAU, s výjimkou hrubého aerosolu. Nejvyšší podíl k-PAU během/mimo smogu váže aerosol horní akumulaci (medián 50/17 ng/m³), poté spodní akumulaci (medián 26/6 ng/m³) a hrubý (medián

Obr. 1b: Mapa lokality Ostrava-Radvanice s vyznačením polohy mobilní stanice a polohy monitorů PM_{2,5}



Obr. 2: Časový průběh koncentrace PM_{2,5}, teploty ovzduší a srážkového úhrnu v lokalitě Ostrava-Radvanice



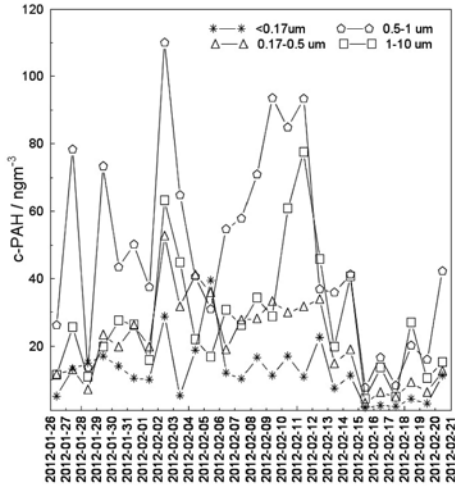
26/14 ng/m³) a nejméně ultrajemný (medián 12/3 ng/m³). Distribuce k-PAU je v souladu s velikostní distribucí hmoty aerosolu, kdy horní akumulaci aerosol tvoří největší podíl z celkové hmoty aerosolu.

Na rozdíl od koncentrací k-PAU udávaných v m³ vzduchu, dynamika koncentrací k-PAU v gramech aerosolu příslušné velikostní frakce vykazuje podstatně menší variabilitu (**obrázek 3b**). Hodnoty mediánů koncentrací k-PAU pro horní akumulaci (1,5/1,3 mg/g), spodní akumulaci (1,3/1,7 mg/g), ultrajemný (1,2/0,8 mg/g) a hrubý (1,1/0,9 mg/g) aerosol v období smog/mimo smogu se od sebe významně neliší a vykazují podobnou variabilitu. Výjimkou jsou významně vyšší koncentrace (> 4 mg/g) pro horní a dolní akumulaci aerosol ve dnech 16. a 17. února (**obrázek 3b**), které souvisejí se směrem větru v rozmezí 180° – 270°, kdy vítr vanul od areálu ocelárny k měřicí stanici (**obrázek 1b**).

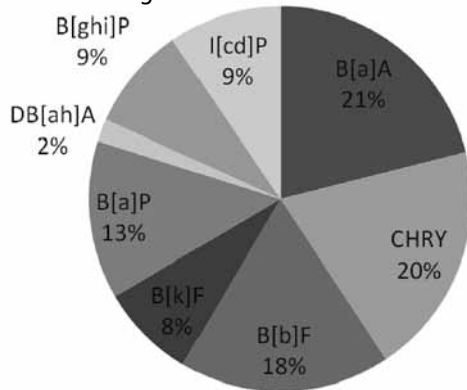
Podobně jako velikostní distribuce celkových koncentrací k-PAU i velikostní distribuce a procentuální podíly jednotlivých k-PAU jsou překvapivě monotónní. Rozdíly v podílu jednotlivých k-PAU během nebo mimo smogové situace nebyly statisticky významné u žádné velikostní skupiny částic, s výjimkou ultrajemné frakce v období mimo smogu. Pro celé sledované období platí, že s rostoucí molekulovou hmotností jednotlivých k-PAU klesá jejich podíl na celkových koncentracích k-PAU (**obrázek 4a**). Pouze v případě ultrajemného aerosolu v období mimo smogu významně klesl podíl B[*a*]A a současně vzrostl podíl méně těkavých a těž-

ších k-PAU, jako jsou B[b]F, I[cd]P, B[ghi]P (**obrázek 4b**). Změnu podílů lze vysvětlit tím, že v důsledku zakřivení povrchu částic ultrajemného aerosolu roste rovnovážná tenze nasycených par k-PAU. V období bez smogu tenze těkavějšího B[a]A nedosahuje rovnovážných hodnot, na rozdíl od méně těkavých k-PAU, a podíl B[a]A na koncentraci k-PAU v ultrajemném aerosolu klesá.

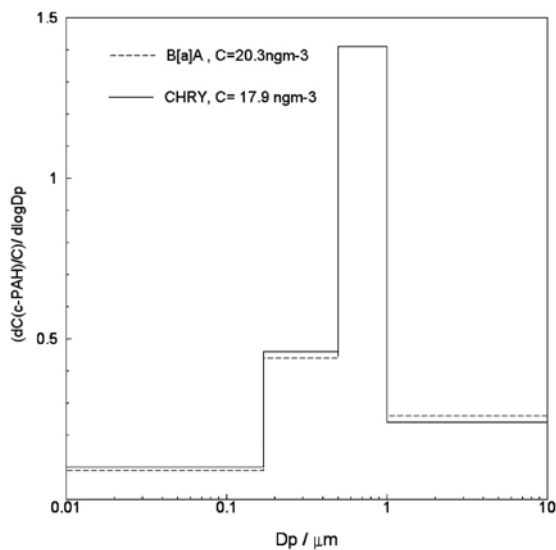
Obr. 3a: Časový průběh celkových koncentrací k-PAU v m³ vzduchu vázaných na jednotlivé velikostní frakce aerosolu



Obr. 4a: Průměrná distribuce podílů jednotlivých k-PAU platná pro období smogu a mimo smogu pro všechny velikostní skupiny aerosolu kromě ultrajemného aerosolu v období mimo smogu

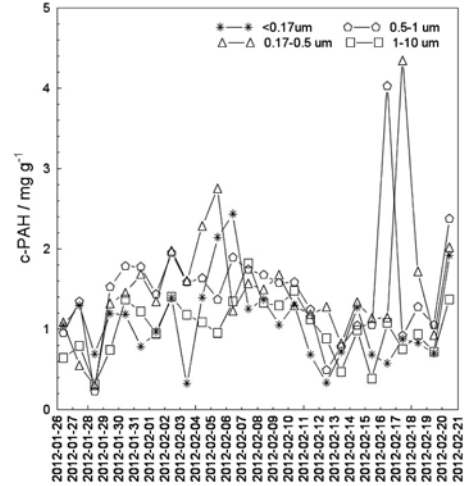


Obr. 5a: Velikostní distribuce koncentrací a mediány B[a]A a CHRY ve sledovaném období

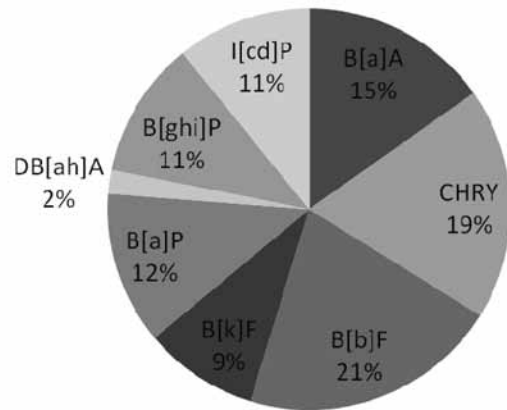


Podobně jako podíly ani velikostní distribuce mediánů koncentrací jednotlivých k-PAU se od sebe významně neliší, mají téměř identický průběh s výrazným maximem pro částice aerodynamickém průměru mezi 0,17–1,0 μm (**obrázky 5 a 6**). Barevná konturová mapa dynamiky velikostních distribucí koncentrace pro B[a]P (**obrázek 7**) je proto reprezentativ-

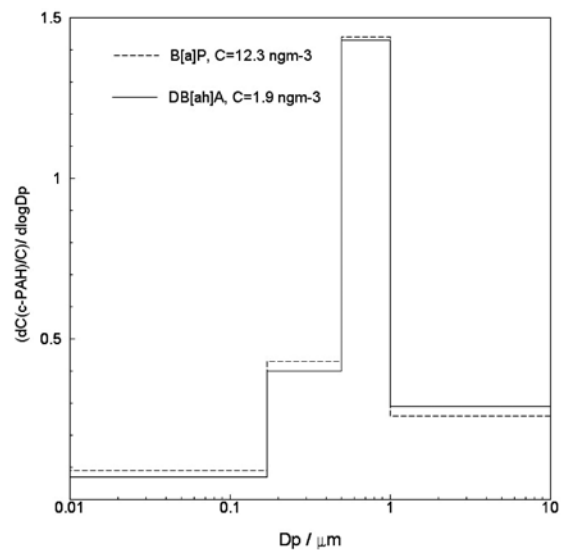
Obr. 3b: Časový průběh celkových koncentrací k-PAU v gramech aerosolu pro jednotlivé velikostní frakce aerosolu



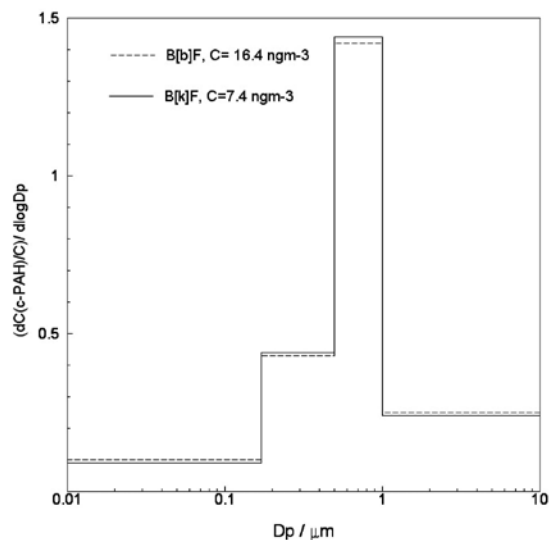
Obr. 4b: Distribuce podílů jednotlivých k-PAU pro ultrajemný aerosol v období mimo smogu



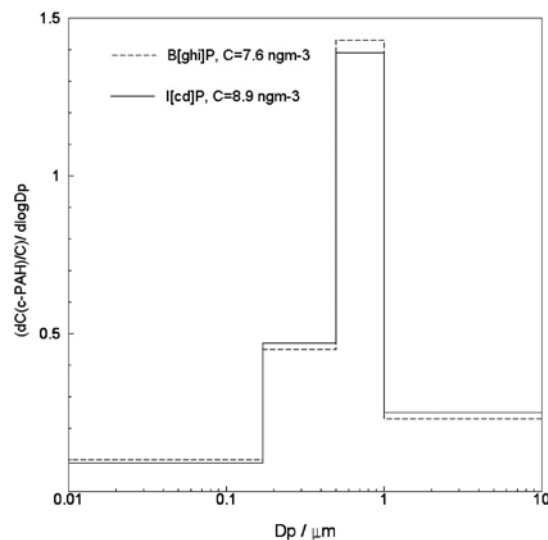
Obr. 5b: Velikostní distribuce koncentrací a mediány B[a]P a DB[ah]A ve sledovaném období



Obr. 6a: Velikostní distribuce koncentrací a mediány B[b]F a B[k]F ve sledovaném období



Obr. 6b: Velikostní distribuce koncentrací a mediány B[ghi]P a I[cd]P ve sledovaném období



ni i pro ostatní k-PAU. Nejvyšší podíl B[a]P je vždy navázán na horní akumulární aerosol. Podobně obecnou platnost má obohacení hrubého aerosolu B[a]P během výrazných maxim $PM_{2.5}$ a k-PAU, případně obohacení dolního akumulárního aerosolu po odeznění těchto maxim. Nicméně, velmi podobný průběh velikostních distribucí kontrastuje s rozdílnou reaktivitou jednotlivých k-PAU vzhledem k nitrifikaci nebo oxidaci [5], protože doba setrvání jednotlivých velikostních skupin částic aerosolu se od sebe podstatně liší. Skutečnost, že rozdíly v reaktivitě jednotlivých PAU se neprojeví změnami jejich velikostních distribucí, lze vysvětlit existencí majoritního zdroje k-PAU v krátké vzdálenosti od odběrové lokality. Také velmi malý podíl k-PAU v ultrajemném aerosolu ve sledované lokalitě svědčí o malé důležitosti mobilních zdrojů, pro které je typická vazba k-PAU na ultrajemný aerosol [6].

ZÁVĚR

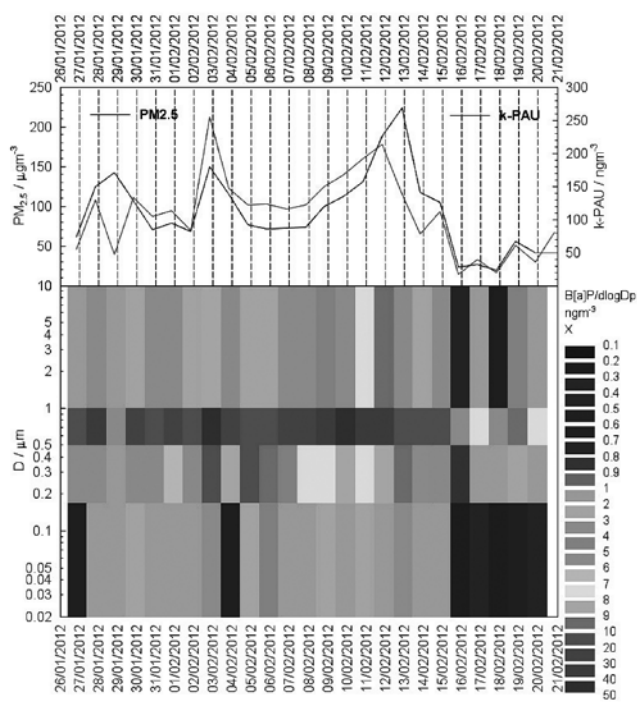
Vysoké koncentrace k-PAU, přesahující o více než dva řády limit WHO pro B[a]P, navázané na jemný aerosol, představují v zimním období ve sledované lokalitě vážné zdravotní riziko. Horní a dolní akumulární aerosol váže vždy více než 60 % celkové koncentrace jednotlivých k-PAU, hrubý aerosol 25–29 % a 11–15 % k-PAU je navázáno na ultrajemný aerosol. Nízký podíl PAU vázaný na ultrajemný aerosol poukazuje na malý vliv mobilních zdrojů na koncentraci k-PAU ve sledované lokalitě. Naopak nízká variabilita velikostních distribucí podílů jednotlivých k-PAU svědčí o dominanci jednoho typu zdroje k-PAU v blízkosti odběrové lokality.

Poděkování

Studie byla provedena s finanční podporou Grantové agentury ČR (P503/12/G147).

LITERATURA

- [1] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., Jr.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, 1999. 436–547. ISBN-9780122570605.
- [2] Sonnefeld, W. J., Zoller, W. H., May, W. E.: Dynamic coupled column liquid chromatographic determination of ambient

Obr. 7: Časový průběh $PM_{2.5}$, celkové koncentrace k-PAU a konturová barevná mapa změn velikostních distribucí B[a]P během kampaně v lokalitě Ostrava-Radvanice

temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. Anal.Chem. 55, 1983, s. 275–280.

- [3] Kamens R. M., Odum, R. J., Fa, Z. H.: Some observation on times to equilibrium for semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Sci.Technol. 29, 1995, s. 43–50.
- [4] International Agency for Research on Cancer and World Health Organization: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 92: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures, Lyon, 2010.
- [5] Nielsen T.: Reactivity of PAH towards nitrating species. Environ. Sci.Technol. 18, 1984, s. 157–163.
- [6] Venkatamaran C. J. M, Friedlander, S. K.: Size distribution of PAH and elemental carbon. Environ. Sci.Technol. 28, 1994, s. 563–572.

PODROBNÁ CHARAKTERIZACE ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU NA LOKALITĚ OSTRAVA RADVANICE-BARTOVICE V ZIMĚ 2012: PROSTOROVÁ VARIABILITA $PM_{2,5}$

Jan Hovorka, Petra Pokorná, Jan Bendl, Alexandra Baranová, Michal Grégr, Martin Braniš
Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, jan.hovorka@natur.cuni.cz

ABSTRAKT

Studie hodnotí významnost rozdílů pětiminutových koncentrací $PM_{2,5}$ měřených současně šesti monitory v síťovém uspořádání pokrývající plochu zhruba 4 km² v rezidenční čtvrti Ostrava Radvanice-Bartovice. Dobu měření 26. 1.–21. 2. 2012 lze rozdělit dle hodnot koncentrací $PM_{2,5}$ na období smog 26. 1.–15. 2. 2012 a mimo smog 15. 2.–21. 2. 2012. Pro obě období, dle Wilcoxon znaménkového testu pro 2 závislé výběry rozlišující řazení při $\alpha = 0,05$, nebyly rozdíly koncentrací $PM_{2,5}$ mezi monitory statisticky významné. Městské ovzduší lze proto hodnotit z hlediska koncentrací $PM_{2,5}$ jako velmi dobře smíchané. Malé bodové emisní zdroje, jako jsou lokální topeniště, a stejně tak doprava, vzhledem k její malé hustotě, nepřispívají na sledované lokalitě významně k hladině $PM_{2,5}$. Za hlavní příčinou zvýšených koncentrací $PM_{2,5}$ v rezidenční čtvrti tedy je nutné považovat emisní zdroje ležící mimo čtvrt, například emise z průmyslové oblasti přiléhající ke sledované lokalitě. Dále z měření vyplývá, že poloha monitorovací stanice je reprezentativní a stanovená podrobná charakteristika atmosférického aerosolu validní pro danou lokalitu.

Klíčová slova: $PM_{2,5}$, DustTrak, smog, městské ovzduší

COMPREHENSIVE AEROSOL CHARACTERIZATION IN OSTRAVA RADVANICE-BARTOVICE, WINTER 2012: $PM_{2,5}$ SPATIAL VARIABILITY

The study evaluates inter-site $PM_{2,5}$ differences measured by six monitors positioned within network arrangement covering about 4 km² in residential area of Ostrava Radvanice-Bartovice. According to level of $PM_{2,5}$, two periods were distinguished: smog (26. 1.–15. 2. 2012) and after smog (15. 2.–21. 2. 2012). There were no statistically significant differences for $PM_{2,5}$ within both the periods as tested by Wilcoxon signed-ranks test for 2 dependent samples. We may conclude, that urban airshed was well mixed during the whole measurement campaign which has several important implications: point sources of $PM_{2,5}$, like local heating, did not contribute significantly to $PM_{2,5}$ at urban area, monitoring station position is eligible and air monitoring data representative for the urban environment and transportation, with regards to low traffic density, also did not contribute significantly to $PM_{2,5}$ levels. Main cause of such a high $PM_{2,5}$ concentrations is industrial emissions.

Keywords: $PM_{2,5}$, DustTrak, smog, urban airshed

ÚVOD

Uvedená studie využívá výsledků stanovení podrobné charakterizace atmosférického aerosolu v Ostravě Radvanicích-Bartovicích během zimního období 2012 a navazuje na článek pojednávající o velikostní distribuci PAH vázaných na atmosférický aerosol [1]. Podrobná charakteristika atmosférického aerosolu je klíčem k možnému určení jeho zdrojů na lokalitě [2]. Nicméně protože z principu není možné podrobnou charakteristiku aerosolu provádět na lokalitě na několika místech současně, je klíčovou vlastností měřicí stanice reprezentativnost její polohy na lokalitě [3, 4]. Ověření reprezentativnosti lze provést s využitím síťových měření sledovaného parametru [5], v tomto případě koncentrací $PM_{2,5}$.

Prostorová variabilita $PM_{2,5}$ byla vyhodnocována pro ověření reprezentativního umístění mobilní stanice Laboratoře pro měření kvality ovzduší, která je součástí Ústavu pro životní prostředí na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

EXPERIMENT

Stanovení $PM_{2,5}$

Pro stanovení hmotnostní koncentrace aerosolu frakce $PM_{2,5}$ v síťovém uspořádání byly využity přenosné laserové nefelometry DustTrak – DT (model 8520, TSI). DT stanoví hmotnostní

koncentrace aerosolu na základě rozptylu koherentního infračerveného záření na proudu aerosolu. Nejmenší aerodynamický průměr efektivně detekované částice DT je dán vlnovou délkou laseru 780 nm a činí 0,2 μ m. Největší aerodynamický průměr částice 2,5 μ m je dán mezním průměrem částic procházejících impaktorem na vstupu DT. $PM_{2,5}$ tak představuje soubor částic o velikosti v rozsahu 0,2–2,5 μ m. Koncentrace $PM_{2,5}$ byly měřeny s integrační dobou 5 minut. DT byly uloženy v ochranných kufřících, vzduch nasávala všesměrová odběrová hlavice s ústím ve výšce kolem 3 m pro DT1, 2,6,7 nebo 1,8 m pro DT4, 5. Vzhledem k nepřesnosti nefelometrické detekce bylo nutné hodnoty měření DT přepočítat na správné hodnoty $PM_{2,5}$. Správné hodnoty hmotnostní koncentrace $PM_{2,5}$ s integrační dobou 5 minut byly počítány z kumulativních spekter velikostní distribuce hmotnosti aerosolu v rozsahu velikostí 14,5–734 nm stanovené skenovacím třídičem částic – SMPS (3936L25, TSI) a v rozsahu 0,53–10,0 μ m stanovené aerodynamickým spektrometrem částic – APS (3321, TSI) se zadanou hustotou částic 1,5 g cm⁻³. Měření SMPS a APS probíhala na měřicí stanici, kde byl umístěn DT6 (**obr. 1**). Korigované hodnoty $PM_{2,5}$ měřené DT6 byly poté považovány vzhledem k měření ostatních DT za referenční.

Ostatní měřené veličiny

Pro vyšetření fyzikálního stavu atmosféry byly měřeny s integrační dobou 5 minut rychlost – WS a směr – WD větru (Wind-

Tab. 1: Tabulka souřadnic jednotlivých monitorů DustTrak – DT na lokalitě Ostrava Radvanice-Bartovice při měření v období 26. 1.–21. 2. 2012

Monitor	Souřadnice
DT1	49°48'17"N – 18°20'44"E
DT2	49°48'58"N – 18°20'47"E
DT4	49°48'52"N – 18°20'16"E
DT5	49°49'4"N – 18°20'17"E
DT6	49°48'40"N – 18°20'16"E
DT7	49°47'59"N – 18°21'25"E

Tab. 2: Tabulka z- skore Wilcoxon znaménkového párového testu pro hodnoty $PM_{2,5}$ v období smogu 26. 1.–15. 2. 2012

	DT2	DT4	DT5	DT6	DT7
DT1	8,4	35,1	48,0	14,9	8,5
DT2		40,1	43,6	34,8	7,4
DT4			49,0	23,8	29,4
DT5				40,3	46,7
DT6	$Z_{crit} = 1,96$				17,7

Tab. 3: Tabulka z- skore Wilcoxon znaménkového párového testu pro hodnoty $PM_{2,5}$ v období mimo smog 15. 2.–21. 2. 2012

	DT2	DT4	DT5	DT6	DT7
DT1	11,5	13,3	12,6	6,8	8,0
DT2		16,4	34,2	12,6	31,6
DT4			35,1	8,3	19,9
DT5				19,9	29,6
DT6	$Z_{crit} = 1,96$				9,6

sonic) teplota – T a vlhkost – RH ovzduší (Commeter) globální radiace – GR (Thies). S integrační dobou jedna minuta pak byly měřeny disdrometrem (Thies) velikostní distribuce dešťových kapiček a jejich pádová rychlost a počítán srážkový úhrn.

Lokalita a doba měření

Měření probíhala na území rezidenčních čtvrtí Radvanice a Bartovice města Ostravy (**obrázek 1**).

Zobrazení polohy měřicí stanice a monitorů DT je uvedeno na **obrázku 2**. GPS souřadnice jednotlivých DT jsou shrnuty v **tab. 1**. Měření probíhala v termínu 26. 1.–21. 2. 2012.

VÝSLEDKY A DISKUZE

V časovém průběhu koncentrací $PM_{2,5}$ v jednotlivých bodech měřicí sítě a meteorologických parametrů (**obr. 3**) lze jednoznačně rozlišit dvě období.

První období, smog, trvající od 21. 1. do 5. 2. 2012, charakterizují nízké teploty ovzduší (medián $-14,8$ °C), převládá V až SV proudění, nicméně z důvodů nízké rychlosti větru (medián $0,7$ m s⁻¹) bude převládat zejména turbuletní šíření aerosolu z emisních zdrojů. Průvodním jevem této meteorologické situace je inverzní zvrstvení mezní vrstvy atmosféry a akumulace atmosférického aerosolu. Maximální koncentrace $PM_{2,5}$ ve všech měřicích bodech současně přesahují 400 $\mu\text{g m}^{-3}$ (medián $PM_{2,5} = 106$ $\mu\text{g m}^{-3}$) (**obrázek 3**). Statistické rozdělení dat v jednotlivých bodech není normální (test Kolmogorov-Smirnov), a proto je vhodné pro určení reprezentativních hodnot využít neparametrickou pořádkovou statistiku [5]. Z tabulky z-skor pro Wilcoxon znaménkový párový test (**tab. 2**) je zřejmé, že rozdíly hodnot $PM_{2,5}$ mezi jednotlivými body měření nejsou statisticky významné. Podobný závěr lze udělat i z krabicového grafu koncentrací $PM_{2,5}$ (**obrázek 3**). V krabicovém grafu krajní polohy vyznačují 5 % a 95 % kvantily, spodní respektive horní okraj krabice první a čtvrtý kvartil a centrální hodnota je medián. Relativně nejmenší hodnota mediánu a 95 % kvantilu byla změřena DT5. Jedná se o měřicí bod sítě umístěný na zahradě rodinného domku, postaveného na vyvýšeném místě na Z okraji sledované lokality (**obrázek 2**).

Pro druhé období, mimo smog, trvající od 15. 2. do 21. 2. 2012, je charakteristický nástup teplé fronty. Průměrná teplota ovzduší vzroste o více než 13 °C (medián $-1,7$ °C), převládá Z až JZ proudění s vyšší rychlostí větru (medián $1,4$ m s⁻¹). S příchodem teplé fronty vypadávají hojné sněhové srážky (max. srážkový úhrn = 5 mm h⁻¹, medián $0,8$ mm h⁻¹) a dochází k rozpadu inverzního teplotního zvrstvení atmosféry. Aerosol, na úkor turbuletního šíření, je unášen z emisních zdrojů zejména konvekcí. Průvodním jevem je pokles koncentrace $PM_{2,5}$ na méně

nežli 1/3 hodnoty naměřené během smogu (medián $PM_{2,5} = 35$ $\mu\text{g m}^{-3}$). Nicméně rozdíly koncentrací $PM_{2,5}$ mezi jednotlivými body měřicí sítě opět nejsou statisticky významné, jak vyplývá z hodnot příslušných z-skore (**tab. 3**). Průběh krabicového grafu (**obr. 4**) opět ilustruje malé rozdíly v průběhu koncentrací $PM_{2,5}$. Podobně jako během smogu, lze i v období mimo smog vysledovat pro $PM_{2,5}$ nejnižší hodnotu mediánu a 95 % kvantilu v měřicím bodě DT6, která se ale na hladině $\alpha = 0,5$ od hodnot $PM_{2,5}$ naměřených v ostatních bodech neliší.

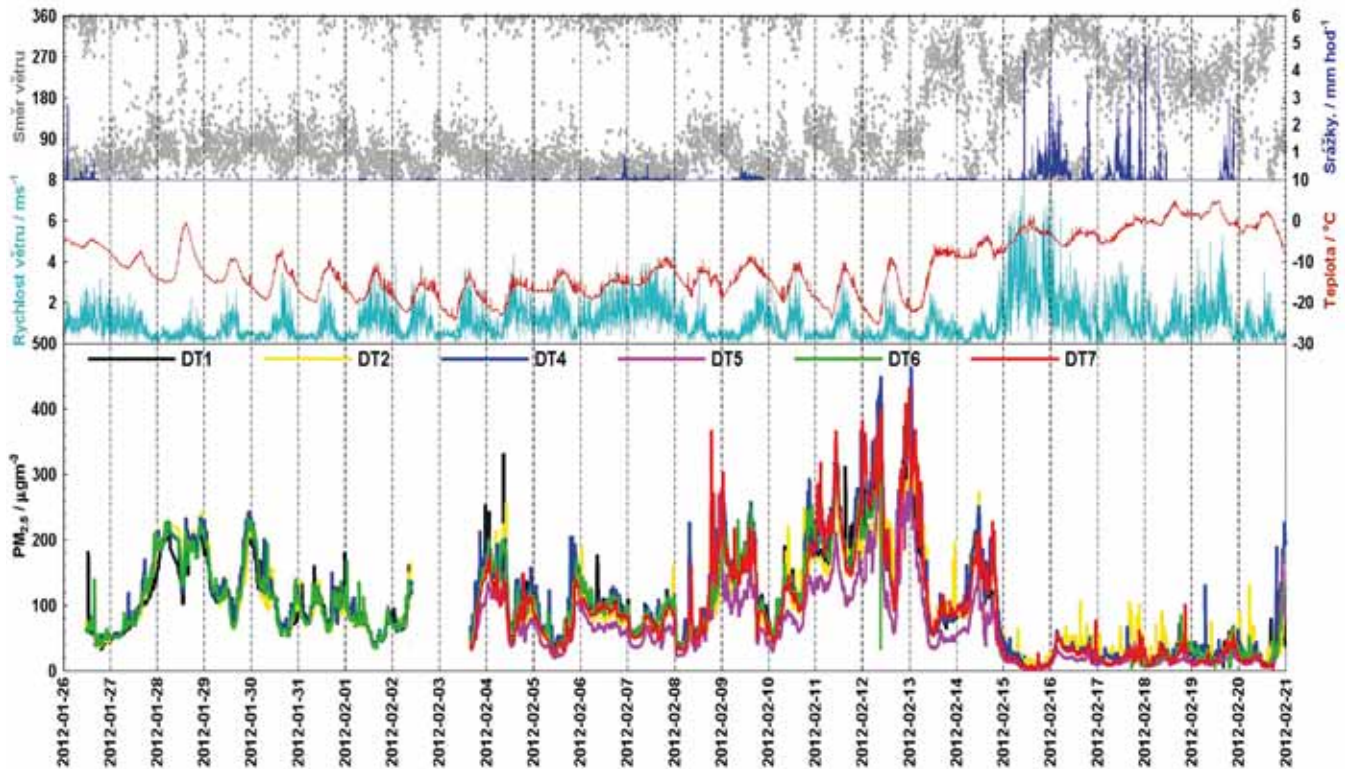
Obr. 1: Fotografie měřicí stanice na lokalitě Radvanice-Bartovice. DT6 je uložený v kufříku připevněném ke stativu stojícím zhruba na prostředku stanice. Na stožáru vpravo od DT6 je připevněný anemometr, čidla na měření teploty a relativní vlhkosti vzduchu a globální radiace a disdrometr



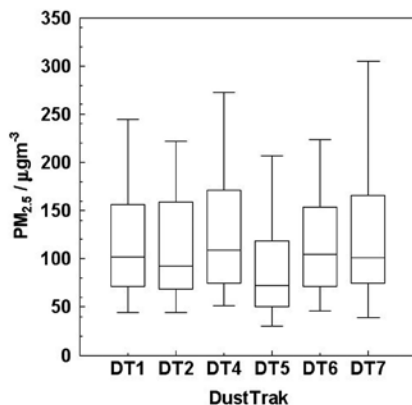
Obr. 2: Letecký snímek lokality Ostrava Radvanice-Bartovice a blízkého okolí s vyznačením polohy stanice a monitorů $PM_{2,5}$ DustTrak – DT



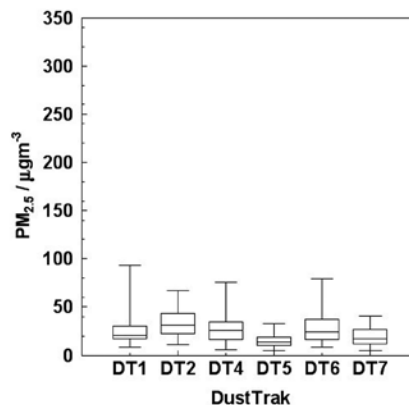
Obr. 3: Průběh rychlosti a směru větru, srážkového úhrnu, teploty ovzduší a koncentrace $PM_{2,5}$ měřené na šesti místech na lokalitě Ostrava Radvanice-Bartovice v zimě 2012



Obr. 4: Krabicový graf hodnot $PM_{2,5}$ na šesti stanovištích v Ostravě Radvanice-Bartovice během smogu 26. 1.–15. 2. 2012



Obr. 5: Krabicový graf pro $PM_{2,5}$ na šesti stanovištích v Ostravě Radvanicích-Bartovicích v období mimo smog, 15. 1.–21. 2. 2012



charakteristiky aerosolu jsou pro vybranou lokalitu validní.

Poděkování

Studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu CENATOX (P503/12/G147).

LITERATURA

- [1] Hovorka, J., Braniš, M., Bendl, J., Pokorná, P., Baranová, A., Grégr, M., 2012: Podrobná charakterizace atmosférického aerosolu v lokalitě Ostrava Radvanice-Bartovice v zimě 2012: Velikostní distribuce k-PAU, Ochrana ovzduší, 5/2012, 40–43
- [2] Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, A., Szidat, S., Prevot, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R., 2008: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, Journal of Aerosol Science, 39, 827–849
- [3] Chow, J. C., Engelbrecht, J. P., Watson, J. G., Wilson, W. E., Frank, N. H., Zhu, T., 2002: Designing monitoring networks to represent outdoor human exposure, Chemosphere 49, 961–978
- [4] EEA, 1999. Criteria for EUROAIRNET, European Environment Agency
- [5] Grégr, M., Hovorka, J., Pokorná, P., 2012: Síťové měření variability PM_{10} a $PM_{2,5}$ v mikroměřítku a mezi sezónami, Ochrana ovzduší, 3/2012, 26–30

ZÁVĚR

Z výsledků síťových měření vyplývá, že rozdíly v koncentracích $PM_{2,5}$ mezi jednotlivými body měřicí sítě nejsou, ať již během smogu nebo mimo smog, statisticky významné. Více či méně homogenní ovzduší z hlediska koncentrace $PM_{2,5}$ má několik důsledků: emise z bodových zdrojů, jako jsou lokální topeniště, nemají na dané lokalitě zásadní vliv na hladinu $PM_{2,5}$. Podobně lze hodnotit i lokální liniové zdroje emisí, kdy nebyl zaznamenán rozdíl mezi jednotlivými body měřicí sítě DT i přes jejich rozdílnou vzdálenost od těchto liniových zdrojů emisí. Důvod může být i nízká intenzita dopravy. Posledním důsledkem dobře smíchané městské atmosféry je potvrzení reprezentativnosti umístění měřicí stanice, což znamená, že získané podrobné

Source apportionment of size resolved particulate matter at a European air pollution hot spot

P. Pokorná^{a*}, J. Hovorka^a, M. Klán^a and P.K. Hopke^b

^aInstitute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic

^bCenter for Air Resources Engineering and Science, Clarkson University, Box 5708, Potsdam, NY 13699-5708, USA

*Please address correspondence to: Petra Pokorná, Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Benátská 2, 128 01 Prague 2, Czech Republic; e-mail: pokorna@natur.cuni.cz

ABSTRACT

Positive Matrix Factorization - PMF was applied to hourly resolved elemental composition of fine ($PM_{0.15-1.15}$) and coarse ($PM_{1.15-10}$) aerosol particles to apportion their sources in the airshed of residential district, Ostrava – Radvanice and Bartovice in winter 2012. Multiple-site measurement by $PM_{2.5}$ monitors complements the source apportionment. As there were no statistical significant differences among the monitors, the source apportionment derived for the central site data is expected to apply to whole residential district. The apportioned sources of the fine aerosol particles were coal combustion (58.6 %), sinter production - hot phase (22.9 %), traffic (15 %), raw iron production (3.5 %), and desulfurization slag processing (< 0.5 %) while road dust (47.3 %), sinter production - cold phase (27.7 %), coal combustion (16.8 %), and raw iron production (8.2 %) were resolved being sources of the coarse aerosol particles. The shape and elemental composition of size-segregated aerosol airborne-sampled by an airship aloft presumed air pollution sources helped to interpret the PMF solution.

Keywords: Coarse and fine aerosol; $PM_{0.15-1.15}$; $PM_{1.15-10}$; Positive Matrix Factorization; Highly time resolved elemental composition; Rotating drum impactor; Airship

1. Introduction

Despite the imposition of European Union limit values for particulate matter (PM), frequent exceedances of the limit for PM₁₀ concentrations have been observed widely across Western Europe, particularly in Switzerland, Belgium, Germany, Italy, Norway and the Czech Republic (Harrison et al., 2008). To develop effective emission control strategies, receptor models have proven to be a useful tool to apportion PM sources (Watson et al., 2002; Viana et al., 2008, Belis et al., 2013). The size distribution and chemical composition of the emitted PM is sources dependent (Dodd et al., 1991). Therefore, to improve the accuracy of aerosol source apportionment, size segregated aerosol measurements with high time resolution is valuable (Zhou et al., 2004; Han et al., 2005; Ogulei et al., 2005; Peré-Trepart et al., 2007; Bernardoni et al., 2011, Richard et al., 2011). Positive Matrix Factorization (PMF) developed by Paatero (1997) is a powerful method to apportion the sources of ambient PM at the receptor site. The first Czech receptor modelling study was conducted by Pinto et al. (1998) using data from the Teplice air quality-monitoring program of 1992. More recent PMF analyses have been performed on particle size distributions recorded in Prague (Thimmaiah et al., 2009), polycyclic aromatic hydrocarbons measured at a background station Košetice (Dvorska et al., 2012) and PM₁₋₁₀ sampled in a village situated in an industrial region of northern Bohemia (Pokorná et al., 2013).

The Moravian-Silesian Region with its principal city, Ostrava, is one of the most polluted regions not only in the Czech Republic (CR), but in Europe as shown by long term observations (Houthuijs et al., 2001; CENIA 2012). Ostrava with a population of 312 000 (3rd in CR) and urban area of 214 km² (2nd in CR) has historically been affected by the exploitation and use of the high quality black coal deposits and extensive heavy industry development, which lead to high air pollution. Presently, many of the heavy industries are being closed or transformed. However, the collection of steel industry and coke plants has caused some of the worst air quality in the EU with an health impact to human population, particularly to children (Dostal et al., 2013; Sram et al., 2013). In 2012 the daily EU PM₁₀ limit was exceeded at 50 stations in Czech Republic, of which 74 % were in the Moravian-Silesian Region. The exceedances were most commonly recorded at Ostrava – Radvanice ZU station (GPS: 49°48'25.403"N, 18°20' 20.897" E) situated in residential district of Ostrava – Radvanice and Bartovice (116 days). The annual EU PM₁₀ limit was exceeded at 15 stations in the Czech Republic and all of them were located in Moravian-Silesian Region. Additionally, the annual

average of PM₁₀-bond benzo(a)pyrene – B[a]P in Ostrava – Radvanice and Bartovice was almost eleven times higher than annual EU limit (1 ng.m⁻³, 2004/107/EC) (CHMI, 2012). Such a high B[a]P of particle-bond concentrations induce remarkable genotoxic effect which increases with particle mass and vary with aerosol particle sizes (Topinka et al., 2010). Dominant source of B[a]P, or polycyclic aromatic hydrocarbons in general, is an incomplete fuel combustion more frequent during cold period of year when there are also less favourable conditions for pollutant dispersal. Therefore, the study was conducted in winter period.

The objective of presented study is to apportion sources of PM_{0.15-1.15} and PM_{1.15-10} at residential district of Ostrava – Radvanice and Bartovice in the Czech Republic during January and February 2012.

2. Material and methods

2.1. PM measurements

2.1.1. Monitoring station

To resolve causes of the air quality worsening, the measurement was conducted from the 26th January to the 21st February 2014. A mobile isothermal station was placed at single site in the open space of a family house garden in a residential district of Ostrava – Radvanice and Bartovice (GPS: 49°48'17.413"N, 18°20'40.767"E) (Figure 1). A Davis Rotating-drum Uniform-size-cut Monitor – 3DRUM (DELTA Group UC-Davis) was used to collect particles in three size ranges (Cahill C.F., 2003). The 3DRUM sampler is a modified version of the original 8DRUM instrument described by Cahill et al., 1985. There were three stages instead of eight, circular jets replaced with slits and flow rate increase in the 3DRUM sampler. Particles of aerodynamic diameter of 1.15-10 µm (PM_{1.15-10}) were considered as the coarse aerosol, while other two size ranges 0.34-1.15 µm (denoted as B fraction), and 0.15-0.34 µm (denoted as C fraction) were summed to provide a 0.15-1.15 µm fraction designated as the fine aerosol (PM_{0.15-1.15}). Particles were collected on Mylar substrates lightly greased with ApiezonTM at a flow rate of 21.5 L.min⁻¹ and the strips were analysed with an integration time of 1 hour. Hourly aerosol mass concentrations were calculated from five minute integrates of the number size distributions with particle density of 1.5 g cm⁻³ (Shen et al., 2002) recorded by an Aerodynamic Particle Sizer (APS-3321, TSI) and a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3963L25, TSI). Five minute integrates of PM₁₀ mass concentrations were conducted by Beta attenuation monitor (FH 62 I-R, Thermo ESM Andersen). The geometric mean ($\mu_g = 1.09$), standard deviation ($\sigma_g = 1.10$) of ratios for hourly PM₁₀ of SMPS-APS to the Beta monitor and tight linear

regression ($R^2 = 0.94$) (Figure 2) between SMPS-APS and Beta hourly PM_{10} concentrations confirmed correctness of aerosol particle density used for number-to-mass size spectra conversion. Hourly concentrations of organic and elemental carbon – OC/EC $PM_{2.5}$ (Sunset) were measured in semi continuous regime (45 minute collection and 15 minute analysis) using the NIOSH protocol (Birch and Cary, 1996). Complete meteorology including wind speed – WS and wind direction – WD (WindSonic M, Gill), temperature – T (Comet 200-80/E), and precipitation by Thies Laser Precipitation Monitor (Thies) were recorded concurrently.

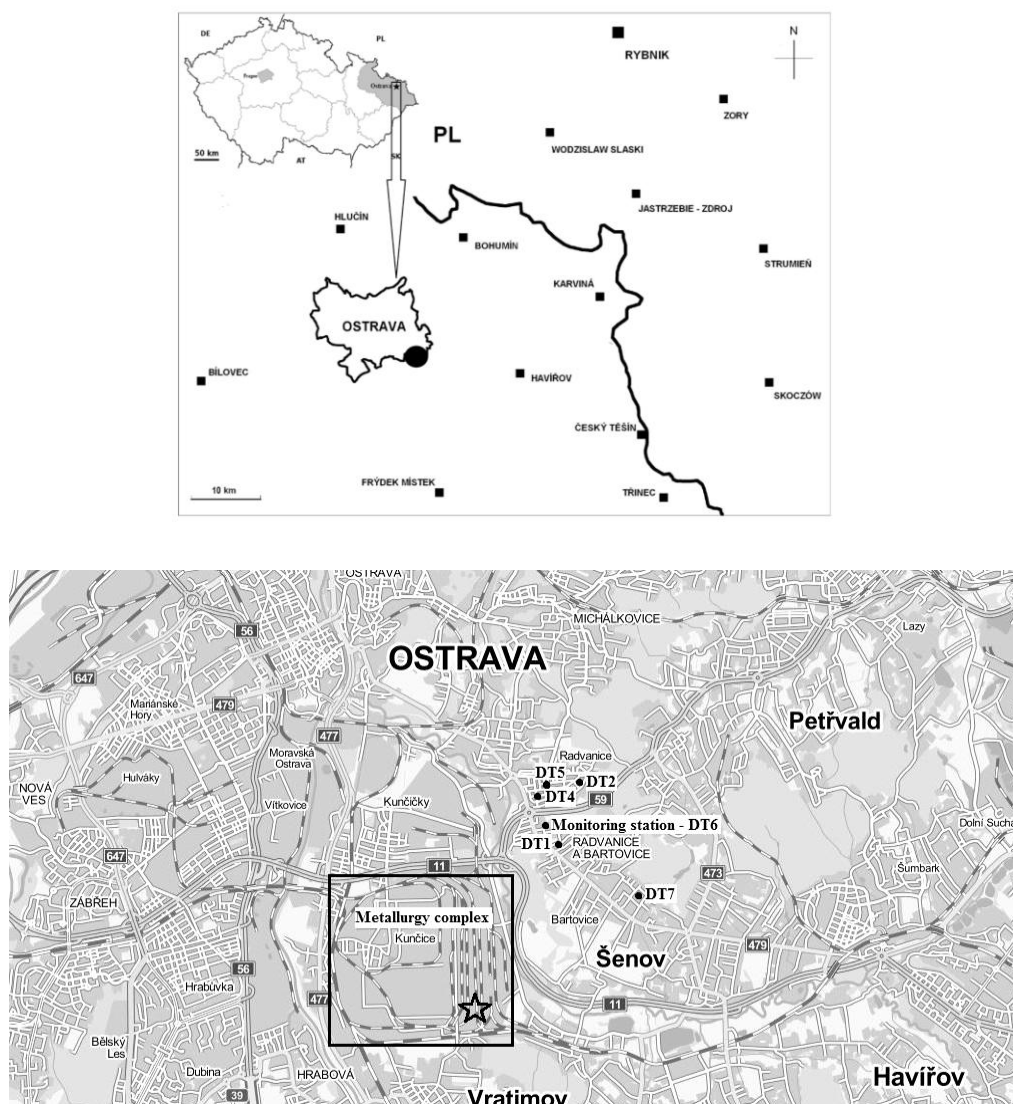


Figure 1. Outline map of Czech Republic, the city of Ostrava and detailed map of the district Ostrava – Radvanice and Bartovice with location of the monitoring station, the $PM_{2.5}$ monitoring network sites, highlighting the metallurgy complex and position of the airship during the sampling sequence.

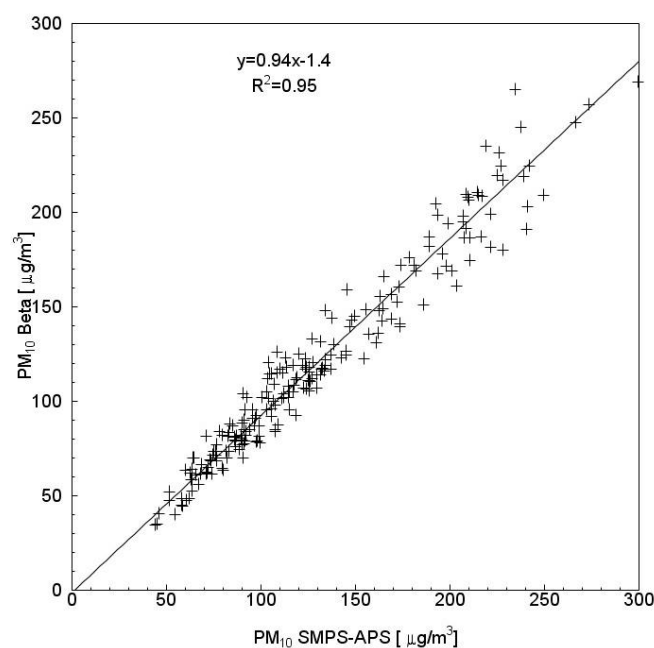


Figure 2. Comparison of hourly PM_{10} mass concentrations between SMPS-APS and Beta for the period of 26th Jan-21st Feb 2014.

2.1.2 Airship PM sampling

An unmanned, radio-controlled airship, with 1 Hz GPS position tracking, carried monitors for on-line measurements of mass and number of size segregated aerosol particles and a lightweight (750 g) aerosol sampler. The sampler was composed of Personal Cascade Impactor Sampler – PCIS (Mistra et al., 2002) filled with PTFE substrates at four stages excluding the back-up filter to avoid high pressure-drop. The PCIS was connected to a microprocessor-controlled mini blower sustaining an air flow rate $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for about 10 minutes at desired time sequence according to the airship position. There were two sampling sequences conducted during early morning flights in post-smog period. About 10 minute sampling of each sequence occurred when the airship was tracked to fly at height 200-230 m above sinter/foundry situated south-east of the metallurgy complex (Figure 1). The precision of the airship positioning is related to its cruising speed, which was about $4 - 6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, and wind speed/direction. During the sampling sequences the precision of position tracking was 5 – 10 m vertically and about 5 – 8 m horizontally. The airship positioning was precise enough considering the north-south 1500 m and west-east 500 m dimensions of sinter/foundry technology. Also, full HD movie was recorded at the airship during the flight documenting the appropriate timing of sampling sequence. Results of on-line measurements are, due to data complexity, subject of a separate report.

2.1.3. PM_{2.5} monitoring network

In parallel with the measurements at the station, a small-scale (Chow et al, 2002) network of laser photometers, DustTrak – DT (8520, TSI) were deployed to measure 5 minute integrates of PM_{2.5} concentrations. Initially these units were collocated at the central site to permit intercomparison of their performance and calibration of the individual monitors. Six instruments (DT1,2,4,5,6,7) were distributed in the residential area Ostrava – Radvanice and Bartovice (Figure 1). The DTs were always placed in family house back gardens, with sampling heads at heights about 1.8 – 2.3 m. The DTs were placed in the back gardens because of several reasons; it avoids to record short-time peaks from local transportation, the back gardens are characteristics of the residential district, and placement of DTs were possible thanks to volunteers cooperation from the NGO Vzduch. Nevertheless, none of the sites can be verified according to EU classification guidelines as an urban background site, since the close proximity of the industrial complex. The DT 6 was placed on the roof of the station. Inter-DT distances range from 500 to 2500 m, and the network covers approximately an area of 4 km². To correct for an error of photometric PM_{2.5} detection, values recorded by the DTs were linearly regressed with 5 minute integrates of PM_{2.5} calculated from SMPS and APS number size spectra with particle density of 1.5 g.cm⁻³. The regression, with intercept set for zero, had a slope value of 0.25 and was rather tight ($r^2 = 0.83$). Therefore, the DT values were multiplied by a single correction coefficient 0.25 to get real PM_{2.5} values for the whole campaign.

2.2. Chemical analyses

The DRUM samples were analyzed for 28 elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo and Pb) using synchrotron X-ray fluorescence (S-XRF) at Lawrence Berkeley National Laboratory (DELTA Group, 2008; Cahill, 2011).

The PCIS samples were analysed by SEM (TESCAN-Vega) with EDX (X-MAX 50, Oxford Instruments) detector.

2.3. Data analysis

2.3.1 PM_{2.5} spatial variability

The spatial variability of PM_{2.5} concentrations were evaluated pairwise by Wilcoxon signed-rank test for 2 dependent samples at $\alpha = 0.05$ with critical z score = 1.96, Pearson correlation coefficients (r), and coefficients of divergence (COD) (Kim et al., 2005). The COD approaches

zero or unity if there is large similarity or discrepancy between the sites. The critical value of the COD is 0.2 (Pinto et al., 2004)

2.3.2 Positive Matrix Factorization

Positive Matrix Factorization (EPA PMF 4.2.0.0.) was applied to the data to obtain source profiles and their contributions. The data matrix was prepared in compliance with the procedure described in Polissar et al., 1998. The below detection limit (DL) values were replaced with the value $DL/2$ and $(5/6)*DL$ was used as corresponding uncertainty values. The number of DL values ranged up to 40 % according to species and the size fraction. The missing data were replaced by arithmetic mean species values and uncertainty values by triple of the arithmetic mean. The number of missing values ranged up to 30 % according to species and the size fraction. The species elimination was used in A fraction for Ga, As, Se because of large percentage of missing data (> 60 %). The matrix of uncertainties corresponding to each species concentration in the measurement matrix was calculated according to the recommendations of Polissar et al. (1998) based on analytical protocol provided by Lawrence Berkeley National Laboratory. The analytical uncertainties of OC/EC were multiplied by 4. In the PMF model, there were the species classified according to the signal to noise ratio as strong, weak and bad variable (Paatero and Hopke, 2003). Rb, Sr, Y, Zr, Mo were bad in all size fractions and excluded from the fit. Na, Al, Cl, V, Cr were classified as weak in the A fraction and Na, Si, Cl, Ca, Ti, V, Ni, As, Br, OC, EC in B+C fraction. PM_x , as a total variable, was set weak.

The data matrices for the model consisted hourly PM mass as an independent variable and elemental concentrations for $PM_{0.15-0.34}$, $PM_{0.34-1.15}$, $PM_{0.15-1.15}$ and $PM_{1.15-10}$. The mass concentrations were calculated from the 5 min APS and SMPS data. The $PM_{2.5}$ OC/EC data were included in the fine aerosol matrix. The final matrices had 620 rows (samples) for all size fractions and 29 columns (species/elements) for B and C fraction, 31 for fine and 26 coarse fraction.

First, the three aerosol size fractions were modelled separately and then as fine and coarse fractions. The PMF results are presented for fine and coarse fraction but all three aerosol size fractions PMF modelling results will be discussed. The PMF results for separate B and C fractions are presented in Supplemental Materials (Figures S1 – 6 in Supplement material).

2.3.3 Conditional Probability function

To determine directionality of local sources, the conditional probability function (CPF) (Ashbaugh et al., 1985; Kim et al., 2003) was calculated using source contribution estimates resolved by the PMF analyses and the wind speed and direction values measured at the site. Here, the 60 minutes factor mass contributions were combined with 5 min meteorological data. CPF is defined as:

$$\text{CPF} = m_{\Delta\theta}/n_{\Delta\theta}$$

where $m_{\Delta\theta}$ is the number of occurrences from wind sector $\Delta\theta$ that are in the upper 25 percentile of the fractional contributions and $n_{\Delta\theta}$ is the total number of observations from the same wind sector. In this study, $\Delta\theta$ was set at 30° and about 60 % of observations of wind speeds $< 1 \text{ m.s}^{-1}$ were excluded from this analysis. The sources are likely to be located in the directions that have high conditional probability value.

3. Results and discussions

3.1 Atmospheric conditions

According to the different meteorological conditions and PM_{10} concentrations, the measuring campaign was separated into two periods, smog and post-smog. The smog period characterized by low T (median = $-14.8 \text{ }^\circ\text{C}$), low WS (median = 0.7 m.s^{-1}), WD prevailing from NE and high PM_{10} (median = $108 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$) lasted from January 26th to February 14th. Low air temperatures and low wind speed led to formation of temperature inversion within the boundary layer. PM_{10} values were permanently above admissible EU daily limit for PM_{10} and reached in several cases $300 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$. The post-smog period (15th – 21st Feb) was characterized by increase in T (median = $-1.7 \text{ }^\circ\text{C}$) and WS (median = 1.1 m.s^{-1}), prevailing WD from NW to SW and snow precipitation. The precipitation aerosol scavenging caused fast drop of PM_{10} concentration and, because of higher wind speed and breakage of inversion layer, post-smog period median of PM_{10} ($40.1 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$) was recorded (Figure 3). On average, the fine and coarse fractions constituted 80 % and 20 % of PM_{10} during the smog period and 65 % and 35 % in the post-smog period. For the whole campaign, the average contributions to PM_{10} were 77 % for fine and 23 % for the coarse fraction Table 1.

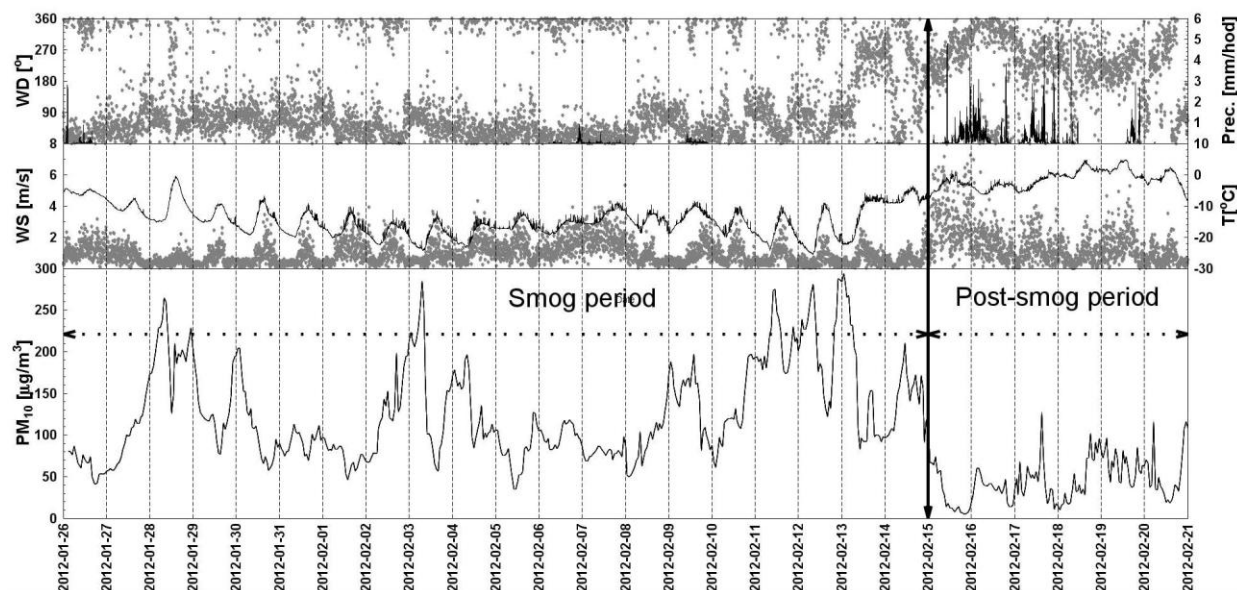


Figure 3. Temporal variation of PM_{10} and meteorological data recorded during the measurement campaign (WD/WS – grey dots, T/Precipitation – black line).

Table 2. Mass medians for three aerosol size fraction for smog and post-smog periods at district Ostrava – Radvanice and Bartovice for 26th Jan-21st Feb 2012.

Size fraction	Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Smog	Post-smog	Whole campaign
A 1.15 – 10 μm	20.0	9.4	18.6
B 0.34 – 1.15 μm	49.8	13.7	41.1
C 0.15 – 0.34 μm	28.9	9.8	24.4

3.2 Spatial $PM_{2.5}$ variability

Primary purpose for the set-up of provisional small-scale network for the $PM_{2.5}$ was to evaluate conceivable influence of home heating to the air quality in the residential district. We hypothesised, the closer $PM_{2.5}$ monitor to the presumptive source the higher $PM_{2.5}$ values are being recorded while this should be more recognisable under lower ambient $PM_{2.5}$ concentrations. Though, the significant drop of $PM_{2.5}$ concentrations during the post-smog period (Figure S7), values of the $z_{\text{score}} > 1.96$ indicated (Table S1) there were not statistically significant differences among the DTs within the small-scale monitoring data for 5-min integrates of $PM_{2.5}$ for both the period. Also the Pearson correlation coefficients (Table 2a) and the COD (Table 2b),

calculated for the whole campaign for 5-min $PM_{2.5}$, were both indicating not statistical significant differences in the network. Therefore, we may evaluate the influence of local home heating to $PM_{2.5}$ level as negligible and also consider the measurements at the station being representative for the Ostrava – Radvanice and Bartovice district over the measurement period.

Table 2. A Pearson correlation coefficient a) and COD b) for 5 minute $PM_{2.5}$ values determined by DustTrak – DT monitors for the whole campaign 26th Jan-21st Feb 2014.

a)

	DT2	DT4	DT5	DT6	DT7
DT1	0.900	0.928	0.926	0.930	0.932
DT2		0.907	0.893	0.946	0.880
DT4			0.942	0.952	0.920
DT5				0.927	0.932
DT6					0.922

b)

	DT2	DT4	DT5	DT6	DT7
DT1	0.102	0.097	0.175	0.090	0.133
DT2		0.106	0.169	0.085	0.143
DT4			0.207	0.078	0.155
DT5				0.188	0.149
DT6	COD _{crit} =0.2				0.147

3.3 Shape and composition of airborne-sampled aerosol particles above a metallurgy complex

The position of the airship during the sampling sequences was discussed in the chapter 2.1.2. The sampling went at height about 200 m above a sinter/foundry plant of the metallurgy complex. Chimneys of the technology are about 80 m high and the airship was scanning the air for ten minutes. The majority of aerosol particles sampled aloft the sinter/foundry plants of the metallurgy complex are spherical particles, aggregates of primary ultrafine particles and rarely chips of melted oxides (Figure 4). While the majority of the spherical particles and agglomerates were melted Na, KCl salts, some chips were observed that were composed of Fe_2O_3 (Figure 5).

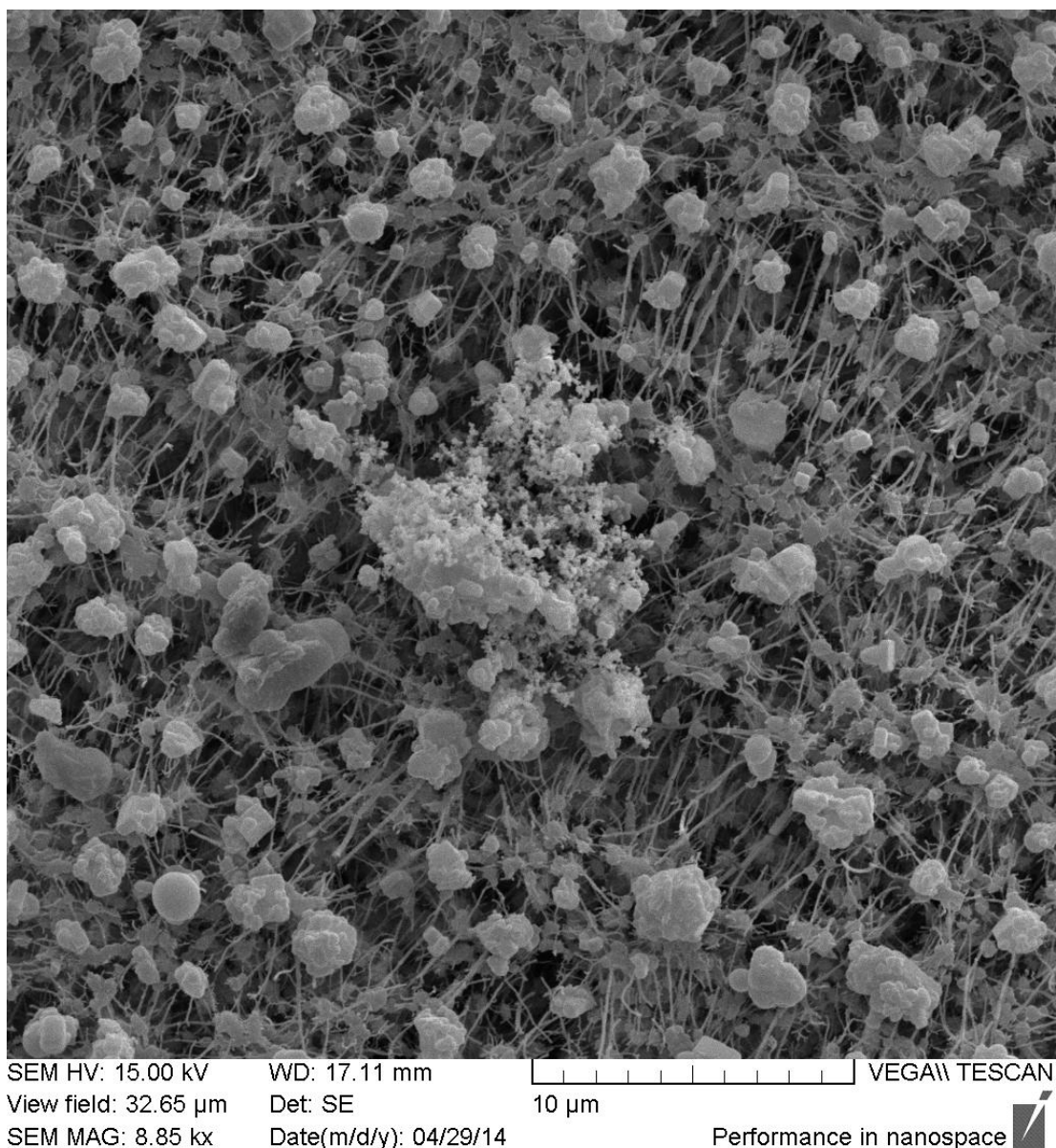
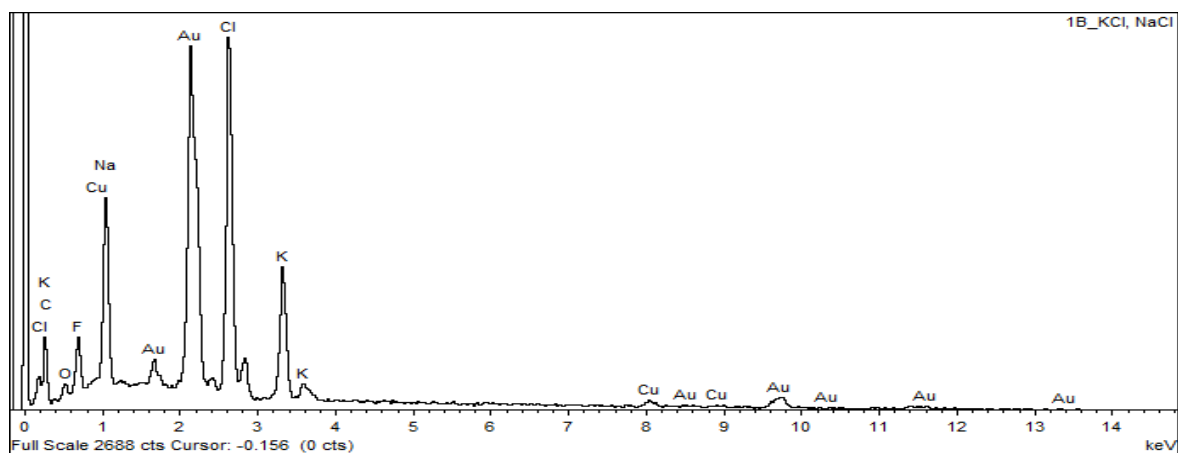


Figure 4. SEM of aerosol particles collected at the second stage of the PCIS and airborne-sampled at height 450m aloft the sinter/foundry plants of the metallurgy complex.

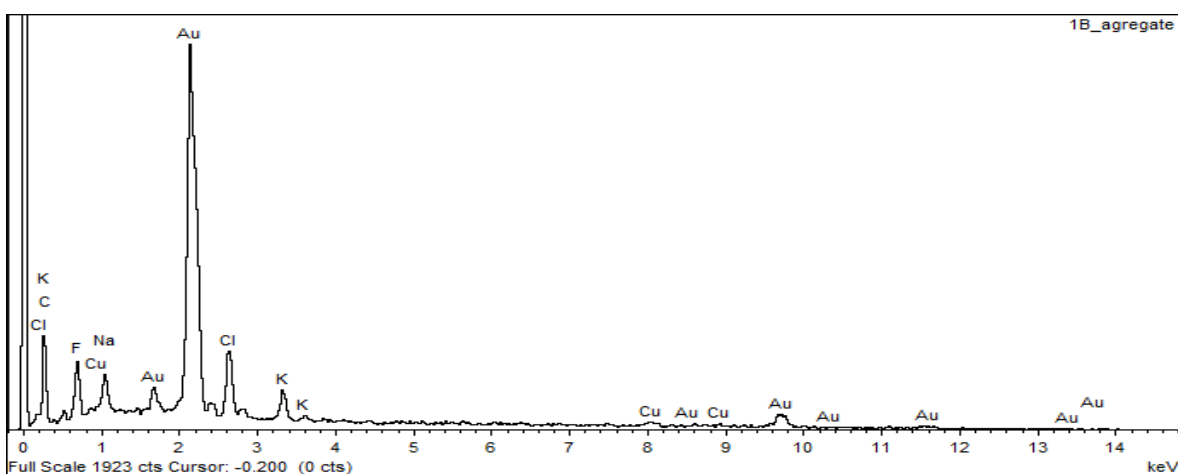
3.4 PMF results

To estimate the optimal number of sources, 3 to 7 factors were tested for each data set. The Q values, the resulting source profiles, and the scaled residuals were examined. The Q values are examined as a function of the number of factors to identify any possible sharp decreases in values indicating the correct choice. The distributions of the scaled residuals should be symmetric and largely fall between -2 and +2 indicating a good fit to the data. At the same time the profiles have to be interpretable in terms of the nature of the sources in the area and their known or estimated physical/chemical characteristics. For each data set, the optimum number of

a)



b)



c)

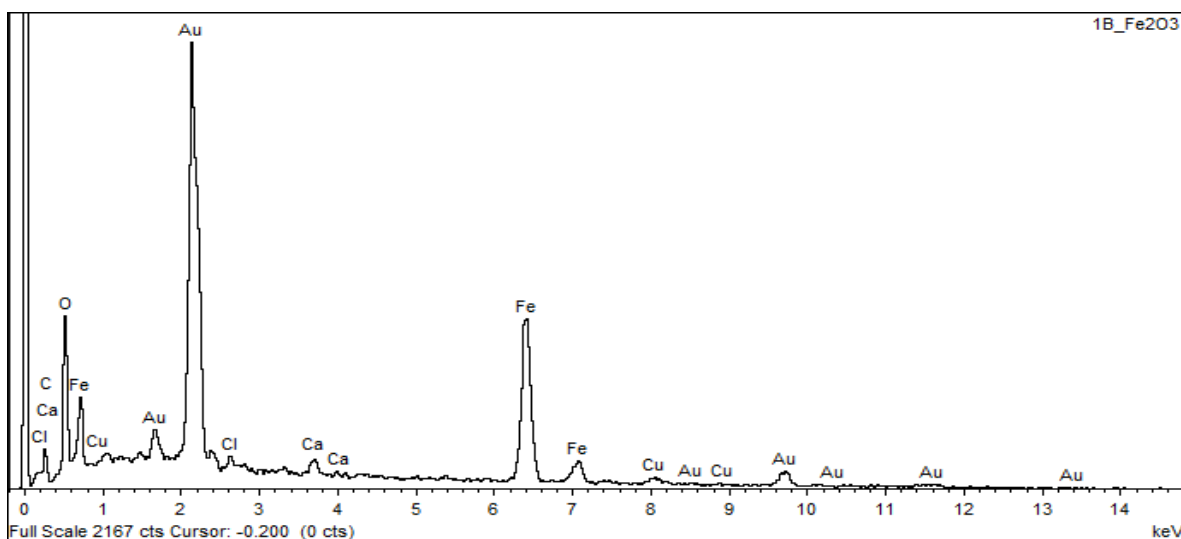


Figure 5. EDX analysis of spherical particles a), aggregate b), and Fe₂O₃ chips c), of the aerosol particles collected at the second stage ($1.0 < D_p < 2.5 \mu\text{m}$) of the PCIS and airborne-sampled at height 200m aloft the sinter/foundry plants of the metallurgy complex.

factors was chosen based on an adequate fit of the model to the data and the physically interpretable results. The optimal factor number was 5 for the fine fraction (C fraction 5 and B fraction 6) and 4 for the coarse fraction. Multiple values of the FPEAK parameter (-0.4, -0.3, -0.2, -0.1, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) were used to refine the source profiles (Santoso et al., 2011). The optimal factor number was 5 for the fine fraction (C fraction 5 and B fraction 6) and 4 for the coarse fraction. Multiple values of the FPEAK parameter (-0.4, -0.3, -0.2, -0.1, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) were used to refine the source profiles (Santoso et al., 2011). The optimum solution for both the fine and coarse fractions was chosen to be no rotation (FPEAK = 0) given that the rotations did not improve the interpretability of the factors and there were no g-space edges that suggested a need for rotation (Paatero et al., 2005). For only the C fraction data, the optimal solution used FPEAK = -0.2. This solution produced more reasonable mass values for each of the four factors. For the B fraction, the optimal solution was FPEAK = -0.4 based on G-space plots of traffic versus metallurgical industry and the mass distribution into all five factors.

3.4.1. Sources of fine aerosol

The five resolved factors in the fine fraction data were assigned as coal combustion, sinter production - hot phase, traffic, raw iron production and desulfurization slag processing. The factor elemental profiles and the time-series plots of the estimated hourly contributions from each factor to the $PM_{0.15-1.15}$ mass are shown in Figure 6 and 7.

The first factor, *coal combustion*, was associated with high concentrations of Na, S, As, Br, Cl, OC, and EC (Swietlicki and Krejci, 1996; Almeida et al., 2005; Han et al., 2005, Rogula-Kozłowska et al., 2012). Nevertheless, it is not possible to resolve the coke plant from the other coal combustion sources as district heating plant, the power plant, or from local home heating given the similarity of their characteristic elemental and particle size fraction profiles. This factor dominated during the smog episode when it accounted for 68.7 % of $PM_{0.15-1.15}$ mass. Its contribution dropped to 28.2 % in post-smog period while the campaign average factor contribution was 58.6 % (Table 3). Also, this coal combustion factor correlates well with coal combustion factor for the B and C fractions separately ($r = 0.82$ and $r = 0.65$, respectively) and with the steel production factor for C fraction ($r = 0.71$). The CPF plots (Figure 8) indicated contributions from the north-northeast-east where the Czech-Polish border is situated. Given the source directionality and multiple high PM_{10} concentrations, especially at the end of smog episode recorded in the Silesian measurement network stations, it is not possible to exclude a contribution due to the cross border transport from Poland (Löfstedt, 1998;

Mira-Salama et al., 2008) (Figure 9, Figure S8 in Supplemental Materials). The time series plots for hourly PM_{10} measured at Ostrava monitoring station and at two nearest Polish stations Cieszyn (24 km to the SE) and Wodzisław (22 km to the NE) show good correlation $r = 0.70$ and $r = 0.62$ respectively. The Polish Silesian province, area of Rybnik city, (Figure 1) is heavy industrialized with metallurgical industries along with black coal mining and coke production. The by-product of the coal processing, coal-dust, is frequently burnt by local heating plants that, given their low emission heights, significantly saturate the inverted layer during the smog period. The second factor was dominated by high contributions of Na, K, Ca, and metals, was ascribed as *sinter production - hot phase* (Hleis et al., 2013). The sintering process converts fine-grained raw materials, including iron ore, coke breeze, limestone, mill scale, and flue dust, into an agglomerated product, sinter, of suitable size for charging into the blast furnace. The hot phase is at the beginning of the sinter production, where the coke in the sinter mixture ignites. The combustion is self-supporting and it provides sufficient heat, 1300 to 1480°C, to cause surface melting and agglomeration of the sinter mix (US EPA, 1986). The campaign average contribution of the factor to the $PM_{0.15-1.15}$ mass was 22.9 %. During the smog the factor contributes evenly (13.4 %) to the $PM_{0.15-1.15}$ mass while rises near to 51.0 % (Table 3) in post-smog period, when several peaks were recorded in association with wind speed increased and blown from the metallurgy industrial complex to the station (Figure 3). The time series plots for fine fraction show very good correlation $r = 0.91$ and $r = 0.73$, with B and C fractions respectively. The CPF plots (Figure 8) again pointed to south-southwest, where the largest metallurgical complex in Czech Republic is situated.

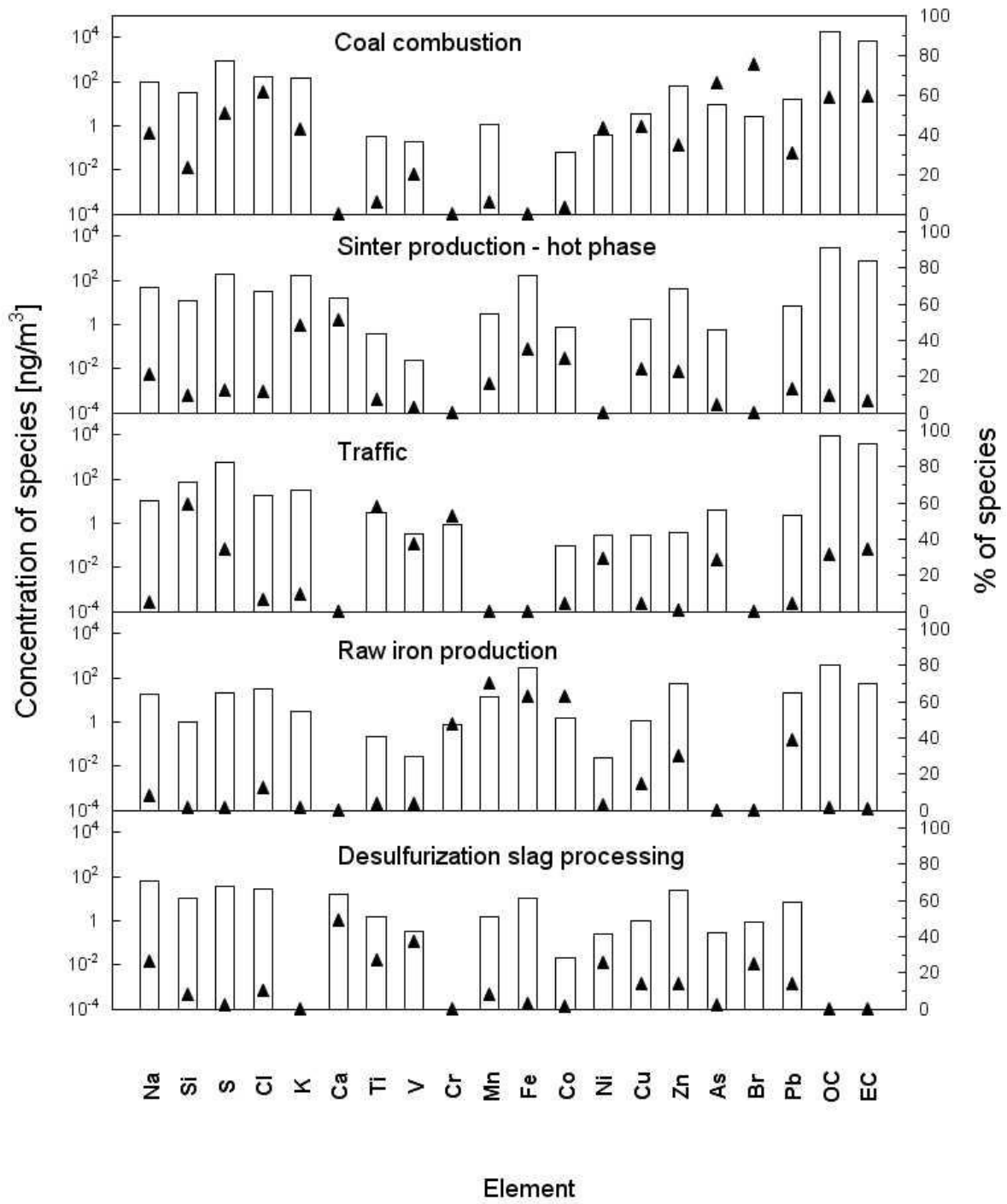


Figure 6. Factor profiles for the resolved factors of fine fraction by PMF.

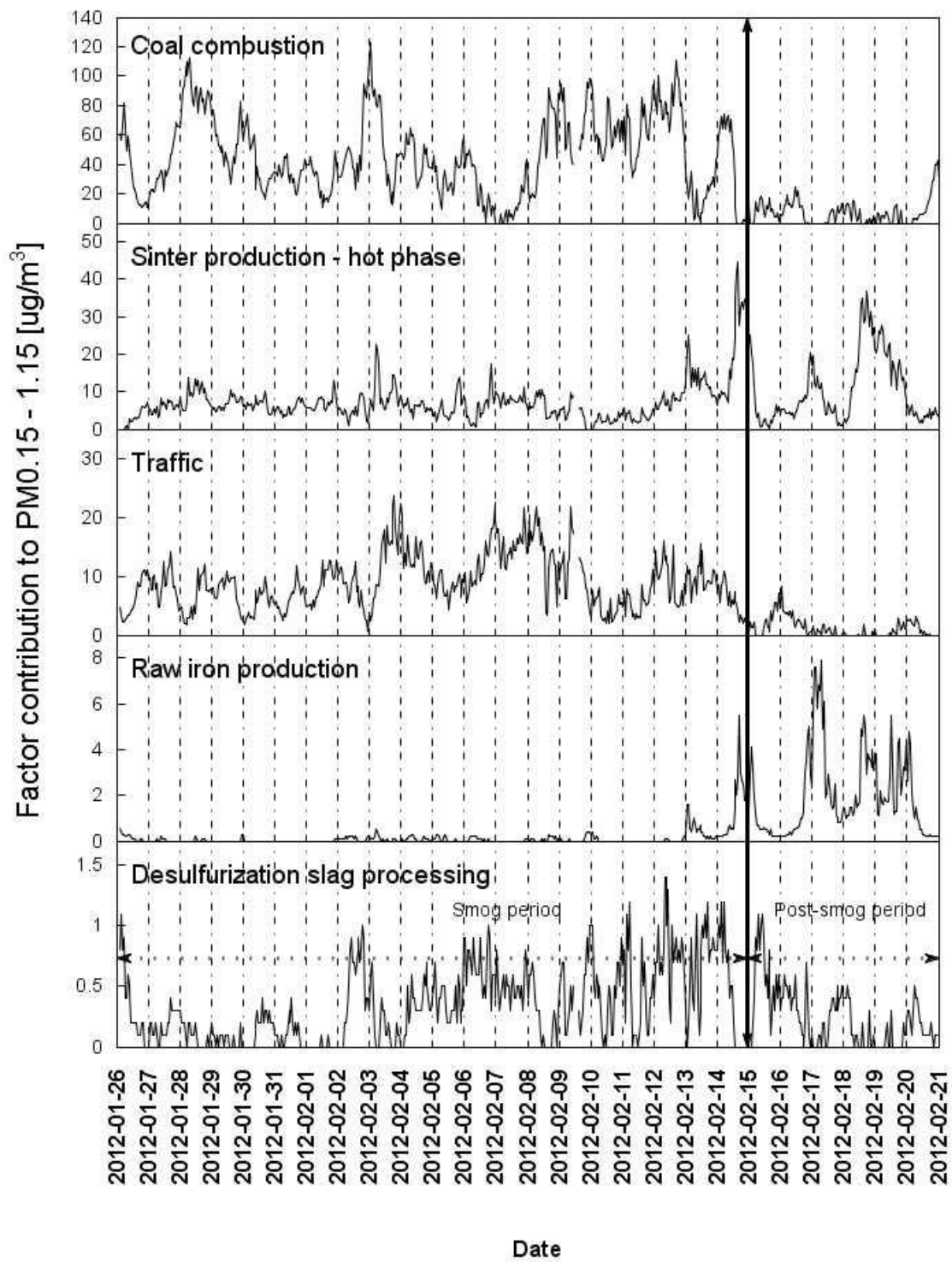


Figure 7. Temporal variations of hourly contributions of five factors resolved by PMF to mass of fine aerosol particles.

The third factor, assigned as *traffic* contained Si, Ti, Cr, OC and EC with OC/EC ratio of 1.1 indication primary aerosol from diesel engine (Kleeman et al., 2000). In addition, Zn, which derives from the combustion of lubricating oil and Cu from metal brake wear particles (Santoso et al., 2008; Minguillón et al., 2012). This factor includes tailpipe and non-tailpipe vehicular emissions. This factor contributes 15.0 % to the mean $PM_{0.15-1.15}$ mass concentration for the whole campaign, 17.6 % for smog and about 7 % for post-smog periods, respectively (Table 3). More than a two-fold decrease in the factor contribution can be explained by better dispersion within the airshed due to increased wind speeds during post-smog period. The factor showed a regular daily pattern (Figure S9 in Supplement material). The traffic CPF plots (Figure 8) pointed to the north-northeast-east, to a nearby traffic circle and road number 59 to Petřvald and Karviná.

The fourth factor was ascribed to *raw iron production*. Its profile shows high concentration of metals especially Mn, Fe and Co (Querol et al., 2007; Zhou et al., 2004; Cohen et al., 2010). The factor was resolved during the post-smog period when, contrary to the smog period, the mobile station was frequently down-wind of the metallurgy complex (Figure 3). In addition, due to the height of the foundry chimney, its emissions were generally above the inverted layer during the smog period while the plume could mix to the ground during the post-smog period. As a result, the raw iron production factor was estimated to contribute 13.4 % during the post smog while less than 6 fold (0.2 %) to the $PM_{0.15-1.15}$ mass during the smog period. The campaign average of the raw iron factor contributions was 3.5 % (Table 3). The time series plots of raw iron production factor with the comparable factors of the B and C fractions having identical factor profiles show very good correlations with $r = 0.98$ and $r = 0.94$ for the B and C fractions, respectively. The CPF plots (Figure 8) indicated contributions from the south-southwest, where the metallurgical complex is situated.

The fifth factor, *desulfurization slag processing*, was represented by Na, Ca, V and Ti (Hleis et al., 2013). Titanium enrichment pointed to use of ferrotitanium, low temperature ferroalloy highly reactive with sulphur, as cleansing agent for steel. The factor contribution to the $PM_{0.15-1.15}$ mass is 0.1 % for smog and 0.3 % for post-smog period (Table 3). The desulfurization slag processing CPF plots pointed to south-southwest, where the metallurgical complex is situated (Figure 8).

Concerning source proportionality from the smog to post-smog period, it should be bear in mind, there were just small increases in the contributions to mass and those increases then represented a larger fraction of the PM mass.

Table 3. Factor contributions to $PM_{0.15-1.15}$ as resolved by PMF for the whole campaign, smog and post-smog period.

	Coal combustion	Sinter production - hot phase	Traffic	Raw iron production	Desulfurization slag processing
Smog	68.7 %	13.4 %	17.6 %	0.2 %	0.1 %
Post-smog	28.1 %	51.2 %	7 %	13.4 %	0.3 %
Whole campaign	58.6 %	22.9 %	15.0 %	3.5 %	< 0.05 %

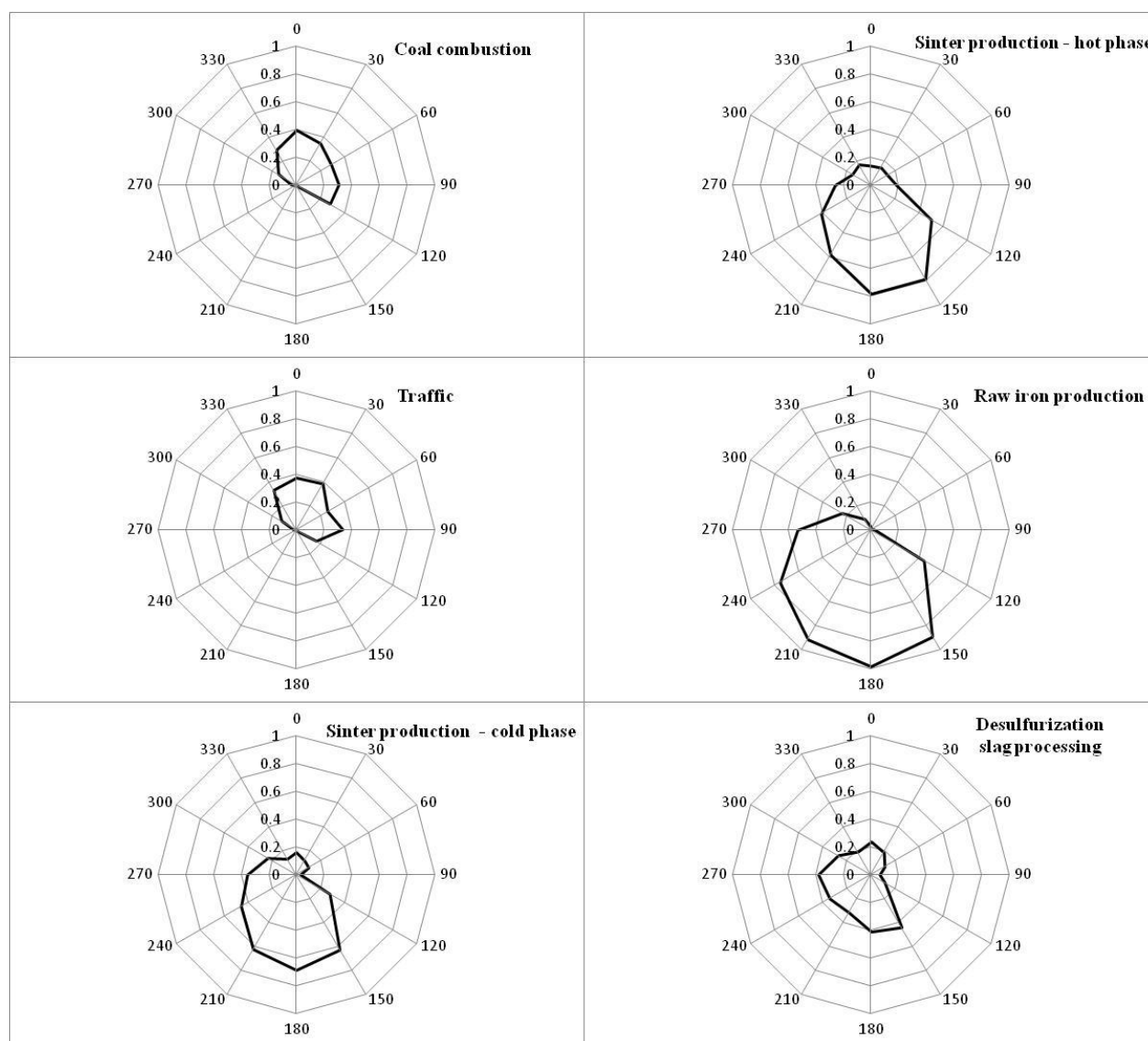


Figure 8. Wind directional indices for coal combustion, biomass combustion, traffic, raw iron production and sinter production - hot phase to $PM_{0.15-1.15}$ and sinter production - cold phase contributing to $PM_{1.15-10}$ in Ostrava – Radvanice and Bartovice, Czech Republic.

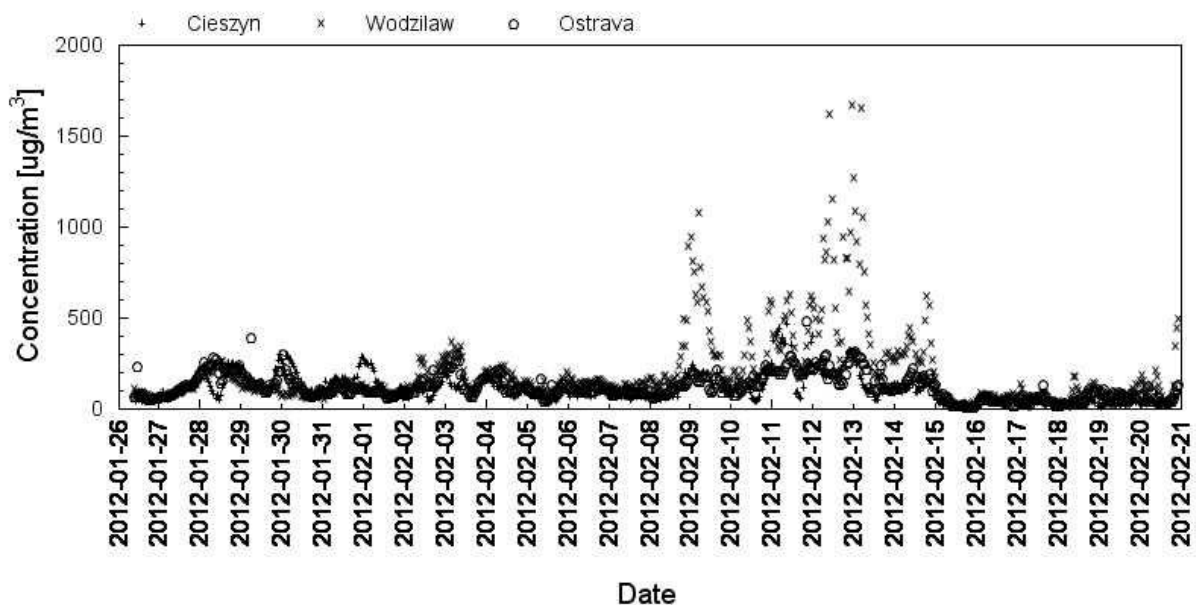


Figure 9. PM₁₀ hourly averages measured at two chosen sampling stations of Silesian monitoring network and monitoring station in Ostrava – Radvanice and Bartovice.

3.4.2. Sources of coarse aerosol

The four resolved factors of coarse fraction were assigned as road dust; sinter production - cold phase; coal combustion; and raw iron production. The factor profiles are shown in Figure 10 and Figure 11 presents the time-series plots of the estimated daily contributions from each factor to the PM_{1.15-10} mass.

The first factor *road dust* from re-suspension and abrasion was associated with soil components and Cu (Han et al., 2005; Cheung et al., 2012), and was the dominant source of the coarse aerosol fraction mass with 62.3 % of the campaign mean contribution. A nearly 30 times decrease in the contribution of the road emissions to the coarse aerosol mass (Table 4) in post-smog period can be mostly attributed to the fresh snow cover (Figure 3). The factor showed a regular daily pattern of morning and afternoon maxima (Figure S9 in Supplemental Materials). The time series plots of this road dust and the traffic factor from fractions B+C show a good correlation ($r = 0.59$). The CPF plots correspond with each other (Figure 8).

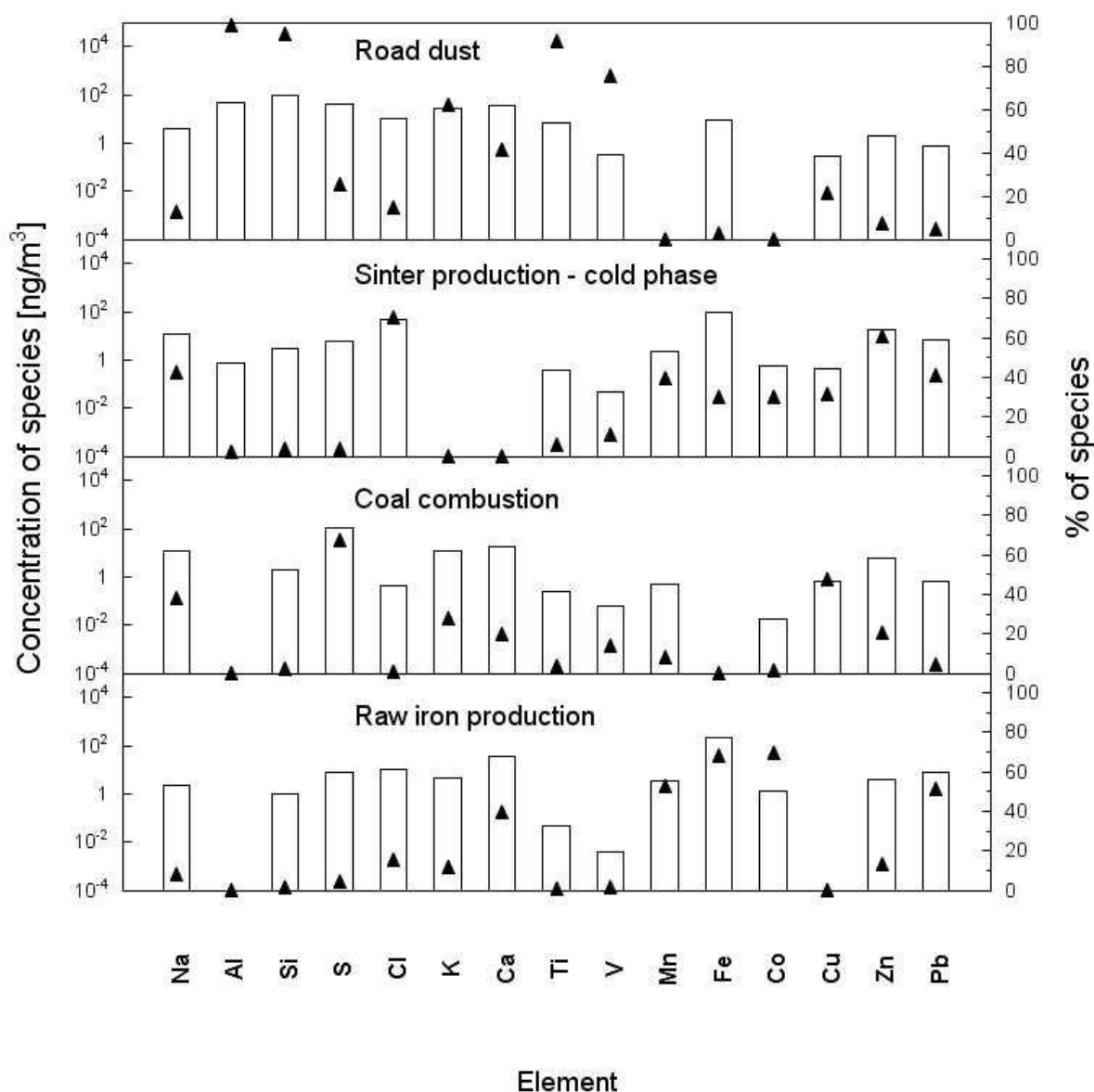


Figure 10. Factor profiles for the resolved factors of coarse fraction by PMF.

The second factor assigned as *sinter production - cold phase* was represented by high contributions of Na, Cl and metals (Hleis et al., 2013). The cold phase follows the hot phase of the sinter production. The fused sinter is cooled and at the end of the sinter strand is discharged, crushed, and screened. The factor contributed by 27.7 % to the PM_{1.15-10} mass during the whole campaign. Its contribution is more or less constant during the smog (13.4 %) but significantly increased (51.3 %) during the post-smog period (Table 4). Such increase can be attributed to higher wind speed and change in direction to the south-southwest (Figure 3), where the sinter

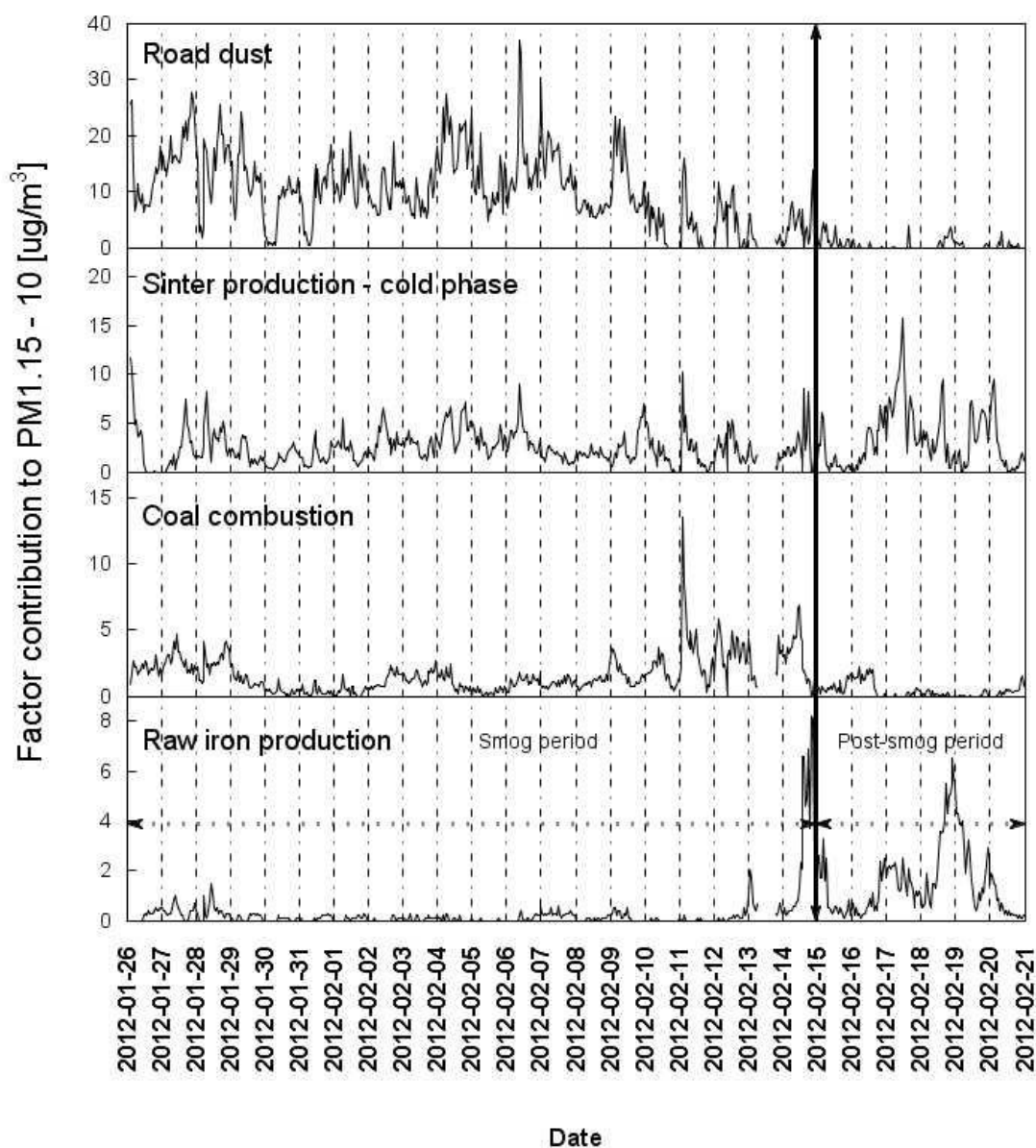


Figure 11. Temporal variations of hourly contributions of five factors resolved by PMF to mass of coarse aerosol particles.

production facility is located The CPF plot also indicated contributions from the south-southwest, where the metallurgical complex is situated (Figure 8).

The third factor was associated with high concentrations of Na, S, Cu, and K. The factor was ascribed to the *coal combustion* (Almeida et al., 2005). Combustion in the local heating sources with low emission heights frequently burnt coal dust that produces coarse particle fly ash emissions. The coal combustion contributed by 16.8 % to the $PM_{1.15-10}$ mass during the whole campaign. There was not significant change in this source contribution during smog or post-smog periods. The time series plots show a reasonable correlation $r = 0.50$ with B+C factor

ascribed as coal combustion. The CPF plots match the corresponding fine fraction factor (Figure 8).

The fourth factor, *raw iron production*, was characterized by Co, Fe, Mn, Pb, and Ca (Han et al., 2006; Mazzei et al., 2008). The factor contributed to the PM_{1.15-10} mass by 8.2 % during the whole campaign. Similarly to raw iron production factor contribution to fine aerosol mass, the factor was distinct during the post-smog (26.7 %) when the wind speed increased and blew from the south-southwest where the steel mill is situated. The B+C and A time series plots of raw iron production show good correlation ($r = 0.68$).

Table 4. Factor contributions to PM_{1.15-10} as resolved by PMF for the whole campaign, smog and post-smog period.

	Road dust	Sinter production – cold phase	Coal combustion	Raw iron production
Smog	62.3 %	18.2 %	17.5 %	2.0 %
Post-smog	2.2 %	56.3 %	14.9 %	26.7 %
Whole campaign	47.3 %	27.7 %	16.8 %	8.2 %

4. Conclusion

The PMF analysis of hourly size-resolved elemental composition of aerosol particles reveals four sources of coarse and five of fine aerosol particles in Ostrava – Radvanice and Bartovice district during the campaign in January and February 2012. Coal combustion, sinter and raw iron production, and motor vehicular emissions were common sources for both the PM size fractions while desulfurization slag processing was found to contribute for fine aerosol fraction only. The high Na content was common to all the metallurgy-associated aerosol sources. Such a source composition agrees with spherical salt particles sampled aloft at about 200 m height above the large metallurgy complex near the receptor site. Contrary to expectation, road salt was not resolved during this study probably due to effective scavenging by the snow. The contributions of the apportioned sources varied significantly with meteorology conditions. During the smog period, when low air temperatures and low wind speed led to formation of temperature inversion within the boundary layer, coal combustion and road dust contributed the most to fine and coarse aerosol masses, respectively. Since a long-time temperature inversion results in well-mixed air masses below the inversion layer, it was not possible to resolve the specific sources of coal combustion. However, during the post-smog period, when ambient air temperature and wind speed raised and changed direction so as the station was frequently in the down-wind direction

from the nearby metallurgy complex, the cold and hot phases of sinter production were found to contribute about 50 % to both airborne particle size fractions. Also raw iron production was well resolved and found to contribute about 30 % to coarse and 15 % to fine aerosol mass during the post-smog period. The size segregated aerosol source apportionment revealed the importance of fugitive and coal combusting low-height aerosol sources during the inversion period and industrial aerosol emissions during post-smog period to urban air quality of the Ostrava – Radvanice and Bartovice district during the winter period.

Acknowledgment

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under the project GACR P503/12/G147. The authors gratefully acknowledge the NGO Vzduch Ostrava members for cooperation during the PM_{2.5} measurements in the residential area Ostrava – Radvanice and Bartovice. One of authors (P.P.) would like to thank Prof. Hopke for hospitality and mentoring during her stays at Clarkson University.

References

- Almeida, A. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39, 3127 – 3138.
- Ashbaugh, L.L., Malm, W.C., Sadeh, W.Z., 1985. A residence time probability analysis of sulphur concentrations at Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment*, 19, 1263 –1270.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94-108.
- Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., 2011. PM10 source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *Science of The Total Environment* 409, 4788-4795.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental carbon based methods for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science & Technology* 25, 221-241.
- Dvorska, A., Komprdova, K., Lammel, G., Klanova, J., Placha, H., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe - Seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment* 46, 147-154.
- Cahill, T.A., Goodart, C., Nelson, J.W., Eldred, R.A., Nastrom, J.S., Feeney, P.J., 1985. Design and evaluation of the Drum impactor, In: Ariman, T. and Veziroglu, T.N. (Eds.) *Proceedings of International Symposium on Particulate and Multi-Phase Process*, vol. 2. Taylor and Francis, Philadelphia, pp. 319-325.
- Cahill, C.F., 2003. Asian aerosol transport to Alaska during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research* 108 (D23), 32/1-8.
- Cahill, T.A., Barnes, D.E., Spada, N.J., Lawton, J.A., Cahill, T.M., 2011. Very fine and ultrafine metals and ischemic heart disease in the California Central Valley 1: 2003–2007. *Aerosol Science and Technology* 45, 1123-1134.
- CENIA, Czech Environmental Information Agency, Report on the environment of the Czech Republic 2012.
- Cheung, K., Schafer, M., Schauer, J. J., Sioutas, C., 2012. Historical trends in the mass and chemical species concentrations of coarse particulate matter in the Los Angeles Basin and relation to sources and air quality regulations. *Journal of the Air & Waste Management Association* 62, 541 – 556.
- CHMI, Czech Hydrometeorological Institute, Air Pollution and Atmospheric Deposition in Data, Summary Tabular Survey 2012.
- Chow J.C., Engelbrecht, J.P., Watson, J.G., Wilson, W.E., Frank, N.H., Zhou, T., 2002. Designing monitoring network to represent outdoor human exposure. *Chemosphere* 49, 961-978.
- Cohen, D. D., Crawford, J., Stelcer, E., Bac, V.T., 2010. Characterisation and source apportionment of fine particulate matter at Hanoi 2001 to 2008. *Atmospheric Environment* 44, 230 – 328.
- DELTA Group, 2008. DRUM Quality Assurance protocols (DQAP). <http://delta.ucdavis.edu>.
- Dodd, J.A., Ondov, J.M., Tuncel, G., Dzubay, T.G., Stevens, R.K., 1991. Multimodal size spectra of submicrometer particles bearing various elements in rural air. *Environmental Science & Technology* 25, 890-903.
- Dostal, M., Pastorkova, A., Rychlik, S., Rychlikova, E., Svecova, V., Schallerova, E., Sram, R. J., 2013. Comparison of child morbidity in regions of Ostrava, Czech Republic, with different degrees of pollution: a retrospective cohort study. *Environmental Health* 12, 1-11.

- Han, J. S., Moon, K. J., Ryu, S. Y., Kim, Y. J., Perry, K. D., 2005. Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM sampler during spring 2002 at Gosan, Korea. *Atmospheric Environment* 39, 3113 – 3125.
- Han, J. S., Moon, K. J., Lee, S. J., Kim, Y.J., Ryu, S. Y., Cliff, S. S., Yi, S. M., 2006. Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorisation at Gosan background site in East Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 211 – 223.
- Harrison, R.M., Stedman, J., Derwent, D., 2008. New Directions: Why are PM10 concentrations in Europe not falling? *Atmospheric Environment* 42, 603 – 606.
- Hleis, D., Fernández-Olmo, I., Ledoux, F., Kfoury, A., Courcot, L., Desmonts, T., Courcot, D., 2013. Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from integrated iron and steelmaking plant. *Journal of Hazardous Materials* 250-251, 246-255.
- Houthuijs, D., Breugelmans, O., Hoek, G., Vaskövi, É., Miháliková, E., Pastuszka, J. S., Jirik, V., Sachelarescu, S., Lolova, D., Meliefste, K., Uzunova, E., Marinescu, C., Volf, J., de Leeuw, F., van de Wiel, H., Fletcher, T., Lebret, E., Brunekreef, B., 2001. PM10 and PM2.5 concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study. *Atmospheric Environment* 15, 2757-2771.
- Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2003. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 731-739.
- Kim, E., Hopke, P.K., Pinto, J., and Wilson, W., 2005. Spatial variability of fine particle mass, components, and source contributions during the regional air pollution study in St. Louis. *Environmental Science and Technology*, 39, 4172-4179.
- Kleeman, M.J., Schauer, J.J., Cass, G.R., 2000. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environmental Science and Technology* 34, 1132-1142.
- Löfstedt R.E, 1998. Transboundary environmental problems: the case of the burning of coal in Poland for heating and electricity purposes. *Global Environmental Change* 8, 329 – 340.
- Mazzei, F., D'Alessandro, A. D., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Science of the Total Environment* 401, 81 – 89.
- Minguillón, M.C., Querol, X., Baltensperger, U., Prévôt A.S.H., 2012. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban Switzerland: Local or regional pollution? *Science of the Total Environment* 427 – 428, 191 – 202.
- Mira-Salama, D., Grüning, C., Jensen, N. R., Cavalli, P., Putaud, J. P., Larsen, B. R., Raes, F., Coe, H., 2008. Source attribution of urban smog episodes caused by coal combustion. *Atmospheric Research* 88, 294 – 304.
- Misra, Ch., Singh, M., Shen, S., Sioutas, C. and Hall, P. M., 2002. Development and evaluation of personal cascade impactor sampler (PCIS). *Journal of Aerosol Science* 33, 1027 – 1047.
- Ogulei, D., Hopke, P. K., Zhou, L., Paatero, P., Park, S. S., Ondov, J. M., 2005. Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite. *Atmospheric Environment* 39, 3751-3762.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35.
- Paatero, P., Hopke, P.K., Begum, B.A., Biswas, S.K., 2005. A Graphical Diagnostic Method For Assessing the Rotation In Factor Analytical Models Of Atmospheric Pollution, *Atmospheric Environ.* 39, 193-201.
- Peré-Trepart, 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., *Atmospheric Environment* 41, 5921-5933.

- Pinto, J.P., Stevens, R.K., Willis, R.D., Kellong, R., Mamane, Y, Novák, J., Šantroch, J., Beneš, I., Leníček, J., Bureš, V. 1998. Czech air quality monitoring receptor modeling study. *Environmental Science & Technology* 32,843–854.
- Pinto, J. P., Lefohn, A. S., Shadwick, D. S. 2004. Spatial variability of PM_{2.5} in urban areas in the United States. *Journal of the AirW&aste Management Association* 54, 440–449.
- Pokorná, P., Hovorka, J., Kroužek, J., Hopke, P.K., 2013. Particulate matter source apportionment in a village situated in industrial region of Central Europe. *Journal of the Air & Waste Management Association* 63, 1412–1421
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska – 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research* 103, 19045 – 19057.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artínano, B., Salvador, P., García Dos Santos, s., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219 – 7231.
- Richard, A., Gianini, M. F. D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillon, M. C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., 2011. Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 8945-8963.
- Rogula-Kozłowska, W., Klejnowski, K., Rogula-Kopiec, P., Mathews, B., Szopa, S., 2012. A study of the seasonal mass closure of ambient fine and coarse Dust in Zabrze, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88, 722 – 729.
- Santoso, M., Hopke, P. K., Hidayat, A., Dwiana, D. L., 2008. Source identification of the atmospheric aerosol a turban and suburban sites in Indonesia by positive matrix factorisation. *Science of Total Environment* 397, 229 – 237.
- Santoso, M., D.D. Lestiani, R. Mukhtar, E. Hamonangan, H. Syafrul, A. Markwitz, and P.K. Hopke. 2011. Preliminary study of the sources of ambient air pollution in Serpong, Indonesia. *Atmospheric Pollution Research* 2, 190–196.
- Shen, S., Jaques, P.A., Zhu, Y., Geller, M.D., Sioutas, C., 2002. Evaluation oft he SMPS-APS system as a continuous monitor for measuring PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse (PM_{2.5-10}) concentrations. *Atmospheric Environment* 36, 3939-3935.
- Sram, R. J., Binkova, B., Dostal, M., Merkerova-Dostalova, M., Libalova, H., Milcova, A., Rossner Jr. P., Rossnerova, A., Schmuczerova, J., Svecova, V., Topinka, J., Votavova., H., 2013. Health impact of air pollution to children. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 216, 533-540.
- Swietlicki, E., Krejci, R., 1996. Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109/110, 519 – 525.
- Thimmaiah, D., Hovorka, J., Hopke P.K., 2009. Source apportionment of winter submicron Prague aerosols from combined particle number size distribution and gaseous composition data. *Aerosol Air Quality Research* 9, 209–236.
- Topinka J., Hovorka J., Milcová A., Schmuczerová J., Kroužek J., Rossner Jr. P., Šrám R.J., 2010. An acellular assay to assess the genotoxicity of complex mixtures of organic pollutants bound on size segregated aerosol. Part I: DNA adducts, *Toxicology Letters* 198, 304-311.

- US EPA, 1986. Emission factors & AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 12: Metallurgical Industry, Iron and Steel Production.
<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/final/c12s05.pdf>
- Viana M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1136.
- Zhou, L., Hopke, P. K., Paatero, P., Ondov, J. M. , Pancras, J. P., Pekney N. J., Davidson, C. I., 2004. Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data. *Atmospheric Environment* 38, 4909-4920.

SUPPLEMENTAL MATERIALS

Tables

Table 1. The table for Wilcoxon signed-rank test for 2 dependent samples z score for PM_{2.5} values from smog period 26th Jan– 14th Feb 2012 a) and form post-smog period 15th Feb – 21st Feb 2012 b).

Figure Captions

Figure 1. Factor profiles for the resolved factors of C fraction (PM_{0.15-0.34}) fraction by PMF.

Figure 2. Temporal variations in the estimated contributions from the five factors of C fraction resolved by PMF.

Figure 3. Contribution of factors to PM_{0.15-0.34} as resolved by PMF.

Figure 4. Factor profiles for the resolved factors of B fraction (PM_{0.34-1.15}) fraction by PMF.

Figure 5. Temporal variations in the estimated contributions from the six factors of B fraction resolved by PMF.

Figure 6. Contribution of factors to PM_{0.34-1.15} as resolved by PMF.

Figure 7. Box-and-whisker plots for PM_{2.5} mass concentration at six sampling sites of the small-scale network in a) smog and b) post-smog period.

Figure 8. HYSPLIT back trajectories in smog period

Figure 9. Diurnal pattern of traffic and road dust.

Table 1. The table for Wilcoxon signed-rank test for 2 dependent samples z score for PM2.5 values from smog period 26th Jan– 14th Feb 2012 a) and form post-smog period 15th Feb – 21st Feb 2012 b).

a)

	DT2	DT4	DT5	DT6	DT7
DT1	8.4	35.1	48.0	14.9	8.5
DT2		40.1	43.6	34.8	7.4
DT4			49.0	23.8	29.4
DT5				40.3	46.7
DT6	$Z_{crit} = 1.96$				17.7

b)

	DT2	DT4	DT5	DT6	DT7
DT1	11.5	13.3	12.6	6.8	8.0
DT2		16.4	34.2	12.6	31.6
DT4			35.1	8.3	19.9
DT5				19.9	29.6
DT6	$Z_{crit} = 1.96$				9.6

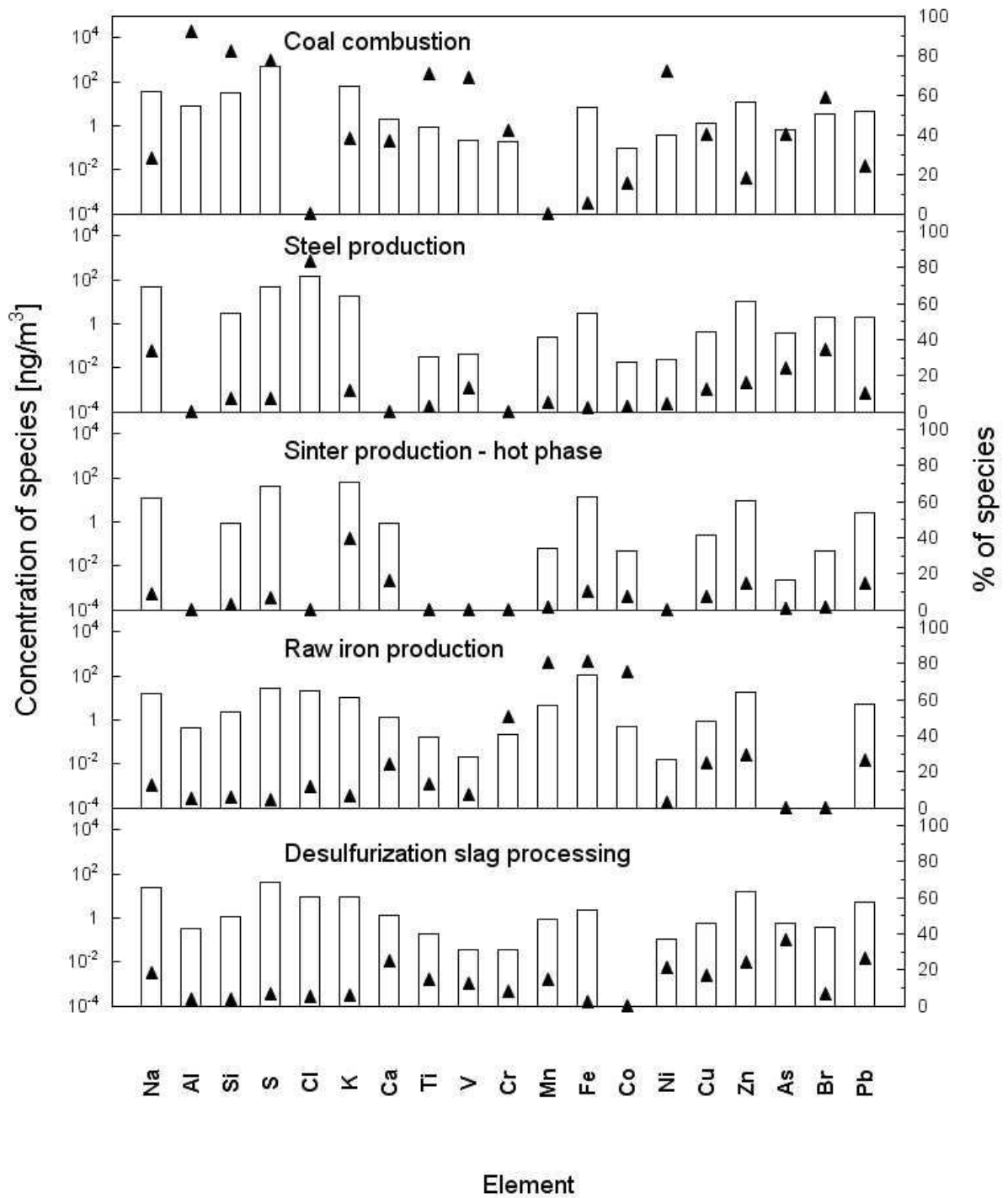


Figure 1. Factor profiles for the resolved factors of C fraction ($PM_{0.15-0.34}$) fraction by PMF.

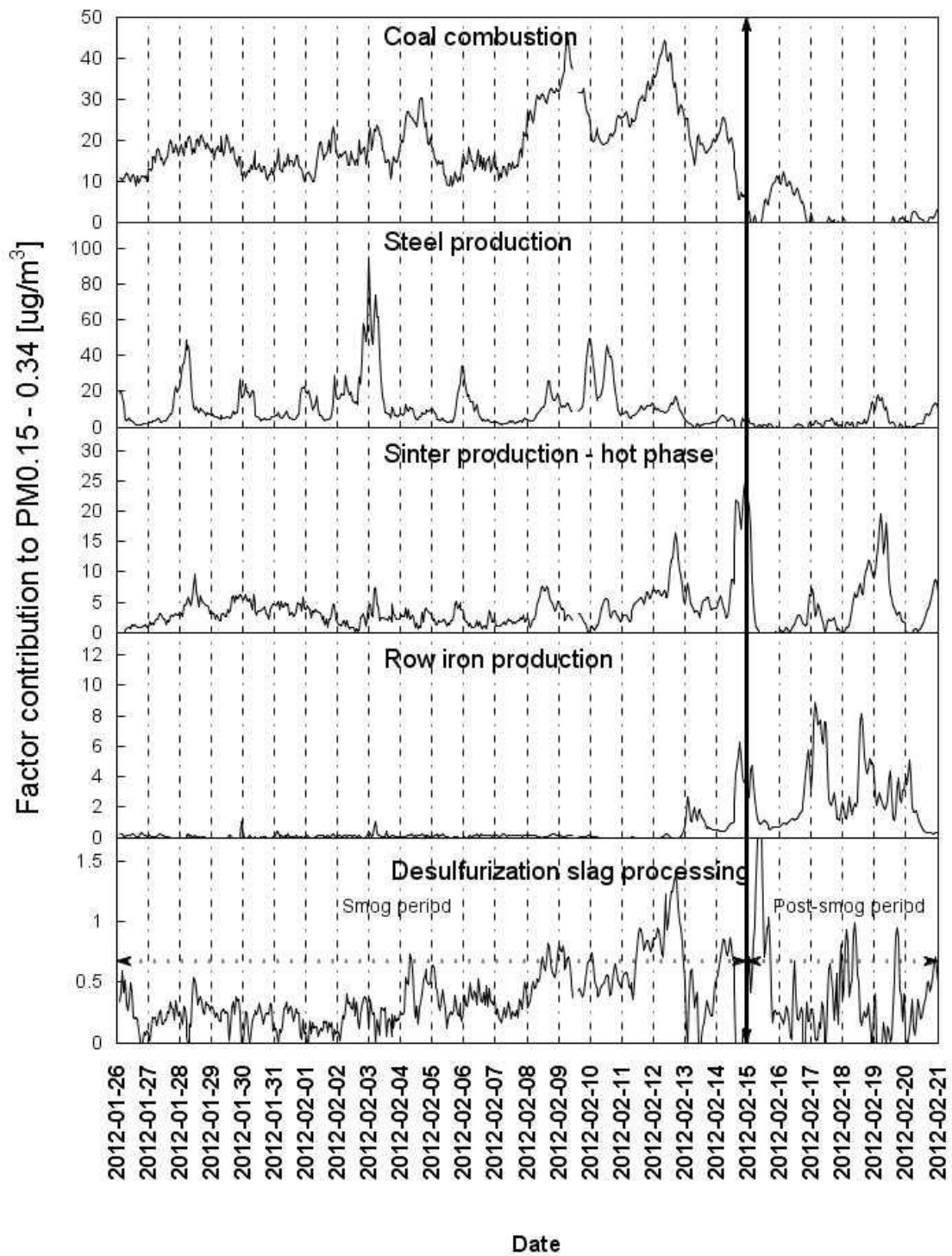


Figure 2. Temporal variations in the estimated contributions from the five factors of C fraction resolved by PMF.

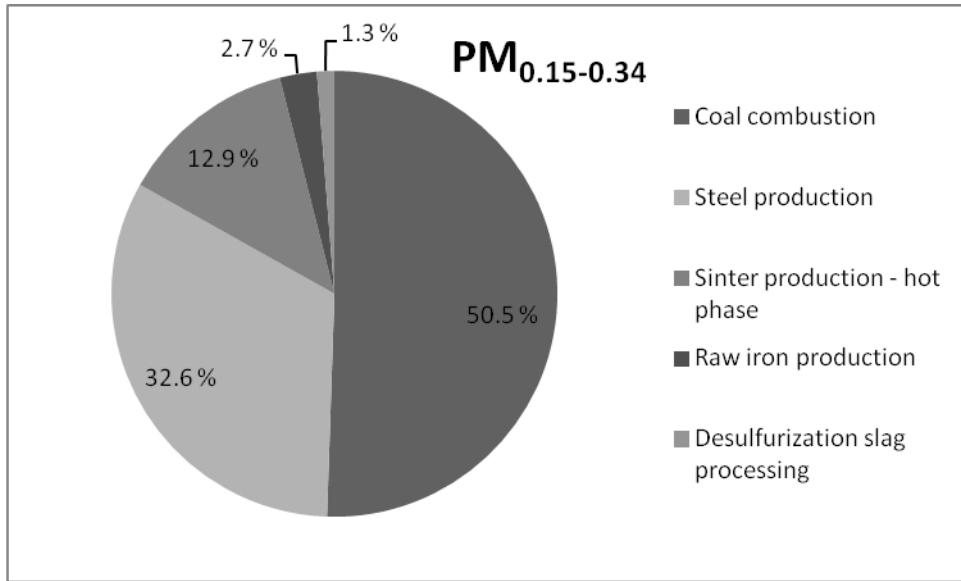


Figure 3. Contribution of factors to PM_{0.15-0.34} as resolved by PMF.

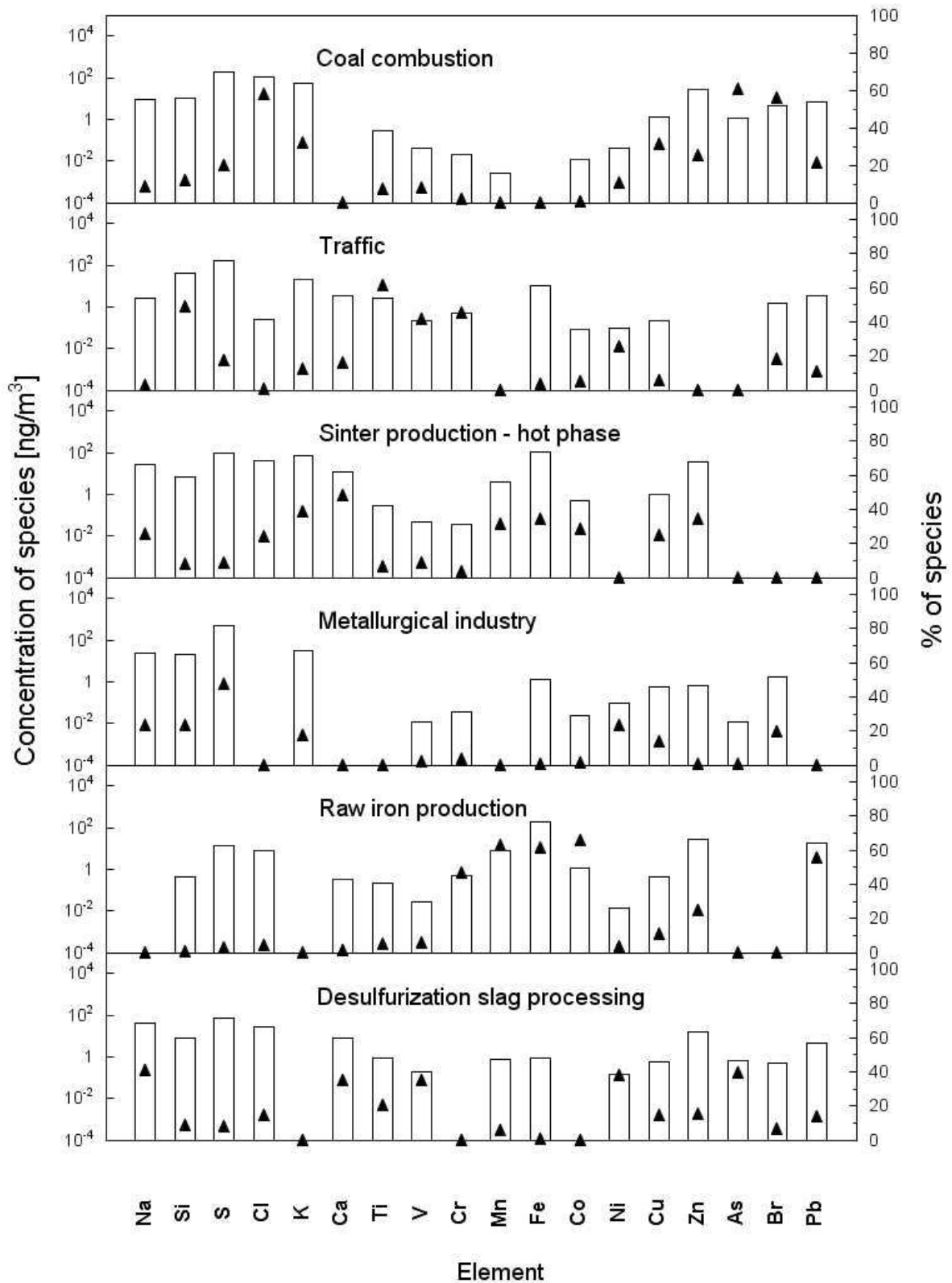


Figure 4. Factor profiles for the resolved factors of B fraction (PM_{0.34-1.15}) fraction by PMF.

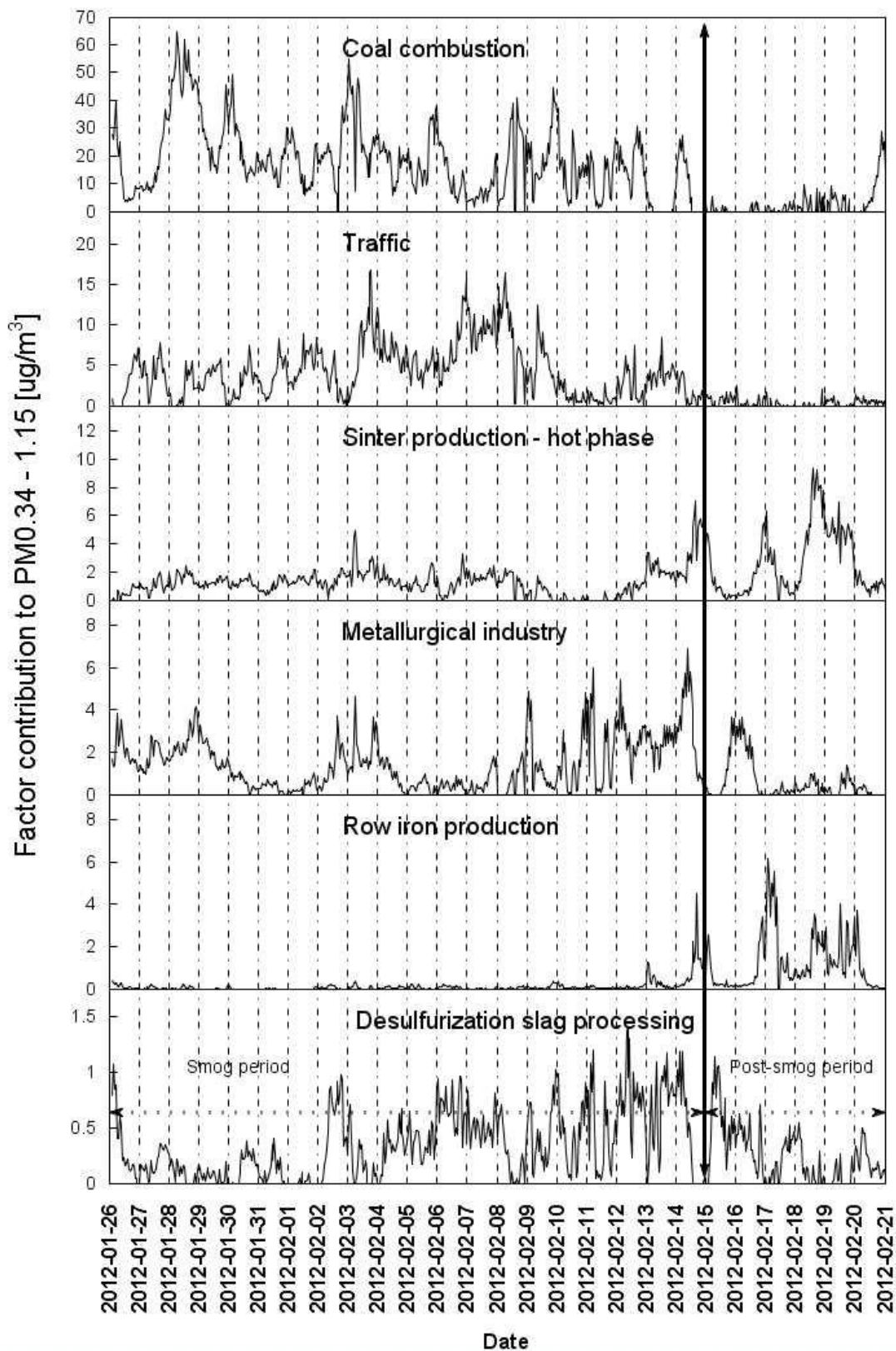


Figure 5. Temporal variations in the estimated contributions from the six factors of B fraction resolved by PMF.

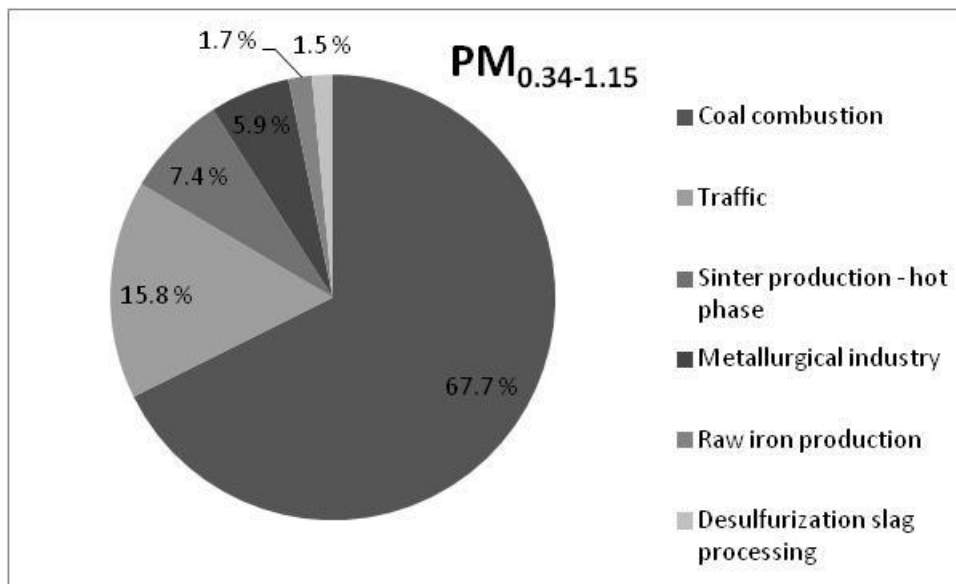
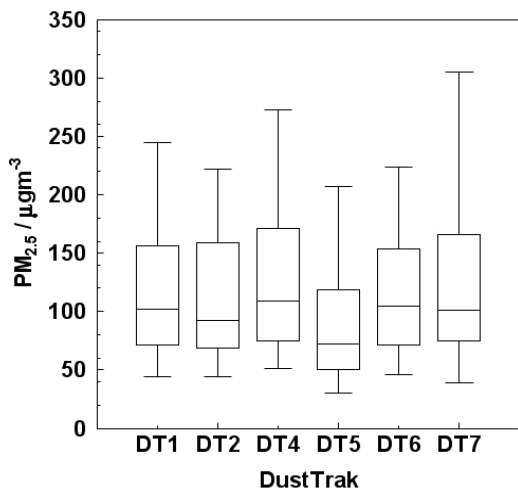


Figure 6. Contribution of factors to $PM_{0.34-1.15}$ as resolved by PMF.

a)



b)

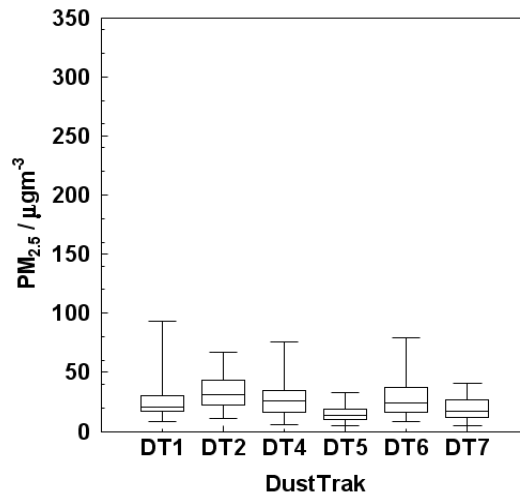


Figure 7. Box-and-whisker plots for $PM_{2.5}$ mass concentration at six sampling sites of the small-scale network in a) smog and b) post-smog period.

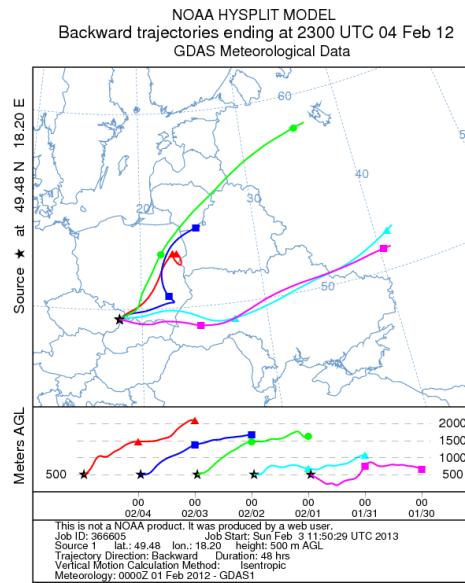


Figure 8. HYSPLIT back trajectories in smog period.

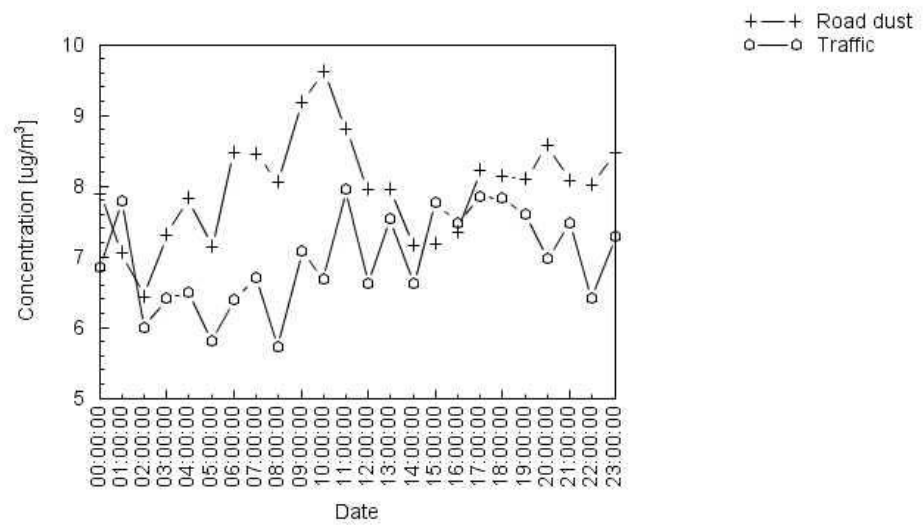


Figure 9. Diurnal pattern of traffic and road dust.

Identification of coarse and fine aerosol sources in airshed of residential district in proximity to a large automobile factory

J. Hovorka^a, P. Pokorná^{a*}, P., Mikuška^b and P.K. Hopke^c

^aInstitute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic

^b Institute of Analytical Chemistry of the Academy of Science of the Czech Republic, v. v. i., Veveří 967/97, Brno, Czech Republic

^cCenter for Air Resources Engineering and Science, Clarkson University, Box 5708, Potsdam, NY 13699-5708, USA

*Please address correspondence to: Jan Hovorka , Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague, Benátská 2, 128 01 Prague 2, Czech Republic; e-mail: hovorka@natur.cuni.cz

ABSTRACT

Positive Matrix Factorization – PMF was used to apportion sources of fine (PM_{0.15-1.15}) and coarse (PM_{1.15-10}) aerosol particles in a residential district of Mladá Boleslav for the period of the 14th – 27th February 2013. The PMF was applied to hourly concentrations of organic/elemental carbon in fine aerosol and 27 elements in fine and coarse aerosol particles. Multiple-site measurement by PM₁₀ monitors complements the source apportionment. Since there were not statistical significant differences among the monitors, the source identification derived for the central site data is expected to apply to whole residential district. A biomass (49 %) and coal (34 %) combustion, traffic (16 %) and industry (1 %) were being identified sources of fine aerosol while biomass and coal combustion (80 %), road dust (14 %), and abrasion (6 %) were revealed sources of coarse aerosol particles. Substantial influence of biomass and coal combustion is rather surprising for the residential district composed mainly of block of flats with district heating. Nevertheless, high correlation between temporal variation of combustion sources and concentrations of levoglukosan, mannosan, hopan, R+S-homohopan and picene, tracers of biomass/coal combustion, confirmed source apportionment of fine aerosol particles.

Keywords: PM_{0.15-1.15}; PM_{1.15-10}; Positive Matrix Factorization, Highly time resolved elemental composition; Rotating drum impactor

1. Introduction

The deterioration of air quality primarily caused by elevated concentrations of airborne particulate matter (PM) is worldwide problem of cities situated in proximity to industrial areas (Sivacoumar et al. 2001; Sun et al., 2004; Karar and Gupta 2006; Querol et al., 2007; Vecchi et al., 2008; Fang et al., 2009; Juda-Rezler et al., 20011; Taiwo et al., 2014).

City of Mladá Boleslav, Czech Republic, PM monitored in the most populated residential district (population of 19000 of 45000) of Mladá Boleslav situated in immediate proximity to automobile factory exceed the 24 hours limit values for PM₁₀ set by European directive 2008/50/CE between 2008-2013 twice (2010 and 2011 with 44 and 55 exceedances respectively; CHMI, 2012).

The development of cost-effective strategies depends critically upon a quantitative knowledge of the contribution of different sources to PM concentrations (Taiwo et al., 2014). The receptor models have proven to be a useful tool to apportion PM sources (Watson et al., 2002; Viana et al., 2008, Belis et al., 2013). To obtain most accurate results in apportionment studies for the identification of ambient pollution sources, size segregated aerosol measurement with high time resolution is required (Zhou et al., 2004; Ogulei et al., 2005; Han et al., 2006; Peré-Trepart et al., 2007; Vecchi et al., 2009; Bernardoni et al., 2011, Richard et al., 2011). Positive Matrix Factorization – PMF, developed by Paatero (1997), is a powerful tool to apportion the sources of ambient PM at the receptor site.

The objective of presented study is to apportion sources of PM_{0.15-1.15} and PM_{1.15-10} at the residential district of Mladá Boleslav during February 2013.

2. Material and methods

2.1. PM measurements

2.1.1. Monitoring station

The campaign was conducted within the period of the 14th – 28th February 2013. A mobile isothermal station was placed at single site at the sports field in a residential district of Mladá Boleslav (GPS: 50°25'32.50"N – 14°54'54.42"E) (Figure 1). A Davis

Rotating-drum Uniform-size-cut Monitor – 3DRUM (Delta Group UC Davis) was used to collect particles in three size ranges. The 3DRUM sampler is a modified version of the original 8DRUM instrument described by Cahill et al., 1985. There were three stages instead of eight, circular jets replaced with slits and flow rate increased in the 3DRUM sampler. Particles of aerodynamic diameter of 1.15 – 10 μm ($\text{PM}_{1.15-10}$) were considered as the coarse aerosol, while other two size ranges 0.34 – 1.15 μm (denoted as B fraction), and 0.15 – 0.34 μm (denoted as C fraction) were summed to provide a 0.15 – 1.15 μm fraction designated as the fine aerosol ($\text{PM}_{0.15-1.15}$). Particles were collected on Mylar substrates lightly greased with ApiezonTM at a flow rate of 21.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ and the strips were analysed for 27 elements with an integration time of 1 hour. Hourly aerosol mass concentrations were calculated from five minute integrates of the number size distributions recorded by an Aerodynamic Particle Sizer (APS-3321, TSI) and a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3963L25, TSI) with particle density set at 1.5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Shen et al., 2002). Five minute integrates of PM_{10} mass concentrations were conducted by a Beta attenuation monitor (FH 62 I-R, Thermo ESM Andersen). A linear regression between SMPS-APS and Beta hourly PM_{10} concentrations was rather tight ($R^2 = 0.87$, Figure 2) and confirmed correctness of aerosol particle density used for number-to-mass size spectra conversion. Hourly concentrations of organic and elemental carbon – OC/EC in $\text{PM}_{2.5}$ (Sunset) were measured in semi continuous regime (45 minute collection and 15 minute analysis) using the NIOSH protocol (Birch and Cary, 1996). Size-integrates samples of 24 hours PM_1 were collected on quartz fibre filters (150 mm diameter, Whatman QM-A) using a high-volume ($30 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) sampler (DHA-80, Digitel,) equipped with a PM_1 size selective inlet. Complete meteorology including wind speed – WS and wind direction – WD (WindSonic M, Gill), temperature – T (Comet 200-80/E), and precipitation by disdrometer (Laser Precipitation Monitor, Thies) were recorded concurrently.

2.1.3. PM_{10} monitoring network

In parallel with the measurements at the station, a small-scale (Chow et al, 2002) network of 9 laser photometers, DustTrak – DT (8520, TSI), was deployed to measure 5 minute PM_{10} concentrations. Initially, these units were collocated at the central site to permit

intercomparison of their performance and calibration of the individual monitors. Eight instruments (DT6 – 13) were distributed in the residential area of Mladá Boleslav and DT5 in the nearby village Plazy (Figure 1). DT13 was placed on the roof of monitoring station of the Czech Hydrometeorological Institute. Inter-DT distances range from 650 to 5000 m (Table 1).

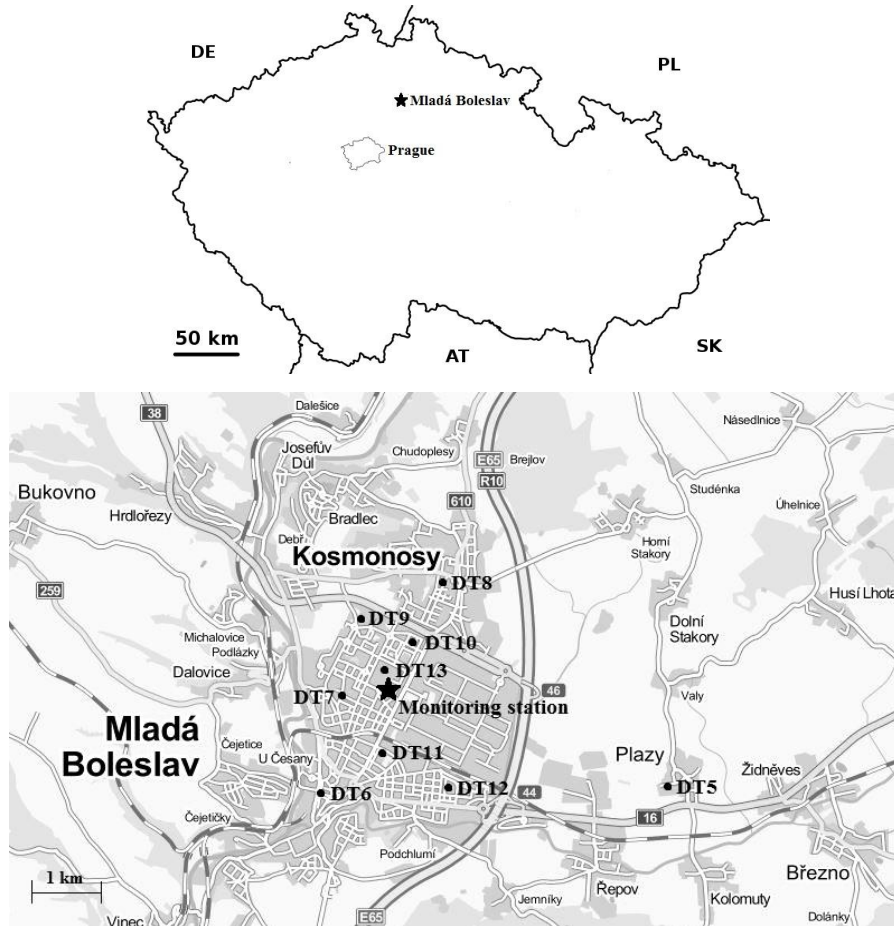


Figure 1. Outline map of Czech Republic showing city Mladá Boleslav and detailed map of the sampling site with location of the monitoring station, network of PM₁₀ monitors – DT5-13.

To correct for an error of photometric PM_{2.5} detection, values recorded by the DTs were linearly regressed with 5 minute integrates of PM₁₀ calculated from SMPS and APS number size spectra with particle density of 1.5 g.cm⁻³. The regression, with intercept set for zero, had a slope value of 0.32 and R² = 0.83. Therefore, the DT values were

multiplied by a single correction coefficient 0.32 to get real PM₁₀ values for the whole campaign.

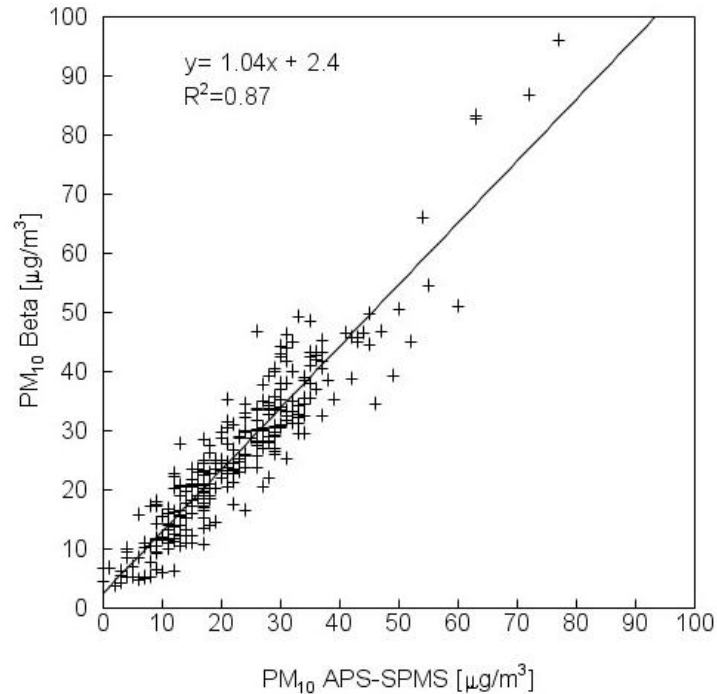


Figure 2. Comparison of hourly PM₁₀ mass concentrations between SMPS-APS and Beta for the period of the 17th – 27th Feb 2013.

2.2. Gravimetric and chemical analyses

The quartz filters of the high-volume sampler were burned at 500°C for 24 hour prior-to sampling to remove organic contaminants. The PM₁ mass was determined by weighing filters at a microbalance (M5P, Sartorius) equipped with a special large plate to allow weighing of 150 mm quartz filters. Collected aerosols were analysed for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs, hopanes and cholestane, alkanes, acyclic isoprenoids, monosaccharide anhydrides, saccharides, resin acids, picene and methoxyphenols. More details on the GC-MS analysis can be found in our recent papers (Křůmal et al., 2010; Křůmal et al., 2013). In this paper results for levoglukosan, mannosan, hopan, R+S-homohopan and picene are presented.

The DRUM samples were analyzed for 27 elements (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo and Pb) using synchrotron X-ray fluorescence (S-XRF) at Lawrence Berkeley National Laboratory (DELTA Group, 2008; Cahill, 2011).

Table 1. Summarizing of DustTrak - DT PM₁₀ monitors, GPS positions and height of the DT's placement.

DustTrak	Coordinates	Height of DTs placement (m)
DT5	50°24'52"N - 14°58'25"E	16
DT6	50°24'40"N - 14°54'11"E	13.5
DT7	50°25'34"N - 14°54'18"E	14.5
DT8	50°26'23"N - 14°55'37"E	3.4
DT9	50°26'2"N - 14°54'38"E	17
DT10	50°25'53"N - 14°55'15"E	24
DT11	50°24'54"N - 14°55'2"E	10.4
DT12	50°24'43"N - 14°55'45"E	17.5
DT13	50°25'43"N - 14°54'50"E	3.5

2.3. Data analysis

2.3.1 PM₁₀ spatial variability

Inter-DT variability of PM₁₀ data was evaluated by coefficients of divergence (COD) (Kim et al, 2005). The COD approaches zero or unity if there is large similarity or discrepancy between the sites. The critical value of the COD is 0.2. (Pinto et al, 2004).

2.3.2 Positive Matrix Factorization

Positive Matrix Factorization (EPA PMF 4.2.0.0.) was applied to the data to obtain source profiles and their contributions. The data matrix was prepared in compliance with

the procedure described in Polissar et al., 1998. The below detection limit (DL) values were replaced with the value $DL/2$ and $(5/6)*DL$ was used as corresponding uncertainty values. The number of DL values ranged up to 29 % according to species and the size fraction. The missing data were replaced by arithmetic mean species values and uncertainty values by triple of the arithmetic mean. The number of missing values ranged up to 14 % according to species and the size fraction. The species elimination was used for Ga (in all fractions) and As (in fraction A and C) because of large percentage of missing data (> 40 %). The matrix of uncertainties corresponding to each species concentration in the measurement matrix was calculated according to the recommendations of Polissar et al. (1998) based on analytical protocol provided by Lawrence Berkeley National Laboratory. The analytical uncertainties of OC/EC were multiplied by 4. In the PMF model, there were the species classified according to the signal to noise ratio as strong, weak and bad variable (Paatero and Hopke, 2003). Mg, P, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pb were bad in all size fractions and excluded from the fit. Al, S, Cl, K, Mn, Co were classified as weak in the A fraction and Al, Si, Cl, OC, EC in B+C fraction. PM_x , as a total variable, was set weak.

The data matrices for the model consisted hourly PM mass as an independent variable and elemental concentrations for $PM_{0.15-0.34}$, $PM_{0.34-1.15}$, $PM_{0.15-1.15}$ and $PM_{1.15-10}$. The mass concentrations were calculated from the 5 min APS and SMPS data. The $PM_{2.5}$ OC/EC data were included in the fine aerosol matrix. The final matrices had 320 rows (samples) and 28/26 columns (species/elements) for fine and coarse matrix respectively. First, all the three aerosol size fractions were modelled separately and then as fine and coarse fractions. The PMF results are presented for fine and coarse fraction but also all three aerosol size fractions PMF modelling results will be discussed. The PMF results for separate B and C fractions are presented in the Supplement material (Figures S1-S6).

2.3.3 Conditional Probability function

To determine directionality of local sources, the conditional probability function (CPF) (Ashbaugh et al., 1985; Kim et al., 2003) was calculated using source contribution estimates resolved by the PMF analyses and the wind speed and direction values

measured at the site. Here, the 60 minutes factor mass contributions were combined with 5 min meteorological data. CPF is defined as:

$$\text{CPF} = m_{\Delta\theta}/n_{\Delta\theta}$$

where $m_{\Delta\theta}$ is the number of occurrences from wind sector $\Delta\theta$ that are in the upper 25 percentile of the fractional contributions and $n_{\Delta\theta}$ is the total number of observations from the same wind sector. In this study, $\Delta\theta$ was set at 30° and about 62 % of observations of wind speeds $< 1 \text{ m.s}^{-1}$ were excluded from this analysis. The sources are likely to be located in the directions that have high conditional probability value.

3. Results and discussion

3.1 Atmospheric conditions

The measurement campaign was conducted from 14th to 27th January 2013. The campaign was characterized by mild winter T (median = -2.2°C), low WS (median = 1.3 m.s^{-1}), WD prevailing from NE (NW) and PM_{10} values below admissible EU daily limit for PM_{10} (median = $28.7 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Figure 3). On average, fine and coarse aerosol particles constituted 89 % and 11 % of PM_{10} (Table 2).

Table 2. Campaign averages of mass concentration of the three aerosol size fraction.

Size fraction	Median ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Mean ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	SD
A 1.15 – 10 μm	2.5	4.2	4.2
B 0.34 – 1.15 μm	17.3	21.2	14.8
C 0.15 – 0.34 μm	8.4	8.5	4.0

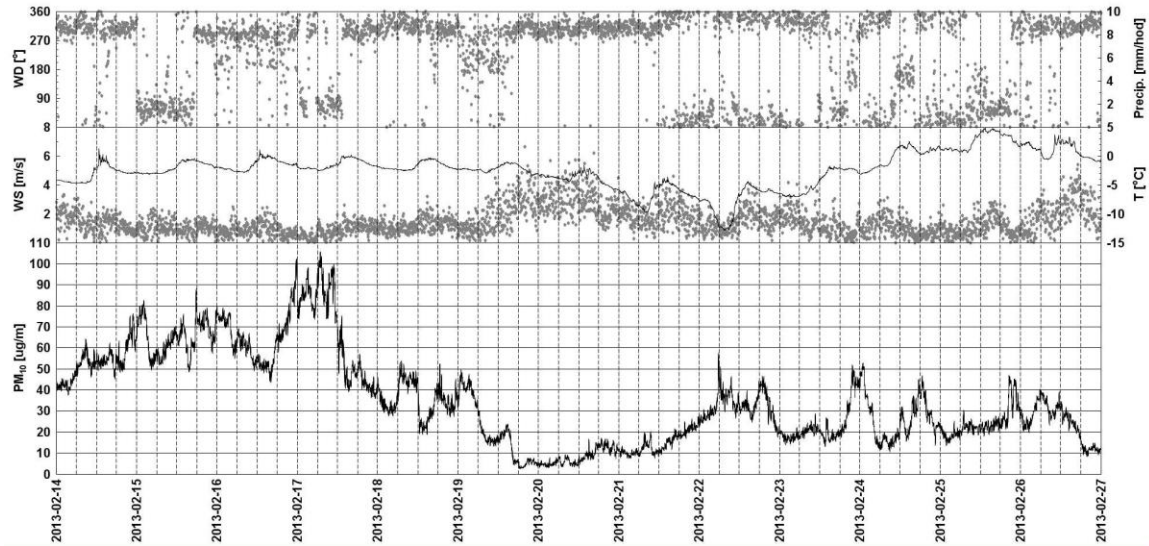


Figure 3. Temporal variation of PM_{10} and meteorological data recorded during the measurement campaign (WD/WS – grey dots, T/Precipitation – black line).

3.2 Spatial $PM_{2.5}$ variability

Since there were not statistically significant differences among the DTs within the small-scale monitoring data for PM_{10} (Table 3) we consider the measurements at the station being representative for the residential district over the measurement period.

Table 3. COD for 5 minute PM_{10} values determined by DustTrak – DT monitors for the whole campaign 14th – 27st Feb 2013.

	DT6	DT7	DT8	DT9	DT10	DT11	DT12
DT5	0.157	0.137	0.134	0.144	0.128	0.141	0.127
DT6		0.141	0.125	0.161	0.121	0.089	0.117
DT7			0.094	0.077	0.085	0.114	0.098
DT8				0.107	0.077	0.109	0.104
DT9					0.081	0.129	0.117
DT10						0.087	0.087
DT11							0.089

3.3 PMF results

To estimate the optimal number of sources, 2 to 7 factors were tested. The Q values, the resulting source profiles, and the scaled residuals were examined. The optimum number of factors was chosen based on the most physically reasonable results and an adequate fit of the model to the data. The optimal factor number was 4 for fine fraction (C fraction 3 and B fraction 5) and 3 for coarse fraction. The FPEAK parameter (-0.5, -0.4, -0.3, -0.2, -0.1, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) was used to refine the source profiles. The optimum solution was chosen to be for all fractions with no rotation (FPEAK = 0).

3.3.1. Sources of fine aerosol

The four resolved factors of fine fraction were assigned as biomass combustion, coal combustion, traffic and industry. The factor elemental profiles and the time-series plots of the estimated hourly contributions from each factor to the $PM_{0.15-1.15}$ mass are shown in Figure 4 and 5.

The first factor, *biomass combustion*, was associated with high concentrations of Cl, K, Zn, OC and EC (Kleeman et al. 1999; Watson et al., 2001; Kim et al., 2003). Factor contribution was significant primarily during the weekends 16th – 17th and on the 23rd – 24th February. The contribution increased in the afternoon with midnight maxima, which adverts to biomass burning in the local heating boilers in the suburb area of the city and on average contributes by 49 % to mass of fine aerosol particles. Also, this biomass combustion factor correlates well with biomass combustion factor for assigned solely for B fraction ($r = 0.84$) and with biomass and coal combustion assigned for C fraction ($r = 0.84$). The biomass combustion factor time series correlated well with concentrations of levoglucosan and manosan, specific tracer for wood burning (Simoneit et al., 1999; Bernadoni et al., 2011; Qadir et al., 2014) (Figure 6). Levoglucosan was the most abundant organic compound determined in all the 24 hour PM_1 samples collected during the campaign. The CPF plots pointed to northeast-east (Figure 7). The second factor was dominated by high contributions of S, K, EC and OC (Swietlicki and Krejci, 1996; Almeida et al., 2005; Han et al., 2005, Rogula-Kozłowska et al., 2012) was ascribed as *coal combustion*. Factor contribution to $PM_{0.15-1.15}$ was significant in the beginning of the campaign, characterised by calm wind up to $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and mild cold

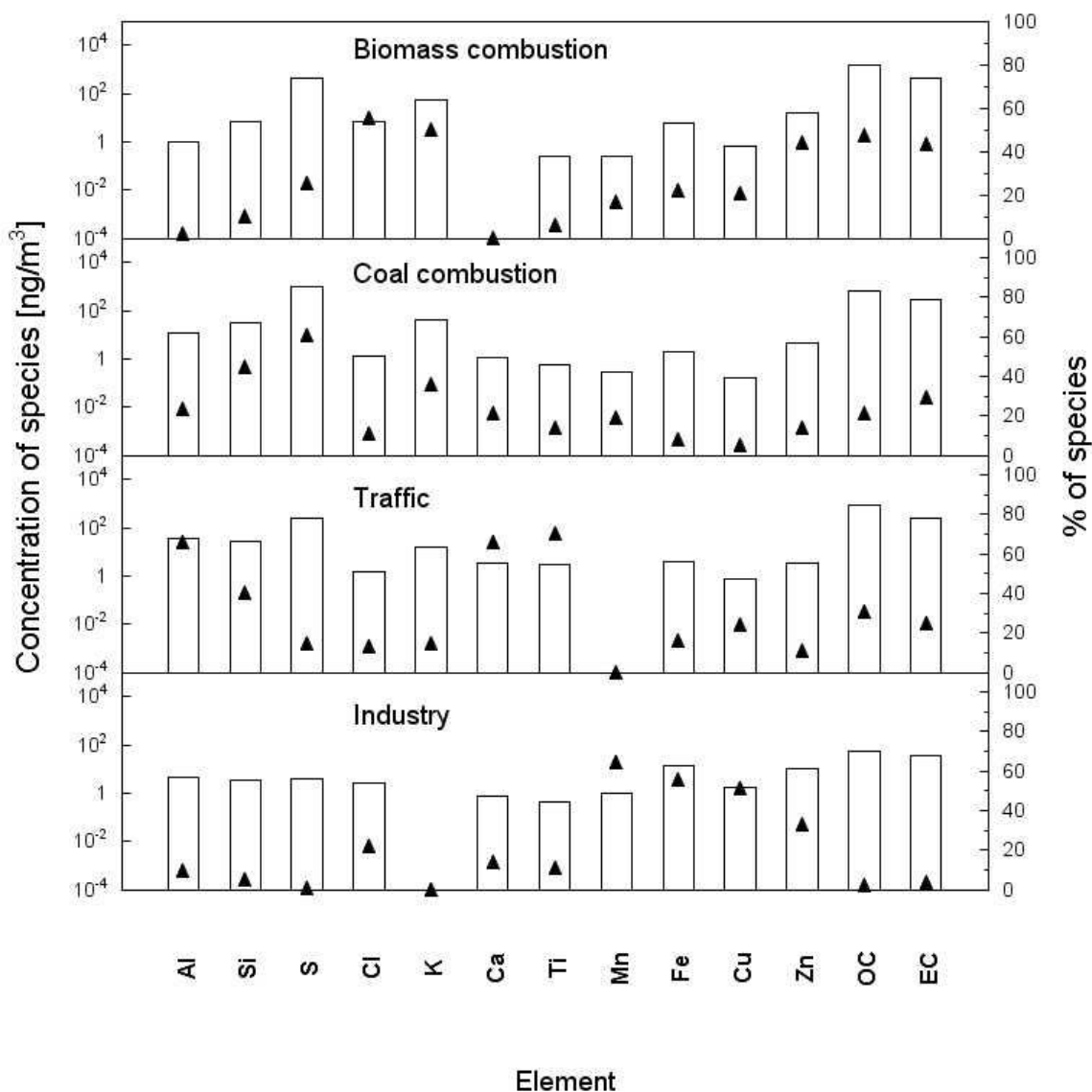


Figure 4. Factor profiles for the resolved factors of fine fraction by PMF.

average -2°C . The campaign average contribution of the factor to the $\text{PM}_{0.15-1.15}$ mass was 34 %. The time series plots for fine fraction correlates well with coal combustion factor for solely B fractions ($r = 0.91$) and with biomass and coal combustion for C fraction ($r = 0.54$). The factor time series correlated well with concentrations course of picene specific tracer for brown coal combustion (Oros and Simoneit, 2000; Zhang et al., 2008; Qadir et al. 2013) (Figure 8). Disproportion between the concentration of *R*- and *S*-isomer of $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -homohopane indicates different emission sources of aerosols.

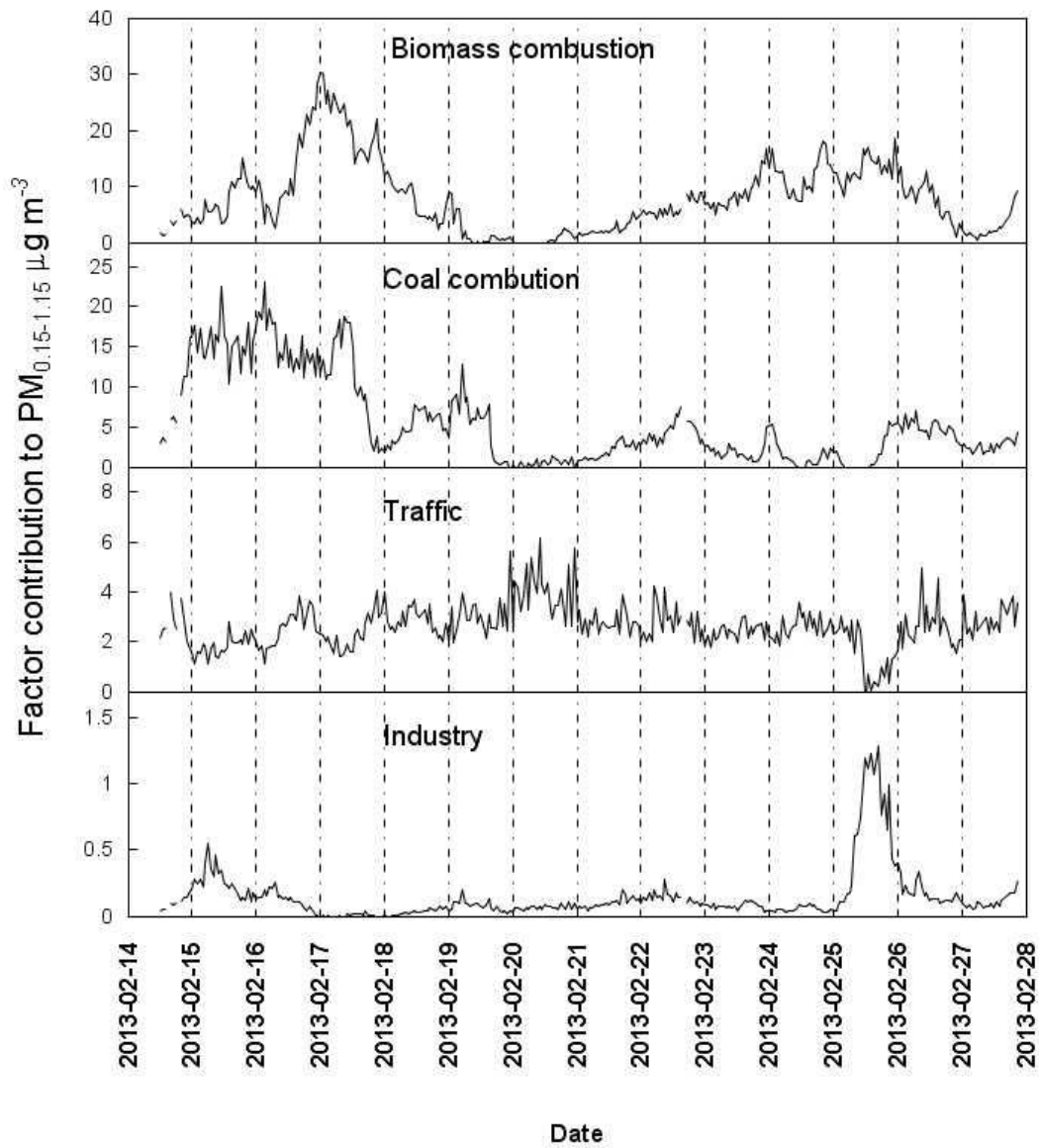


Figure 5. Temporal variations of hourly contributions of five factors resolved by PMF to mass of fine aerosol particles.

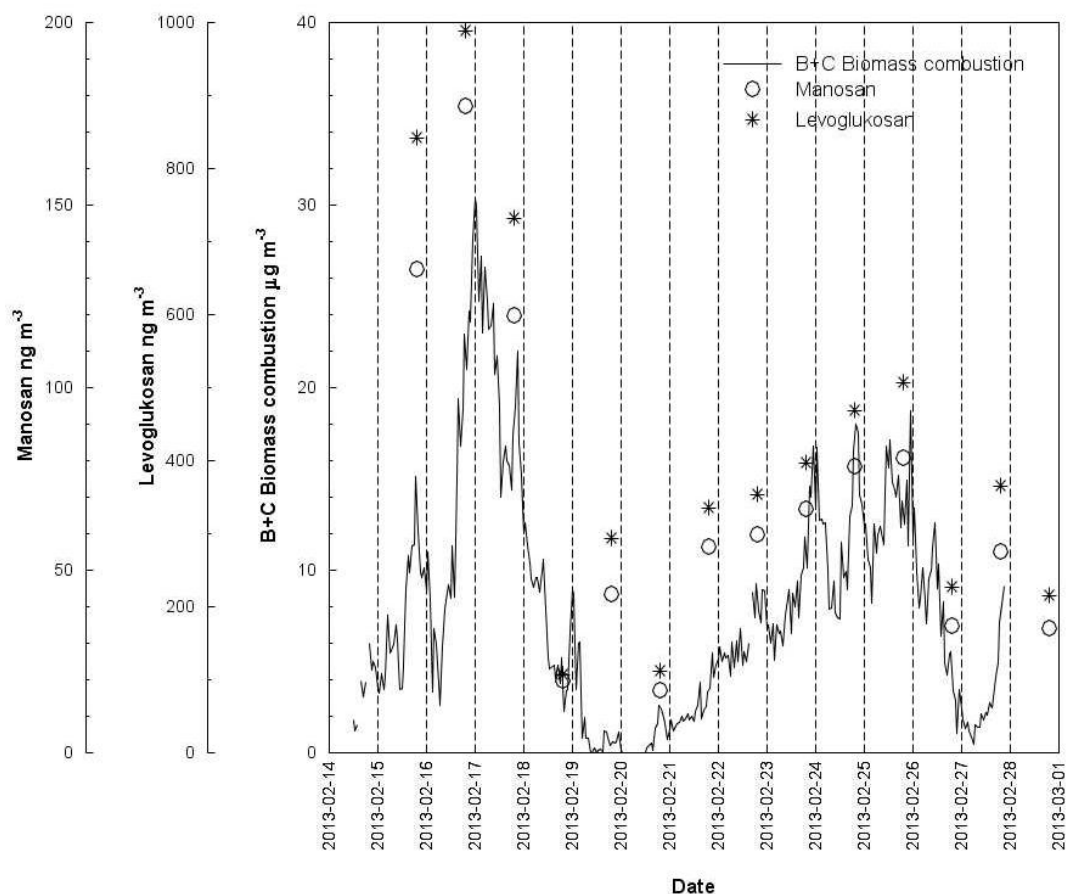


Figure 6. Temporal variation of contribution of biomass burning and 24-hours concentration of levoglucosan and manosan for fine aerosol particles.

Higher concentration of *R* isomer than the concentration of *S* isomer indicates that the studied location was influenced mainly by emissions from coal combustion while the contribution of traffic emissions was small. The so-called homohopane index [$S/(S+R)$], the ratio of the concentration of *R*- and *S*-isomer of the $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -homohopane, was in the range 0.012 – 0.074 (mean 0.05), which indicates emissions from combustion of lignite as main representative of combusted coal and brown coal combusted in minor range too. The CPF plots indicated contributions from south-southwest (Figure 7).

The third factor, assigned as *traffic* contained soil elements, OC and EC. In addition, Cu, which derives from metal brake wear particles (Vecchi et al., 2008; Richard et al., 2011; Minguillón et al., 2012). This factor includes tailpipe and non-tailpipe vehicular emissions. Factor contribution to $PM_{0.15-1.15}$ was constant during the whole campaign and

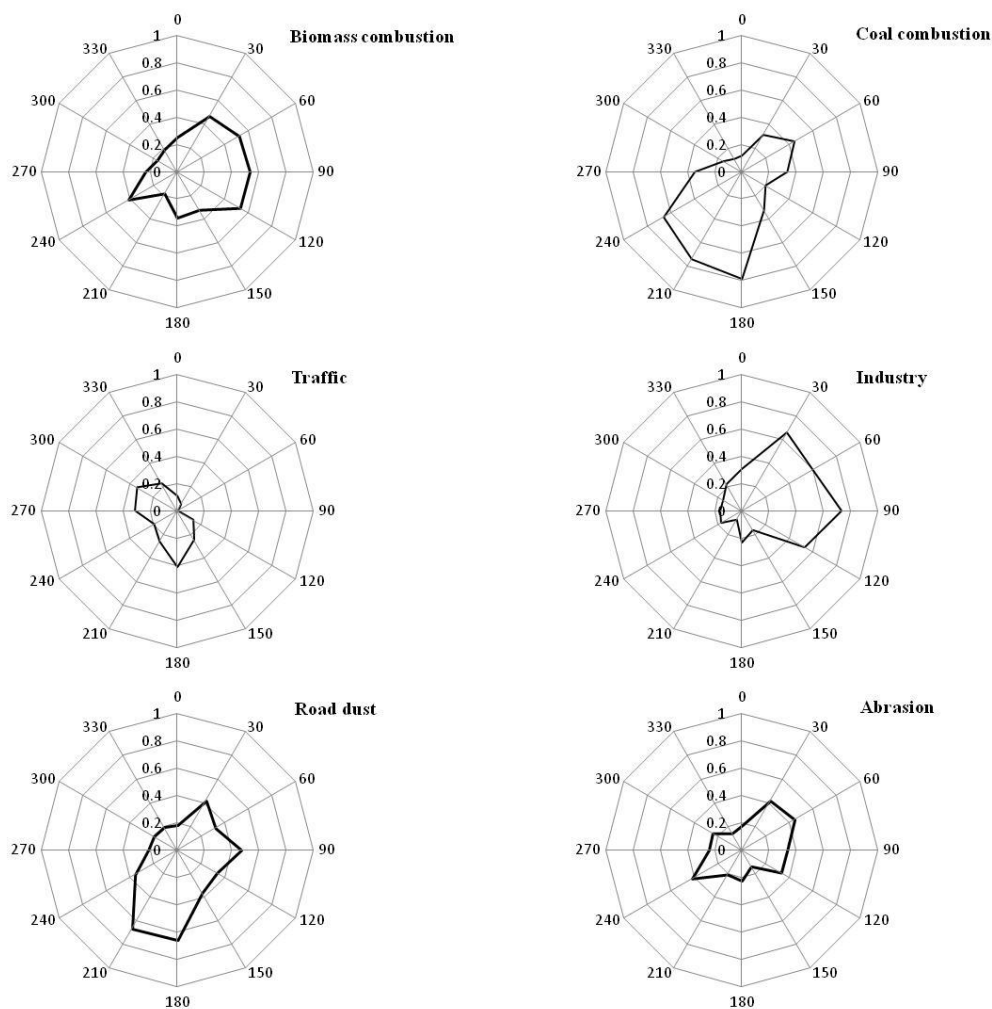


Figure 7. Wind directional indices for biomass and coal combustion, traffic and industry contributing to fine aerosol and road dust and abrasion contributing to coarse aerosol particles in Mladá Boleslav.

it contributes 16 % to the mean $PM_{0.15-1.15}$ mass concentration. The time series plots of raw traffic factor with the comparable factors of the B and C fractions having identical factor profiles show good correlations with $r = 0.75$ and $r = 0.54$ for the B and C fractions respectively. The CPF plots pointed to south-northeast to the nearby streets (Figure 7).

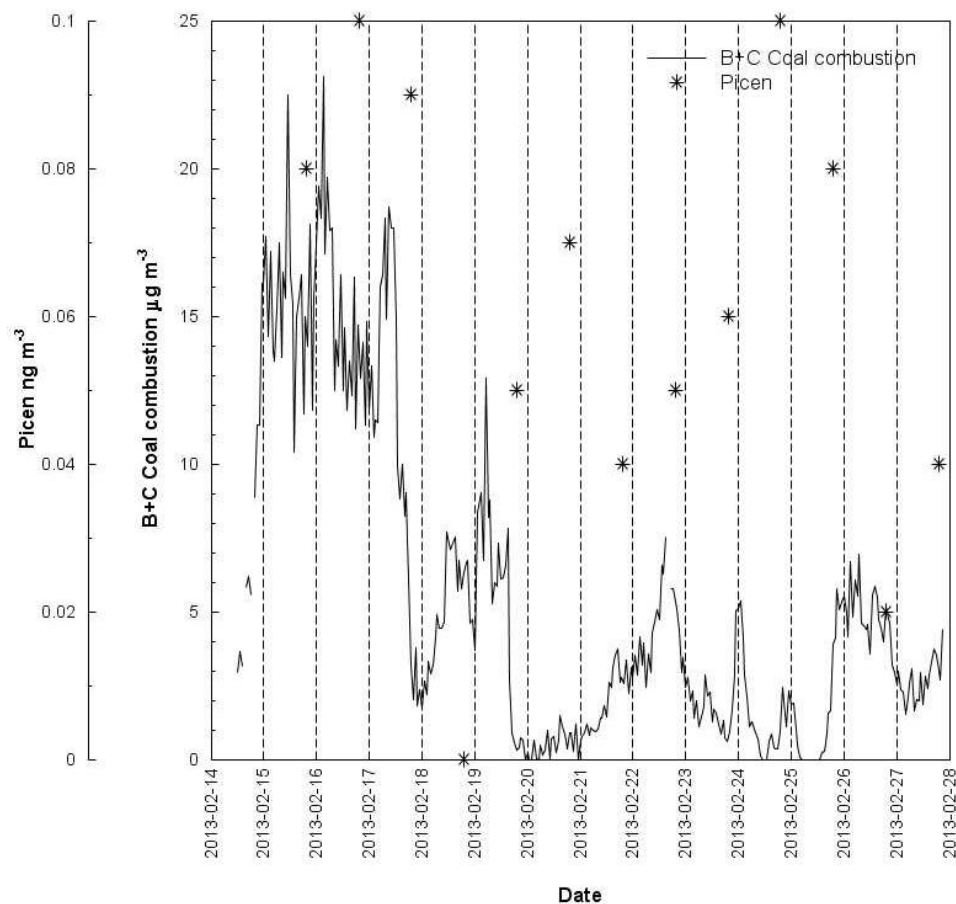


Figure 8. Temporal variation of contribution of coal burning factor and 24-hours concentration of picene for fine aerosol particles.

The fourth factor was ascribed to *industry*. Its profile shows high concentration of Mn, Fe, Cu and Zn (Querol et al., 2007; Zhou et al., 2004; Cohen et al., 2010). The significant factor peaks on 15th and 25th February were caused by wind-direction shift with prevailing wind from east. The factor contribution to the PM_{0.15-1.15} mass was 1 % on average. The time series plots for fine fraction show correlation $r = 0.46$ and $r = 0.94$, with B and C fractions respectively. The CPF plots indicated contributions from east-northeast, where the nearby automobile factory is situated (Figure 7).

3.3.2 Sources of coarse aerosol

The three resolved factors of coarse fraction were assigned as biomass and coal combustion, road dust; abrasion. The factor profiles are shown in Figure 9 and 10

presents the time-series plots of the estimated daily contributions from each factor to the $PM_{1.15-10}$ mass.

The first factor *biomass and coal combustion* was associated with S, K and metals (Almeida et al., 2005; Hahn et al., 2005; Hien et al., 2001), and was the dominant source of the coarse aerosol fraction mass with 80 % of the campaign mean contribution. The time series plots of this factor and the factors biomass and coal combustion from fractions B+C show a good correlation ($r = 0.41$ and $r = 0.89$). The CPF plot points to southwest-northeast and matches plots of the corresponding fine fraction factors (Figure 7).

The second factor assigned as *road dust* was represented by high contributions of soil components (Han et al., 2005; Cheung et al., 2012). The factor contributed by 14 % to the $PM_{1.15-10}$ mass during the whole campaign. The CPF plot primarily points south-southeast to car park of the sports field and shopping centre (Figure 7).

The third factor, *abrasion* of car brakes and tyres, was characterized by Cu and Zn (Peré-Trepart et al., 2007; Thorpe and Harrison, 2008). The factor contributed to the $PM_{1.15-10}$ mass by 6 %. The CPF plots points to the nearby streets (Figure 7).

3.3.3 Sources of PM_{10}

Coal and *biomass combustion* was dominant source of PM_{10} (82 %) followed by *traffic* (17 %) and *industry* (1 %).

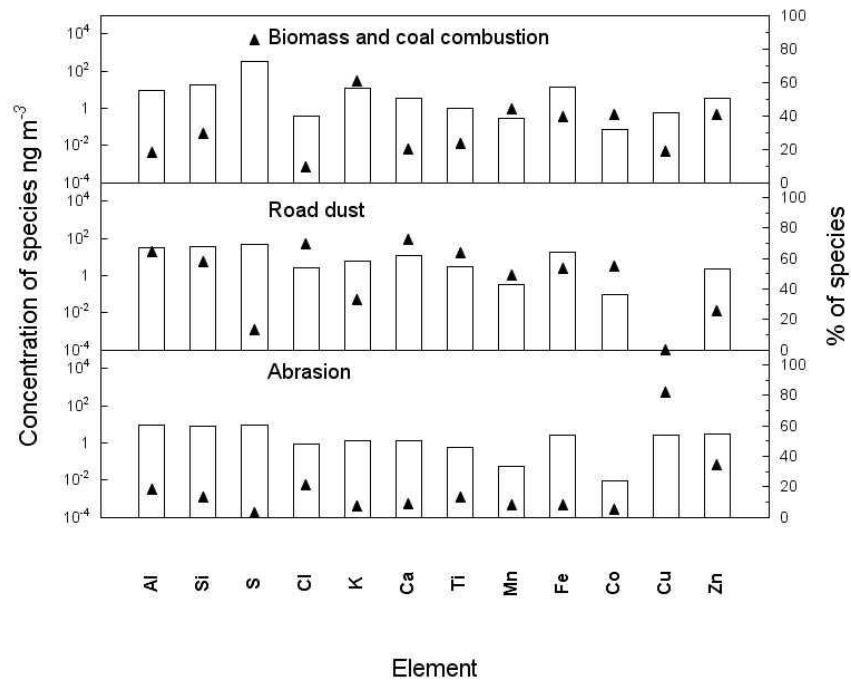


Figure 9. Factor profiles for the resolved factors of coarse fraction by PMF.

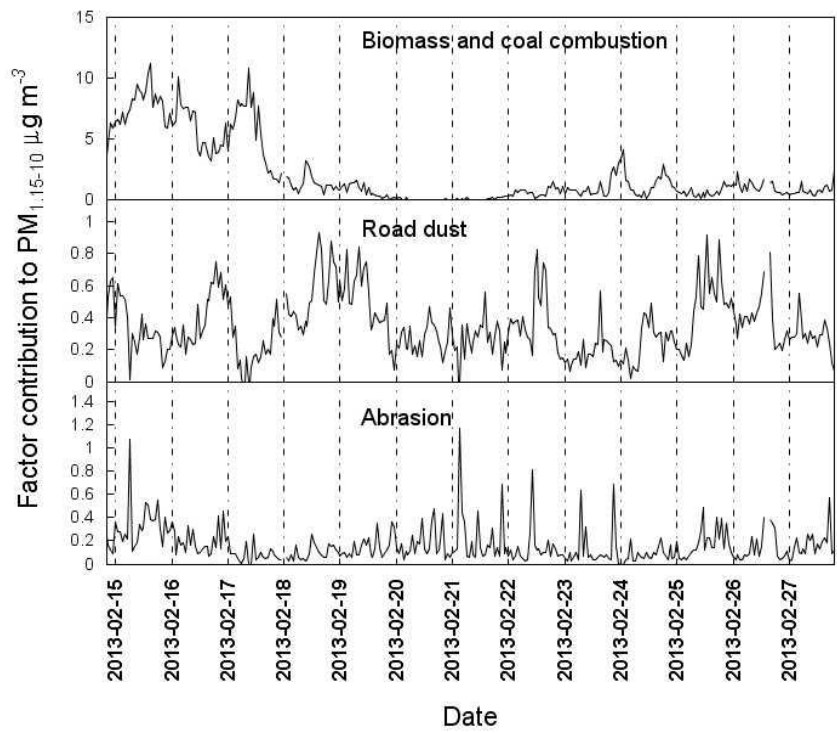


Figure 10. Temporal variations of hourly contributions of five factors resolved by PMF to mass of coarse aerosol particle.

4. Conclusion

The PMF analysis of hourly size-resolved elemental composition of aerosol particles reveals three sources of coarse and four of fine aerosol particles in residential district of Mladá Boleslav in February 2013. Combustion and traffic were common sources for the both PM size fractions while industry was found to contribute for fine aerosol fraction only. The high time resolved sampling allowed capture daily trends of biomass combustion especially during the weekends. Contrary to expectations, biomass combustion was the main contributors to $PM_{0.15-1.15}$ followed by coal combustion. The PMF results were supported with PM_1 analysis for biomass and coal combustion tracer.

Acknowledgment

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under the project GACR P503/12/G147.

References

- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94-108.
- Almeida, A. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39, 3127 – 3138.
- Ashbaugh, L.L., Malm, W.C., Sadeh, W.Z., 1985. A residence time probability analysis of sulphur concentrations at Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment*, 19, 1263 –1270.
- Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., 2011. PM10 source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *Science of The Total Environment* 409, 4788-4795.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental carbon based methods for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science & Technology* 25, 221-241.
- Cahill, T.A., Goodart, C., Nelson, J.W., Eldred, R.A., Nastro, J.S., Feeney, P.J., 1985. Design and evaluation of the Drum impactor, In: Ariman, T. and Veziroglu, T.N. (Eds.) *Proceedings of International Symposium on Particulate and Multi-Phase Process*, vol. 2. Taylor and Francis, Philadelphia, pp. 319-325.
- Cahill, T.A., Barnes, D.E., Spada, N.J., Lawton, J.A., Cahill, T.M., 2011. Very fine and ultrafine metals and ischemic heart disease in the California Central Valley 1: 2003–2007. *Aerosol Science and Technology* 45, 1123-1134.
- Cheung, K., Schafer, M., Schauer, J. J., Sioutas, C., 2012. Historical trends in the mass and chemical species concentrations of coarse particulate matter in the Los Angeles Basin and relation to sources and air quality regulations. *Journal of the Air & Waste Management Association* 62, 541 – 556.
- CHMI, Czech Hydrometeorological Institute, Air Pollution and Atmospheric Deposition in Data, Summary Tabular Survey 2012.
- Cohen, D. D., Crawford, J., Stelcer, E., Bac, V.T., 2010. Characterisation and source apportionment of fine particulate matter at Hanoi 2001 to 2008. *Atmospheric Environment* 44, 230 – 328.
- DELTA Group, 2008. DRUM Quality Assurance protocols (DQAP). <http://delta.ucdavis.edu>.
- Fang, M., Chan, Ch.K., Yao, X., 2009. Managing air quality in a rapidly developing nation: China. *Atmospheric Environment* 43, 79-86.
- Han, J. S., Moon, K. J., Ryu, S. Y., Kim, Y. J., Perry, K. D., 2005. Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM sampler during spring 2002 at Gosan, Korea. *Atmospheric Environment* 39, 3113 – 3125.
- Han, J.S., Moon, K.K., Lee, S.J., Kim, Y.J., Cliff, S.S., Yi, S.M., 2006. Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site East Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 211-223.
- Hien, P.D., N.T. Binh, Y. Truong, N.T. Ngo, and L.N. Sieu. 2001. Comparative receptor modeling study of TSP, PM2 and PM2–10 in Ho Chi Minh City. *Atmospheric Environment* 35:2669–2678.

- Juda-Rezler, K., Reizer, M., Oudinet, J.P., 2011. Determination and analysis of PM10 source apportionment during episodes of fair pollution in Central Eastern Europe urban areas: The case of wintertime 2006. *Atmospheric Environment* 45, 6557-6566.
- Karar, K., Gupta A.K., 2006. Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India. *Atmospheric Research* 81, 36-53.
- Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2003. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 731-739.
- Kleeman, M.J., Schauer, J., Cass, G.R., 1999. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling and cigarettes.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., 2010. Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Atmospheric Environment* 44, 5148-5155.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Večeřa, Z., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas. *Atmospheric Environment* 67, 27-37.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79, 515-536.
- Minguillón, M.C., Querol, X., Baltensperger, U., Prévôt A.S.H., 2012. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban Switzerland: Local or regional pollution? *Science of the Total Environment* 427 – 428, 191 – 202.
- Ogulei, D., Hopke, P. K., Zhou, L., Paatero, P., Park, S. S., Ondov, J. M., 2005. Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite. *Atmospheric Environment* 39, 3751-3762.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 37, 23 – 35.
- Peré-Trepart, 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. *Atmospheric Environment* 41, 5921-5933.
- Qadir, R.M., Abbaszade, G., Schnell-Kreis, J., Chow, J.C., Zimmermann, R., 2013. Concentrations and source contributions of particulate organic matter before and after implementation of low emission zone in Munich, Germany. *Environmental Pollution* 175, 158-167.
- Qadir, R.M., Schnell-Kreis, J., Abbaszade, G., Arteaga.Salas, J.M., Diemer, J., Zimmermann, R., 2014. Spatial and temporal variability of source contribution to ambient PM10 during winter in Augsburg, Germany using organic and inorganic tracers. *Chemosphere* 103, 263-273.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artinano, B., Salvador, P., García Dos Santos, s., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral., L., Minguillón, M.C., Monfort, Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219 – 7231.

- Richard, A., Gianini, M. F. D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillon, M. C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., 2011. Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 8945-8963.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a trace for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.
- Sivacoumar, R., Bhanarkar, A.D., Goyal, S.K., Gadkari, S.K., Aggarwal, A.L., 2001. Air pollution modeling for an industrial complex and model performance evaluation. *Environmental Pollution* 111, 471-477.
- Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Han, Y., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z., Hao, Z., 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing - concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environment* 38, 5991-6004.
- Taiwo, A.M., Deddows, D.C.S., Calzolari, G., Harrison, R.M., Lucarelli, F., Nava, S., Shi, Z., Valli, G., Vecchi, R., 2014. Receptor modelling of airborne particulate matter in the vicinity of a major steelworks site.
- Thorpe, A., and R.M. Harrison. 2008. Source and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400:270–282.
- Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mayyei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the submicron aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment* 42, 2240-2253.
- Vecchi, R., Bernardoni, V., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Prati, P., Piazzalunga, A., Valli, G., 2009. 4-hours resolution data to study PM10 in "hot spot" area in Europe. *Environmental Monitoring and Assessment* 154, 283-300.
- Viana M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E., 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141 – 1151.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1136.
- Zhang, Y., Schauer, J.J., Zhang, Y., Zeng, L., Wei, Y., Liu, Y., Shao, M., 2008. Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion. *Environmental Science and Technology* 42, 5068-5073.
- Zhou, L., Hopke, P. K., Paatero, P., Ondov, J. M., Pancras, J. P., Pekney N. J., Davidson, C. I., 2004. Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data. *Atmospheric Environment* 38, 4909-4920.

SUPPLEMENTAL MATERIALS

Figure Captions

Figure 1. Factor profiles for the resolved factors of C fraction ($PM_{0.15-0.34}$) fraction by PMF.

Figure 2. Temporal variations in the estimated contributions from the three factors of C fraction resolved by PMF.

Figure 3. Contribution of factors to $PM_{0.15-0.34}$ as resolved by PMF.

Figure 4. Factor profiles for the resolved factors of B fraction ($PM_{0.34-1.15}$) fraction by PMF.

Figure 5. Temporal variations in the estimated contributions from the five factors of B fraction resolved by PMF.

Figure 6. Contribution of factors to $PM_{0.34-1.15}$ as resolved by PMF.

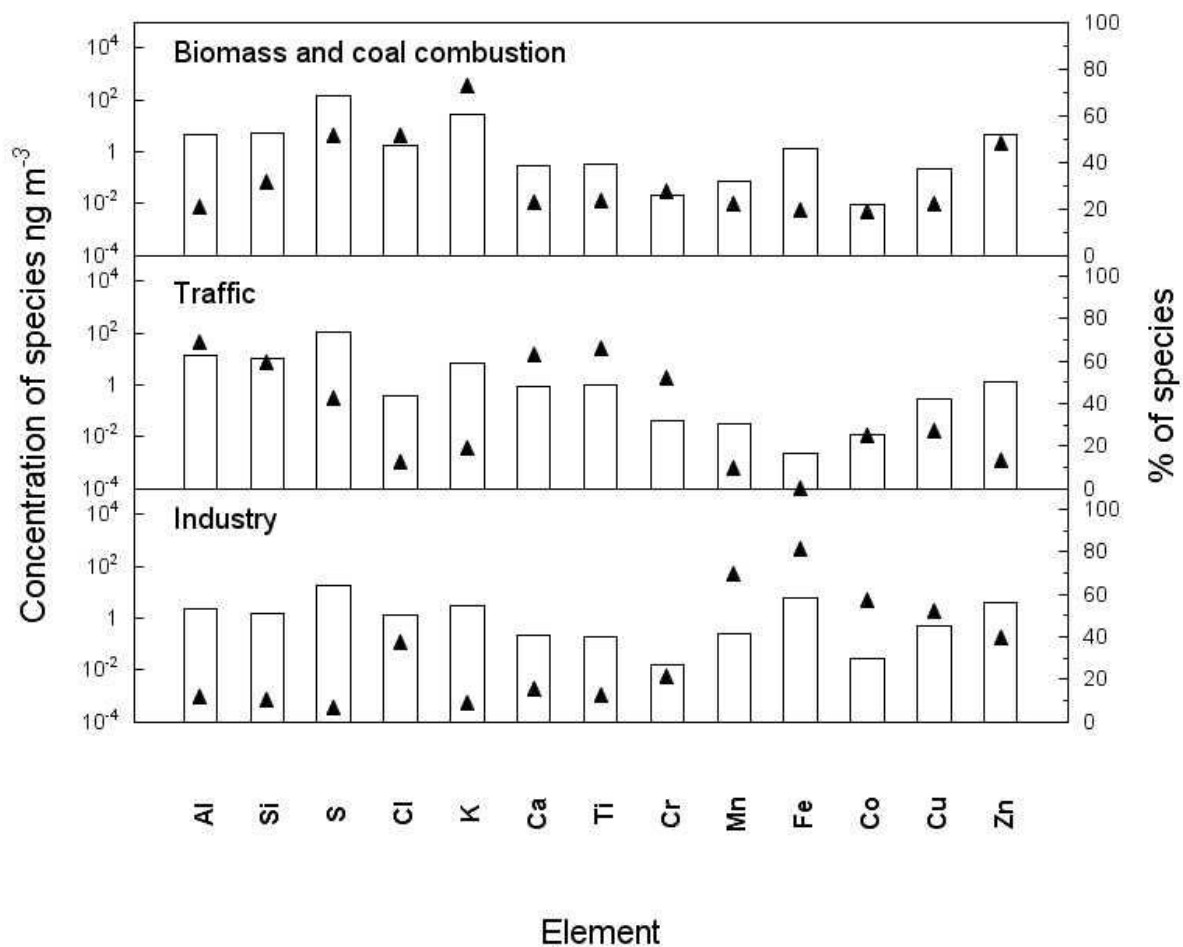


Figure 1. Factor profiles for the resolved factors of C fraction (PM_{0.15-0.34}) fraction by PMF.

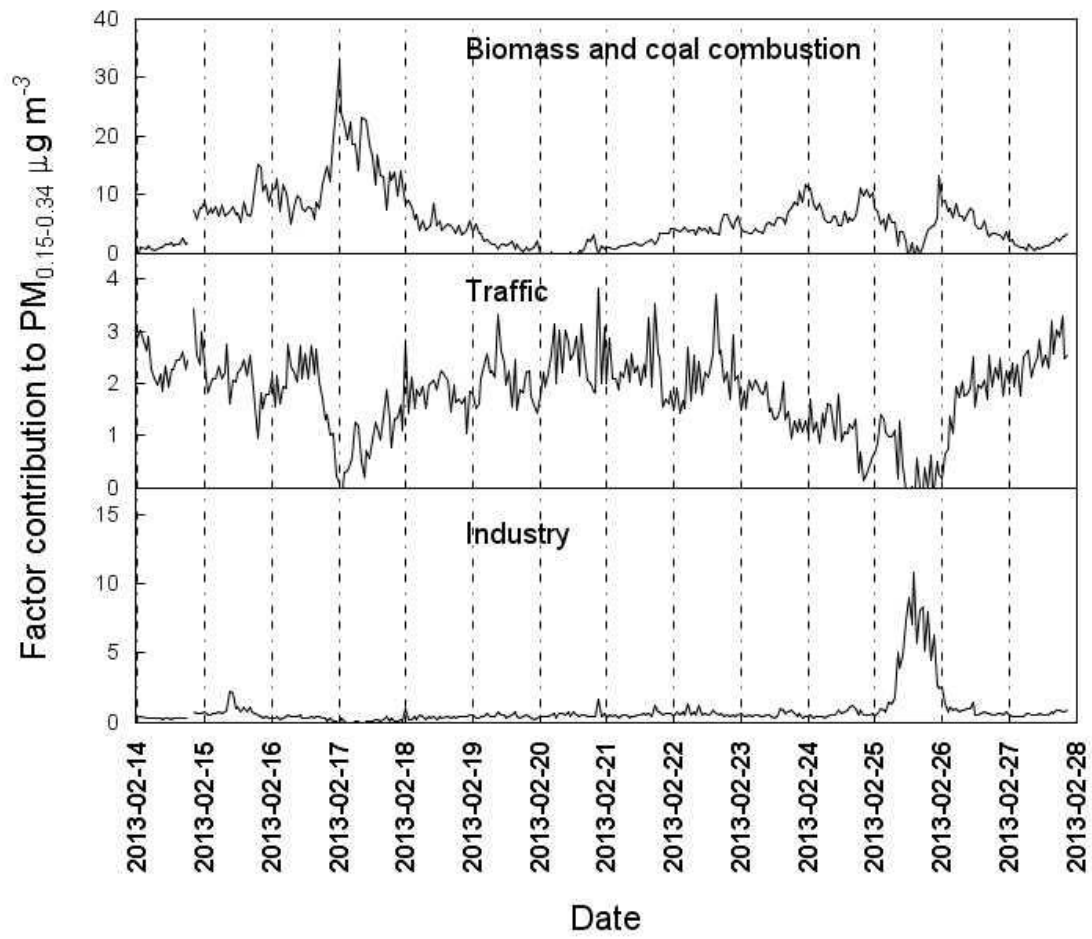


Figure 2. Temporal variations in the estimated contributions from the three factors of C fraction resolved by PMF.

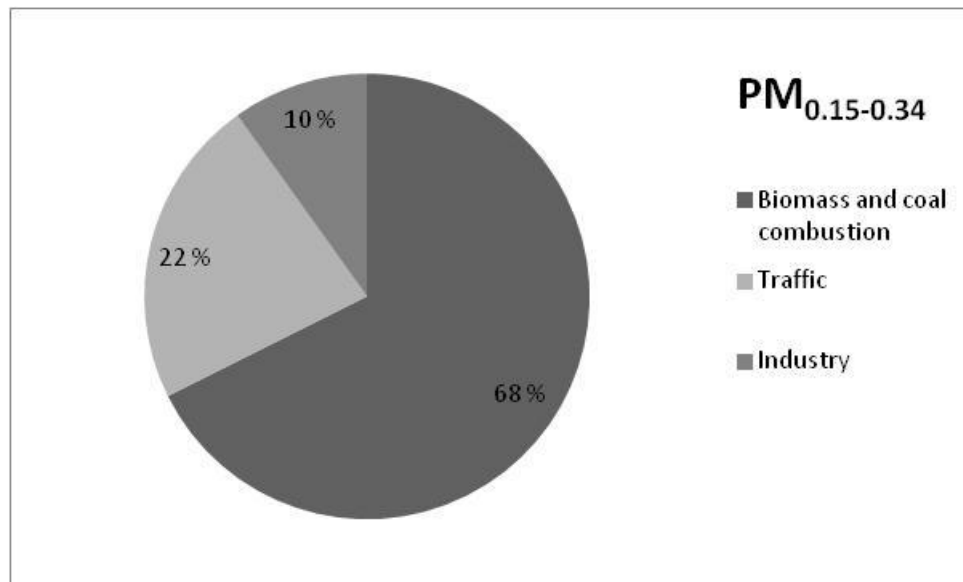


Figure 3. Contribution of factors to $PM_{0.15-0.34}$ as resolved by PMF.

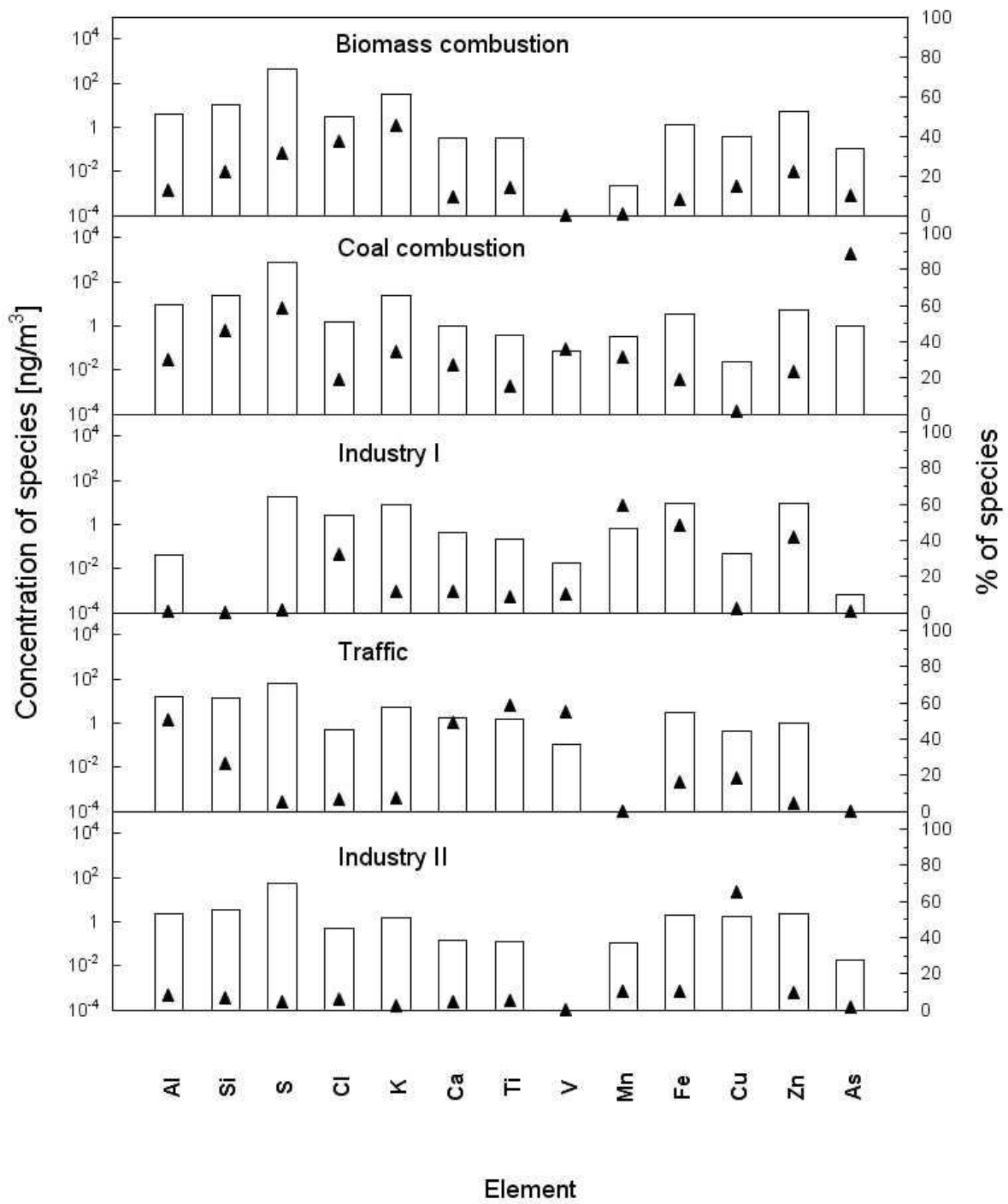


Figure 4. Factor profiles for the resolved factors of B fraction (PM_{0.34-1.15}) fraction by PMF.

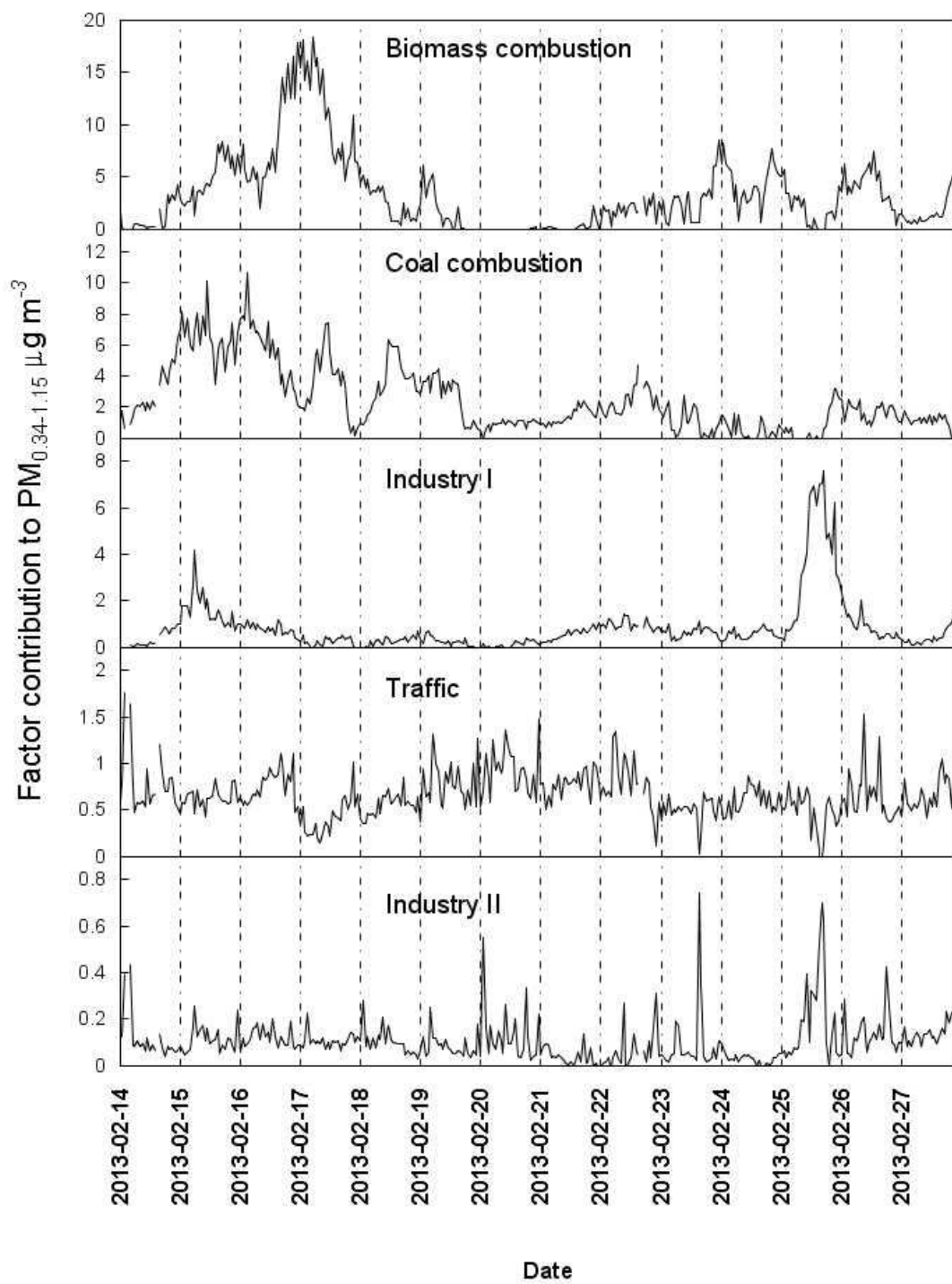


Figure 5. Temporal variations in the estimated contributions from the five factors of B fraction resolved by PMF.

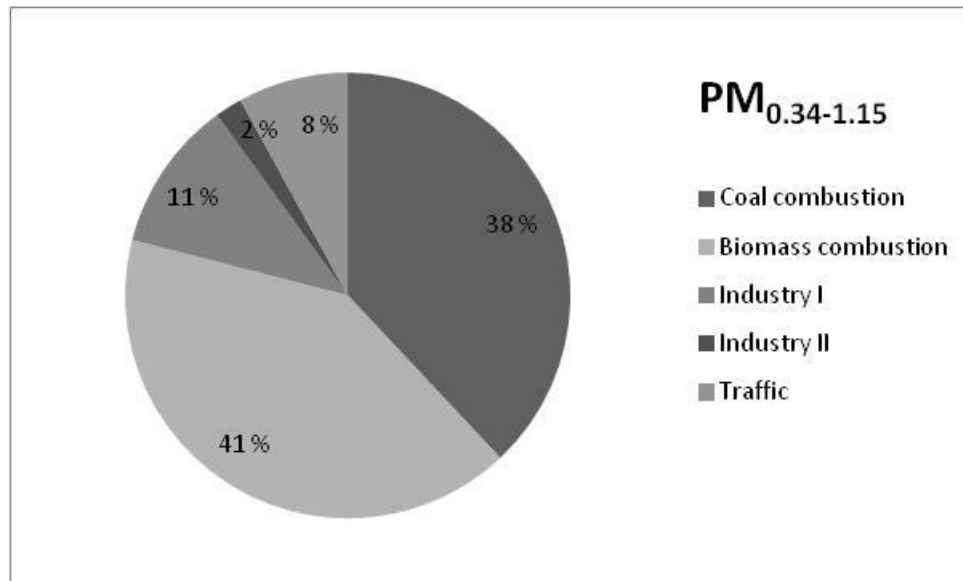


Figure 6. Contribution of factors to $PM_{0.34-1.15}$ as resolved by PMF.