

VŠB-Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra energetiky

Možnost použití biomarkerů k identifikaci zdrojů znečištění

Disertační práce

Studijní program: P2346 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2302V006 Energetické stroje a zařízení
Školitel: prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.
Doktorand: Ing. Kristína Štrbová

Ostrava, 2019

Anotace disertační práce:

ŠTRBOVÁ, Kristína. *Možnost použití biomarkerů k identifikaci zdrojů znečištění*, Katedra energetiky, Fakulta strojní, VŠB-TU Ostrava, 97 strán, 31 obrázků, 21 tabulek.
Školitel: prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.

Predložená dizertačná práca rieši možnosť identifikácie a kvantifikácie energetických zdrojov použitím navrhnutého klasifikačného nástroja, ktorý umožňuje redukovať celkové množstvo organických zlúčenín identifikovaných vo vzorkách a extrahovať len tie najdôležitejšie markery pre vybrané energetické zdroje sledovaných oblastí. Na základe selektovaných markerov bol následne identifikovaný podiel spaľovaného paliva na znečistení ovzdušia.

Teoretická časť je venovaná charakteristike špecifických organických látok – tzv. markerom, ktoré sú charakteristické pre jednotlivé energetické zdroje znečistenia, resp. typ spaľovaného paliva. Konkrétne sú predstavené markery pre spaľovanie biomasy, uhlia, plastov a markery uvoľňované z dieselových a benzínových motorových vozidiel. Ďalej sú popísané najpoužívanejšie modely na identifikáciu a kvantifikáciu energetických zdrojov na znečistení ovzdušia, ich výhody a úskalia. Jednotlivé kroky navrhnutého modelu sú detailne popísané v metodike práce, vrátane obhájenia jeho matematickej správnosti. Navrhnutý model bol aplikovaný v dvoch meracích kampaniach na území malej mierky (Napajedla) a veľkej mierky (Moravsko-sliezsky kraj).

V rámci meracej kampane realizovanej v meste Napajedla bolo testované, či je možné sa v štúdiách na identifikáciu zdrojov zamerať sa len na vybrané prominentné markery, čo by mohlo v budúcnosti uľahčiť časovo náročné analytické metódy. Daná metóda sa ukázala byť spoľahlivá pre oblasť malej mierky. Dokonca použitie len vybraných markerov v mnohorozmerných metódach umožnilo rozlíšiť zdroje medzi jednotlivými odberovými miestami presnejšie než použitím všetkých analyzovaných zlúčenín. V rámci meracej kampane realizovanej na území MSK bolo zisťované, ktoré z energetických zdrojov sa podieľajú na zhoršenej kvalite ovzdušia zimnom období najvýznamnejšie, pričom pozornosť bola upriamená na smogovú situáciu. Na území MSK sa stretávame s úskalím veľkej rozmanitosti identifikovaných organických látok naprieč odberovými lokalitami, preto bolo nutné dáta vhodným spôsobom zjednotiť na vyťaženie čo najrelevantnejšieho výsledku s čo najmenšou stratou informácie. Výsledky ukázali, že každá odberová lokalita je špecifická iným prevládajúcim zdrojom znečistenia, niektoré lokality si však boli prevládajúcimi zdrojmi podobné. Pri rozdelení do klastrov bola počas smogovej situácie najvýznamnejší faktor lokalita, u nesmogovej situácie bol najvýznamnejší faktor deň odberu. Najviac špecifické lokality počas smogovej aj nesmogovej sezóny sa ukázali lokality Poruba a Radvanice, čo naznačuje, že dané lokality sú ovplyvnené stálymi lokálnymi zdrojmi, na ktoré nemá až taký významný vplyv napr. zmena prúdenia vetra.

Kľúčové slová: organické markery, identifikácia zdrojov, energetické zdroje, druh paliva, mnohorozmerné štatistické metódy, kompozičný prístup

Annotation of Dissertation Thesis:

ŠTRBOVÁ, Kristína. *The possibilities of biomarkers utilisation for pollution sources identification*, Katedra energetiky, Fakulta strojní, VŠB-TU Ostrava, 97 pages, 31 figures, 21 tables, Supervisor: prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.

The presented dissertation thesis deals with the possibilities of the identification and quantification of the energy pollution sources using the proposed classification tool allowing the reduction of the total amount of the organic compounds identified in the samples and extraction only of the most important markers of the selected energy pollution sources in the sites of interest. Based on the selected markers, the influence of the fuel combustion on the air pollution is identified.

The theoretical part is focused on the characterization of specific organic compounds – markers, which are characteristic for the particular energy pollution sources, namely the type of the fuel combusted. Specifically, the markers for biomass, coal and plastics burning and markers released from diesel and petrol engine vehicles. The most commonly used models for source apportionment of energy air pollution sources are also described, mentioning their particular advantages and disadvantages. The individual steps of the proposed model are described in the Methods section of the thesis including the justification of its mathematical soundness. The proposed model was applied in two measurement campaigns performed in a small-scale area (Napajedla) and large-scale area (Moravian-Silesian region).

During the Napajedla measurement campaign, the possibility of focusing only on the prominent markers in the source apportionment studies was tested which would, in future, lead to facilitation of the time-consuming analytical techniques. The method was found to be reliable for the small-scale area. Moreover, using only the selected markers in the multivariate methods allowed the distinction of the pollution sources between the individual sites even more accurately than using all the determined compounds. During the Moravian-Silesian region campaign, identification of the most important energy pollution sources during the winter period of worsened air conditions was the main goal while the study was focused on the smog situation. High diversity of the identified organic markers in the PM₁₀ samples between the individual sampling sites was to be addressed in this campaign, hence, the data had to be unified to extract as complete dataset as possible – with losing a minimal information. The results shown that each sampling site is specific by different prevalent source of pollution, some were, however, similar. In the cluster partitioning, the factor of site was found to be the most important during the smog season, whereas during the non-smog season, the sampling day was the most important factor. The most specific sites during both seasons were sites Poruba and Radvanice indicating that these sites are influenced by stable local sources and are not significantly influenced by e.g. change in wind direction.

Keywords: organic markers, source identification, energy sources, type of fuel, multivariate analysis, compositional principles

Podakovanie

Touto cestou ďakujem predovšetkým mojej školiteľke *prof. Ing. Heleně Raclavskej, CSc.*, za vytvorenie podmienok a zázemia pre vznik tejto práce, za jej podporu a motiváciu, a za poskytnutie značného priestoru na vlastnú iniciatívu, čo ma naučilo väčšej samostatnosti a usilovnosti. Ďakujem aj za umožnenie zbierať skúsenosti v zahraničí.

Ďakujem aj *prof. Ing. Dagmar Juchelkovej, Ph.D.*, vďaka ktorej som sa na začiatku doktorského štúdia ocitla na stáži na TU Wien, kde som mohla byť súčasťou naozaj kvalitného tímu, čo ma maximálne motivovalo a inšpirovalo do ďalších rokov.

Podakovanie patrí aj *Mgr. Adéle Vrtkovej* a *Ing. Martine Litschmannovej, Ph.D* z FEI, VŠB – TUO, ktoré ma na svojich prednáškach oboznámili s problematikou kompozičných dát a možnosťami práce s nimi v software R.

Merania na území Moravsko-sliezského kraja boli realizované v rámci štúdie „Identifikace podílů původců znečišťování na kvalitě ovzduší za špatných rozptylových podmínek a za dobrých rozptylových podmínek“ na základe zmluvy č.2396/2017/OŽP medzi Krajským úradom Moravskoslezského kraja, Magistrátom mesta Ostravy a Zdravotním Ústavem se sídlem v Ostravě (ZUOVA).

1 Obsah

1	Úvod	1
2	Organické markery	2
2.1.1	Alkány	3
2.1.2	Polycyklické aromatické uhľovodíky.....	3
2.1.3	Hopány	4
2.2	Špecifické markery pre energetické zdroje	4
2.2.1	Markery pre spaľovanie biomasy	4
2.2.2	Markery pre spaľovanie fosílnych palív.....	6
2.2.3	Markery pre spaľovanie plastov	6
2.2.4	Markery pre motorové vozidlá.....	7
2.3	Metódy identifikácie zdrojov.....	8
2.3.1	Diagnostické pomery (Diagnostic ratios).....	10
2.3.2	Chemical Mass Balance (CMB)	11
2.3.3	Mnohorozmerné modely	12
3	Ciele dizertačnej práce	14
4	Metodika	15
4.1	Odber vzoriek	15
4.1.1	Napajedla (Zlínsky kraj)	15
4.1.2	Moravsko-sliezsky kraj.....	17
4.2	Chemická analýza	20
4.3	Analýza dát	21
4.3.1	Kompozičné dáta	21
4.3.2	Imputácia chýbajúcich hodnôt (IIR-EM algoritmus).....	22
4.3.3	Log-ratio transformácia (Clr)	24
4.3.4	Analýza rozptylu (ANOVA).....	27
4.3.5	Tukey HSD post hoc test.....	27
4.3.6	Analýza hlavných komponent (PCA).....	27
4.3.7	Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC)	27
5	Výsledky a diskusia	29
5.1	Identifikácia zdrojov v meste Napajedla	29
5.1.1	Analýza rozptylu (ANOVA).....	29
5.1.2	Analýza hlavných komponent (PCA).....	32
5.1.3	Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC)	35
5.2	Identifikácia zdrojov na území MSK	44

5.2.1	Smogová situácia	44
5.2.2	Nesmogová situácia.....	62
6	Záver	73
6.1	Prínos pre vedný odbor	76
6.2	Prínos pre prax	77
6.3	Odporúčanie pre ďalší výskum	77
7	Conclusions.....	77
7.1	Contribution for scientific discipline	80
7.2	Contribution for practice.....	81
7.3	Recommendation for further research	81
8	Použitá literatúra.....	82
9	Vlastné publikácie autorky	97
9.1	Účasť na projektoch	99

Zoznam použitého značenia, symbolov a skratiek

ZNAČKA	VÝZNAM
ANOVA	Analýza rozptylu
CMB	Chemical Mass Balance
CPI	Carbon Preference Index
EF	Faktor obohatenia
HCPC	Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách
IEA	International Energy Agency
PCA	Analýza hlavných komponent
PM	Prachová častica
PMF	Positive Matrix Factorization

1 Úvod

Kvalita ovzdušia v mestských oblastiach je jedným z hlavných environmentálnych problémov v mestách po celom svete. Podľa International Energy Agency (IEA) je celosvetovo 6.5 miliónov úmrtí ročne spojených so znečisteným ovzduším, a tento alarmujúci stav môže v nasledujúcich desaťročiach ešte narásť, pokiaľ energetický sektor nezvýši svoje úsilie o zníženie emisií – IEA upozorňuje, že uvoľňovanie znečisťujúcich látok do ovzdušia je spôsobené neregulovanou alebo neefektívnou výrobou a využívaním energie (International Energy Agency 2016).

Energetický sektor (vrátane priemyslového spaľovania a spaľovania v domácnostiach) je historicky najvýznamnejším prispievateľom k znečisteniu ovzdušia. Napriek tomu, že sa emisie výrazne znížili, čiastočne kvôli zavedeným emisným limitom pre veľké inštalácie, a tiež postupným sprísňovaním noriem na kvalitu paliva, emisie z energetiky naďalej prispievajú k prekročovaniu noriem kvality ovzdušia.

Pri navrhovaní spôsobu ochrany a zlepšení kvality ovzdušia sú vždy zásadné dve otázky: „Ktoré zdroje majú významný vplyv na kvalitu ovzdušia v danej oblasti?“ a „Aký veľký je príspevok z každého z významných zdrojov na celkovú kvalitu ovzdušia danej oblasti?“. Prvá otázka, identifikácie zdrojov, musí byť zodpovedaná k dosiahnutiu kvalitatívneho pochopenia problému. Ak však majú byť emisné regulácie efektívne uplatnené pre hlavné zdroje, potom je potrebné porozumieť prínosu každého zdroja k problému kvality ovzdušia kvantitatívne. Identifikácia zdrojov znečistenia ovzdušia a kvantifikácia ich príspevkov k úrovni znečistenia sa v angličtine označuje termínom „Source Apportionment“ (SA) – tento pojem v sebe zahŕňa identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov, do češtiny a slovenčiny ale býva termín nie úplne správne označovaný len ako „identifikácia zdrojov“.

Presný vklad jednotlivých zdrojov ku koncentráciám polutantov v ovzduší v jednotlivých mestských a priemyselných oblastiach stále nie je známy. Keďže uskutočniť štúdiu na rozdelenie zdrojov experimentovaním so všetkými hlavnými zdrojmi je vo väčšej oblasti nepraktické – vyžadovalo by to drahé regulačné programy len na sledovanie ich účinkov, boli namiesto toho vyvinuté analytické metódy a počítačové prediktívne modely, ktoré kvantifikujú vzťahy medzi emisiami znečisťujúcich látok a zmenami v kvalite ovzdušia. Každý z modelov má svoje výhody a nevýhody, ktoré sa týkajú hlavne požiadaviek na komplexnosť vstupných informácií a obtiažnosti práce s modelmi, ale aj relevantnosti získaných výstupov.

Organické molekulárne markery reprezentujú vybrané zlúčeniny uvoľňované do atmosféry, ktoré sú unikátne pre špecifické zdroje PM, a môžu tak byť použité k identifikácii hlavných zdrojov znečistenia v mestských oblastiach. V štúdiách na identifikáciu zdrojov znečistenia za použitia organických markerov sa využíva hlavne metóda diagnostických pomerov, ktorá je ľahká na používanie, avšak poskytuje len kvalitatívne výsledky, resp. informácie o zdrojoch znečistenia. Ďalšou limitáciou je, že sa pomery môžu počas transportu od zdroja k receptoru meniť, navyše každá oblasť je špecifická svojimi zdrojmi a ich zložením emitovaných polutantov, preto aplikácia jednotných pomerov zlúčenín na všetky oblasti sveta môže viesť zavádzajúcim výsledkom.

Predložená práca preto rieši možnosť identifikácie a kvantifikácie energetických zdrojov použitím navrhnutého klasifikačného nástroja, ktorý umožňuje redukovat' celkové množstvo organických zlúčenín identifikovaných vo vzorkách odobraných z voľného ovzdušia a extrahovať najdôležitejšie markery pre vybrané energetické zdroje v sledovaných oblastiach, podľa ktorých je následne možné rozlíšiť prevládajúce spaľované palivá v daných oblastiach.

2 Organické markery

Atmosférické aerosóly hrajú kľúčovú úlohu v mnohých environmentálnych procesoch v lokálnom aj globálnom merítke – ovplyvňujú viditeľnosť, kvalitu ovzdušia, klimatický režim, a majú aj negatívny vplyv na ľudské zdravie (respiračné a kardiovaskulárne ochorenia, predčasné úmrtia).

Organická hmota v PM je zložitá zmes tisícov organických látok (Goldstein a Galbally 2007), jej zloženie je veľmi variabilné v závislosti na zdroji, oblasti, sezóne, a mnohých iných faktoroch. Niektoré zo zlúčenín – napr. PAU a alkány sú v poprednej pozornosti medzi vedeckou komunitou (Pindado a Perez 2011). Počet charakterizovaných zlúčenín neustále narastá každým rokom, avšak ich tvorba, zdroje, ako aj vplyv na klímu a ľudské zdravie je stále predmetom výskumu (Gilardoni 2017).

Organická hmota tvorí dominantnú frakciu atmosférických častíc v mestských oblastiach (20-90%) (Zhao et al. 2013). Organické látky môžu byť uvoľňované z rôznych zdrojov vrátane spaľovania palív, varenia, spaľovania biomasy, či mobilných zdrojov, ale taktiež sa môžu tvoriť oxidáciou prekursorov plynnej fáze v atmosfére.

S ohľadom na naplnenie cieľa zvýšiť kvalitu ovzdušia, je nevyhnutné dôkladné stanovenie zloženia častíc a rovnako kontrola emisií v mieste ich pôvodu. Napriek tomu, že doposiaľ boli organické látky prítomné v atmosférických PM rozsiahle analyzované, vďaka čomu bolo identifikované väčšie množstvo zlúčenín, rovnako ako ich zdrojov, ich variabilita vedie k potrebe neustálej špecifikácie pre každú novú študovanú oblasť (Giri et al. 2013). Následná implementácia efektívnych opatrení a stratégií na znižovanie emisií vedú k zníženiu koncentrácií polutantov a následné zlepšenie ľudského zdravia (Silveira et al. 2016).

Napriek významnému pokroku, ktorý bol dosiahnutý v pochopení pôvodu a vlastnostiach organickej hmoty v PM, zostáva stále najmenej pochopenou zložkou PM, a to kvôli komplexnosti a obtiažnosti v určovaní chemického zloženia, ktoré je limitujúce aj za použitia najmodernejších metód. Doposiaľ síce bolo kvantifikovaných už niekoľko stoviek organických zlúčenín, avšak tieto predstavujú len zlomok (10 - 20 %) celkovej hmotnosti organického aerosólu. Napríklad, v prípade, kedy je kvantifikovaných a identifikovaných niekoľko stoviek organických zlúčenín v PM, môžu reprezentovať len 15 % celkovej organickej hmoty v časticiach.

Menšie množstvo organických látok je označované ako markery alebo indikátory – nesú informáciu o špecifickom zdroji alebo skupine zdrojov (Lin et al. 2010b). Napriek tomu, že organické markery môžu v niektorých prípadoch poskytovať primeranú informáciu o reprezentácii zdrojov, daná metóda má určité obmedzenia, ktoré môžu viesť k skresleniu výsledkov. Metóda identifikácie zdrojov podľa príslušných markerov (species) je založená na ideálnom koncepte, v ktorom by mal každý organický marker pochádzať z jedného typu zdroja. V skutočnosti však môžu byť emitované z niekoľkých zdrojov v rámci vzorkovanej oblasti, a teda nemôžu byť špecifické pre jeden typický zdroj (Dutton et al. 2009). Navyše, posledné vedecké štúdie preukázali, že niektoré organické markery môžu byť v atmosfére reaktívne (hlavne s OH^\cdot a NO_3^\cdot radikálmi) a polo-prchavé, a tiež podliehajú priestorovej variabilite – napr. levoglukozan, marker pre spaľovanie dreva, je v atmosfére mierne reaktívny, preto môže byť rýchlo vyňatý zo zmesi znečistenia (Kalberer 2014). Na druhej strane však štúdia Heo et al. (2013) ukázala zhodu pri porovnaní použitia organických markerov vo viacerých modeloch na identifikáciu zdrojov, z čoho bolo následne konštatované, že kľúčové markery ako hopány, sterány, PAU, a levoglukozan nevykazovali také významné straty kvôli oxidácii alebo oddelenia do plynnej fáze, ktoré by ovplyvnili výsledky.

Organické molekulárne markery sú individuálne kvantifikovateľné organické zlúčeniny emitované špecifickými zdrojmi alebo skupinou zdrojov. Bežné skupiny zlúčenín molekulárnych markerov

zahŕňajú alkány, cykloalkány, polyaromatické uhľovodíky (PAU), sterány, mastné kyseliny, steroly a metoxyfenoly. Mnohé z týchto organických zlúčenín je toxických alebo karcinogénnych (Spurny 2010; Pope et al. 2002), avšak môžu byť užitočné ako markery k identifikácii zdrojov.

Malé množstvo organických zlúčenín je považované za molekulárne biomarkery – vykazujú malú alebo žiadnu zmenu v chemickej štruktúre od ich rodičovskej organickej molekuly. Podľa štúdie Oros and Simoneit (2001) sú biomarkery charakteristické obmedzenou prítomnosťou, špecifickosťou zdroja, molekulárnou stabilitou, a vhodnou koncentráciou pre analytickú detekciu.

Biomarkery hrajú významnú úlohu pri charakterizácii, korelácii, diferenciacii a identifikácii zdrojov chemikálií. Ide o zložité molekuly odvodené od pôvodných živých organizmov. Biomarkery nachádzajúce sa v surových olejoch, horninách a sedimentoch sú stabilné a vykazujú malú alebo žiadne zmeny v štruktúre od ich materských organických molekúl, alebo tzv. biogénnych prekursorov (terpénoidy, steroly, a steroidy) v živých organizmoch, a tak prenášajú informácie o povahe, zdroji, type a geologických podmienkach. Biomarkery je možné detegovať v malých množstvách (ppm a subppm) v prítomnosti širokého spektra iných typov ropných uhľovodíkových skupín ako alkány a väčšine aromatických zlúčenín. Biomarkery, najmä hopanoidy a steroidy (vrátane aromatických steroidov), sú odolnejšie voči degradácii v prostredí. Okrem toho, biomarkery, ktoré vznikli za rôznych geologických podmienok a vekov môžu vykazovať odlišné biomarkerové fingerprity(odtalčky). Preto z hľadiska určenia zdroja poskytuje chemická analýza biomarkerov informácie veľkého významu (Wang et al. 2006). Výskyt individuálnych biomarkerov v prostredí umožňuje identifikovať jednotlivé zdroje znečistenia (Simoneit 2004).

Najdôležitejšie skupiny organických látok, ktoré sú najčastejšie detegované v chemických analýzach na identifikáciu zdrojov sú predstavené nižšie.

2.1.1 Alkány

Alkány sú uhľovodíky s dlhým uhlíkovým reťazcom, predstavujú významnú skupinu organických zlúčenín v ovzduší, a vďaka distribúcii ich uhlíkových homológov je možné rozlíšiť antropogénne a biogénne zdroje (He et al. 2006). Antropogénne zdroje obvykle zahŕňajú spaľovanie fosílnych palív, dreva, naopak biogénne zdroje zahŕňajú častice z epikutikulárnych voskov cievnatých rastlín a z priamej suspenzie peľu, mikroorganizmov a hmyzu. Podľa literatúry, vosky vyšších rastlín sú uvádzané ako zdroje dlhých reťazcov (>20) (EGLINTON a HAMILTON 2014; Simoneit 1986). Alkány medzi C₂₃ až C₂₅ slúžia ako indikatori emisií z dieselových motorov (Yadav et al. 2013), avšak sú vo výfukových splodinách len vo veľmi nízkych koncentráciách. Alkány C₁₄ a C₃₄ sú prítomné v emisiách zo spaľovania uhlia. CPI index (z angl. carbon preference index) bol zavedený ako definitívna miera predominancie nepárových uhlíkových homológov, metóda CPI na identifikáciu zdrojov je popísaná nižšie (Oros a Simoneit 2000).

2.1.2 Polycyklické aromatické uhľovodíky

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) predstavujú skupinu zložitých organických látok obsahujúcich vo svojej štruktúre uhlík a vodík vo forme najmenej dvoch benzénových jadier. PAU sú najstabilnejšie z pomedzi uhľovodíkov, majú nízky pomer vodík-uhlík a všeobecne sa vyskytujú skôr ako zložené zmesi než ako samostatné zlúčeniny (Ravindra et al. 2008).

Podľa US EPA (United States Environmental Protection Agency) je kvôli zdravotným rizikám monitorovaných 16 prioritných PAU, konkrétne: naftalén, acenaftylén, acenaftén, fluorén, antracén, fenantrén, fluorantnén, pyrén, chrysén, benzo(a)antracén, benzo(b)fluorantnén, benzo(k)fluorantén,

benzo(a)pyrén, indeno (1,2,3-cd)pyrén, bezno(g,h,i)-perylén, a dibenzo(a,h)antracén (v poradí podľa počtu aromatických jadier v štruktúre).

PAU sa väčšinou tvoria počas nedokonalého spaľovania a pyrolýzy fosílnych palív a dreva, tiež sa uvoľňujú z ropných produktov, nachádzajú sa vo výfukových plynch motorových vozidiel. Kvôli ich nízkym emisiám prírodného pôvodu sú dobrými indikátormi antropogénnych zdrojov. V mestskom prostredí a blízkyh mestských oblastiach sú hlavnými zdrojmi PAU výfuky motorových vozidiel a spaľovanie v domácich kotloch (Simoneit 2002) – pričom podiel druhého zdroja významne vzrastá v zimnom období (Marchand et al. 2004).

Emisný profil PAU pre daný zdroj závisí na procesoch produkujúcich PAU (Manoli et al. 2004). Pri nízkoteplotných procesoch (napr. spaľovanie dreva) sa obvykle tvoria nízkomolekulárne PAU, zatiaľ čo vysokoteplotné procesy (napr. spaľovanie palív v motoroch) emitujú PAU s vyššou molekulovou hmotnosťou (Mostert et al. 2010).

2.1.3 Hopány

Hopány majú kvôli svojej rozmanitosti veľký význam ako biomarkery, sú to penacyklické triterpenoidy, predstavované mnohými izomérmi, predpokladá sa, že vznikli zo zlúčenín, ktorými sú tvorené bunkové membrány prokaryotov a cyanobaktérií, alebo z vyšších rastlín ako sú papradiny. Počas geologických období podstupujú rastlinné zvyšky sekvenciu fyzikálnych, biochemických a chemických zmien za vzniku rôznych druhov uhlia. Bežne pozostávajú z 27 až 35 atómov v štruktúre pozostávajú zo štyroch 6-členných uhlíkov prstencov a jedného päťčlenného, ich štruktúra je podobný cholesterolu (Oros a Simoneit 2000).

Steránové a triterpenoidné hopány boli identifikované v mazacích olejoch, cestnom prachu, oteroch pneumatík. Hopány sú zložkou všetkých palív a mazív na bázy minerálnych olejov alebo uhlia (Kaplan et al. 2001) a boli identifikované v emisiách zo spaľovania uhlia (Oros a Simoneit 2000), spaľovania topného oleja a v emisiách z motorových vozidiel (Rogge et al. 1997) – bolo potvrdené, že hopány detegované v emisiách z automobilov nepochádzajú z benzínu a nafty, ale z mazacieho oleja, na základe podobnosti distribúcie hopánov (Li et al. 2005).

Prítomnosť stechiometricky konfigurovaných hopánov na pozíciách C_{17} a C_{21} je často využívaná k určeniu veku geologických vzoriek uhlia. Najstaršie uhlie obsahuje hopány so štruktúrou $17\alpha(H),21\beta(H)$, v mladšom uhlí so štruktúrou $17\beta(H),21\alpha(H)$, a v najmladšom uhlí nájdeme hopány so štruktúrou $17\beta(H),21\beta(H)$ (Oros a Simoneit 2000).

2.2 Špecifické markery pre energetické zdroje

Nasledujúca subkapitola je venovaná prehľadu doposiaľ zisteným organickým markerom, ktoré sú emitované pri spaľovacích procesoch a sú charakteristické pre jednotlivé typy paliva, a teda je možné vďaka nim identifikovať zdroje znečistenia v sledovaných oblastiach.

2.2.1 Markery pre spaľovanie biomasy

Spaľovanie biomasy predstavuje významný zdroj častíc v atmosfére vo vidieckych, ale aj mestských oblastiach a podiel znečistenia ovzdušia zo spaľovania biomasy neustále narastá, kvôli narastajúcej popularite využívania obnoviteľných zdrojov energie.

Spaľovanie biomasy je zložitý proces, pri ktorom dochádza rozkladom celulózy, hemicelulózy a lignínu k produkcii rôznych emisných produktov v rôznych fázach celého procesu.

Celulóza je hlavnou stavebnou látkou rastlinných bunkových stien, je zodpovedná za štruktúrnu pevnosť a pozostáva zo 7 – 12 000 D-glukózových monomérov. Hemicelulóza pozostáva zo zmesi polysacharidov derivovaných hlavne z glukózy, manózy, galaktózy, xylózy a arabinózy. Molekuly hemicelulózy pozostávajú len z 100 – 200 sacharidových monomérov, sú menej štruktúrované než u celulózy, a zloženie sacharidov sa výrazne líši naprieč rôznymi druhmi drevín. Lignínové biopolyméry sú derivované z p-koumaryl, koniferyl a sinapyl alkoholov a obsahujú hlavne anisyl, vanilyl (guaiacyl) a syryngyl. Ďalšími sprievodnými zložkami drevín sú terpény, vosky, pektíny, triesloviny (taníny), steroly a živice.

Pri zahrievaní dreva sa jeho komponenty začínajú hydrolyzovať, oxidovať, dehydratovať a s rastúcou teplotou sa tepelne štiepia na horľavé prchavé látky. Chemické zloženie častíc emitovaných pri spaľovaní biomasy ovplyvňuje zloženie a kvalita paliva a spaľovacie podmienky. Pri spaľovaní dreva pri teplotách nad 300 °C vznikajú pre celulózu špecifické molekulové markery – levoglukozan (1,6-anhydro-β-D-glukopyranosa,) sprevádzané ďalšími stereoisomérmí anhydridov monosacharidov, konkrétne manozan (1,6-anhydro-β-D-mannopyranóza) a galaktozan (1,6-anhydro-β-D-galaktopyranóza) (Simoneit 2002; Zdráhal et al. 2002). Vďaka tomu, že sa levoglukozan nerozkladá v kyslom prostredí ani počas desiatich dní, bol navrhnutý ako ideálny marker spaľovania biomasy (Schkolnik a Rudich 2006). V nedávnej dobe sa však preukázalo, že stabilita molekuly levoglukozanu nie je za určitých podmienok príliš vysoká, napr. pri vystavení hydroxylovým radikálom (Hennigan et al. 2010; Hoffmann et al. 2010), napriek tomu aj naďalej slúži ako hlavný marker spaľovania biomasy. Množstvo levoglukozanu v spalinách tvorí 76–93 % z celkového množstva anhydridov monosacharidov (Zdráhal et al., 2002). Levoglukozan sa tiež nachádza v pyrolyznych produktoch lignocelulózy a rašeliny. Pri spaľovaní fosílnych palív alebo biodegradácii, prípadne pri hydrolýze celulózy levoglukozan nevzniká.

V štúdií (Fabbri et al. 2009) bolo preukázané, že pri horení miocéneho lignítu, ktorý sa hojne používa na vykurovanie v domácnostiach v Poľsku sa uvoľňuje významné množstvo levoglukozanu a ďalších markerov celulózy.

Spaľovanie mäkkého dreva

Najvýznamnejšie markery pre emisie zo spaľovania dreva ihličnatých stromov sú okrem anhydridov monosacharidov a metoxyfenolov aj katechol, kyselina 4-hydroxybenzoová, vanilín a kyselina vanilová. Významné markery sú aj n-nonakozan-10-ol, alkoxyfriedeleny, dehydroabietal a kyselina dehydroabietová. Spomedzi diterpenoidov sú zastúpené hlavne retén, pimantrén a simonellit. Spomedzi PAU majú najväčšie zastúpenie fenantrén, fluorantén a pyrén, menšie antracén, benzo[a]pyrén, benzo[a]antracén, chryzén, cyklopenta(c,d)pyrén a benzo(g,h,i)perylén (Simoneit 2002). Retén je žiaľ nie vždy prítomný v dostatočne vysokej koncentrácii umožňujúcej jeho detekciu (Schauer et al. 2001).

Spaľovanie tvrdého dreva

Najvýznamnejšie markery pre emisie zo spaľovania listnatých stromov sú kyseliny oleana-2,12-dien-18-ová a ursana-2,12-dien-18-ová, ktoré sú produktmi tepelnej degradácie oleanolových a ursolových kyselín. Významné markery sú tiež anhydridy monosacharidov, syringaldehyd, kyselina syringová, α-amyrin, β-amyrin a lupeol. Spomedzi PAU je u listnatých stromov najviac zastúpený fenantrén, fluorantén a pyrén. Emisie zo spaľovania listnatého dreva obsahujú tiež deriváty guaiakolu, napr. 2-methoxyfenol, a navyše aj deriváty syringolu, ako napr. 1,3-dimethoxyfenol. Špecifický marker pre horenie brezového dreva bol označený allobetul-2-en, pretože v emisiách zo spaľovania dreva ostatných listnatých stromov nebol zistený (Simoneit 2002).

2.2.2 Markery pre spaľovanie fosílnych palív

Spaľovanie uhlia patrí stále k najvýznamnejším prispievateľom k znečisteniu ovzdušia vo vidieckych oblastiach počas vykurovacieho obdobia z dôvodov nižších nákladov.

Množstvo a distribúcia organických zložiek emitovaných pri spaľovaní uhlia závisí na teplote spaľovacieho procesu, ventilácii, dobe horenia, a geologickej zrelosti uhlia. V procese zuhoľňovania prechádzajú rastlinné zvyšky fyzikálnymi, biochemickými a chemickými zmenami (dehydratácia, strata funkčných skupín s obsahom kyslíka, alkylácia a oligomerizácia), čo má za následok vznik niekoľko typov uhlia vzrastajúcej zrelosti. Podľa veku uhlia je potom vzostupne možné rozlíšiť rašelinu, lignít, hnedé uhlie, čierne uhlie a antracit. So vzrastajúcou zrelosťou uhlia vzrastá podiel aromatických zlúčenín, a zároveň klesá počet alifatických väzieb mostíkov. U zrelšieho uhlia sa dusíkové formy menia na viac kondenzované štruktúry – napr. pyridíny, chinolíny, pyroly a karbazoly. Síra sa objavuje vo forme sulfidov, disulfidov alebo merkaptánov v alifatických alebo aromatických štruktúrach (Simoneit et al. 2007)

Hlavné molekulárne biomarkery emitované pri spaľovaní uhlia zahŕňajú hopanoidné uhľovodíky, steroidné uhľovodíky a terpenoidy. Z hopanoidných uhľovodíkov ide o skupinu C₂₇ – C₃₁ hopánov (bez C₂₈), apicény a hydropticény (Oros a Simoneit 2000).

Prítomnosť stechiometricky konfigurovaných hopánov na pozíciách C₁₇ a C₂₁ je často využívaná k určeniu veku geologických vzoriek uhlia. Najstaršie uhlie obsahuje hopány so štruktúrou 17 α (H),21 β (H), v mladšom uhlí sa nachádzajú hopány so štruktúrou 17 β (H),21 α (H), a v najmladšom uhlí nájdeme hopány so štruktúrou 17 β (H),21 β (H) (Oros a Simoneit 2000).

Chemické zloženie emisií z rašeliny a hnedého uhlia je veľmi podobné emisiám zo spaľovania biomasy. Najvýznamnejšie molekulové markery zo spaľovania hnedého uhlia sú divanilyl a 1,2-divanilylethan lignány, diterpenoidy a dehydrogenované a 3-oxo triterpenové deriváty (Simoneit 2002). PAU sú v emisiách zo spaľovania hnedého uhlia prítomné v nízkych koncentráciách, naopak vyššia je ich prítomnosť v emisiách zo spaľovania čierneho uhlia (Oros a Simoneit 2000). PAU sú vedľajším produktom nedokonalého spaľovania, hlavne v domácich krboch – bolo preukázané, že spaľovania sú trikrát vyššie ako z priemyslu. (Zhang et al. 2008).

2.2.3 Markery pre spaľovanie plastov

Plasty sú tvorené širokou škálou syntetických a polysyntetických organických látok. Typicky sú plasty charakterizované ako organické polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou, a vo väčšine obsahujú ďalšie aditíva (Verma et al. 2016).

Plasty sú vyrábané najčastejšie polymerizáciou, kedy sú molekuly monomérov postupne spájané za kontrolovaných podmienok do vysokomolekulových polymérov. Pre riadenie procesu polymerizácie sa používa množstvo špecifických chemických látok a k polymerizovaným materiálom sú pridávané antioxidanty, UV stabilizátory, antistatické činidlá, tepelné stabilizátory, mazadlá (estery), či zmäkčovadlá (ftaláty a estery).

Základné typy plastov prítomné v odpade zahŕňajú vysokohustotný polyetylén (HDPE), nízkohustotný polyetylén (LDPE), polyvinylchlorid (PVC), polyetyléntereftalát (PET), polystyrén (PS) a polypropylén (PP). Plastové materiály sú sami o sebe environmentálne relatívne stabilné, obsahujú však aditíva, ktorých reakčné a degradačné produkty môžu byť uvoľňované do životného prostredia (Simoneit et al. 2005).

Plastové materiály sú ľahko horľavé, a počas termickej degradácie emitujú častice obsahujúce produkty depolymerizácie plastov a prchavé aditíva, ktoré ostávajú v životnom prostredí. Ftalátové

estery sú produkované v extrémne veľkých objemoch a sú široko používané ako zmäkčovadlá v plastových priemysloch, najbežnejšie používané zlúčeniny sú bis-(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP) a n-dibutyl ftalát (DBP), preto sa nachádzajú aj v emisiách zo spaľovania plastov. Hlavné organické zlúčeniny emitované pri spaľovaní plastov zahŕňajú n-alkány, kyselinu tereftalovú, ftaláty a kyselinu 4-hydroxybenzoovú, v menších množstvách polycyklické aromatické uhľovodíky, vrátane trifenylybenzénov a tris(2,4-di-terc-butylfenyl)-fosfát. Za kľúčové markery pre spaľovanie plastov boli označené 1,3,5-trifenylybenzén a tris(2,4-di-terc-butylfenyl)-fosfát (Simoneit et al. 2005).

V štúdií pri spaľovaní LDPE a HDPE bolo za rôznych podmienok detegovaných viac než 230 prchavých a poloprchavých organických látok – hlavne olefiny, parafíny, aldehydy a ľahké uhľovodíky (Valavanidis et al. 2008). Z VOC býva pri spaľovaní plastov vo významných množstvách emitovaný benzén, zo semi-VOC hlavne benzo(a)pyrén a 1,3,5 trimetylybenzén (Font et al. 2004).

2.2.4 Markery pre motorové vozidlá

Cestná doprava je jedným z hlavných prispievateľov k znečisteniu ovzdušia vo veľkých mestských oblastiach.

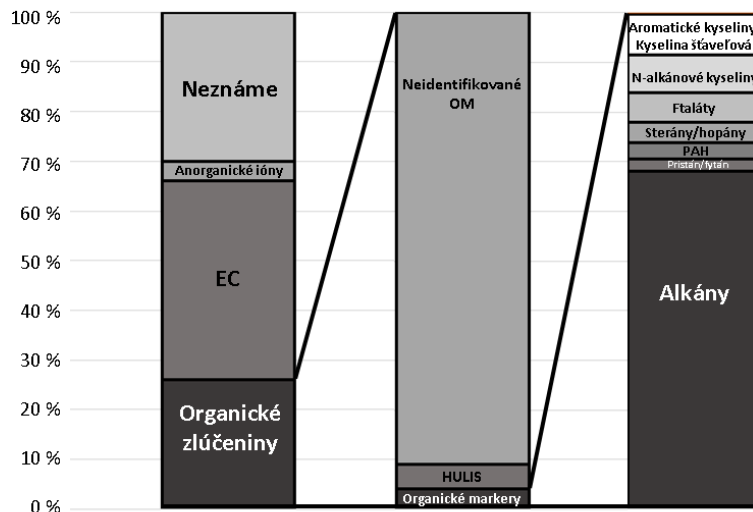
V emisiách motorových vozidiel sú prítomné n-alkány, kyseliny n-alkánové, kyselina benzoová, benzaldehydy, PAU, oxy-PAU, sterány, hopány, azanaftalény a ďalšie (Schauer et al. 2002).

Hopány a sterány sú prítomné v motorových olejoch používaných vo vozidlách s benzínovými aj naftovými motormi, napriek tomu, že boli odstránené počas rafinácie. Hlavnými biomarkermi sú 17 α (H),21 β (H)-hopán a 17 α (H),21 β (H)-30-norhopán (Phuleria et al. 2007).

Emisie z dieselových motorových vozidiel zahŕňajú alkány (hlavne C₁₆ – C₃₃) s doprovdnými rozvetvenými alkánmi a alkylyklohexánmi s dlhým reťazcom, acyklické izoprenoidy – pristán a fytán, sterány (od C₂₇ – cholestany po C₂₉ – stygmastány), pentacyklické triterpenoidy, alifatické deriváty ľahkých uhľovodíkov (naftalén, fenantrén a bifenyl) (Lough et al. 2007).

Biopalivá môžu zahrňovať acyklické izoprenoidy ako farnesol (3,7,11-trimethyl2,6,10-dodecatrien-1-ol) a skvalén, keďže sú prítomné v recentných rastlinách (Lough et al. 2007).

V porovnaní s automobilmi s benzínovými motormi, automobily s dieselovými motormi sú obohatené ľahšími PAU ako fentantrén, fluoranten, pyrén, chrysén. Spaľovanie benzínu produkuje častice v ktorých prevládajú PAU s vysokou molekulovou hmotnosťou ako bezno(a)pyrén, dibenz(ah)antracén, benzo(ghi)perylén, či koronén (Phuleria et al. 2006; Stogiannidis a Laane 2015). Obrázok 1 ukazuje príklad zloženia PM emitovanej z motorových vozidiel. .



Obrázok 1 Príklad zloženia prachovej častice emitovanej z motorových vozidiel, organická hmota tvorí 20 – 30 % v časticiach PM_{2.5} (Vysvetlivka: HULIS – humínové látky) Modifikované z (Imad El Haddad et al., 2009)

2.3 Metódy identifikácie zdrojov

Pre potreby chrániť ľudské zdravie a životné prostredie ako celok, je nevyhnutné znížiť úroveň znečistenia redukovaním polutantov už pri zdroji. Avšak kvantitatívny vplyv zdrojov, ktoré ovplyvňujú znečistenie ovzdušia nie je možné merať priamo, kvôli dynamike atmosféry. Preto sú nutné modely k identifikácii a kvantifikácii zdrojov, ktoré slúžia k vyčísleniu príspevku jednotlivých zdrojov ku koncentráciám atmosférických PM a iných polutantov. Tieto informácie slúžia ako základ pre plány riadenia kvality ovzdušia (Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2008/50/ES o kvalite vonkajšieho ovzdušia a čistejšom ovzduší pre Európu).

Pre identifikáciu zdrojov znečistenia ovzdušia existujú tri kľúčové prístupy (Viana et al. 2008):

- I. Metódy založené na hodnotení dát z monitoringu – na identifikáciu zdrojov sa používa základné numerické triedenie (napr. korelácia smeru vetra s hladinami meraných zložiek, korelácia plyných polutantov so zložkami PM (Henry et al. 2002)
- II. Disperzné modely – simulujú tvorbu transport a depozíciu aerosólu, k hodnoteniu vplyvu zdroja na kvalitu ovzdušia v oblasti/regióne využívajú emisné pomery a disperzné faktory spolu s lokálnou topografiou a meteorológiou. Tieto modely vyžadujú detailné emisné inventáre, ktoré nie sú vždy k dispozícii (Henry et al. 1984).
- III. Receptorové modely – sú založené na štatistickom vyhodnotení nameraných chemických dát PM získaných na receptorových miestach (odberových miestach), resp. chemicko-fyzikálnych vlastnostiach častíc. Výpočty sa opierajú o princíp hmotnostnej bilancie.

Receptorové modely

Receptorové modely (RM) sú matematické alebo štatistické nástroje slúžiace k identifikácii a kvantifikácii zdrojov znečisťujúcich látok v ovzduší. Na rozdiel od disperzných modelov, ktoré objasňujú transport, riedenie, a ďalšie procesy, ktoré prebehajú medzi zdrojom a vzorkovacou (receptorovou) lokalitou, receptorové modely vychádzajú z koncentrácií látok nameraných v záujmovej lokalite (receptorová lokalita) (Belis et al. 2014).

Základným princípom receptorového modelovania je predpoklad hmotnostnej rovnováhy, preto hmotnostná bilančná analýza môže byť použitá k identifikácii a kvantifikácii zdrojov znečisťujúcich látok v atmosfére. Koncentrácia chemických látok meraná v určitej vzorke môže byť popísaná nasledujúcou rovnicou (Hopke 2016):

$$X_{ij} = \sum_{p=1}^p g_{ip} f_{pj} + e_{ij}$$

X_{ij} – nameraná koncentrácia j-tej látky v i-tej vzorke

g_{ip} – príspevok p-tého zdroja v i-tej vzorke

f_{pj} – koncentrácia j-tej látky v hmote emitovanej zdrojom p

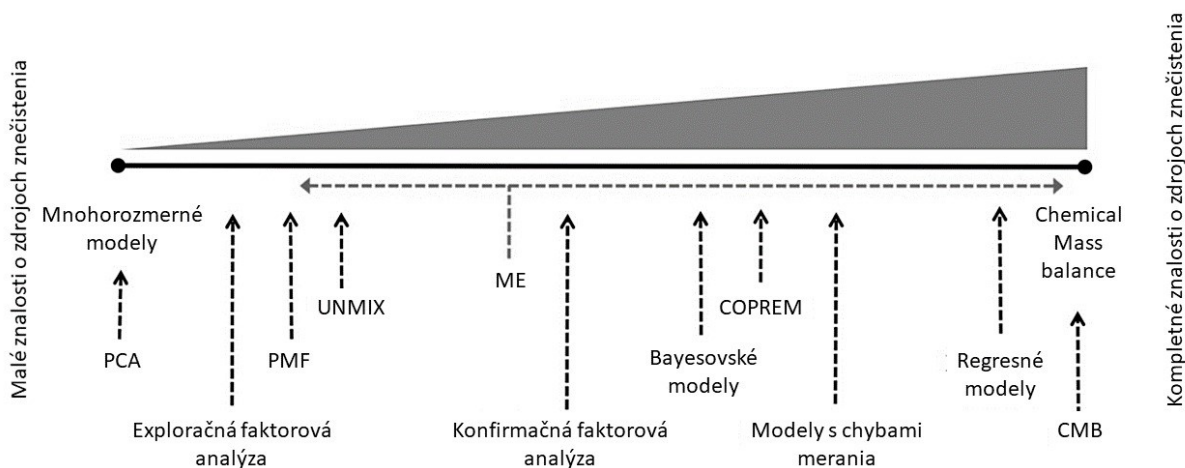
e_{ij} – časť meraní, ktoré sú nevysvetliteľné modelom (napr. reziduum)

Pri riešení danej rovnice sa predpokladá, že sa koncentrácia sledovaných látok v priebehu transportu medzi zdrojom a receptorom nemení, a že sledované látky počas tohto transportu chemicky nereagujú alebo nepodliehajú fázovému prechodu (Belis et al. 2013).

Ako vstupy pre modely sa používajú koncentrácie stopových prvkov (napr. Si, Fe, Cu), iónov (napr. SO_4^{2-}), EC/OC a organických zlúčenín (napr. PAU, alkány, hopany, alkánové kyseliny). Analýza chemického zloženia PM umožňuje identifikovať kľúčové látky alebo skupiny látok, ktoré slúžia ako markery špecifických zdrojov. Organická zložka PM je na charakterizáciu najzložitejšia, pretože obsahuje veľké množstvo zlúčenín, zároveň je však najslubnejšia, pretože poskytuje markerové zlúčeniny.

Receptorové modely môžu byť ďalej rozdelené do dvoch obsiahlejších kategórií – mikroskopické a chemické (Henry et al. 1984) (Hopke 2016). Mikroskopické metódy zahŕňajúce skenovací elektrónový mikroskop (SEM) a automatizované SEM analýzy sú primárne založené na analýze morfológických znakov jednotlivých častíc v ovzduší (Cooper a Watson 1980). Avšak nie sú veľmi vhodné vo väčšej mierke, pretože vo väčšine prípadov nepodávajú kvantitatívne výsledky. Naproti tomu chemické metódy využívajú pre identifikáciu chemické zloženie prachových častíc. Každý zdroj má charakteristický profil emisií, rozdiely medzi profilmi môžu byť teda použité ku kvantitatívnemu rozdeleniu emisií rôznych zdrojov (Friedlander 2003). Z množstva receptorových modelov sa k určaniu zdrojov využívajú najmä semi-kvalitatívne metódy – analýza faktoru obohatenia (EF – enrichment factor) a diagnostické pomery, a kvantitatívne metódy – Chemical Mass Balance (CMB) model, mnohorozmerné štatistické modely – analýza hlavných komponent (PCA), Positive Matrix Factorization (PMF), Multilinear Engine (ME), a hybridné modely – Constrained Physical Receptor Model (COPREM), UNMIX (Pant a Harrison 2012).

Prehľad spektra štatistických modelov a modelových prístupov, ktoré sú v súčasnej dobe dostupné v literatúre je znázornený na Obrázku 2. Ako je znázornené na obrázku, jedným z hlavných rozdielov medzi modelmi je požadovaná miera znalostí o zdrojoch znečistenia pred aplikáciou receptorového modelu. Dva hlavné extrémny receptorových modelov sú Chemical Mass Balance (CMB) a mnohorozmerné modely.



Obrázok 2 Prístupy pre hodnotenie príspevkov zdrojov znečistenia použitím receptorových modelov (modifikované z (Schauer et al. 2006))

2.3.1 Diagnostické pomery (Diagnostic ratios)

Metóda diagnostických pomerov je založená na výpočte pomeru koncentrácií dvoch alebo viac vybraných organických zlúčenín, prípadne selektívnych markerov a porovnanie vypočítanej hodnoty s hodnotami uvádzanými v literatúre pre daný zdroj. Pomocou diagnostických pomerov môžeme rozlíšiť rôzne zdroje emisií: emisie z automobilov (naftové a benzínové motory), zo spaľovania uhlia a biomasy, z priemyslu, atď. Daná metóda by sa však mala používať pre rozlíšenie zdrojov aerosólov s veľkou opatrnosťou, lebo ich hodnoty môže ovplyvniť mnoho faktorov – napr. reaktivita PAU v atmosfére (Alves 2008; Ravindra et al. 2008). Sub-metódou diagnostických pomerov je tzv. „Carbon Preference Index (CPI)“, ktorý je špeciálne určený pre počítanie pomerov látok zo skupiny alkánov, ďalej sa používajú pomery látok s nízkou molekulovou hmotnosťou (low molecular weight) a vysokou molekulovou hmotnosťou (high molecular weight) „LMW/HMW“.

Carbon Preference Index (CPI)

Pôvod alkánov je možné vypočítať podľa „Indexu prevažujúceho uhlíku“ – CPI (Carbon Preference Index), ktorý indikuje príspevok párnych a nepárnych čísel uhlíkových homológov. Je to pomer množstva n-alkánov s nepárnym uhlíkovým číslom a množstva n-alkánov s párnym uhlíkovým číslom (Abas a Simoneit 1996; Herlekar et al. 2012). CPI pre n-alkány (nepárny k párnemu pomeru) môžu byť počítané nasledovne:

$$CPI = \frac{\sum C_{nepárne\ číslo}}{\sum C_{párne\ číslo}} \quad (1)$$

Podľa veľkosti indexu je možné rozlíšiť alkány zo spaľovania fosílnych palív (uhlie x ropné látky) a biogénne alkány. Pre n-alkány aj n-alkanoické kyseliny hodnoty $CPI > 1$ indikujú, že uhľovodíky a karboxylové kyseliny sú emitované z prírodných zdrojov, a naopak, hodnoty $CPI \leq 1$ (alebo blízko 1) indikujú, že sú emitované z antropogénnych zdrojov (Gogou et al. 1996; Alves et al. 2001; Gelencsér 2004). Ďalší užitočný indikátor používaný k špecifikácii pôvodu emisií je počet uhlíkov s maximálnou koncentráciou (C_{max}). n-Alkány s vysokou molekulovou hmotnosťou ($> C_{25}$) sú emitované z biogénnych zdrojov, zatiaľ čo n-alkány s nižšou molekulovou hmotnosťou ($\leq C_{25}$) sú emitované

prevažne to spaľovania fosílnych palív (Alves et al. 2001), (Young a Wang 2002), (Gelencsér 2004) (Mancilla et al. 2016).

Diagnostické pomery PAU

Diagnostické pomery PAU určujú pôvod znečistenia porovnaním relatívnych koncentrácií jednotlivých PAU (fluorantén (Flu), pyrén (Pyr), benz[a]anthracen (BaA), chrysen (Chr), indeno[1,2,3-cd]pyrén (InP), benzo[g, h, i]perylén (Bg-hiP), antracén (Ant), fenantrén (Phe), benzo[a]pyrén (BaP), atď.) so známymi referenciami, čím kvalitatívne odlišia petrogénne a pyrogénne zdroje (WANG et al. 2017). Pomer PAU s nízkou molekulovou hmotnosťou/PAU s vysokou molekulovou hmotnosťou < 1 indikuje pyrogénne zdroje vrátane nedokonalého spaľovania fosílnych palív alebo dreva a > 1 indikuje petrogénne zdroje vrátane oleja a ropných produktov. Hraničná hodnota pomeru Flu/(Flu+Pyr) pre ropu sa javí byť bližšie 0,4 než 0,5; hodnoty medzi 0,4 a 0,5 sú skôr charakteristické pre spaľovanie benzínu a nafty; hodnoty > 0.5 sú charakteristické pre spaľovanie biomasy a uhlia (Yunker et al. 2002). V štúdií Ravindra et al. (2008) sa uvádza, že pomer Flu/(Flu+Pyr) > 0.5 indikuje emisie z dieselových motorov, zatiaľ čo < 0.5 emisie z benzínových motorov.

Pri použití diagnostických pomerov PAU k určeniu zdroja znečistenia sa predpokladá, že pomer od zdroja k receptoru ostane nemenný (Wang et al. 2010). Avšak pomery PAU počas transportu do rôznych prostredí môžu byť signifikantne zmenené kvôli fyzikálno-chemickým vlastnostiam párových PAU (Lang et al. 2008; WANG et al. 2017) preto odporúča používať pomery PAU s vyššou molekulovou hmotnosťou, pretože sú stabilnejšie.

Metóda diagnostických pomerov je ľahká na používanie, avšak poskytuje len kvalitatívne výsledky, resp. informácie o zdrojoch. Preto je nutné túto metódu v štúdiách dopĺňať o ďalšie metódy, ktoré slúžia aj na kvantifikáciu zdrojov. Ďalšou limitáciou je, že pomery sa môžu počas transportu od zdroja k receptoru meniť, napr. u niektorých PAU. Tento problém je možné čiastočne riešiť rektifikačným faktorom (RF) podľa (Zhang et al. 2005). Diagnostické pomery PAU sa tiež ukázali ako slabé indikátory pre spaľovanie biomasy (Hosseini et al. 2013).

2.3.2 Chemical Mass Balance (CMB)

Model Chemical Mass Balance (CMB) rieši rovnicu hmotnostnej bilancie metódou efektívneho rozptylu najmenších štvorcov. Model môže byť uplatnený, keď je známy počet a zloženie (miestne profily) zdrojov (Belis et al. 2014). US EPA vyvinula pre aplikáciu modelu voľne šíriteľný software CMB 8.2. Dôležitými požiadavkami spojenými s modelom CMB sú nasledovné – zloženie emisií zdrojov je známe a nemenné, jednotlivé zložky aerosólu medzi sebou nereagujú (implicitne táto požiadavka znamená, že pomery rôznych markerových látok pre odpovedajúce zdroje sa nemenia s časom), počet zdrojov je menší než počet markerových látok a zložky zdrojov sú medzi sebou lineárne nezávislé. Ak je jedna zo spomenutých požiadaviek nesplnená spoľahlivosť modelu je degradovaná. Ak je teda možné uvažovať len o minimálnych zmenách zdrojových profilov medzi zdrojom a receptorom, CMB môže byť považovaný za ideálny model. Avšak požiadavky kladené na daný model nie sú takmer nikdy úplne splnené, pretože jednotlivé polutanty medzi sebou reagujú, zloženie zdrojov nemusí byť vždy nemenné, taktiež neberie do úvahy tvorbu sekundárnych aerosólov, a navyše chemický podobné zdroje môžu viesť ku kolinearite pri absencii špecifických molekúl, a taktiež môžu častice počas transportu od zdroja k receptoru podliehať chemickým transformáciám alebo strate v dôsledku vymývania (Banerjee et al. 2015). Model navyše vyžaduje kompletne informácie o zdrojových profiloch, avšak pre Európu bolo vyvinutých len niekoľko zdrojových profilov – pre motorové vozidlá (El Haddad et al. 2009), tavenie kovov, metalurgickú výrobu koksu (El Haddad et al. 2011) – a aj tieto sú postavené len na základe štúdií vo Francúzsku. Štúdie na identifikáciu zdrojov v Európe majú vo

väčšine prípadov tendenciu opierať sa o profily vyvinuté pre USA, čo však môže viesť k skresleniu výsledkov (Hopke 2016).

2.3.3 Mnohorozmerné modely

Mnohorozmerné modely (Analýza hlavných komponent, Positive Matrix Factorization, UNMIX) sú založené na analýze korelácie medzi meranými koncentráciami. Tieto typy receptorových modelov sú rozsiahlo používané, pretože nie je nutná prioritná detailná znalosť o zdrojoch a zdrojových profiloch. Predpokladom daných modelov je, že silno korelované zlúčeniny pochádzajú zo spoločného zdroja a chemické charakteristiky zdrojov sú počas priebehu merania konštantné (nemenné) (Lau et al. 2012; Chavent et al. 2009)

Positive Matrix Factorization (PMF) je jedna z najpokročilejších receptorových metód, ktorá rozkladá maticu vstupných dát do dvoch matíc: príspevok faktorov a faktorových profilov – pričom faktorové profily musia byť interpretované užívateľom – a to, ktoré typy zdrojov reprezentujú pomocou informácií o profiloch meraných zdrojov, analýzou smeru prúdenia vetrov a emisnými inventúrami (Norris et al. 2014). PMF síce poskytuje informácie o zdrojových profiloch, avšak tie neboli verifikované skutočnými nameranými profilmi, taktiež vyžaduje veľký dátový súbor, najlepšie väčší než očakávaný počet faktorov (zdrojov) a nutné sú aj vstupné dáta s vypočítanými neistotami (Banerjee et al. 2015).

Ďalšou nevýhodou automatizovaných modelov od EPA ako PMF a CMB je, že výber molekulárnych markerov a zdrojových profilov môže silno ovplyvniť model, čo sa odráža v odhade príspevkov zdrojov (Bullock et al. 2008).

Analýza hlavných komponent (PCA) je najčastejšie využívaná mnohorozmernú štatistickú metódu, ktorej hlavným cieľom je redukovať dimenzionalitu pôvodnej matice dát s minimálnou stratou informácie a transformovať primárne dáta na nové kombinované premenné – tzv. hlavné komponenty (Principal Components – PC). Pri PCA je rovnica hmotnostnej bilancie riešená analýzou vlastných vektorov alebo singulárnym rozkladom. PCA nevyžaduje ako vstupné informácie profily zdrojov, ale kvôli vhodnej interpretácii výsledných hlavných komponent z hľadiska kategórií zdrojov sú potrebné dobré znalosti študovanej oblasti (Belis et al. 2014). Analýza hlavných komponent pre stanovenie vzťahu environmentálnych premenných a koncentrácie PM₁₀ už bola autorkou aplikovaná v štúdií (Štrbová et al. 2017).

K najrozšírenejším nástrojom receptorového modelovania v Európe patrí Chemical Mass Balance (CMB) a analýza hlavných komponent (PCA) a Faktorová analýza, pričom približne štvrtina štúdií (24%) na identifikácie zdrojov PM v Európe je založená na analýze PCA (Belis et al. 2013). Z vyššie uvedených informácií vyplýva, že voľba medzi týmito dvoma prístupmi závisí na dostupných informáciách o hlavných zdrojoch PM. Zatiaľ čo CMB model vyžaduje podrobné informácie o zdrojoch emisií a ich emisných profiloch, PCA vyžaduje relatívne málo kvantitatívnych poznatkov o emisných profiloch zdrojov, avšak vyžadujú počiatkové kvalitatívne znalosti o zdrojoch prítomných v študovanej oblasti (Viana et al. 2008).

Veľa štúdií na identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov bolo vykonaných použitím mnohorozmerných štatistických metód, keďže sú ideálne pre veľké datasety, umožňujú redukovať dimenzionalitu študovaného datasetu a zisťovať vzťahy medzi premennými. Navyše, identifikácia niekoľko málo kľúčových látok (tzv. markerov) v obsiahlej skupine zlúčenín, ktoré sme schopní stanoviť modernými analytickými metódami je zložitá, preto na spracovanie a interpretáciu výsledkov sú mnohorozmerné metódy štatistickej analýzy veľmi užitočným nástrojom.

Ako už bolo spomenuté vyššie, najbežnejšími používanými mnohorozmernými štatistickými metódami sú Faktorová analýza (FA), Analýza hlavných komponent (PCA), Positive Matrix Factorization (PMF) (Pindado a Perez 2011), len niekoľko štúdií využilo Klastrovú analýzu (Austin et al. 2012).

Klastrová analýza bola predtým použitá na klasifikovanie klimatických režimov (Badr et al. 2015), skúmanie priestorovej distribúcie kvality ovzdušia regionálnych a národných mierok (Gao et al. 2011), identifikovať odlišnosti multi-polutantových profilov na danom mieste/naprieč miestami (Austin et al. 2012), skúmať spojitosti medzi organickými zlúčeninami (Kavouras et al. 2001). V štúdií Qiao et al (2018) bolo hierarchické klastrovanie použité k zoskupeniu miest podľa ich príspevku k PM 2.5 medzi rôznymi regiónmi v Číne.

Klastrová analýza a PCA sú silné nástroje k identifikácii podobných objektov na základe ich charakteristík (premenných), na vysvetlenie odlišnosti v datasete vzájomne korelujúcich premenných, a na kvantifikovanie významnosti premenných, ktoré môžu vysvetľovať pozorované zhlukovanie. Avšak, PCA nasledovaná analýzou Hierarchického klastrovania na hlavných komponentách doteraz ešte nebola použitá v štúdiách znečistenia ovzdušia. Navyše, len niekoľko štúdií na identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov zahrnulo do analýzy organické molekulárne markery (Pindado a Perez 2011).

3 Ciele dizertačnej práce

Hlavným cieľom predloženej dizertačnej práce je identifikovať, kvantifikovať a porovnať prevažujúce zdroje znečistenia ovzdušia vo vybraných mestských oblastiach malej a veľkej mierky za použitia organických zlúčenín v mnohorozmerných modeloch. Výsledné modely majú umožniť porovnať vplyv spaľovaného paliva (pôvodcu) na znečistení ovzdušia.

Čiastkové ciele práce zahŕňajú:

1. Identifikovať hlavné energetické zdroje znečistenia ovzdušia s ohľadom na druh použitého paliva na vybraných mestských oblasti malej mierky (na území malého mesta) a veľkej mierky (na území kraja) za použitia mnohorozmerných metód na princípe analýzy kompozičných dát
2. Identifikovať hlavné markery pre použité druhy paliva z najvýznamnejších energetických zdrojov v študovaných oblastiach
3. Na základe výsledkov bodu 1 a 2 určiť vplyv priemyselných zdrojov na malom mestskom území
4. Na základe výsledkov bodu 1 a 2 porovnať príspevok z významných energetických zdrojov k znečisteniu ovzdušia počas smogovej a nesmogovej situácie v zimnom období na území kraja

V rámci predloženej dizertačnej práce bol v súvislosti s hlavnou oblasťou skúmania publikovaný článok v karentovanom časopise: *Application of Multivariate Statistical Analysis Using Organic Compounds: Source Identification at a Local Scale (Napajedla, Czechia)*, ktorý rieši otázky relevantnosti použitia vybraných biomarkerov namiesto všetkých identifikovaných organických látok v mnohorozmerných modeloch identifikácie zdrojov znečistenia.

4 Metodika

Metodika riešenia preloženej práce pozostávala z nasledovných hlavných krokov:

- Odber vzoriek PM₁₀ (zaistený externými firmami)
- Chemická analýza metódou pyrolýznej plynovej chromatografie (py-GC/MS) (realizovaná na pracovisku CENET, VŠB – TUO)
- Štatistické vyhodnotenie nameraných dát a identifikácia zdrojov pomocou výsledných markerov (vlastné spracovanie doktorandkou)

Jednotlivé kroky riešenia výskumnej časti práce sú podrobne predstavené v nasledujúcich samostatných subkapitolách.

4.1 Odber vzoriek

Odber vzoriek PM₁₀ z voľného ovzdušia bol realizovaný v rámci dvoch samostatných meracích kampaní – v meste Napajedla (odber vzoriek zaistený pracovníkmi firmy EnviTech s.r.o.) a na území Moravskosliezského kraja (odber vzoriek zaistený pracovníkmi Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě – ZUOVA). Detailný popis jednotlivých meracích kampaní je popísaný v subkapitolách nižšie.

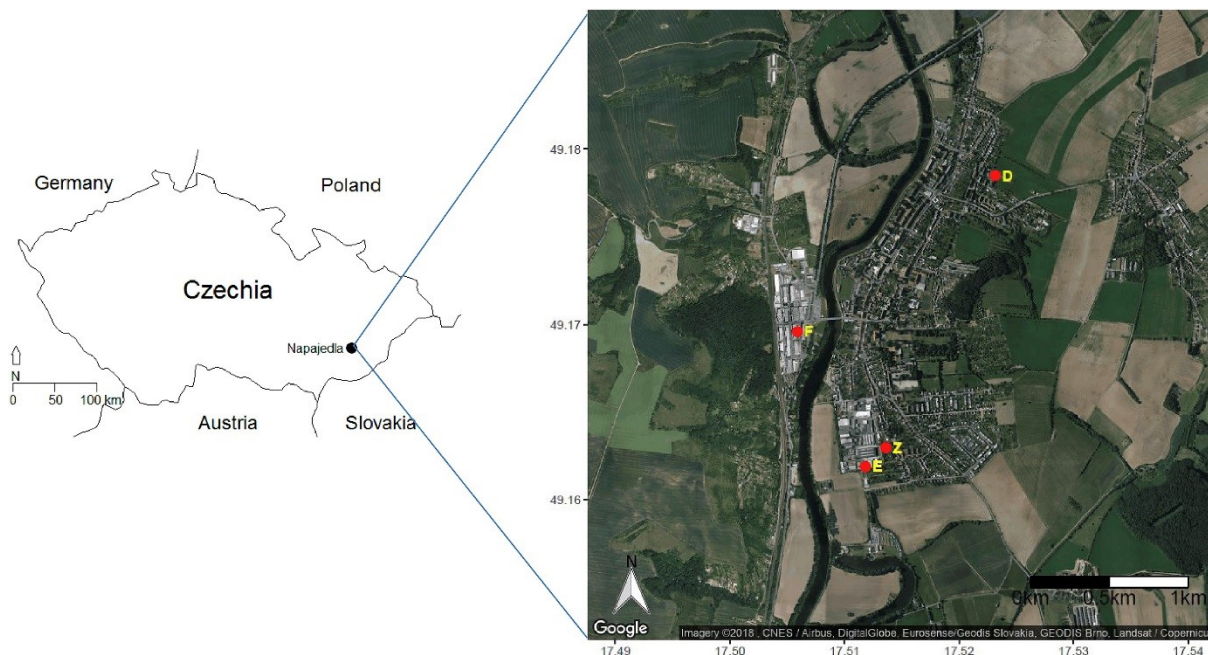
4.1.1 Napajedla (Zlínsky kraj)

Prvá meracia kampaň prebiehala v meste Napajedla (49°10'20" N, 17°31'3" E), ktoré je situované v juhovýchodnej časti Česka v Zlínskom kraji. Účelom meracej kampane v danej záujmovej oblasti bolo predovšetkým sledovať vplyv priemyslu na kvalitu ovzdušia na území malej mierky. Priemyselný sektor mesta je reprezentovaný hlavne výrobou a spracovaním plastov (firmy Fatra a Extraplast). V priľahlej obci sa nachádza ďalší veľký zdroj znečistenia – Tepláreň Otrokovice a.s., ktorá spaľuje hnedé a čierne uhlie (v pomere 70:30) a spoluspaľuje rastlinné pelety. Zásobuje teplom firmu Fatra, ale aj plochy hromadného bývania. Väčšia časť mesta Napajedla je plynofikovaná.

V záujmovej oblasti boli strategicky vybrané štyri odberové miesta (Obrázok 3) podľa prevažujúcich zdrojov znečistenia: tri odberové miesta sa nachádzali v bezprostrednej blízkosti oblastí zaťažených priemyslom z výroby a spracovania plastov a jedno odberové miesto predstavovalo pozadovú lokalitu, kde sa vplyv daného priemyslu neočakával. Bližšie informácie k miestam odberu sú uvedené v Tabuľke 1. Výber pozície vzorkovacích miest vychádzal z požiadaviek Mestského úradu Napajedla.

Vzorky PM₁₀ boli odoberané počas jesene (október) 2016 na všetkých odberových miestach súčasne počas 72 hodín päťkrát za sebou so vzorkovačmi PARTISOL™ 2000. Použité vzorkovače fungujú ako sekvenčné vzorkovače s prietokom 16,71/min (1m³/h), kde sú umiestnené sklenené filtre s priemerom 47 mm. Čas vzorkovania 72 hodín zabezpečil zachytenie maximálneho množstva suspendovaných častíc, pričom ani v jednom prípade nebol filter zanesený. Odber vzoriek aj čas vzorkovania prebiehali v súlade so smernicou ČSN EN 12341: „Kvalita ovzduší - Referenční gravimetrická metoda stanovení hmotnostní koncentrace frakcí aerosolových částic PM₁₀ a PM_{2,5}“.

Mesto Napajedla sa rozprestiera na ploche 19,8 km² a má približne 7000 obyvateľov. Študovaná oblasť leží v teplej klimatickej oblasti, kde priemerná teplota predstavuje 8,5 °C a počet letných dní s teplotou nad 25 °C činí 65 – čo je najviac v celom Moravskom regióne. Priemerný slnečný svit je 1880 h za rok. Celkové priemerné ročné zrážky činia približne 620 mm, čo je relatívne málo.



Obrázok 3 Zájmová oblasť Napajedla s vyznačenými odberovými miestami
 (F- Fatra s.r.o. , E – Extraplast s.r.o., Z – záhrada rodinného domu, D – domov dôchodcov)

Tabuľka 1 Popis odberových lokalít z kampane Napajedla

Lokalita	ID	Súradnice	Kategória oblasti	Charakteristika lokality	Očakávané zdroje
Fatra s.r.o.	F	49°10' 10.51"N 17°30'21.19"E	Priemyselná oblasť	Voľné priestranstvo (lúka), medzi výrobnými halami Fatra	Priemysel - spracovanie plastov (tepelné spracovanie, lisovanie, nanášanie hmôt a lepidiel) Doprava (komunikácia Tomáša Bati E55, cca 70 m)
Extraplast s.r.o.	E	49°09' 42.80"N 17°30'42.65"E	Priemyselná oblasť	Voľné priestranstvo pri areály fabriky, v blízkosti sady	Priemysel - výroba plastov (tepelné spracovanie plastov, výroba sklolaminátu, lakovanie „unimo“ buniek) spracovanie železného šrotu, zlievareň kovov, v zóne lokálna doprava
Záhrada	Z	49°09' 46.65"N 17°30'49.02"E	Mestská oblasť	Záhrada domu, v blízkosti zeleň a rodinné domy	Priemysel – areál Extraplast v bezprostrednej blízkosti, Lokálne kúreniská Doprava
Domov dôchodcov	D	49°10' 42.57"N 17°31'23.37"E	Vidiecka oblasť	Záhrada domova dôchodcov v blízkosti zeleň, obytné domy, polia	Lokálne kúreniská, Doprava (komunikácia 250m)

4.1.2 Moravsko-sliezsky kraj

Druhá meracia kampaň prebiehala v Moravsko-sliezskom kraji (MSK), situovanom v severovýchodnej časti Česka. Väčšia časť sa rozprestiera v Českom Sliezsku, menšia časť územia zaberá sever Moravy. MSK pozostáva z 300 obcí, rozlohou zaberá plochu 5 430 km², kde žije 1 205 886 obyvateľov (Český statistický úrad 2018).

Účelom meracej kampane bolo sledovať vplyv zdrojov na kvalitu ovzdušia v zimnom období, pričom hlavná pozornosť bola zameraná na smogovú situáciu so snahou vyhodnotiť, ktoré zdroje prispievajú k smogovej situácii najväčším dielom, resp. pre ktoré energetické zdroje by bolo na mieste zvýšiť regulačné opatrenia počas zhoršených rozptylových podmienok v zimnom období.

V záujmovej oblasti bolo strategicky vybraných 8 odberových lokalít (Obrázok 4), pričom sa 4 odberové lokality nachádzali priamo v meste Ostrava, kde je kvalita ovzdušia významne ovplyvnená priemyslom a dopravou, a ďalšie 2 lokality boli situované okolitých obciach na západ od Ostravy, kde je prevládajúcim zdrojom zhoršenej kvality ovzdušia spaľovanie tuhých palív v domácnostiach za účelom vykurovania a posledné 2 boli situované v poľskom pohraničí, kde sa očakáva významný vplyv diaľkového transportu emisií/znečistenia z Poľska. Bližší popis odberových miest je uvedený v Tabuľke 2. Výber odberových miest mali na starosti pracovníci Krajského úradu Moravsko-sliezského kraja a Magistrátu mesta Ostravy (Odbor životného prostredia).¹

MSK sa v rámci dlhodobých pozorovaní radí medzi oblasti s najhoršou kvalitou ovzdušia nielen v Česku (kde reprezentuje hot-spot znečistenia ovzdušia), ale aj v rámci Strednej Európy (Hunova 2001) (Pokorná et al. 2015). Kraj je zaťažovaný ťažkým priemyslom (hlavne železiarne a oceliarne - Arcelor Mittal Ostrava a.s., Třinecké železářny a.s.) a koncentrovanou dopravnou infraštruktúrou (Teri et al. 2015), avšak v zime sa na znečistení významne podieľa aj spaľovanie tuhých palív v domácnostiach za účelom vykurovania. Keďže MSK je situovaný blízko hraníc s Poľskom (sever-severovýchod-východ) a Slovenskom (juhovýchod), diaľkové prenosy znečisťujúcich látok tu majú tiež významný vplyv na kvalitu ovzdušia (Löfstedt 1998).

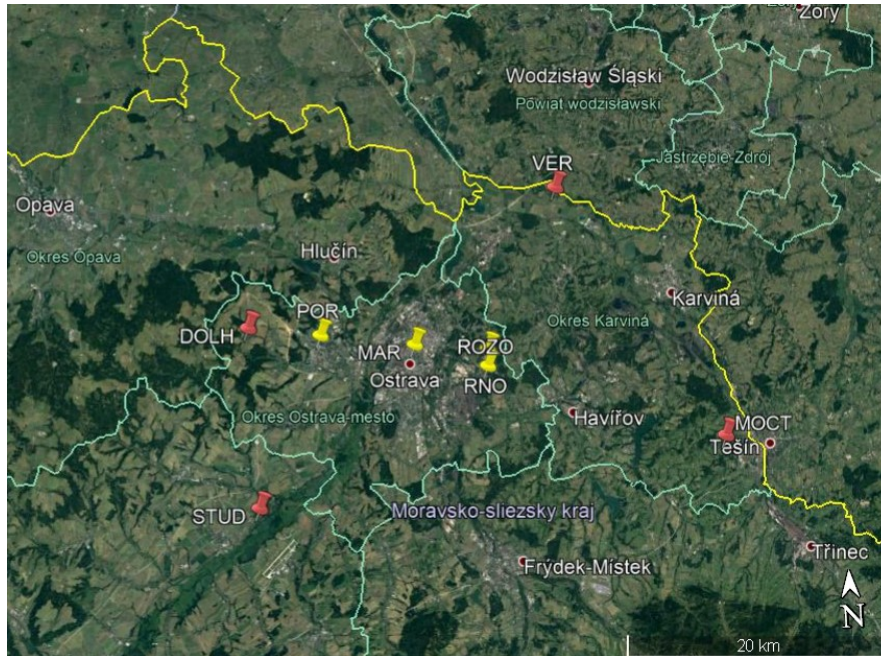
Kraj obklopuje od západu na sever masív Hrubého Jeseníka, Nízky Jeseník, Oderské vrchy a Moravskoslezské Beskydy smerom na východ, nížinný terén je tvorený Opavskou nížinou, Moravskou bránou a Ostravskou panvou. Prevažujúci smer prúdenia vetra sú juhozápadný a severovýchodný.

Odber vzoriek teda prebiehal v dvoch situáciách v zimnom období: počas vyhlásenej smogovej situácie (vyhlásenej Českým Hydrometeorologickým Ústavom podľa Vyhlášky č. 83/2017 Sb.) a v období bez smogovej situácie. V zimnom období sa potýkame s problémom zhoršených rozptylových podmienok. Obzvlášť počas smogovej situácie sú charakteristické stabilné atmosférické podmienky so slabým vetrom, bezvetrím, alebo premenlivými smermi vetra. Vzduch je počas takýchto situácií viac homogénny, čo znemožňuje zisťovať smerovú závislosť a znižuje variabilitu v hodnotách zistených koncentrácií, ktorá je potrebná na identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov (Teri et al. 2015).

Odber vzoriek bol zaistený Zdravotným Ústavom se sídlem v Ostravě. Vzorky boli odobrané vysokoobjemovými vzorkovačmi na kremenné filtre s priemerom 16 cm. Meranie PM₁₀ v období bez smogovej situácie prebiehal po dobu 24 hod. v dvoch termínoch, konkrétne 18. – 19.1. 2018, 22 –

¹ Meranie bolo realizované v rámci štúdie „Identifikace podílů původců znečišťování na kvalitě ovzduší za špatných rozptylových podmínek a za dobrých rozptylových podmínek“ na základe zmluvy č.2396/2017/OŽP medzi Krajským úradom Moravskoslezského kraja, Magistrátom mesta Ostravy a Zdravotním Ústavem se sídlem v Ostravě (ZUOVA)

23.1.2018. V období, kedy bola vyhlásená smogová situácia prebiehalo meranie po dobu 12 hod. šesťkrát po sebe (9. – 12.2. 2018) a završené bolo jedným 24 hod. meraním (12. – 13.2.2018, od 7:00 do 7:00 hod).



Obrázok 4 Zaujmová oblasť Moravsko-sliezského kraja s vyznačenými odberovými miestami (Google Earth, 2018)
(DOLH – Dolní Lhota, STUD – Studénka, POR – Poruba, MAR – Mariánské Hory, ROZO – Radvanice OZO s.r.o.,
RNO – Radvanice nad Obcí, VER – Věřnovice, MOCT – Mosty u Českého Těšína)

Tabuľka 2 Popis odberových lokalít z kampane MSK

Lokalita	ID	Stanica	Súradnice	Kategória oblasti	Charakteristika lokality	Očakávané zdroje
Ostrava Radvanice, ul. Nad obcí	RNO	TOREK	49.8070564N, 18.33914 E	Mestská oblasť	Voľné priestranstvo medzi domami, málo stromov, trávnatá povrch, firma Galtop, v blízkosti 4 rodinné domy, záhrady,	Doprava (Těšínska ulica) Lokálne kúreniská, Priemysel (Arcelor Mittal a.s.- 2 km JZ)
Ostrava Radvanice, OZO s.r.o.	ROZO	TOROK	49.8185578N, 18.3403892E	Priemyselná oblasť	U bývalého zberného domu, blízko parku, listnaté stromy, technické budovy	Lokálne kúreniská, Priemysel (Arcelor Mittal s.s. – 4 km)
Ostrava, Mariánské Hory	MAR	TOMHK	49.8248597N, 18.2636547E	Mestská oblasť	Záhrada Materskej školy, v blízkosti zeleň	Priemysel (komplex Vítkovice – 1km)
Ostrava Poruba, ul. Opavská	POR	TOPDA	49.8354722N, 18.1652222E	Mestská oblasť	Záhrada domova dôchodcov Slničnina, v blízkosti zeleň,	Doprava (Opavská, 17. listopadu)
Studénka	STUD	TSTDA	49.7209167N, 18.0893333E	Vidiecka oblasť	Voľné priestranstvo v blízkosti poľa, v blízkosti obytné domy, železnica	Lokálne kúreniská
Dolní Lhota	DOLH		49.8435600N, 18.0897789E	Vidiecka oblasť	Záhrada rodinného domu, obytná zástavba, zeleň	Lokálne kúreniská
Věřnovice	VER	TVERA	49.9246944N, 18.4229444E	Vidiecka oblasť	Voľné priestranstvo pri poli, zeleň, v blízkosti obytné domy	Lokálne kúreniská, Priemysel, Elektrárň Děčmarovice (čierne uhlie)
Mosty u Českého Těšína	MOCT		49.7484722N, 18.5844167E	Vidiecka oblasť	Záhrada rodinného domu, zeleň, v blízkosti obytné domy	Lokálne kúreniská

4.2 Chemická analýza

Organické zlúčeniny vo vzorkách PM₁₀ z oboch kampaní boli analyzované použitím metódy Py-GC/MS (pyrolýzna chromatografia s hmotnostnou spektrometrickou detekciou). Zariadenie pozostávalo z pyrolytickej jednotky Pyroprobe 5200 (CDS Analytical Inc.) prepojenej rozhraním priamo s plynovým chromatografom HP Agilent 7890A s hmotnostným spektrometrickým detektorom typu Agilent 5975C. Vzorky PM₁₀ (s navážkou 100 µg) boli vložené do pre-pyrolyznej kremennej trubičky uzavretej kremennou vatou na oboch koncoch. Každá vzorka bola takto pripravená celkovo trikrát: prvá časť vzorky bola použitá pre analýzu organických látok pri teplote 700 °C, u ďalších boli analyzované syntetické polyméry – aditíva a spomaľovače horenia pri teplotách 700 °C a 950 °C. Kvôli zamedzeniu kontaminácie metylesterom bola samotná kremenná tuba pred vložením do filtra pyrolyzovaná pri teplote 1200 °C, s rýchlosťou teplotného rastu 10°C/ms po dobu 10 s. Uvoľnené produkty zo vzoriek boli potom separované na nepolárnej kolóne HP-5 ms (60m x 0,25 mm x 0,25 µm) v nasledovných teplotných programoch:

- 1) režim na separáciu syntetických aditív a spomaľovačov horenia - od 40°C (zdržanie 4 min.) do 320°C (zdržanie 18 min.), rýchlosť rastu 10°C/min. Vzorka bola injektovaná automaticky pyrolýznou jednotkou do nástreku chromatografu s teplotou 300°C v split móde 1:30
- 2) režim na separáciu zvyšných organických látok – od 40°C (zdržanie 2 min.) do 220 °C (zdržanie 10 min.) s rýchlosťou rastu 10°C/min. Od 220°C do 320°C bol nárast teploty 33 °C/min. (zdržanie 5 min.). Teplota split injektora bola 290°C a split pomer 1:10.

Identifikácia organických zlúčenín bola založená na porovnaní s autentickými štandardmi a pomocou knižnice spektier NIST Library 2014.

4.3 Analýza dát

Nasledujúca kapitola rozoberá podrobný postup spracovania získaných dát. Pred samotnou analýzou dát bolo nutné dáta vhodne predspracovať. Nasledujúce sub-kapitoly podrobne popisujú jednotlivé kroky predspracovania dát (pre-processingu) nutné k následnej štatistickej analýze dát, a samotné štatistické analýzy použité pri riešení predloženej práce. Keďže sa jedná o kľúčovú časť celej práce, dôraz je kladený aj na obhájenie správnosti použitých postupov. Všetky štatistické analýzy v práci boli vykonané v open-source freewarovom štatistickom programe R (R Development Core Team 2008).

4.3.1 Kompozičné dáta

Keď pracujeme s chemickými pozorovaniami, vstupná matica dát obsahuje hodnoty, ktoré vyjadrujú kvantitatívne podiely častí na celku (koncentrácia látok vo vzorke) – tzv. kompozičné dáta (kompozície). Kompozičné dáta (z angl. compositional data – CoDa) sú definované ako vektory s kladnými zložkami, kde jediná relevantná informácia je obsiahnutá v podieloch medzi jednotlivými premennými, a hodnoty premenných tak vždy reprezentujú časti na nejakom celku (Egozcue 2009; Pawlowsky-Glahn et al. 2015). Relevantnou informáciou sa myslí, že nie absolútne hodnoty, ale len podiely medzi zložkami sú pre nás relevantné. Ide o mnohorozmerné pozorovania s kladnými hodnotami, ktoré sa sčítajú do konštanty. Často sa takéto dáta vyjadrujú formou percent alebo proporcií, pre ktoré je súčet hodnôt pozorovaní 1 alebo 100 (Aitchison 2018; Pawlowsky-Glahn 2007). Neoddeliteľnou vlastnosťou kompozičných dát je charakteristika „uzatvorenia“ – žiadna premenná sa nemôže meniť nezávisle na všetkých ostatných (Filzmoser et al. 2009).

Avšak rozhodnutie, či budeme s dátami pracovať ako s kompozičnými (teda, či mnohorozmerné pozorovania nesú skôr relatívnu než absolútnu informáciu), záleží na účele a celi analýzy – teda o aký typ informácie máme záujem. Pri dátach o chemickom zložení prachových častíc môže byť zaujímavé pozrieť sa aj na absolútne hodnoty koncentrácií prvkov/zlúčenín, za účelom identifikácie lokalít, kde bola prekročená určitá úroveň. Na druhej strane, chemické procesy môžu byť lepšie charakterizované analyzovaním relatívnej informácie kompozície. Navyše, merné jednotky v datasetoch už indikujú relatívnu povahu dát – mg/kg, ppm (kde je obmedzenie konštantného súčtu implicitne uvedené) alebo mg/l a v našom prípade ng/m³ (kde nie je prítomná predpísaná súčtová podmienka, avšak relatívne množstvo zložiek v celkovom rozsahu je jasne naznačené) – odkazujú na celok, ktorý sa používa ako referencia, a hodnoty sú popísané s ohľadom na danú referenciu (Filzmoser et al. 2018).

Už Pearson (Pearson 1897) upozornil na „falošné korelácie“, ktoré vznikajú pri použití štatistických postupov založených na euklidovskej geometrii na primárne (raw) kompozičné dáta, následkom čoho dochádza k chybným interpretáciám výsledkov. Pre prácu s kompozičnými dátami bola zavedená Aitchisonova geometria na simplexe (Aitchison 1986). Simplex predstavuje množinu všetkých vektorov s kladnými zložkami a konštantným súčtom, zjednodušene ho môžeme chápať ako zovšeobecnený pojem trojuholníka alebo štvorstena. Pre potrebu zvýrazniť relatívnu informáciu sa k analýze kompozičných dát využívajú „log-ratio“ transformácie (logaritmy podielu), ktorých podstatou je premietnutie kompozíc zo simplexu do reálneho priestoru s euklidovskou geometriou, kde je už možné použiť štandardné štatistické metódy (Filzmoser et al. 2018).

Napríklad, keď porovnáme hodnoty nasledujúcej dvojice dát určitých relatívnych jednotiek: 0,50 a 0,51 a dvojicu 0,01 a 0,02, na prvú pohľad vidíme, že sa obe dvojice líšia o hodnotu 0,01 určitej jednotky. Ak však porovnáme ich podiely, v prvom prípade je nárast o faktor 1,02 zanedbateľný, avšak v druhom prípade je už nárast koncentrácie dvojnásobný o faktor 2. Z vizuálneho hľadiska (euklidovskej vzdialenosti) je teda medzi hodnotami rovnaká „vzdialenosť“, avšak z hľadiska vzájomných pomerov sa už „vzdialenosť“ medzi hodnotami líši. Štandardné štatistické metódy založené na euklidovskej

geometrii túto skutočnosť nezohľadňujú, a teda nedokážu s týmto prístupom dáta spracovať (Korhoňová et al. 2009).

V práci sú použité dva typy log-ratio transformácií:

- Ilr (z angl. isometric log-ratio) – spočíva vo vytvorení ortonormálnej báze na simplexe vzhľadom k Atichisonovej geometrii a následné vyjadrenie kompozíc v tejto báze. Takto vyjadrené súradnice sa riadia pravidlami euklidovskej geometrie a je možné na nich aplikovať bežné štatistické metódy. Transformácia bola súčasťou EM algoritmu na nahradenie chýbajúcich hodnôt (Ilr-EM).
- Clr (z angl. centred log-ratio) – pri ktorej sú všetky hodnoty pozorovaní v datasete vydelené ich geometrickým priemerom a následne zlogaritmované. Transformácia bola použitá po nahradení chýbajúcich hodnôt pre oba datasety pred aplikáciou mnohorozmerných metód.

4.3.2 Imputácia chýbajúcich hodnôt (Ilr-EM algoritmus)

Pri použití mnohorozmerných metód, ako klastrová analýza, analýza hlavných komponent, či regresná analýza, je nevyhnutné mať kompletný dataset. Dáta z meraní prachových častíc často obsahujú chýbajúce hodnoty (koncentrácie, ktoré nedosahujú medzu stanoviteľnosti), ktoré je potrebné imputovať (nahradiť vhodnou nenulovou hodnotou). Keďže relevantná informácia kompozičných dát je obsiahnutá v pomeroch medzi zložkami, je potrebná zvýšená opatrnosť pri použití vhodnej imputačnej metódy, pretože s každým zásahom do pôvodných dát hrozí skreslenie informácie. Ak sa metóda pre nahradenie núl použije nesprávne, hrozí narušenie variančnej matice, precenenie vzťahu medzi zložkami kompozícií alebo nechcené vytvorenie odľahlých hodnôt, ktoré by mohli ovplyvniť odhady štatistických charakteristík.

Jednoduché vynechanie podlimitných hodnôt z ďalších výpočtov sa síce stále považuje za prijateľné, ale môže viesť k neobjektívnym odhadom - ako výsledok preferenčného vyradovania nízkych hodnôt, a následne nesprávnym záverom v dôsledku nadhodnotenia skutočne zistených hodnôt (Palarea-Albaladejo et al. 2014).

Autorka predloženej práce sa už danou problematikou chýbajúcich hodnôt a skreslených výsledkov pri nesprávnom zaobchádzaní s nimi zaoberala (ŠTRBOVÁ, Kristína, MOTYKA a ALEKSIAYENAK 2018; Strbova et al. 2019a). Bolo zistené, že už pri analýze dát s 5% chýbajúcich hodnôt (v danom prípade simulovaných) a ich nenahradení dochádza k výrazne skresleným výsledkom oproti datasetu bez chýbajúcich hodnôt. Pri použití k-nearest neighbour (knn) algoritmu (Hron et al. 2010) na nahradenie 5% NA hodnôt boli výsledky takmer totožné s datasetom bez chýbajúcich hodnôt.

Neparametrické nahradenie

Jedným z najbežnejších postupov ako ošetriť chýbajúce hodnoty je jednoduchá substitúcia (Helsel 2011), ktorá stojí na princípe nahradenia všetkých núl v dátach konštantným zlomkom detekčného limitu – obvykle medzi 50% až 70%, napr. podľa IRZ (Integrovaný registr znečisťovania) odporúča používať na nahradenie 50% detekčného limitu. Ak však majú dáta viac než 10% núl, hrozí precenenie vzťahu medzi zložkami kompozícií a vznik umelých korelácií medzi zložkami s nulami. Táto metóda môže navyše podceniť variabilitu v dátach. Pre spomenuté dôvody je preto táto metóda vhodná len pre dáta s menším výskytom núl (Martín-Fernández et al. 2003).

Ilr-EM algoritmus

V predloženej práci bol na imputáciu chýbajúcich hodnôt použitý Ilr-EM (Isometric log-ratio – Expectation Maximization) algoritmus z balíčka „robCompositions“ v software R (Templ et al. 2011). Ide o parametrické nahradenie, ktoré využíva robustné metódy (minimalizujú vplyv malých imputovaných hodnôt pri ošetrovaní núl vzniknutých zaokrúhlením) založené na ilr-transformácii (dáta sú vyjadrené v ortonormálnych súradniciach). Iteratívny EM algoritmus sám o sebe opakuje dva kroky: *Estimate* – odhadne hodnoty nepozorovaných dát, *Maximize* – maximalizuje vierohodnosť vzhľadom k dátam cez uvažované hodnoty. Celý algoritmus môže byť sumarizovaný nasledovne:

Algoritmus najprv nahradí sublimitné hodnoty 65% príslušným detekčným limitom a preusporiada stĺpce (premenné) do zostupného poradia – na prvom mieste sa nachádzajú premenné, ktoré majú najviac sublimitných hodnôt. Dátová matica je potom vyjadrená v „Isometric log-ratio“ súradniciach (Egozcue et al. 2003). Je vykonané hodnotenie koeficientu lineárnej regresie pre tie riadky matice, kde sú pozorované hodnoty (napr. nie sublimitné) a výsledný vektor je použitý pre imputáciu predtým chýbajúcich hodnôt. Nakoniec sú dáta s imputovanými hodnotami, ktoré sú teraz unikátne a pod detekčnými limitmi, transformované späť na simplex, napr. v originálnych jednotkách v ktorých boli vyjadrené (Martín-Fernández et al. 2012). Celá procedúra pokračuje až kým sa imputované hodnoty stabilizujú alebo je dosiahnutý maximálny počet iterácií.

Názorná ukážka vybranej časti analyzovaného dátového súboru pred imputáciou chýbajúcich hodnôt (Tabuľka 3), a po použití ilr-EM algoritmu (Tabuľka 4) je k nahliadnutiu nižšie.

Tabuľka 3 Vybraná časť dátového súboru s chýbajúcimi hodnotami
(vybraná časť z datasetu smogovej situácie, MSK)

Číslo vzorky	oktadekan (ng/m ³)	oktakosan (ng/m ³)	pentadekan (ng/m ³)	pentakosan (ng/m ³)	tetradekan (ng/m ³)	tetrakosan (ng/m ³)
29	15.27	0	69.43	0	22.48	0
30	23.79	0	89.63	0	32.67	0
31	35.52	0	75.21	0	15.21	0
32	55.2	0	91.25	0	52.63	0
33	38.96	0	74.56	0	31.2	0
34	4.99	0	13.65	0	3.34	0
35	7.85	0	4.59	0	5.69	0
36	31.95	0	28.1	0	29.67	39.36
37	16.51	0	33.65	0	74.12	15.63
38	47.68	0	47.03	0	52.68	44.89
39	26.69	0	25.36	0	81.52	24.8
40	18.96	0	28.52	0	41.29	18.51
41	3.43	0	5.59	0	12.63	9.63
42	15.02	0	10.59	0	18.96	14.13

Tabuľka 4 Vybraná časť dátového súboru po použití llr-EM algoritmu (vybraná časť z datasetu smogovej situácie, MSK)

Číslo vzorky	oktadekan (ng/m ³)	oktakosan (ng/m ³)	pentadekan (ng/m ³)	pentakosan (ng/m ³)	tetradekan (ng/m ³)	tetrakosan (ng/m ³)
29	15.27	0.002627	69.43	0.001463	22.48	0.001082
30	23.79	0.002697	89.63	0.001134	32.67	0.000961
31	35.52	0.002586	75.21	0.001041	15.21	0.00106
32	55.2	0.002667	91.25	0.00123	52.63	0.001116
33	38.96	0.002587	74.56	0.001381	31.2	0.001025
34	4.99	0.002726	13.65	0.00136	3.34	0.001072
35	7.85	0.002644	4.59	0.001726	5.69	0.001028
36	31.95	0.002765	28.1	0.001337	29.67	39.36
37	16.51	0.002777	33.65	0.00109	74.12	15.63
38	47.68	0.002489	47.03	0.001319	52.68	44.89
39	26.69	0.0026	25.36	0.001202	81.52	24.8
40	18.96	0.00265	28.52	0.0015	41.29	18.51
41	3.43	0.002657	5.59	0.001633	12.63	9.63
42	15.02	0.002609	10.59	0.001315	18.96	14.13

4.3.3 Log-ratio transformácia (Clr)

Ako už bolo spomenuté o kompozičných dátach v sub-kapitole vyššie, pred samotnou štatistickou analýzou kompozičných dát je nutné použiť log-ratio transformáciu (Aitchison 2018).

Napríklad analýza hlavných komponent (PCA), ktorej podstatou je zachytenie čo najväčšieho podielu celkovej variability v datasete pomocou hlavných komponent, by pôvodným premenným s nízkymi hodnotami priradila malú váhu dôležitosti. Avšak rozdiely medzi premennými s nízkymi koncentraciami môžu mať omnoho väčší význam na odlíšení pozorovaní než premenné s vysokými koncentraciami. Vylúčenie takýchto premenných z dátového súboru by mohlo viesť k skresleným výsledkom, preto je optimálnym riešením použitie log-ratio transformácie (Korhoňová et al. 2009).

Kľúčovou otázkou pri transformácii dát je, ktorá transformácia je na dané štatistické postupy najvhodnejšia. Pre účely predloženej práce bola použitá centred log-ratio (clr) transformácia, z balíčka „compositions“ (Boogaart 2008). Centrovaná log-ratio transformácia je transformácia dát zo simplexu do euklidovských súradníc (prvýkrát bola popísaná Aitchisonom (1982). Základom je vydelenie všetkých koncentrácií v datasete ich geometrickým priemerom koncentrácií v ich príslušnom uložení (v tomto prípade vzorke), a následné zlogaritmovanie výslednej hodnoty (1):

$$clr(x) = \ln \left[\frac{x_1}{g(x)}, \dots, \frac{x_D}{g(x)} \right] \quad (1)$$

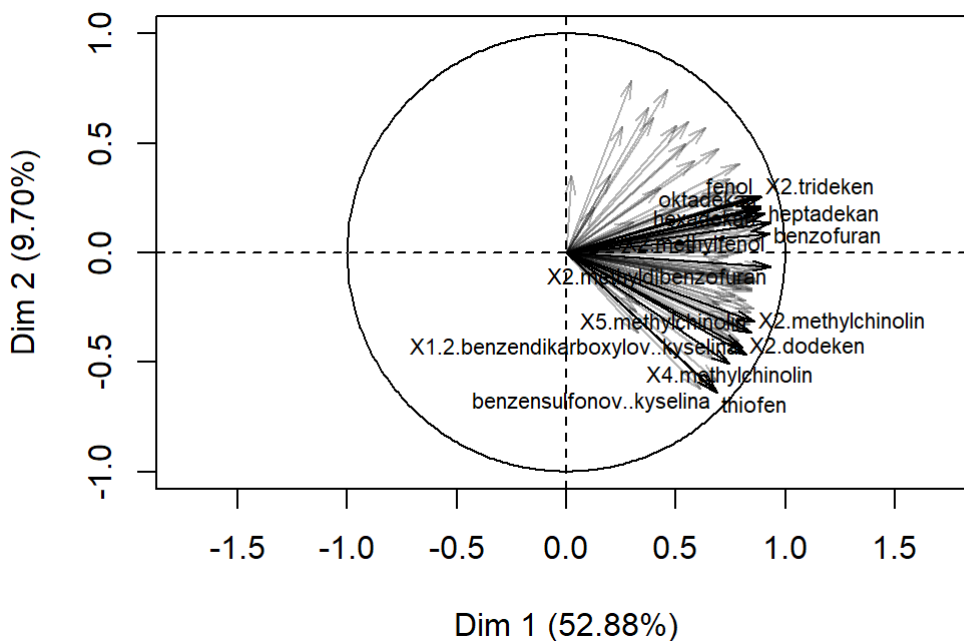
Vybraná časť dátového súboru potom po použití clr transformácie vypadá nasledovne (Tabuľka 5):

Tabuľka 5 Vybraná časť dátového súboru po použití Clr transformácie
(vybraná časť s datasetu smogovej situácie, MSK)

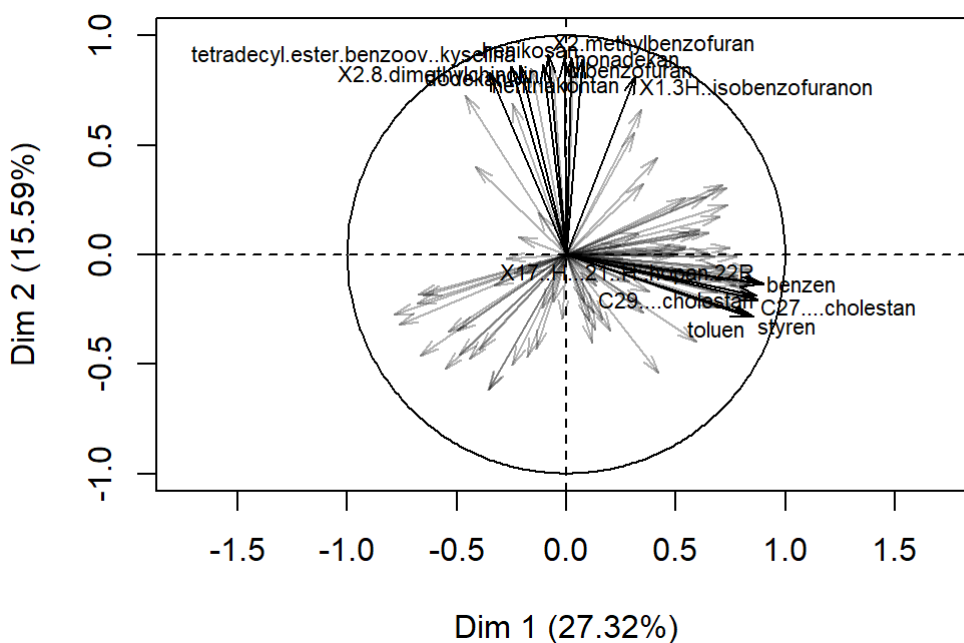
Číslo vzorky	oktadekan	oktakosan	pentadekan	pentakosan	tetradekan	tetrakosan
29	1.470823	-7.19708	2.985252	-7.78204	1.857559	-8.0842
30	1.496067	-7.58865	2.822492	-8.45529	1.813259	-8.62122
31	2.08003	-7.44765	2.830219	-8.35765	1.231887	-8.33932
32	2.280319	-7.65752	2.782959	-8.43112	2.232642	-8.52875
33	2.339647	-7.27997	2.988715	-7.90814	2.117529	-8.20553
34	1.125163	-6.38722	2.131467	-7.08276	0.723698	-7.32019
35	1.382651	-6.61321	0.846018	-7.04006	1.060848	-7.55842
36	2.079725	-7.27507	1.951322	-8.00145	2.005689	2.288303
37	1.075559	-7.61482	1.787606	-8.5501	2.577278	1.020785
38	2.401041	-7.45933	2.387314	-8.09405	2.500764	2.340744
39	1.562967	-7.67348	1.511851	-8.44501	2.679526	1.489521
40	1.888072	-6.98744	2.296346	-7.55685	2.66636	1.864051
41	0.925683	-6.23762	1.414102	-6.72424	2.229197	1.958005
42	1.950651	-6.70767	1.601178	-7.39253	2.1836	1.889568

Clr transformácia je veľmi vhodná pre štúdie identifikácie zdrojov, na rozdiel od napr. Ilr transformácie – ktorej nevýhodou je, že výsledné nové premenné už nie sú po transformácii priamo interpretovateľné z hľadiska pôvodných vstupných premenných.

Ako príklad na demonštráciu dôležitosti použitia log-ratio transformácie slúži Obrázok 5 a Obrázok 6, kde bola PCA aplikovaná najprv na dáta (použitie boli dáta zo smogovej situácie z Moravsko-sliezského kraja z experimentálnej časti dizertačnej práce) bez clr transformácie (Obrázok 5) a následne na dáta s clr transformáciou (Obrázok 6). Z daných obrázkov je zrejme, že v prvom prípade (bez log-ratio transformácie) uzavretosť dát skresľuje výsledky a premenné (zlúčeniny) sú na rovine vykreslené len v obmedzenom (uzavretom) priestore. Naopak v druhom prípade (po aplikovaní log-ratio transformácie) je zreteľne vidieť, že sa premenné (zlúčeniny) do mnohorozmerného priestoru otvorili a ich korelácie nám poskytnú relevantnú informáciu.



Obrázok 5 Demonštrácia: PCA na dáta bez log-ratio transformácie



Obrázok 6 PCA vykonaná na dáta s clr log-ratio transformáciou

Z vyššie spomenutého je teda zrejmé, že aplikovanie štandardných štatistických metód založených na vlastnostiach euklidovskej geometrie na „neupravené“ kompozičné dáta môže viesť k nezmyselným výsledkom. Vďaka použitiu log-ratio transformácie zobrazujúcej kompozície z S^D do $(D-1)$ rozmerného priestoru, resp. D -rozmerného reálneho priestoru je už použitie štandardných metód pre ich štatistické spracovanie možné.

4.3.4 Analýza rozptylu (ANOVA)

Analýza rozptylu (Analysis of variance – ANOVA) (Crawley 2007) bola použitá za účelom zistenia, či je medzi jednotlivými lokalitami štatistický významný rozdiel v jednotlivých funkčných skupinách organických látok. Konkrétne bolo zisťované, či rôzne hladiny faktoru lokalita robia rozdiel v odpovedi a či je signifikantný. Rozdiely boli považované za štatisticky významné na hladine významnosti $p < 0,05$ (pre všetky analýzy). Pre účely analýzy rozptylu boli hodnoty koncentrácií pre jednotlivé funkčné skupiny sčítané.

4.3.5 Tukey HSD post hoc test

V prípade, že bol výsledok získaný pri ANOVA teste signifikantný, bol následne použitý Tukey HSD (Tukey Honest Significant Differences) post hoc test za účelom zistenia, medzi ktorými lokalitami je rozdiel v strednej hodnote koncentrácií v rámci špecifických chemických skupín. Tukey HSD post hoc test porovnáva stredné hodnoty všetkých možných kombinácií párov – v tomto prípade všetkých možných kombinácií párov faktoru lokalita. Rozdiely boli považované za signifikantné na hladine významnosti $\alpha = 0.05$ pre všetky analýzy.

4.3.6 Analýza hlavných komponent (PCA)

Za účelom zisťovania vzťahov medzi chemickými zlúčeninami a sledovanými lokalitami bola použitá analýza hlavných komponent (Principal Component Analysis – PCA). PCA je bežne používanou mnohorozmernou štatistickou metódou, ktorej hlavným cieľom je redukovať dimenzionalitu pôvodnej dátovej matice s minimálnou stratou informácie vytvorením nových kombinovaných premenných – hlavných komponent. Hlavné komponenty sú hlavné vektory vysvetliteľnej variability v dátach a distribúcia jednotlivých meraní rovnako ako originálne premenné popri hlavných komponentách môžu byť použité k popísaniu hlavných smerov v dátach oveľa jednoduchšie. V štúdiách na identifikáciu zdrojov, kde dáta bežne obsahujú stovky premenných (v tomto prípade organických látok) je to obzvlášť dôležitý krok.

Počet hlavných komponent nesúcich relatívnu informáciu a nie šum môže byť určený porovnaním variability, ktorú popisujú – ak je vyššia než kvartil 0,95 náhodnej distribúcie, nasledujúce charakterizácie by mali byť obmedzené tieto hlavné komponenty.

PCA v predloženej práci taktiež slúžila ako „pre-processing“ k odstráneniu šumu v dátach pred samotnou klastrovou analýzou.

4.3.7 Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC)

V predloženej práci sa použité mnohorozmerné štatistické metódy navzájom dopĺňujú k objasneniu štruktúry dát.

Po vykonaní PCA bola na vybraných hlavných komponentách realizované hierarchické klastrovanie na hlavných komponentách (HCPC) za účelom zoskupenia jednotlivých meraní na základe profilov chemického zloženia prachových častíc s ohľadom na všetky premenné, ktoré mali spoločné znaky. Presnejšie súradnice jednotlivých meraní na daných hlavných komponentách boli použité ako základ pre klasifikáciu. Klastrovanie prebiehalo na základe Wardovho kritéria a následnou agregáciou okolo pohyblivých centier (K-means) v procese klastrovania. Po zhodnotení a porovnaní získanej inercie pri rezu dendrogramu v prijateľných výškach boli vybrané klastre pre ďalšiu charakterizáciu pomocou premenných, ktoré najlepšie vystihovali dané klastre použitím Chi-kvadrátového testu. Metóda HCPC umožňuje klasifikovať individuá (merania) do charakteristických, homogénnych skupín, čo zvyšuje objektivitu a robustnosť výsledkov v porovnaní s použitím len samotnej PCA, prípadne podobnej metódy, kvôli jej obmedzenosti, kde len dimenzie nesú relevantnú informáciu.

Použité metody PCA a HCPC boli vykonané použitím balíčka „FactoMineR“ v software R (Husson et al. 2015).

5 Výsledky a diskusia

5.1 Identifikácia zdrojov v meste Napajedla

Metódou Py-GC/MS bolo v 20 vzorkách častíc PM₁₀ odobraných v záujmovej lokalite Napajedla identifikovaných celkovo 465 organických látok, zahrňujúc aromatické uhľovodíky (benzén, toulén, etylbenzén a xylén), alkány, alkény, a ich cyklické analógy, alkíny, alkadiény, alkanoáty, aldehydy, ketóny, fenoly, étery, karboxylové kyseliny, nitrily, pyrány, furány, polycyklické aromatické uhľovodíky, dusíkaté zlúčeniny, zlúčeniny s obsahom síry a geochemické markery.

Za účelom zistenia štatisticky významného rozdielu medzi jednotlivými lokalitami v rámci funkčných skupín chemických látok bola na dátach najprv vykonaná analýza rozptylu (ANOVA) pre jednotlivé chemické skupiny. Po zistení signifikantného rozdielu medzi lokalitami bol následne vykonaný Tukey post hoc test, za účelom zistenia, medzi ktorými konkrétnymi lokalitami bol signifikantný rozdiel.

Z obsiahleho množstva identifikovaných organických zlúčenín bol ďalej vybraný užší súbor 50 organických zlúčenín, ktorý pozostával z tzv. markerov antropogénnej činnosti a biogénnej hmoty (Rushdi et al. 2017; Barletta et al. 2005; Bray a Evans 1961; Buczynska et al. 2009; Dignac et al. 2005; Onwudili et al. 2009; Oros a Simoneit 2001b; Fabbri et al. 2009)

Mnohorozmerné metódy boli následne vykonané na dvoch datasetoch – dataset „všetky organické zlúčeniny“, ktorý obsahoval všetky identifikované organické zlúčeniny (celkovo 456) a dataset „vybrané organické markery“, ktorý bol podmnožinou prvého menovaného a obsahoval len 50 markerov a biomarkerov zo skupiny látok indikujúcich antropogénnu činnosť a biogénnu hmotu. Výsledky z oboch datasetov boli následne porovnané. Pre určenie vzájomného vzťahu medzi lokalitami a organickými zlúčeninami bola aplikovaná analýza hlavných komponent (PCA). Na výsledkoch PCA bola ďalej vykonaná hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC), za účelom zoskupiť merania, ktoré sú si podobné chemickým zložením. HCPC zároveň ponúka aj výsledok o charakteristických zlúčeninách pre výsledné klastre – resp. identifikuje zlúčeniny, ktoré mali vo jednotlivých výsledných klastroch najnižšie a najvyššie hodnoty. Podľa charakteristických markerov pre jednotlivé klastre je následne možné identifikovať podiel pôvodcov (spaľovaného paliva) na znečistení.

5.1.1 Analýza rozptylu (ANOVA)

Za účelom zistenia, či je medzi jednotlivými lokalitami štatistický významný rozdiel v jednotlivých funkčných skupinách organických látok, bola pre jednotlivé funkčné skupiny vykonaná analýza rozptylu (ANOVA). Pre účely analýzy rozptylu boli hodnoty koncentrácií pre jednotlivé funkčné skupiny sčítané. Celkové hodnoty zobrazujú boxploty v Obrázku 8 a Obrázku 9.

Konkrétne bolo zisťované, či rôzne hladiny faktoru lokalita robia rozdiel v odpovedi a či je signifikantný. Pri zistení signifikantného rozdielu v ANOVA teste bol následne vykonaný Tukey HSD post hoc test, ktorý určil medzi ktorými lokalitami je rozdiel v strednej hodnote koncentrácií špecifických funkčných skupín. Tukey HSD post hoc test porovnáva stredné hodnoty všetkých možných párov – v tomto prípade všetkých možných párov faktoru lokalita. Rozdiely boli považované za signifikantné na hladine významnosti $\alpha = 0.05$ pre všetky analýzy. Podrobné výsledky sú ANOVA testu a Tukey HSD post hoc testu sú uvedené v tabuľke 6.

Výsledky ANOVA testu odhalili, že signifikantný rozdiel medzi lokalitami sa týkal väčšiny chemických skupín, konkrétne sa jednalo o nasledujúce: alkány/cykloalkány, alkény/cykloalkény, nitrily, furány, pyrány, aldehydy, fenoly, alkoholy, PAU, alkanoáty, fragmenty antropogénnej činnosti a biogénnej hmoty, sulfáty, karboxylové kyseliny.

Najviac signifikantný rozdiel medzi lokalitami bol u nasledovných funkčných skupín: alkány/cykloalkány, alkény/cykloalkény, nitrily, alkoholy, fragmenty antropogénnej činnosti a biogénnej hmoty, karboxylové kyseliny.

Signifikantný rozdiel medzi lokalitami nebol preukázaný u nasledovných funkčných skupín: BTEX, alkadiény, alkíny, dusíkaté zlúčeniny, étery.

Koncentrácie všetkých látok v jednotlivých chemických skupinách (medián, kvartily) pre jednotlivé lokality ako aj rozdiely medzi lokalitami vyobrazujú boxploty v Obrázku 2 a Obrázku 3.

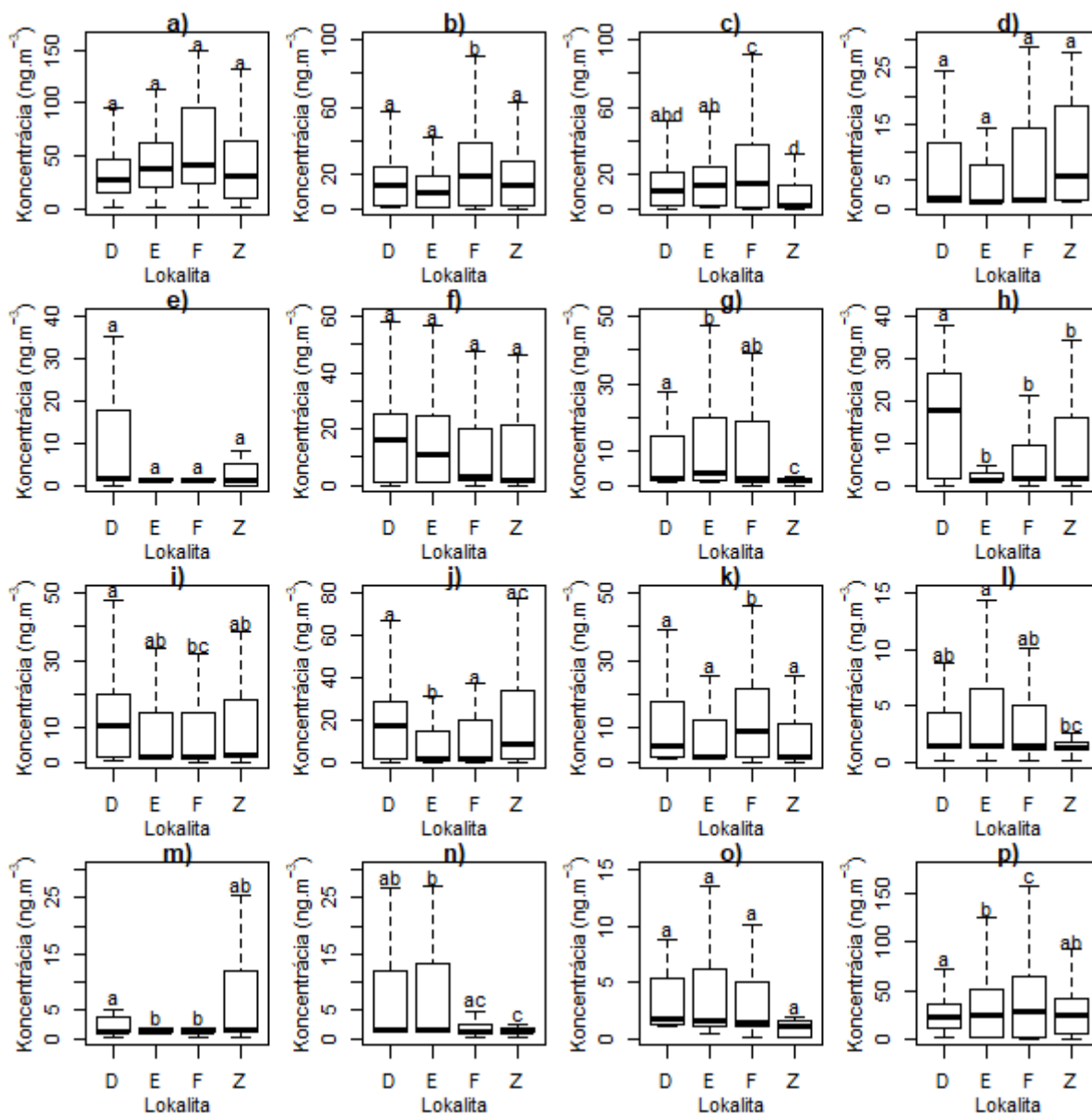
Tabuľka 6 Výsledky ANOVA testu a Tukeyho testu pre jednotlivé skupiny a lokality

Chemická skupina	ANOVA, p-hodnota	Tukey post-hoc test (Rozdiely medzi lokalitami) ¹
BTEX, zlúčeniny benzénu	0,636	F-D, Z-D
Alkány, cykloalkány	6,58.10 ⁻¹¹ ***	F-D, F-E, F-Z
Alkény, cykloalkény	2,18.10 ⁻¹¹ ***	F-D, F-E, Z-E, E-F
Alkadiény	0.244	-
Alkíny	0.193	-
Dusíkaté zlúčeniny	0.349	-
Nitrily	2,98.10 ⁻⁰⁵ ***	E-D, Z-E, Z-F
Furány, pyrány	0,00744 **	E-D
Aldehydy	0,00227 **	F-D
Fenoly	0,00267 **	E-D, Z-E
Alkoholy	2,26.10 ⁻⁰⁶ ***	F-D, F-E, Z-F
PAU	0,00794 **	Z-E
Alkanoáty	0,0217 *	F-D, F-E
Fragmenty antropogénnej činnosti a biogénnej hmoty	1,02.10 ⁻⁰⁵ ***	F-D, F-E, Z-F
Sulfáty	0,00194 **	Z-D, F-E, Z-E
Étery	0,0705 .	-
Karboxylové kyseliny	3,07.10 ⁻¹⁴ ***	E-D, F-D, F-E, Z-F

Kódy signifikancie: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.'

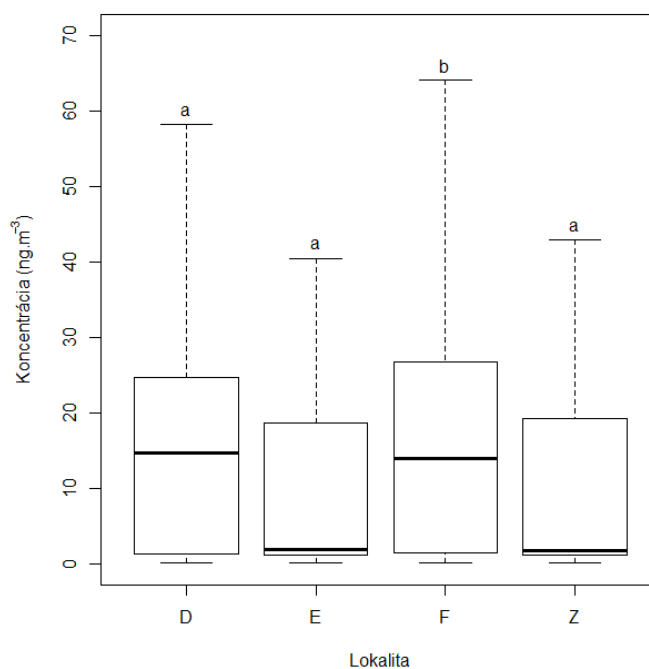
¹ ID lokality: F- Fatra s.r.o. , E – Extraplant s.r.o., Z – záhrada rodinného domu, D – domov dôchodcov

Rozpätie koncentrácií v jednotlivých chemických skupinách pre jednotlivé lokality ako aj rozdiely medzi lokalitami vyobrazujú Boxploty v Obrázku 7 a Obrázku 8.



Obrázok 7 Boxploty pre výsledky ANOVA testu

a) BTEX b) Alkány, cykloalkány c) Alkény, cykloalkény d) Alkadiény e) Alkíny f) Dusíkaté zlúčeniny h) Nitrily
g) Furány i) Aldehydy j) Fenoly k) Alkoholy l) PAUm) Alkanoáty n) Sulfáty o) Étery
p) Karboxylové kyseliny . Zhodné písmena nad jednotlivými boxplotmi indikujú zhodnosť stredných hodnôt pre dané lokality, odlišné písmena označuje signifikantný rozdiel



Obrázok 8 Boxploty pre výsledky ANOVA testu fragmenty antropogénnej činnosti a biogénnej hmoty

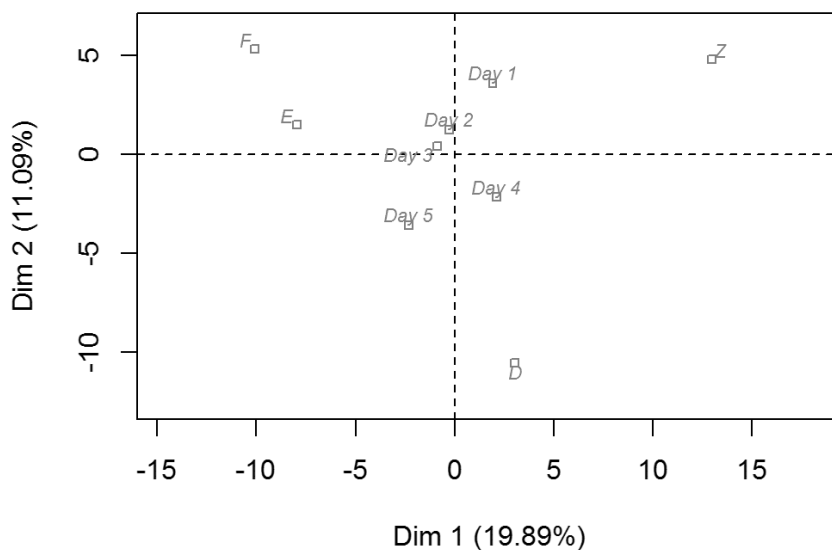
Zhodné písmena nad jednotlivými boxplotmi indikujú zhodnosť stredných hodnôt pre dané lokality, odlišnosť písmen označuje signifikantný rozdiel

Analýza rozptylu potvrdila signifikantný rozdiel medzi lokalitami pre skupinu „fragmenty antropogénnej činnosti a biogénnej hmoty“ – táto skupina látok zahŕňa najvýznamnejšie biomarkery (biogénne, geochemické) ako aj markery pre polymérne materiály. Na túto skupinu markerov bola ďalej v mnohorozmerných analýzach zameraná hlavná pozornosť, kedy bolo bližšie zisťované, či sú dostatočne významné, resp. spoľahlivé, na rozlíšenie jednotlivých zdrojov znečistenia na veľmi malom území.

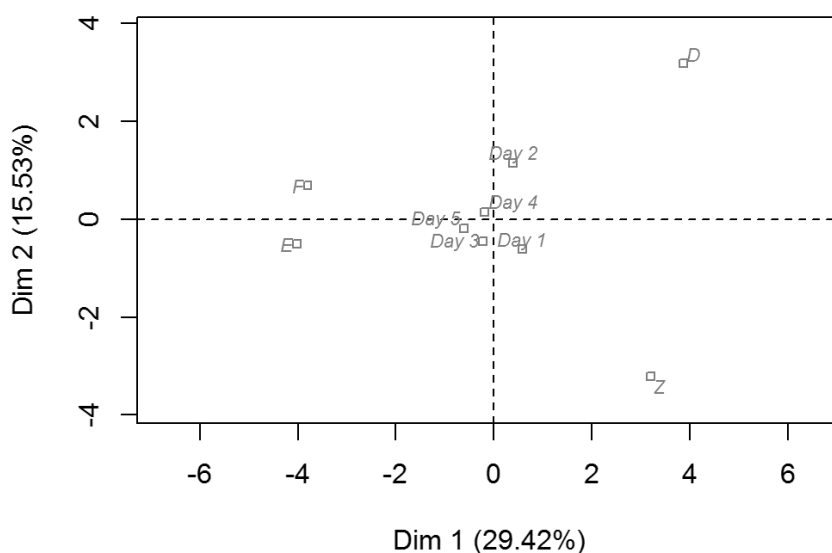
5.1.2 Analýza hlavných komponent (PCA)

PCA bola vykonaná na dvoch datasetoch : „všetky organické látky“, ktorý obsahoval 456 zlúčenín a „vybrané markery“, ktorý obsahoval 50 vybraných zlúčenín „markerov“ z prvého datasetu.

Oba datasety obsahovali 2 kvalitatívne premenné – lokalita a deň. p-hodnota Wilksovho lambda testu indikuje, ktoré kvalitatívne premenné (faktory) sú najlepšie oddelené na roviny, čiže ktoré najlepšie popisujú vzdialenosť medzi meraniami. Z výsledkov testu vyšla pre oba datasety signifikantná p-hodnota pre kvalitatívnu premennú lokalita, ktorá najlepšie popisuje vzdialenosť medzi meraniami (Pre dataset „všetky organické látky“ vyšla p-hodnota Wilksovho testu $9,325873 \cdot 10^{-14}$, pre „vybrané markery“ vyšla p-hodnota Wilksovho testu $4,187938 \cdot 10^{-12}$. Obrázok 9 a Obrázok 10 zobrazujú kvalitatívnu faktorovú mapu, z ktorej je vidieť, že na roviny sú naozaj najlepšie rozdelené lokality, zatiaľ čo odberové dni sa nachádzajú veľmi blízko nulovej osy.



Obrázok 9 Kvalitatívna faktorová mapa (PCA), všetky organické látky
(F- Fatra s.r.o. , E – Extraplant s.r.o.,Z – záhrada rodinného domu, D – domov dôchodcov)



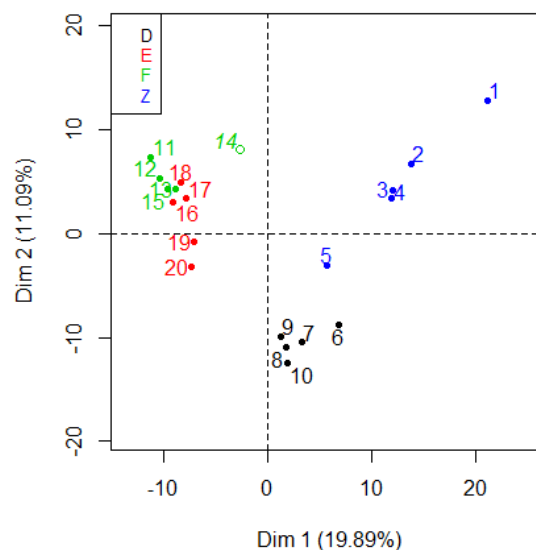
Obrázok 10 Kvalitatívna faktorová mapa (PCA), vybrané markery
(F- Fatra s.r.o. , E – Extraplant s.r.o.,Z – záhrada rodinného domu, D – domov dôchodcov)

Pri oboch datasetoch bol v grafickej reprezentácii výsledkov PCA zistený odľahlé meranie (outlier) – jednalo sa o meranie 14, ktoré významne ovplyvňovalo výsledky – jeho príspevok do konštrukcie roviny predstavoval 55%. Z tohto dôvodu bolo dané meranie pri ďalších analýzach potlačené.

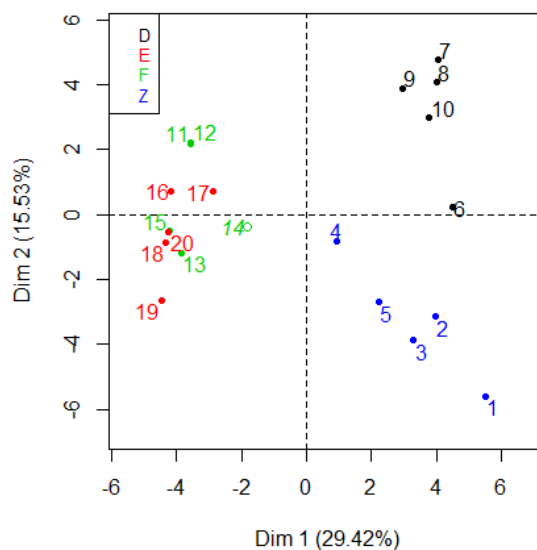
Meranie 14 bolo charakteristické veľmi vysokými hodnotami (clr transformovanými) u nasledovných zlúčenín: cykloheptyl izohexyl ester ftalovej kyseliny, 1-naftalenol, 2-tridecyl ester benzenoctovej kyseliny, 7H-Benz[de]anthracen-7-on, i-propyl-12-methyltridekanoát, 11H-benzo(a)fluoren-11-on, 3-chinolinkarboxylová kyselina, 13-methylheptakosan, skvalen, methyl-2-hydroxyeikosanoát (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej). Naopak, veľmi nízke hodnoty (clr transformované) u daného merania mali zlúčeniny: 9-trikosen, 1,1-dimethyl-1H-inden, 2-nonadekanon, deken, nonadeken, heptakosen, 4-pyridinkarbonitril, ceten, 2-heptadeken, iberinnitril (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej).

Výsledky PCA sú ďalej vyobrazené formou faktorovej mapy meraní (Obrázok 11 – všetky organické látky, Obrázok 12 – vybrané markery). Na Obrázku 12 a Obrázku 13 je možné pozorovať, že u oboch analyzovaných datasetov sa na prvej hlavnej komponente PC1 (v obrázkoch Dim1) oddelili merania vykonané v areály fabrík na výrobu a spracovanie plastov (naľavo) od meraní vykonaných na záhrade rodinného domu (v blízkosti fabriky na výrobu a spracovanie plastov) a záhrady domova dôchodcov (charakter pozadovej lokality) (napravo). Na druhej hlavnej komponente PC2 (v obrázkoch Dim2) sa opäť rovnako u oboch analyzovaných datasetov oddelili merania vykonané na záhrade rodinného domu (napravo hore) od meraní vykonaných na záhrade domova dôchodcov (napravo dole), zatiaľ čo merania z fabrík na výrobu a spracovanie plastov zostali nerozlíšené. Rozdiel predstavovala celková variabilita v dátach, ktorú prvé dve komponenty vyjadrovali pre oba datasety. V prípade prvého datasetu (všetky organické látky, Obrázok 11) popisovala prvá hlavná komponenta (Dim1) 19,89% variability v dátach a druhá hlavná komponenta (Dim2) 11,09% variability v dátach (celkovo vyjadrovali prvé dve hlavné komponenty 30,98% celkovej variability v dátach). V prípade druhého datasetu (vybrané markery, Obrázok 12) popisovala prvá hlavná komponenta (Dim1) 19,42% variability v dátach a druhá hlavná komponenta (Dim2) 15,53% variability v dátach (celkovo vyjadrovali prvé dve hlavné komponenty 44,95% celkovej variability). V prípade datasetu „vybrané markery“ teda PCA zachytila o 14% viac celkovej variability v dátach než v prípade datasetu „všetky“.

Odhad správneho počtu hlavných komponent na interpretáciu navrhuje obmedziť analýzu na popis prvých 5 hlavných komponent pre oba datasety, pretože len tieto komponenty nesú skutočnú/relevantnú informáciu.



Obrázok 11 Výsledok PCA , všetky organické látky
(F- Fatra s.r.o. , E – Extraplást s.r.o., Z – záhrada rodinného domu, D – domov dôchodcov)



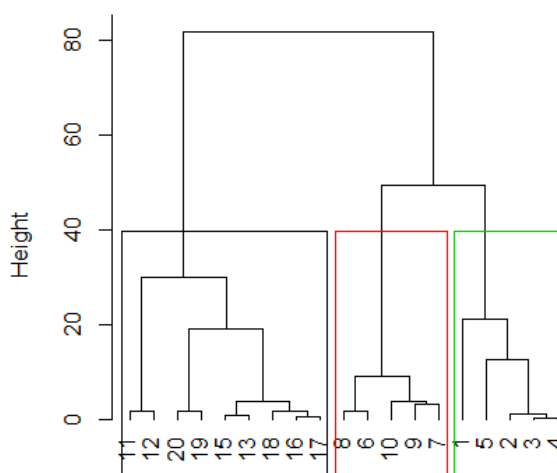
Obrázok 12 Výsledok PCA, vybrané markery
(F- Fatra s.r.o. , E – Extraplast s.r.o., Z – záhrada rodinného domu, D – domov dôchodcov)

5.1.3 Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC)

HCPC bola vykonaná opäť na dvoch datasetoch – Dataset 1 (všetky organické látky) a Dataset 2 (vybrané markery) – s cieľom zoskupiť merania s najpodobnejšími zlúčeninami. HCPC bola vykonaná na prvých piatich komponentách u oboch datasetov. Zhlukovanie meraní zo štyroch sledovaných lokalít viedlo k výsledku s troma rozlíšiteľnými klastrami pre oba datasety (Obrázok 8, Obrázok 9), navyše u oboch bolo rozdelenie meraní do klastrov identické. Merania sa rozdelili do klastrov presne podľa lokalít, pričom žiadne meranie z jednotlivých lokalít nepresahovalo do susedného klastru. Výsledné klastre (zhluky) sa však medzi sebou líšili vo svojich chemických vlastnostiach, resp. zlúčeninách, ktoré charakterizovali jednotlivé klastre. Detailné vyhodnotenie výsledných klastrov je popísané nižšie.

Dataset 1: všetky organické látky

Výsledné zoskupenie do klastrov pre dataset „všetky organické látky“ je prezentované v Obrázku 13.



Obrázok 13 Výsledok HCPC, všetky organické látky
(Klaster 1 – čierny, Klaster 2 – červený, Klaster 3 – zelený)

Klaster 1: pozostáva z meraní reprezentujúcich fabriky na výrobu a spracovanie plastov (lokality E a F), konkrétne ide o merania 11 – 20, nezahŕňajúc meranie 14, ktoré bolo označené za outlier. Táto skupina je charakterizovaná vysokými hodnotami (clr transformovanými) pre zlúčeniny bumetrizol (TINUVIN 326), bis(tridecyl)ftalát (Jayflex DTDP), mono(2-ethylhexyl)ftalát (MEHP), citronellol epoxid, methyl hydrogen ftalát a homofthalimid (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej), a naopak nízkymi hodnotami pre norestratrieon a pregnenon (zlúčeniny sú zoradené od najslabšej).

Charakteristika markerov

Zlúčeniny bumetrizol, bis(tridecyl)ftalát, mono(2-ethylhexyl)ftalát, cintronelol epoxid, metyl hydrogen ftalát a homofthalimid sú jednoznačne spojené so syntetickými polymérami z výroby s spracovania plastov. Bumetrizol sa používa aj pri výrobe plastových hračiek a športového vybavenia. Bis(tridecyl)ftalát sa používa aj ako lubrikant.

Naopak, norestratrieon a pregnenon (ktoré mali najnižšie hodnoty) sú pravdepodobne pyrolýzne fragmenty derivované z alteračných produktov založených na 24-metyl-19-norcholesta-1,3,5(10)-triene, 5-pregnene a 7-pregnene. Tieto alteračné produkty (zlúčeniny) sú emitované pri spaľovaní biomasy (Oros a Simoneit 2001b). S ohľadom na uvedené informácie môžeme vyvodiť záver, že

Klaster 1 (lokality E a F – Extraplant s.r.o., Fatra s.r.o.) je charakterizovaný silným vplyvom emisií z fabriek na výrobu a spracovanie plastov a zároveň nízkym vplyvom emisií spaľovania biomasy.

Klaster 2: pozostával z meraní 6 – 10, ktoré reprezentovali pozadovú lokalitu (domov dôchodcov, D). Daná skupina meraní bola charakterizovaná vysokými hodnotami zlúčenín oleanan, 13-methyl tetradekanoá kyselina, 5-methyl-3-hexen-2-on (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej), a naopak nízkymi hodnotami zlúčenín dinonyl ester 1,2-benzenedikarboxylová kyselina (BISOFLEX DNP), bis(8-methylnonyl) ester 1,2-benzenedikarboxylová kyselina (PALATINOL) (zlúčeniny sú zoradené od najslabšej).

Charakteristika markerov

Pôvod organických zlúčenín oleanan, 13-methyl tetradekanoická kyselina, 5-methyl-3-hexen-2-on, ktoré mali najvyššie hodnoty v danom klasteri nie je úplne jednoznačný, môžu byť emitované dopravou alebo spaľovaním biomasy.

Zlúčeniny s najnižšími hodnotami v danom klasteri – dinonyl ester 1,2-benzenedikarboxylová kyselina (BISOFLEX DNP), bis(8-methylnonyl) ester 1,2-benzenedikarboxylová kyselina (PALATINOL) – súvisia s výrobou a spracovaním plastových syntetických polymérov. Ester 1,2-benzenedicarboxylová kyselina (dinonyl ftalát, BISOFLEX DNP) a bis(8-metylnonyl) ester 1,2-benzendikarboxylová kyselina (PALATINOL) sú zmäkčovadlá pre polyvinylchloridové fólie, obalenie tkanín pri výrobe vinylových bazénov a zmäkčovadiel pri výrobe plastov esterov celulózy (Sheftel 2000).

Klaster 2 (lokalita D – domov dôchodcov) je teda charakterizovaný silným vplyvom zmiešaných zdrojov – hlavne dopravou a spaľovaním biomasy, a naopak slabým vplyvom fabriek výroby a spracovania plastov.

Klaster 3: pozostával z meraní 1 – 5, ktoré boli vykonané na záhrade rodinného domu (Z), situovaného veľmi blízko fabriky na výrobu a spracovanie plastov Extraplast. Táto skupina bola charakterizovaná vysokými hodnotami (clr transformovanými) 13-docosenamid (Erucamide), 1-propenylbenzen, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)fenol (Ethanox 701) (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej), a naopak nízkymi hodnotami 3a,4,5,b tetrahydronafto (2,1-b)furan-23(1H)-on, 1,5-dimethylnaphthalen, 4-methyl-3-phenylpyrazol (zlúčeniny sú zoradené od najslabšej).

Charakteristika markerov

Organická zlúčenina 13-dokosenamid (erucamide) sa používa ako mazivo a lepidlo pri spracovaní a výrobe plastov, 1-propenylbenzen je emitovaný pri spracovaní PVC, zatiaľ čo 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)fenol (Ethanox 701) je antioxidant a UV stabilizátor.

Organická zlúčenina 3a,4,5,b-tetrahydronaphtho(2,1-b)furan-23(1H)-on súvisí so spaľovaním biomasy. Pôvod organických zlúčenín 1,5-dimethylnaphthalene, 4-methyl-3 fenylpyrazol nie je taký zrejmý, pretože môžu byť emitované z dopravy aj z domáceho spaľovania.

Klaster 3 je preto charakterizovaný silným vplyvom emisií z výroby a spracovania plastov a zároveň slabým vplyvom emisií z dopravy a spaľovania biomasy.

Na dôvažok, HCPC poskytuje informáciu aj o tom, ktoré premenné (v tomto prípade zlúčeniny) najviac prispievajú k prerozdeleniu do klastrov. Prvých desať organických zlúčenín, ktoré najlepšie popisujú rozdelenie do klastrov je prezentovaných v Tabuľke 7, kde premenné sú zoradené podľa pomeru korelácie od najsilnejšej. Ako je z Tabuľky 7 evidentné, najviac prispievajú k rozdeleniu do klastrov organické zlúčeniny spojené so spracovaním a výrobou plastov.

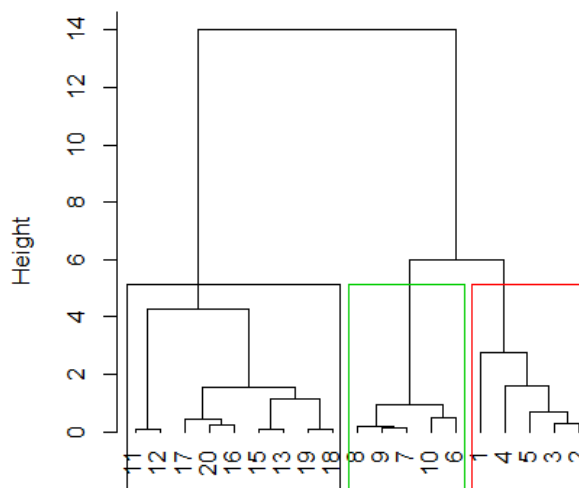
Tabuľka 7 Organických zlúčeniny popisujúce rozdelenie do klastrov najviac ,všetky organické látky

Organické zlúčeniny (clr-transformované)	Eta ²	p-hodnota
bumetrizol	0,9807958	1,85.10 ⁻¹⁴
bis(tridecyl)ftalát	0,9741858	1,97.10 ⁻¹³
mono(2-ethylhexyl)ftalát	0,9683537	1,01.10 ⁻¹²
citronellol epoxid	0,9654836	2,01.10 ⁻¹²
methyl hydrogen ftalát	0,9555779	1,52.10 ⁻¹¹
norestratrieon	0,9502734	3,74.10 ⁻¹¹
homoftalimid	0,9407097	1,53.10 ⁻¹⁰
pregnenon	0,9322017	4,46.10 ⁻¹⁰
3a,4,5,b-tetrahydronafto(2,1-b)furan-23(1H)-on	0,8475463	2,92.10 ⁻⁰⁷
butyl-9-tetradekanoát	0,831505	6,50.10 ⁻⁰⁷

Vysvetlivky: Eta² – podiel vysvetliteľného rozptylu/variance, p-hodnota - určená v-testom

Dataset 2: Vybrané markery

Výsledné zoskupenie do klastrov pre dataset „vybrané markery“ je prezentované v Obrázku 14.



Obrázok 14 Výsledky HCPC, vybrané markery
(Klaster 1 – čierny, Klaster 2 – zelený, Klaster 3 – červený)

Klaster 1 pozostával opäť z meraní 11 – 20 (nezahrňujúc meranie 14) reprezentujúce merania z areálu fabrik na výrobu a spracovanie plastov Extraplast s.r.o. a Fatra s.r.o. (lokality E a F). Skupina meraní bola charakterizovaná vysokými hodnotami (clr transformovanými) pre zlúčeniny bumetrizol, bis(tridecyl)ftalát, mono(2-ethylhexyl)ftalát, citronellol epoxid, methyl hydrogen ftalát and homoftalimid (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej), a naopak, najnižšie hodnoty mali zlúčeniny

norestratrieion and pregnenon (zlúčeniny sú zoradené od najslabšej). Dané výsledky sú identické s výsledkami Klaster 1 pre dataset všetkých organických látok.

Klaster 1 (lokality E a F – Extraplast s.r.o., Fatra s.r.o.) je opäť ako v prípade Datasetu 1 charakterizovaný silným vplyvom emisií z fabrík na výrobu a spracovanie plastov a zároveň nízkym vplyvom emisií spaľovania biomasy.

Klaster 2 pozostával z meraní 6 – 10, reprezentujúce domov dôchodcov (D, požadovú lokalitu), skupina bola charakterizovaná vysokými hodnotami (clr transformovanými) pre zlúčeniny sitosterol, norestratrieion (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej), a naopak, nízkymi hodnotami pre cholestatrienol. Napriek tomu, že klaster pozostával z totožných meraní ako v prípade datasetu všetkých organických látok, charakteristické zlúčeniny sa výrazne líšili.

Charakteristika markerov

Sitosterol reprezentuje emisie z horenia dreva, ide o produkt z prchavosti fytosterolu (Lin et al. 2010a), norestratrieion je taktiež emitovaný pri spaľovaní biomasy (Oros a Simoneit 2001a).

Cholestatrienol je pravdepodobne biogénneho pôvodu.

V tomto prípade je Klaster 2 charakterizovaný silným vplyvom emisií zo spaľovania biomasy.

Klaster 3 Pozostával z meraní 1 – 5 zo záhrady rodinného domu (Z). Táto skupina bola charakterizovaná vysokými hodnotami (clr transformovanými) pre zlúčeniny oleanal, 2,6-lutidin (zlúčeniny sú zoradené od najsilnejšej), a naopak, nízkymi hodnotami pre tokoferol.

Charakteristika markerov

Vysoké hodnoty boli pozorované pre oleanal a 2,6-lutidin, ktoré sú spojené so spaľovaním biomasy. Najnižšie hodnoty nadobúdala tokoferol, ktorý býva emitovaný z benzínových vozidiel.

Klaster 3 je teda charakterizovaný silným vplyvom emisií zo spaľovania biomasy a zároveň nízkym vplyvom emisií z dopravy. Vplyv emisií z fabrík na výrobu a spracovanie plastov nebol pre daný klaster vybraných organických markerov pozorovaný vôbec.

Organické látky, ktoré najlepšie popisujú rozdelenie do klastrov sú prezentované v Tabuľke 5, kde sú zlúčeniny zoradené podľa korelačného pomeru od najsilnejšej. V tomto prípade, organické zlúčeniny, ktoré najviac prispievali k rozdeleniu do klastrov boli nie len zlúčeniny, ktoré sú asociované s výrobou a spracovaním plastov, zastúpené boli aj zlúčeniny asociované so spaľovaním biomasy a s dopravou.

Vybrané organické látky, ktoré boli najviac charakteristické pre dané klastre sú prezentované v Tabuľke 6, kde je zároveň uvedená aj ich chemická štruktúra, molekulová hmotnosť a hmotnostné percento vo vzorke.

Keďže Klaster 1 reprezentujúci merania z blízkosti fabrík na výrobu a spracovanie plastov (odberné body F a E) bol identický pre oba analyzované datasety s totožnými organickými zlúčeninami charakterizujúcimi daný klaster, napriek tomu, že merací bod s ďalšími hlavnými potencionálnymi zdrojmi (doprava, spaľovanie biomasy) bol vo vzdialenosti <1 km. Z toho môžeme vyvodiť, že tieto charakteristické organické zlúčeniny, menovite bumetrizol, bis(tridecyl)fthalát, mono(2-etylhexyl) fthalát, citronellol epoxid, metyl hydrogen fthalát a homofthalimid, ktoré boli zároveň najsilnejšie z tých, ktoré najlepšie popisovali prerozdelenie do klastrov, sú dostatočne prominentné a môžu byť

potencionálne použité ako vedúce markery pre ďalšie štúdie znečistenia ovzdušia, kde je nutné skúmať zdroje zahrňujúce výrobu a spracovanie plastov, a to nie len na území malého merítka.

V prípade lokality Z, napriek skutočnosti, že táto lokalita je veľmi blízko (približne 100m) od fabriky na výrobu a spracovanie plastov (lokalita E), vplyv emisií z danej fabriky sa prejavil len v prípade analýzy datasetu všetkých organických látok. Pri analýze datasetu s vybranými markermi vplyv fabriky nebol preukázaný a dominantným zdrojom na danej lokalite ostalo spaľovanie biomasy.

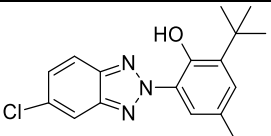
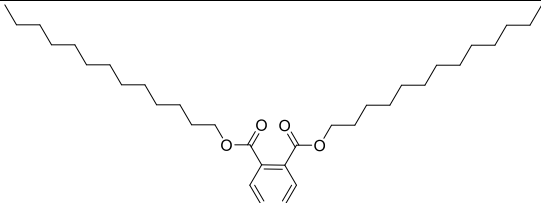
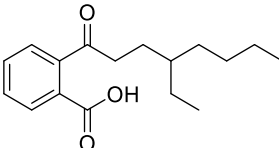
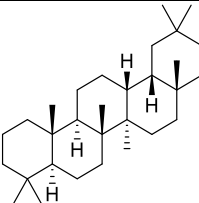
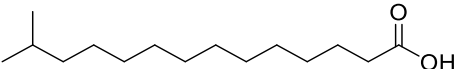
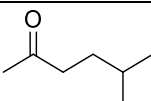
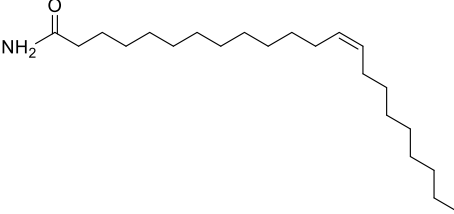
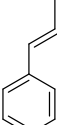
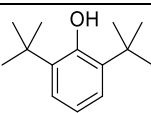
V prípade lokality D, ktorá reprezentovala pozadovú lokalitu od zdrojov emisií z výroby a spracovania plastov (ktoré boli vo vzdialenosti približne 1,6 km), analýzou dát všetkých organických zlúčenín bol zistený vplyv emisií zo spaľovania biomasy a emisií z dopravy. Avšak v prípade analýzy dát s vybranými organickými markermi bol zistený len vplyv emisií zo spaľovania biomasy. V oboch spomenutých prípadoch však nebol pozorovaný vplyv emisií z výroby a spracovania plastov.

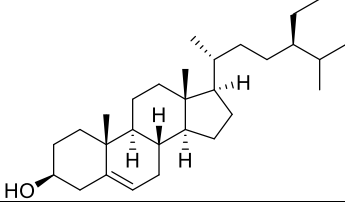
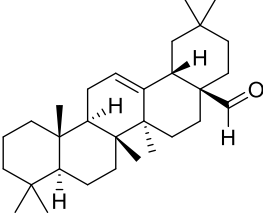
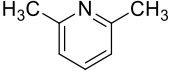
Za pozornosť stojí zaujímavé zistenie, ako je badateľné z Tabuľky 8 a Tabuľky 9, v prípade datasetu všetkých organických látok, sa najviac podieľali na rozdelení do klastrov zlúčeniny súvisiace len s výrobou a spracovaním plastov. Na druhej strane, v prípade analýzy len vybraných organických markerov, napriek tomu, že zlúčeniny súvisiace s výrobou a spracovaním plastov boli prevažujúce, respektíve najsilnejšie, na rozdelení do klastrov sa významne podieľali aj ďalšie organické zlúčeniny ktoré súvisia so všetkými prevažujúcimi hlavnými zdrojmi znečistenia. Z tohto dôvodu možno považovať výsledky z analýzy zameranej len na vybrané organické markery za relevantnejšie.

Tabuľka 8 Organických zlúčeniny popisujúce rozdelenie do klastrov najviac ,vybrané markery

Organické zlúčeniny (clr-transformované)	Eta ² *	p-hodnota**
bumetrizol	0,9790284	3,74.10 ⁻¹⁴
bis(tridecyl)ftalát	0,9719389	3,84.10 ⁻¹³
mono(2-ethylhexyl)ftalát	0,9662947	1,67.10 ⁻¹²
citronellol epoxid	0,9633694	3,24.10 ⁻¹²
methyl hydrogen ftalát	0,9531561	2,32.10 ⁻¹¹
norestratrieone	0,9529684	2,39.10 ⁻¹¹
homoftalimid	0,9384196	2,07.10 ⁻¹⁰
pregnenon	0,9160275	2,47.10 ⁻⁰⁹
oleanal	0,8639175	1,18.10 ⁻⁰⁷
cholestatrienon	0,7851921	4,53.10 ⁻⁰⁶
gamma sitosten	0,762252	1,02.10 ⁻⁰⁵
2,6-lutidin	0,5966231	7,01.10 ⁻⁰⁴
trichothanol	0,5929941	7,53.10 ⁻⁰⁴
stigmasta-4,22-dien	0,5611198	1,38.10 ⁻⁰³
sitosterol	0,5449752	1,84.10 ⁻⁰³
didecyl ftalát	0,5280825	2,46.10 ⁻⁰³
limonen	0,49099	4,51.10 ⁻⁰³
didekanyl ftalát	0,4689229	6,33.10 ⁻⁰³
stigmastan-3-ol	0,4621228	7,01.10 ⁻⁰³
dibutyl ftalát	0,4278139	1,15.10 ⁻⁰²
stigmasta-3.5-dien	0,4195413	1,29.10 ⁻⁰²
friedelan-3-on	0,4184045	1,31.10 ⁻⁰²
tokoferol	0,3970963	1,75.10 ⁻⁰²
bis(3-methylbutenyl) ftalát	0,372027	2,42.10 ⁻⁰²
monosacharidy a ich deriváty	0,3615755	2,76.10 ⁻⁰²
stigmasta-3.5-dien-7-on	0,3394254	3,63.10 ⁻⁰²
cholesta-3.5-dien	0,3152739	4,83.10 ⁻⁰²

Tabuľka 9 Organické látky, ktoré najviac charakterizovali jednotlivé klastre (Dataset 1, Dataset 2)

Organická zlúčenina Odpovedajúci klaster	Chemická štruktúra	Molekulárna hmotnosť (g/mol)	Hmotnostné percento (wt%)
Bumetrizol Klaster 1 (Dataset 1, Dataset 2)		315.801	0.05-0.07
bis(tridecyl)ftalát Klaster 1 (Dataset 1, Dataset 2)		530.834	0.015-1.11
Mono (2-ethylhexyl)ftalát Klaster 1 (Dataset 1, Dataset 2)		278.348	0.01-0.09
Oleanan Klaster 2 (Dataset 1)		412.746	0.08-0.1
13-methyl tetradekánová kyselina Klaster 2 (Dataset 1)		242.403	0.02-0.32
5-methyl-2-hexanon Klaster 2 (Dataset 1)		114.19	0.006-0.11
13-docosenamid Klaster 3 (Dataset 1)		337.592	0.05-0.45
1-propenylbenzene Klaster 3 (Dataset 1)		118,1757	0.03-0.5
2,6-bis(1,1-dimethylethyl)fenol Klaster 3 (Dataset 1)		206.329	0.02-0.1

<p>Sitosterol Klaster 2 (Dataset 2)</p>	 <p>The structure shows the steroid nucleus of sitosterol with a hydroxyl group at C3, a double bond at C5, and a complex side chain at C17 including a double bond and a branched alkyl group.</p>	<p>414.71</p>	<p>0.01- 0.28</p>
<p>oleanenal Klaster 3 (Dataset 2)</p>	 <p>The structure shows the oleanane skeleton with a double bond at C12, a methyl group at C13, and an aldehyde group at C28.</p>	<p>424.713</p>	<p>0.009-0.07</p>
<p>2,6-lutidin Klaster 3 (Dataset 2)</p>	 <p>The structure shows a pyridine ring with methyl groups at the 2 and 6 positions.</p>	<p>107.153</p>	<p>0.02-0.32</p>

5.2 Identifikácia zdrojov na území MSK

Metódou Py-GC/MS bolo analyzovaných 54 vzoriek PM₁₀ v zimnom období, kedy bola na sledovanom území vyhlásená smogová situácia, a 16 vzoriek PM₁₀ v zimnom období bez smogovej situácie. Vo vzorkách boli identifikované organické zlúčeniny z nasledovných funkčných skupín: aromatické uhľovodíky, alkány/cykloalkány, alkény/cykloalkény, alkadiény, alkíny, aldehydy, ketódy, dusíkaté zlúčeniny, nitrily, furány, pyrány, benzofurány, fenoly, alkoholy, karboxylové kyseliny, PAU, naftyridiny, acetáty, alkanoáty, étery, silány, sulfáty, geochemické markery.

Identifikované zlúčeniny vo vzorkách sa naprieč lokalitami markantne líšili, a to u oboch sledovaných období (smogovej a nesmogovej situácie). Za účelom efektívnej analýzy dát, a teda eliminácie veľkého množstva chýbajúcich hodnôt musela byť vykonaná selekcia zlúčenín, na ktorých mohli byť aplikované následné štatistické postupy. Z tohto dôvodu boli vybrané len tie organické zlúčeniny, ktoré boli spoločné pre všetky lokality v rámci sledovaného obdobia a pre zachovanie jednotnej metodiky s predošlou meracou kampaňou, bol nový dataset doplnený aj o zlúčeniny, ktoré neboli identifikované na maximálne dvoch lokalitách v rámci sledovaného obdobia – teda smogovej alebo nesmogovej situácie.

Za účelom zistenia štatisticky významného rozdielu medzi jednotlivými lokalitami v rámci funkčných skupín chemických látok bola na dátach najprv vykonaná analýza rozptylu (ANOVA) pre jednotlivé chemické skupiny. Po zistení signifikantného rozdielu medzi lokalitami bol následne vykonaný Tukey post hoc test, za účelom zistenia, medzi ktorými konkrétnymi lokalitami bol signifikantný rozdiel.

Pre oba datasets – smogovú a nesmogovú situáciu bola obdobne ako v prípade analýzy dát z meracej kampane Napajedla vykonaná najprv analýza hlavných komponent (PCA) pre určenie vzájomného vzťahu organických zlúčenín a sledovaných lokalít, a následne na výsledkov PCA, resp. na vybraných prvých hlavných komponentách vykonaná hierarchická klastrová analýza (HCPC). Podrobné výsledky pre smogovú a nesmogovú situáciu sú popísané v subkapitolách nižšie.

5.2.1 Smogová situácia

Analýza rozptylu (ANOVA)

Za účelom zistenia, či je medzi jednotlivými lokalitami štatistický významný rozdiel v jednotlivých funkčných skupinách organických látok, bola pre jednotlivé funkčné skupiny vykonaná analýza rozptylu (ANOVA). Pre účely analýzy rozptylu boli hodnoty koncentrácií pre jednotlivé funkčné skupiny sčítané. Celkové hodnoty zobrazujú boxploty v Obrázku 15, 16 a 17.

Konkrétne bolo zisťované, či rôzne hladiny faktoru lokalita robia rozdiel v odpovedi a či je signifikantný. Pri zistení signifikantného rozdielu v ANOVA teste bol následne vykonaný Tukey HSD post hoc test, ktorý určil medzi ktorými lokalitami je rozdiel v strednej hodnote koncentrácií špecifických funkčných skupín. Medzi ktorými lokalitami je rozdiel. Tukey HSD post hoc test porovnáva stredné hodnoty všetkých možných párov – v tomto prípade všetkých možných párov faktoru lokalita. Rozdiely boli považované za signifikantné na hladine významnosti $\alpha = 0.05$ pre všetky analýzy. Podrobné výsledky ANOVA testu a Tukey HSD post hoc testu sú uvedené v tabuľke 10.

Výsledky ANOVA testu odhalili, že signifikantný rozdiel medzi lokalitami sa týkal všetkých chemických skupín, okrem biomarkerov.

Najviac signifikantný rozdiel medzi lokalitami bol u nasledovných funkčných skupín: aromatické uhľovodíky, alkány/cykloalkány, alkény/cykloalkény, dusíkaté zlúčeniny, nitrily, furány, pyrány, fenoly, karboxylové kyseliny, PAU a sulfáty.

Signifikantný rozdiel medzi lokalitami nebol preukázaný u chemických skupín aldehydy, alkoholy biomarkery.

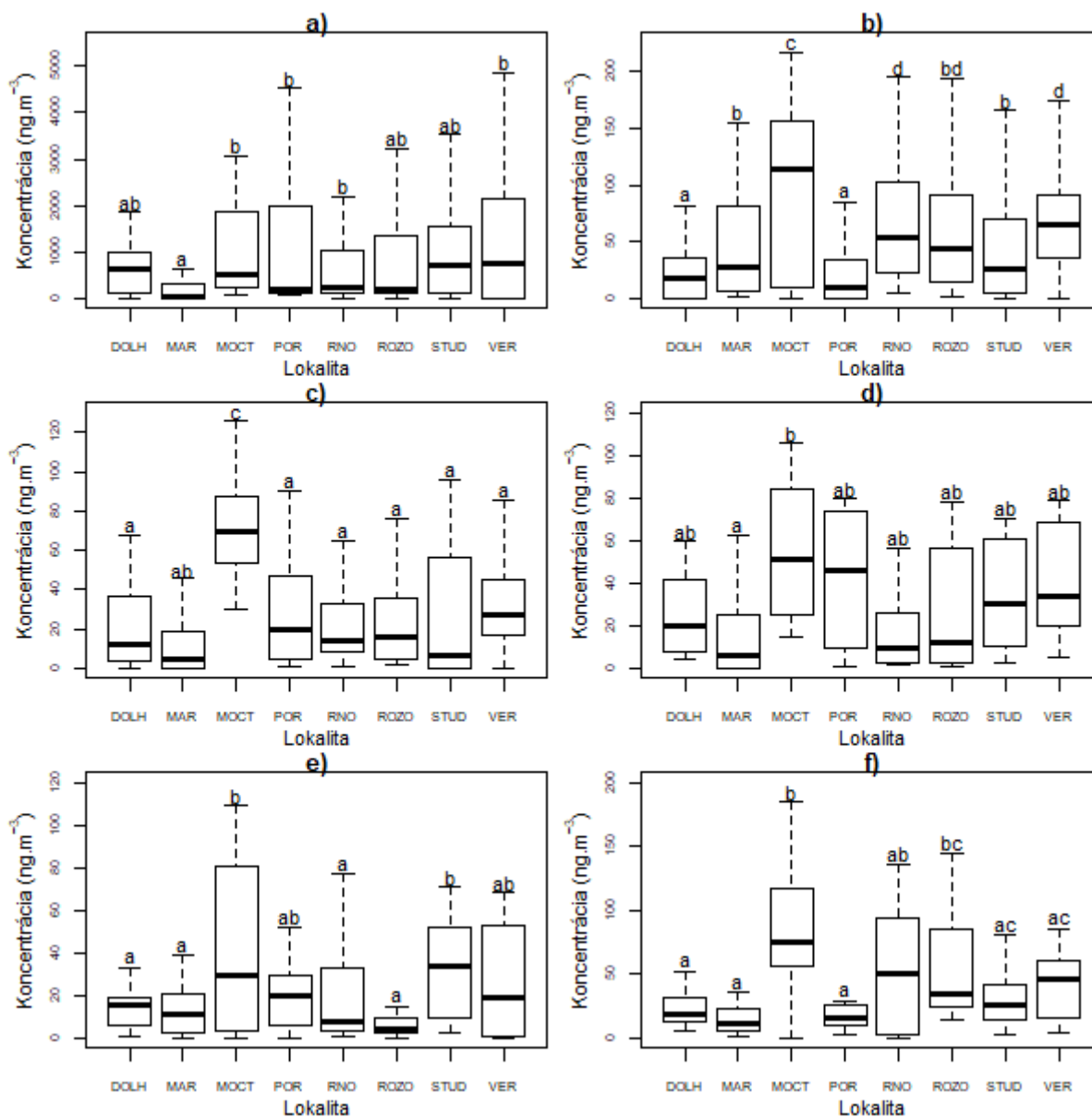
Koncentrácie všetkých látok v jednotlivých chemických skupinách (medián, kvartily) pre jednotlivé lokality ako aj rozdiely medzi lokalitami vyobrazujú boxploty Obrázku 15 , 16 a 17.

Tabuľka 10 Výsledky ANOVA testu a Tukeyho testu pre jednotlivé skupiny a lokality, smogová situácia

Chemická skupina	ANOVA, p-hodnota	Tukey post-hoc test (Rozdiely medzi lokalitami) ¹
Aromatické uhľovodíky	0,000337***	MOCT-MAR, POR-MAR, VER-MAR
Alkány, cykloalkány	<2.10 ⁻¹⁶ ***	MOCT-DOLH, RNO -DOLH, ROZO-DOLH, STUD-DOLH, VER-DOLH, MOCT-MAR, POR-MAR, RNO-MAR, VER- MAR, POR-MOCT, RNO-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-MOCT, VER-MOCT, RNO-POR, ROZO-POR, STUD-POR, VER-POR, STUD-RNO, STUD-ROZO, VER-STUD
Alkény, cykloalkény	<2.10 ⁻¹⁶ ***	MOCT-DOLH, MOCT-MAR, VER-MAR, POR-MOCT, RNO-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-MOCT, VER-MOCT
Aldehydy	0,0335 *	MOCT-MAR
Dusíkaté zlúčeniny	4,44.10 ⁻⁰⁶ ***	MOCT-DOLH, STUD-DOLH, MOCT-MAR, STUD-MAR, POR-MOCT, RNO-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-ROZO
Nitrily	1,38.10 ⁻⁰⁷ ***	MOCT-DOLH, ROZO-DOLH, MOCT-MAR, ROZO-MAR, POR-MOCT, STUD-MOCT, VER-MOCT, ROZO-POR
Furány, pyrány	1,06.10 ⁻¹² ***	MOCT-DOLH, RNO-DOLH, VER-DOLH, MOCT-MAR, RNO-MAR, VER-MAR, POR-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-MOCT, RNO-POR, ROZO-POR, VER-POR
Fenoly	8,86.10 ⁻¹² ***	MOCT-DOLH, RNO-DOLH, ROZO-DOLH, VER-DOLH, MOCT-MAR, RNO-MAR, ROZO-MAR, VER-MAR, POR-MOCT, STUD-MOCT, RNO-POR, ROZO-POR, VER-POR
Alkoholy	0,014 *	-
Karboxylové kyseliny	6,65.10 ⁻⁰⁶ ***	MOCT-DOLH, VER-DOLH, MOCT-MAR, POR-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-MOCT
PAU	<2.10 ⁻¹⁶ ***	MOCT-DOLH, RNO-DOLH, ROZO-DOLH, VER-DOLH, MOCT-MAR, RNO-MAR, ROZO-MAR, VER-MAR, POR-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-MOCT, VER-MOCT, RNO-POR, ROZO-POR, VER-POR, STUD-RNO
Sulfáty	8,1.10 ⁻¹⁴ ***	MOCT-DOLH, MOCT-MAR, POR-MOCT, RNO-MOCT, ROZO-MOCT, STUD-MOCT, VER-MOCT
Biomarkery	0.933	-

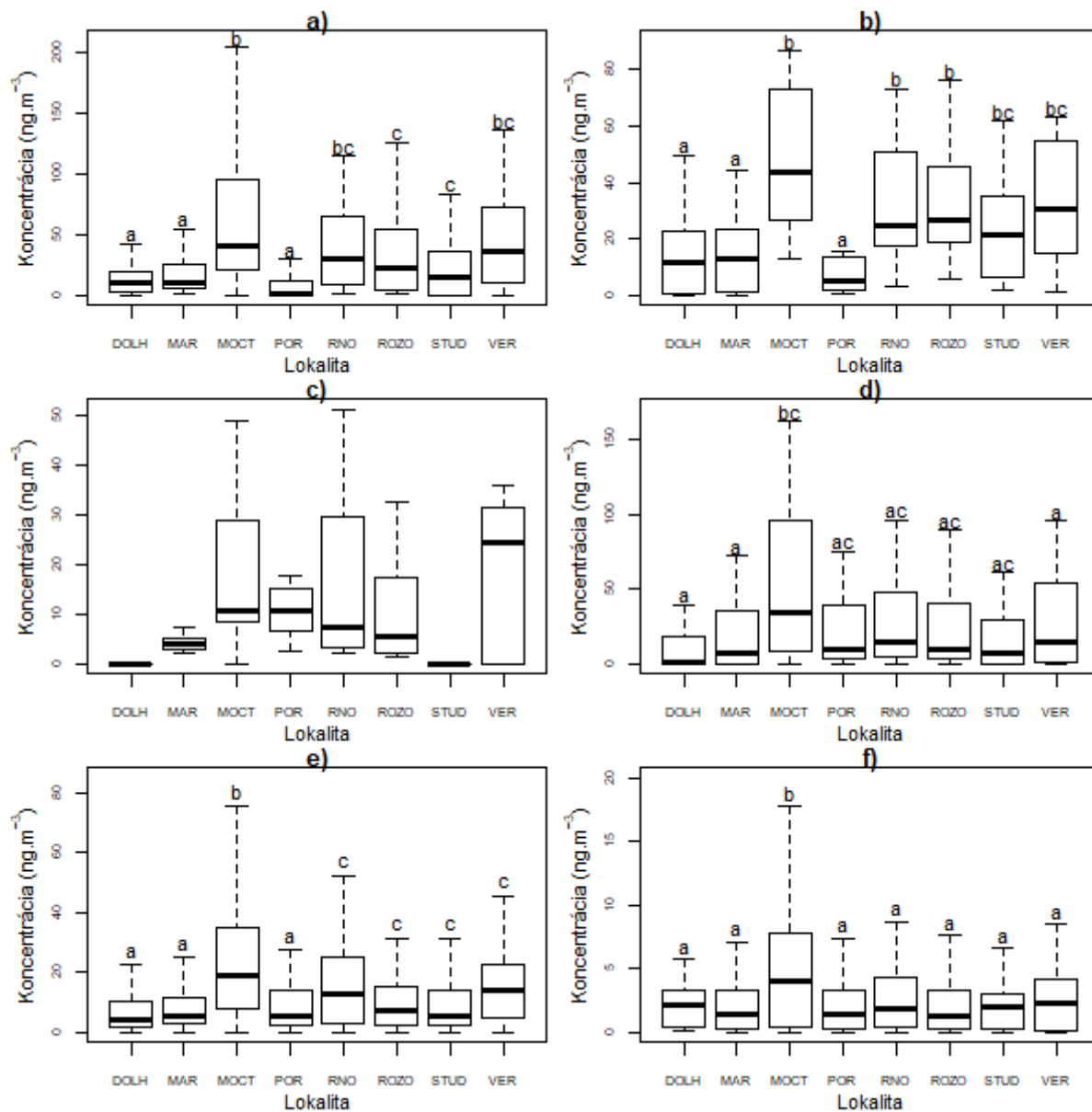
Kódy signifikancie: 0 '***' 0.001 '***' 0.01 '*' 0.05 '.'

¹ ID lokality: DOLH – Dolní Lhota, MAR – Mariánské Hory, MOCT – Mosty u Českého Těšína, POR – Poruba, RNO – Radvanice, Nad Obcí, ROZO – Radvanice, OZO s.r.o, STUD – Studénka, VER – Věřnovice



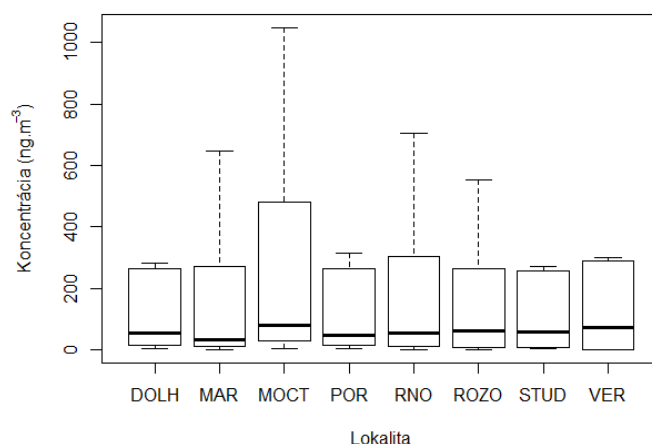
Obrázok 15 Boxploty pre výsledky ANOVA testu, smogová situácia 1

a) aromatické uhľovodíky b) alkány/cykloalkány c) alkény/cykloalkény d) aldehydy e) dusíkaté zlúčeniny f) nitrily . Zhodné písmena nad jednotlivými boxplotmi indikujú zhodnosť stredných hodnôt pre dané lokality, odlišnosť písmen označuje signifikantný rozdiel



Obrázok 16 Boxploty pre výsledky ANOVA testu, smogová situácia 2

a) furány b)fenoly c) alkoholy d) karboxylové kyseliny e) PAU f) sulfáty . Zhodné písmena nad jednotlivými boxplotmi indikujú zhodnosť stredných hodnôt pre dané lokality, odlišnosť písmen označuje signifikantný rozdiel

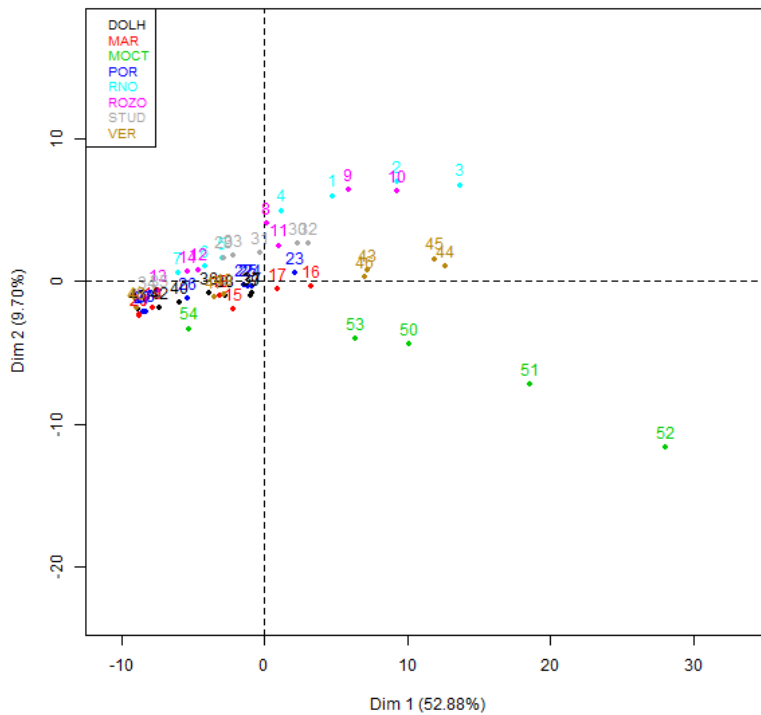


Obrázok 17 Boxploty pre výsledky ANOVA testu, smogová situácia biomarkery

Analýza hlavných komponent (PCA)

Dataset meraní zo smogovej situácie počas zimnej sezóny pozostával z 54 meraní (vzoriek) a 112 premenných, z čoho boli prvé dve premenné kvalitatívne – deň a lokalita, a zvyšných 110 premenných bolo kvantitatívnych a reprezentovali jednotlivé zlúčeniny. Pri analýze PCA nebolo v datasete identifikované žiadne odľahlé meranie (outlier).

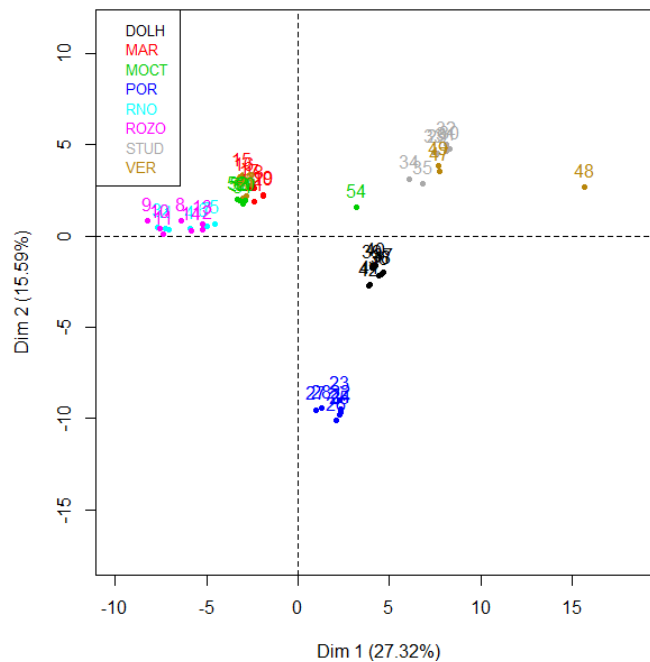
Výsledky PCA sú zobrazené formou tzv. „faktorovej mapy meraní“ (individuals factor map) (Obrázok 18, Obrázok 19), ktorá je popísaná prvými dvoma hlavnými komponentami, ktoré zachycujú najvyššie percento vysvetliteľnej variability v dátach. Na demonštráciu dôležitosti použitia log-ratio transformácie bola na ukážku spravená PCA analýza aj na netransformované dáta, len s imputovanými chýbajúcimi hodnotami pomocou llr-EM algoritmu. Výsledok tejto demonštrácie zobrazuje Obrázok 15. Pri porovnaní výsledkov analýzy na dátach bez clr – transformácie (Obrázok 18) s výsledkami analýzy na clr – transformovaných dátach (Obrázok 19) je jednoznačne vidieť markantný rozdiel. U netransformovaných dát nie zjavný žiaden vzťah medzi meraniami, všetky sa prekrývajú a sústreďujú okolo nulových os.



Obrázok 18 Demonštrácia: Výsledky PCA na dáta bez log-ratio transformácie, smogová situácia
(DOLH – Dolní Lhota, MAR – Mariánské Hory, MOCT – Mosty u Českého Těšína, POR – Poruba, RNO – Radvanice, Nad Obcí, ROZO – Radvanice, OZO s.r.o, STUD – Studénka, VER – Věřovice)

Výsledky PCA na clr-transformované dáta zobrazené vo forme faktorovej mapy (Obrázok 16) ukazujú, že prvá hlavná komponenta PC 1 pokrýva 27,32 % celkového rozptylu dát a druhá hlavná komponenta PC 2 pokrýva 15,59 % celkového rozptylu dát, celkovo pokrývajú 42,91 % - čo je silno signifikantná variabilita.

Odhad správneho počtu hlavných komponent na interpretáciu navrhuje obmedziť analýzu na popis prvých 7 hlavných komponent, pretože len tie nesú skutočnú/relevantnú informáciu.

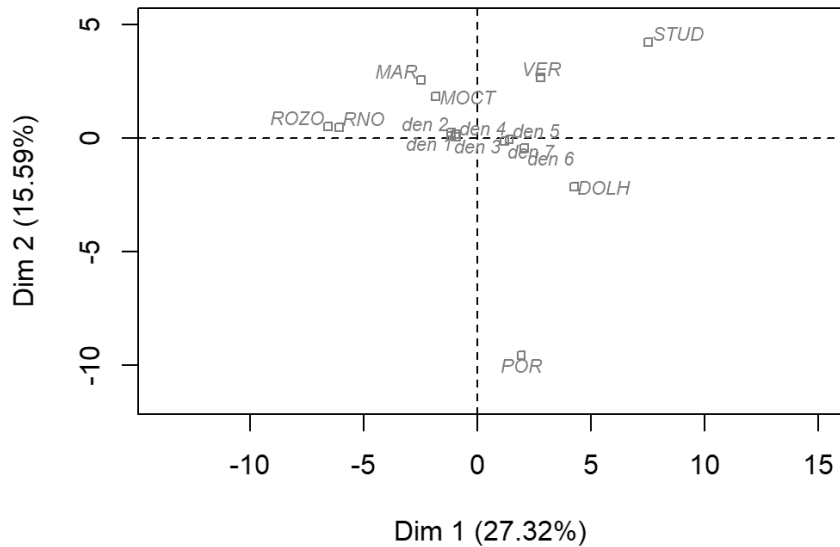


Obrázok 19 Výsledky PCA, smogová situácia

(DOLH – Dolní Lhota, MAR – Mariánské Hory, MOCT – Mosty u Českého Tešína, POR – Poruba, RNO – Radvanice, Nad Obcí, ROZO – Radvanice, OZO s.r.o, STUD – Studénka, VER – Věřňovice)

Ďalej možno z výsledkov PCA (Obrázok 19) vyčítať, že prvá hlavná komponenta PC 1 (v obrázku 16 označené Dim 1) rozdelila merania z lokalít Radvanice – Nad Obcí (merania 1 – 7), Radvanice – OZO (merania 8 – 14), Mariánské Hory (merania 15 – 22) a Mosty u Českého Tešína (50 – 54) naľavo, kde boli charakterizované zápornými súradnicami na ose, od merní z lokalít Poruba (22 – 28), Dolní Lhota (36 – 42), Studénka (29 – 35), Věřňovice (43 – 49) napravo, kde boli charakterizované kladnými súradnicami na ose. Podľa charakteru spomenutých lokalít zrejme, že prvá hlavná komponenta oddelila mestské lokality zaťažené hlavne priemyslom od lokalít skôr vidieckeho charakteru, kde očakávame väčší vplyv emisií zo spaľovania v domácnostiach. Na druhej hlavnej komponente PC 2 (v obrázku 16 označenie Dim 2) sa výrazne vyčlenili merania z lokality Poruba (22 – 28) – v dolnej časti, resp. na negatívnych súradniciach na ose od všetkých ostatných meraní, resp. lokalít v hornej časti charakterizovanými kladnými súradnicami na ose. Toto vydelenie naznačuje, že lokalita Poruba je veľmi špecifická oproti všetkým ostatným, očakávame na nej významný vplyv emisií z motorových vozidiel.

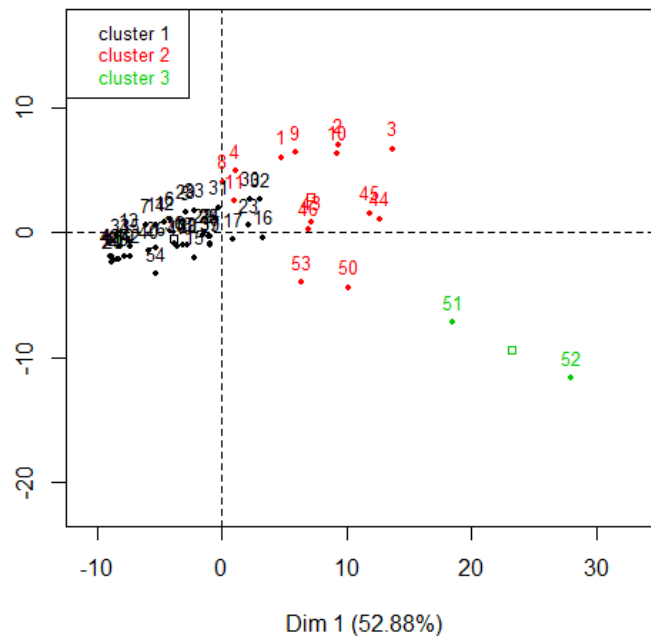
Dataset pre smogovú situáciu obsahoval 2 kvalitatívne premenné – lokalita a deň. p-hodnota Wilksovho testu indikuje, ktoré kvalitatívne premenné (faktory) sú najlepšie oddelené na roviny, čiže ktoré najlepšie popisujú vzdialenosť medzi meraniami. Z výsledkov testu vyšla významná p-hodnota $3,90183 \cdot 10^{-52}$ pre kvalitatívnu premennú lokalita, ktorá najlepšie popisuje vzdialenosť medzi meraniami. Obrázok 20 zobrazuje kvalitatívnu faktorovú mapu, z ktorej je vidieť, že merania sa naozaj rozdelili podľa kvalitatívnej premennej lokalita, zatiaľ čo faktor deň sa sústreďuje v blízkosti nulových osí.



Obrázok 20 Kvalitatívna faktorová mapa (PCA), smogová situácia

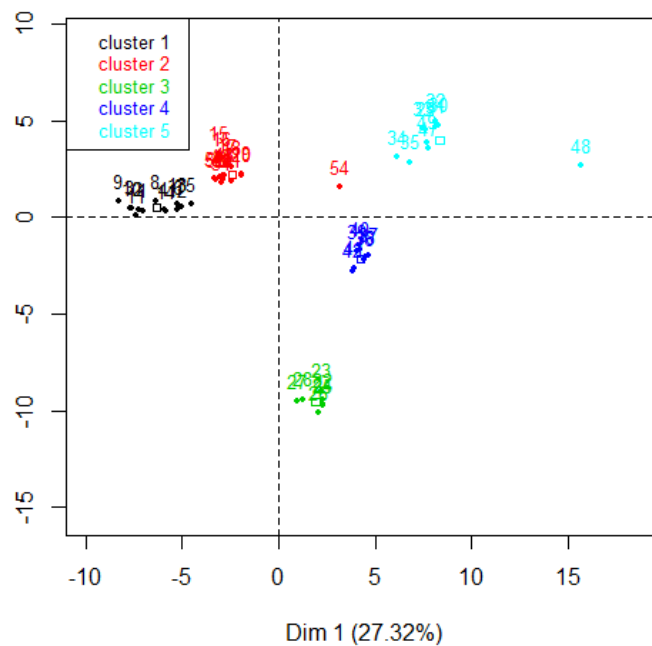
Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC)

Na výsledkoch PCA bola následne vykonaná Hierarchická klastrová analýza (HCPC). Pre demonštráciu dôležitosti použitia log-ratio transformácie je opäť uvedený aj grafický výsledok analýzy pre nestransformované dáta (Obrázok 21), kde viedla analýza k výsledku s tromi rozlíšiteľnými klastrami. Z obrázku je zrejmé, že v tomto klastrovaní nie je žiaden logický systém a zhluky vypadajú, že vznikli skôr na základe nejakých náhodných vlastností.

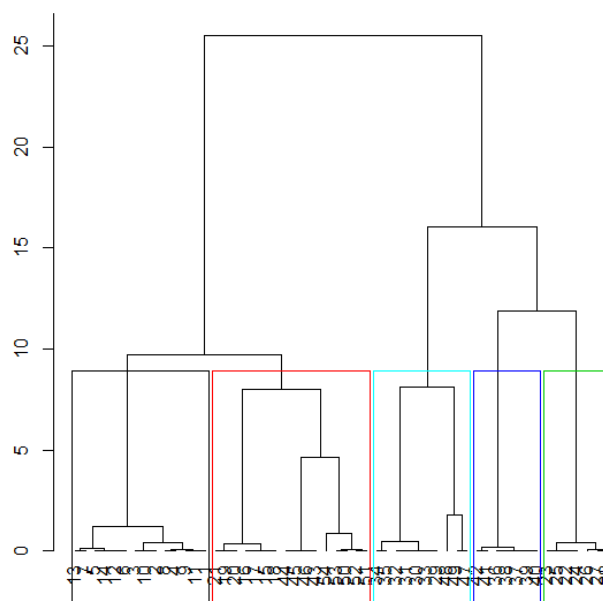


Obrázok 21 Demonštrácia: Výsledky HCPC na dáta bez log-ratio transformácie, smogová situácia

HCPC pre clr transformované dáta bola vykonaná na výsledných prvých siedmych hlavných komponentách. Zhukovanie 54 meraní z ôsmich sledovaných lokalít viedlo k výsledku s piatimi rozlíšiteľnými klastrami – na Obrázku 22 sú výsledky zobrazené pomocou tzv. faktorovej mapy meraní, na Obrázku 23 je vyobrazený klasický dendrogram. Výsledné klastre (zhluky) sa medzi sebou líšili vo svojich chemických vlastnostiach, resp. zlúčeninách, ktoré charakterizovali jednotlivé klastre. Detailné vyhodnotenie výsledných klastrov je popísané nižšie.



Obrázok 22 Výsledky HCPC (Faktorová mapa), smogová situácia



Obrázok 23 Výsledky HCPC (dendrogram), smogová situácia
(Klaster 1 – čierny, Klaster 2 – červený, Klaster 3 - zelený, Klaster 4 – tmavo modrý, Klaster 5 – svetlo modrý)

Klaster 1 pozostával z meraní 1 – 14 (lokality Radvanice nad Obcí a Radvanice OZO). Skupina meraní v danom klasteri bola charakteristická vysokými hodnotami (clr transformovanými) pre *benzo(b)nafto(2,3-d)fulan, oktakosan (C28), 3-methylfenol, dodekánová kyselina, hentriakontan (C31), 1-naftalenol, pentakosan, fenantren, dodekan* (zoradené od najsilnejšej zlúčeniny), a zároveň nízkymi hodnotami pre *1-metylisochinolin, oktadekánová kyselina, benzaldehyd, 4-metylchiolin, 2-metylchiolin, 2-metylpyridín, 2,3-dimetylpyridin, 3-metylchiolin, 2-metylnaftalen, 5-metylnaftalen, C27 α β β -cholestan, C29 α β β -cholestan, inden, styrén, chynolín, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22R, 7-metylchinolin, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22S* (zoradené od najslabšej zlúčeniny).

Z výsledkov charakterizácie prominentných markerov pre Klaster 1 (Tabuľka 11) vyplýva, že daný klaster je charakteristický významným/silným vplyvom emisií zo spaľovaním biomasy, a naopak slabým vplyvom emisií zo spaľovania uhlia, dopravy, úpravy potravín a biogénnej hmoty.

Tabuľka 11 Charakteristika markerov (Klaster 1, smogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Energetický zdroj	Literatúra
<i>Benzo(b)nafto(2,3-d)fulán</i>	furány	spaľovanie biomasy (borovicové drevo)	(Fitzpatrick et al. 2007)
<i>Oktakosan (C28)</i>	alkány	spaľovanie lignítu biogénne zdroje	(Fabbri et al. 2009) (Choi et al. 2015), (Hays et al. 2005).
<i>3-methylfenol</i>	kresoly	spaľovanie biomasy	(Fabbri et al. 2008)
<i>Dodekánová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	spaľovanie biomasy	(Hays et al. 2005).
<i>Hentriakontan (C31)</i>	alkány	spaľovanie biomasy (listnaté stromy)	(Oros, Daniel R. a Simoneit 2001)
<i>1-naftalenol</i>	alkoholy	doprava (dieselové motory)	(Sidhu et al. 2005)
<i>Pentakosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy	(Iinuma et al. 2007).
<i>Fenantren</i>	PAU	spaľovanie biomasy (drevo)	(Lin et al. 2010a)
<i>Dodekan</i>	alkány	doprava (dieselové motory) spaľovanie biomasy	(Narayanaswamy et al. 2013),
<i>1-metylisochinolin</i>	PAU	koksárenský uhoľný decht	(Blümer et al. 2011)
<i>4-metylchiolin</i>		spaľovanie v domácich kotloch	(Fabiańska et al. 2016).
<i>3-metylchiolin</i>			
<i>Chinolín</i>			
<i>7-metylchinolin</i>			
<i>oktadekánová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	tepelná úprava potravín	(Abdullahi, Delgado-Saborit, & Harrison, 2013)
<i>Benzaldehyd</i>	aldehydy	doprava (dieselové motory)	
<i>2-metylpyridín</i>	dusíkaté zlúčeniny	spaľovanie uhlia	
<i>2,3-dimetylpyridin</i>	PAU	doprava (dieselové motory)	(Lin et al. 2009).
<i>2-metylnaftalen</i>			
<i>5-metylnaftalen</i>			
<i>C27$\alpha$$\beta$$\beta$-cholestan</i>	biomarkery	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
<i>C29$\alpha$$\beta$$\beta$-cholestan</i>			(Křůmal, Mikuška, & Večeřa, 2013)
<i>inden</i>	PAU	uholný decht	(Larrañaga et al. 2016).
<i>styrén</i>	aromatické uhľovodíky	spaľovanie plastov	(Orecchio et al. 2017).
<i>17α(H), 21β(H)-hopan-22R</i>	biomarkery	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
<i>17α(H), 21β(H)-hopan-22S</i>			(Křůmal, Mikuška, & Večeřa, 2013)

Klaster 2 pozostával z meraní 15 – 21, 43 – 46, 50 – 54 (lokality Mariánské Hory, Věrnovice - väčšinová časť meraní, a Mosty u Českého Těšína). Skupina meraní v danom klasteri bola charakteristická vysokými hodnotami pre *thiofen*, *inden*, *1(2H)-acenaftylenon*, *2,8-dimethylchinolin*, *trikosan*, *benzensulfonova kyselina*, *benzenthiofen*, *benzo(b)nafto(2,3-d)furan*, *tetradecyl ester benzoová kyselina*, *1-methylisochinolin*, *pentakosan*, *dodekan*, *1-naftalenol*, *hentriakontan*, *2-metylantracen*, *oktakosan*, *tetrakosan*, *4,7-dimethylbenzofuran*, *1-metylfenantren*, *nonadekan*, *1(3H)-isobenzofuranon*, *3-metylchiolin*, *2-metylchiolin*, a naopak nízkymi hodnotami pre *fluoranten*, *1-methyl-4-(1-propynyl)benzen*, *etylbenzen*, *1-oktadeken*, *dekan*, *indol*, *dibenzotiofén*, *acetofenon*, *naftalen*, *tridekan*, *benzo(a)pyren*, *undekan*, *benzo(ghi)perylen*, *indeno(1,2,3-cd)pyren*.

Z výsledkov charakterizácie markerov (Tabuľka 12) vyplýva, že Klaster 2 je charakteristický hlavne silným vplyvom emisií zo spaľovania uhlia, menej biomasy a odpadu. Ako najslabšie pre daný klaster boli markery pre emisie z motorových vozidiel, tieto emisie mali na príslušných lokalitách najmenší vplyv.

Tabuľka 12 Charakteristika markerov (Klaster 2, smogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Energetický zdroj	Literatúra
<i>thiofen</i>	heterocyklická zlúčenina s obsahom síry	spaľovanie uhlia	(Larrañaga et al. 2016)
<i>inden</i>	PAU	spaľovanie uhlia	(Larrañaga et al. 2016)
<i>1(2H)-acenaftylenon</i>	PAU	spaľovanie biomasy	(Nalin et al. 2016)
<i>2,8-dimethylchinolin</i>	PAU	spaľovanie uhlia	(Clemo 1973)
<i>trikosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy doprava (dieselové motory) spaľovanie odpadu spaľovanie uhlia	(Chu a Blomquist 1980) (Simoneit 1984) (Eiceman et al. 1981) (Tong et al. 1984)
<i>benzensulfonova kyselina</i>	sulfonové kyseliny		
<i>benzenthiofen</i>	sulfáty	doprava (dieselové, benzínové motory)	(Song 2000)
<i>benzo(b)nafto(2,3-d)furan</i>	furány	spaľovania biomasy (borovicové drevo) spaľovanie miocénneho lignitu spaľovanie biomasy	biomasy (Wu et al. 2002) (Fitzpatrick et al. 2007), (Fabbri et al. 2009)
<i>tetradecyl ester benzoová kyselina</i>	karboxylové kyseliny		(Graham et al. 2003)
<i>pentakosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy	(Iinuma et al. 2007).
<i>dodekan</i>	alkány	doprava (dieselové motory) spaľovanie biomasy	(Narayanaswamy et al. 2013)
<i>1-naftalenol</i>	alkoholy	doprava (dieselové motory)	(Sidhu et al. 2005).
<i>hentriakontan</i>	alkány	spaľovanie biomasy (listnaté stromy)	(Oros, Daniel R. a Simoneit 2001)
<i>2-metylantracen</i>	PAU	spaľovanie dreva	(Fine et al. 2004)
<i>oktakosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy	(Hays et al. 2005).
<i>tetrakosan</i>	alkány	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>4,7-dimethylbenzofuran</i>	furány	spaľovanie biomasy spaľovanie odpadu	(Graedel et al. 1986).
<i>1-metylfenantren</i>	PAU	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).

<i>nonadekan</i>	alkány	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>1(3H)-isobenzofuranon</i>	furány	spaľovanie biomasy	(Worton et al. 2011)
<i>3-metylchiolin</i>	PAU	koksárenský uhoľný	(Blümer et al. 2011)
<i>2-metylchiolin</i>		decht	
<i>1-methylisochinolin</i>		spaľovanie v domácich kotloch	
<i>fluoranten</i>	PAU	doprava (dieselové motory)	Boström et al., 2002)
<i>1-methyl-4-(1-propynyl)benzen</i>	aromatické uhľovodíky	termická degradácia PVC a PET	
<i>etylbenzen</i>	aromatické uhľovodíky	doprava priemysel	(Montero-Montoya et al. 2018).
<i>1-oktadeken</i>	alkány	spaľovanie biomasy	(Wu et al. 2002).
<i>dekan</i>	alkány	doprava (dieselové, benzínové motory)	(Fujita 2001)
<i>indol,</i>	dusíkaté zľúčeniny	uhľový decht	(Higashio a Shoji 2004)
<i>dibenzotiofén</i>	PAU	doprava (dieselové, benzínové motory)	(Lee et al. 2004a)
<i>acetofenon</i>	aldehydy	doprava (dieselové, benzínové motory)	(Howard 2017).
<i>naftalen</i>	PAU	spaľovanie uhlia doprava(dieselové, benzínové motory)	(Jia a Batterman 2010)
<i>tridekan</i>	alkány	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Chin a Batterman 2012)
<i>benzo(a)pyren</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Rybak a Olejniczak 2014)
<i>undekan</i>	alkány	doprava (benzínové, dieselové motory)	
<i>benzo(ghi)perylene</i>	PAU	doprava (benzínové motory)	(Ho et al. 2009)
<i>indeno(1,2,3-cd)pyren</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Zechmeister et al. 2006).
<i>toluén</i>	aromatické uhľovodíky	doprava (benzínové, dieselové motoy)	(Gelencsér et al. 1997).

Klaster 3 pozostával z meraní 22 – 28 (lokalita Poruba). Skupina meraní v danom klasteri bola charakteristická vyšokými hodnotami pre *benzo(a)pyrén, styrén, hexadekan, 2,3-dimethylpyridin, toluén, isochinolin, 1-naftalenol, benzo(ghi)perylene, undekanová kyselina, 1,2-benzendikarboxylová kyselina, benzo(b)nafto(2,3-d)furan, benzo(ghi)fluoranten, kumarin, naftalen, oktakošan, C29 α β -cholestan, eikosan, dibenzotiofen, 2-dodekan, fluoren, 1-methyl-4-(1-propynyl)benzen, 2-metylantracen*, a zároveň nízkymi hodnotami pre *2-metylbenzofuran, dibenzofuran, fenantren, nonadekan, henikosan, tetradekan, dokosan, 1(3H)-isobenzofuranon, benzotiofen, dodekan, tetradecyl ester benzoová kyselina, trikošan, hentriakontan, 2,8-dimethylchinolin, 1(2H)-acenaftyleneon, 2-metylfenol*.

Z výsledkov charakterizácie markerov (Tabuľka 13) vyplýva, že Klaster 3, resp. lokalita Poruba bola v danom meracom období najviac zaťažená vplyvom emisií z dopravy, a to nielen emisiami z výfukových plynov, významný podiel mal aj cestný prach z oterov pneumatík. Naopak najmenší vplyv na danej lokalite mali emisie zo spaľovania biomasy a uhlia.

Daný klaster obsahujúci merania z Poruby je v najväčšej vzdialenosti od prvého klastru, ktorý obsahuje merania z lokality Radvanice, preto, čo sa týka charakteru lokalít, medzi spomenutými lokalitami sa predpokladá najväčší rozdiel.

Tabuľka 13 Charakteristika markerov (Klaster 3, smogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>benzo(a)pyrén</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Stogiannidis a Laane 2015)(Sram et al. 2013)
<i>styrén</i>	aromatické uhľovodíky	otery behúňov pneumatík	(Pierson a Brachaczek 2011)(Unice et al. 2012)
<i>hexadekan</i>	alkíny	spaľovanie uhlia doprava (benzínové, dieselové motory)	(Oros a Simoneit 2000) (Springer a Patterson 1973).
<i>toluén</i>	aromatické uhľovodíky	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Gelencsér et al. 1997),
<i>1-naftalenol</i>	alkoholy	doprava (dieselové motory)	(Sidhu et al. 2005)
<i>benzo(ghi)perylen</i>	PAU	doprava (benzínové motory)	(Stogiannidis a Laane 2015),
<i>undekanová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>1,2-benzendikarboxylová kyselina</i>	Karboxylové kyseliny	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Sheesley et al. 2010)
<i>benzo(b)nafto(2,3-d)furan</i>	furány	spaľovanie biomasy (borovicové drevo) spaľovanie lignítu	(Fitzpatrick et al. 2007) (Fabbri et al. 2009)
<i>benzo(ghi)fluoranten</i>	PAU	doprava (dieselové motory)	(Tunno et al. 2018)
<i>naftalen</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Jia a Batterman 2010).
<i>oktakosan</i>	alkány	biogénne zdroje spaľovanie biomasy	(Choi et al. 2015) (Hays et al. 2005)
<i>C29$\alpha$$\beta$-cholestan eikosan</i>	sulfáty alkány	spaľovanie fosílnych palív Doprava (benzínové, dieselové motory)	(Khan et al. 2018) (Wu et al. 2018)
<i>dibenzotiofen</i>	sulfáty	Doprava (benzínové, dieselové motory)	
<i>2-dodekan</i>	alkány	Doprava (dieselové motory)	(Narayanaswamy et al., 2013)
<i>fluoren</i>	PAU	Doprava (dieselové motory)	(Mi et al. 2000)
<i>2-metylbenzofuran</i>	furány	spaľovanie biomasy	(Lusini et al. 2014)
<i>dibenzofuran</i>	furány	spaľovacie procesy	(Baker a Hites 2000)
<i>fenantren</i>	PAU	spaľovanie komunálneho odpadu,	(Ahuja 2013)

<i>nonadekan</i>	alkány	Doprava (dieselové motory)	(Oros a Simoneit 2000)
<i>henikosan</i>	alkány	spaľovanie uhlia Doprava (dieselové motory)	(Lin et al. 2010a) (Oros a Simoneit 2000).
<i>tetradekan</i>	alkány	spaľovanie uhlia	
<i>dokosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy (listnaté stromy)	(Oros, Daniel R. a Simoneit 2001)
<i>1(3H)-isobenzofuranon</i>	furány	spaľovanie biomasy	(Worton et al. 2011)
<i>benzotiofen</i>	sulfáty	spaľovanie uhlia	(Daisey et al. 1986)
<i>dodekan</i>	alkány	Doprava (dieselové motory)	(Narayanaswamy et al. 2013)
<i>tetradecyl ester benzoová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	spaľovanie biomasy	(Zhou et al. 2017)
<i>trikosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy	(Graham et al. 2003)
<i>hentriakontan</i>	alkány	spaľovanie biomasy (listnaté stromy)	(Chu a Blomquist 1980) (Oros, Daniel R. a Simoneit 2001)
<i>2,8-dimethylchinolin</i>	PAU	spaľovanie uhlia	(Clemon 1973)
<i>1(2H)-acenaftylenon</i>	PAU	spaľovanie biomasy	(Nalin et al. 2016)
<i>2-metylfenol</i>	fenoly	spaľovanie biomasy (drevo)	(Ward et al. 2006)

Klaster 4 pozostával z meraní 36 – 42 (Lokalita Dolní Lhota). Skupina meraní v danom klasteri bola charakteristická vysokými hodnotami pre *2,6-lutidín, oktadekánová kyselina, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22R, C27 $\alpha\beta\beta$ -cholestan, reten, C29 $\alpha\beta\beta$ -cholestan, chrysen, 1,2,-benzéndikarboxylová kyselina, 1,6-dimetylnaftalen, 1(3H)-isobenzofuranon, 2-metylnaftalen, 1-metylpyren, undekanová kyselina, isochinolin, levoglukosan, 1-deken, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22S, fluoranten, benzonitril, dibenzotiofen, benzen, benzo(e)pyren, indol, benzaldehyd, a zároveň nízkymi hodnotami pre *benzo(k)fluoranten, eikosan, benzonsulfonová kyselina, dodekan, tetradecyl ester benzoová kyselina, oktakosan, pentakosan, hentriakontan, 3-metylfenol, 2,8-dimethylchinolin, 2-dodekan, dodekanová kyselina, 1(2H)-acenaftylenon, benzo(ghi)fluoranten, 1-naftalenol, benzo(b)nafto(2,3-d)furan, 6-metylchinolin*.*

Podľa charakteristiky markerov pre Klaster 4 (Tabuľka 14) bola lokalita Dolní Lhota v sledovanom období charakteristická najväčším podielom emisií zo spaľovania tuhých palív, najmä uhlia, a naopak slabým vplyvom emisií z motorových vozidiel a zaujímavý je aj slabý vplyv emisií zo spaľovania biomasy.

Tabuľka 14 Charakteristika markerov (Klaster 4, smogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>2,6-lutidín</i>	pyridíny	spaľovanie uhlia	(Clemon 1973)
<i>oktadekánová kyselina</i>	karboxylových kyselín	spaľovanie biomasy	(Alves et al. 2011)
<i>17α(H), 21β(H)-hopan-22R</i>	biomarkery	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
<i>C27$\alpha\beta\beta$-cholestan</i>	biomarkery	spaľovanie fosílnych palív	(Khan et al. 2018)
<i>reten</i>	PAU	Spaľovanie biomasy (mäkké drevo)	
<i>C29$\alpha\beta\beta$-cholestan</i>	biomarkery	spaľovanie uhlia	(Shen et al. 2012)
<i>chrysen</i>	PAU	spaľovanie fosílnych palív	(Khan et al. 2018)
		spaľovanie uhlia	(Ravindra et al. 2008)

<i>1,2,-benzéndikarboxylová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	Doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie plastov a skládkového odpadu diaľkový transport (fotochemická oxidácia –napr. p-xylén)	(Fraser et al. 1998), (Simoneit et al. 2005)
<i>1,6- dimetylnaftalen</i>	PAU	Doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie tuhých palív, spaľovaní odpadu	(Mantoura et al. 1982) (Junk a Ford 1980)
<i>1(3H)-isobenzofuranon</i> <i>2-metylnaftalen</i>	furány PAU	spaľovanie biomasy spaľovaní organických materiálov (fosílna palivá, drevo)	(Worton et al. 2011) (ATSDR 2005)
<i>1-metylpyren</i>	PAU	spaľovanie fosílnych palív, dreva, benzínu a nafty	
<i>undekanová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
<i>levoglukosan</i>	anhydridy monosacharidov	spaľovanie biomasy	(Simoneit et al. 1999).
<i>17α(H), 21β(H)-hopan-22S fluoranten</i>	sulfáty PAU	spaľovanie uhlia doprava (benzínové, dieselové motory)	(Oros a Simoneit 2000), (Rybak a Olejniczak 2014).
<i>benzonitril</i> <i>dibenzotiofen</i>	nitrily sulfáty	spaľovanie biomasy doprava (benzínové, dieselové motory)	(Gilman et al. 2015)
<i>benzen</i>	aromatické uhľovodíky	doprava (benzínové, dieselové motory)	(WHO 2010)
<i>benzo(e)pyren</i>	PAU	spaľovanie uhlia, dreva, doprava (benzínové, dieselové motory)	(Jang et al. 2013)
<i>indol</i>	dusíkaté zlúčeniny	uhoľný decht	(Higashio a Shoji 2004)
<i>benzaldehyd</i> <i>benzo(k)fluoranten</i>	aldehydy PAU	biogénna hmota doprava (benzínové, dieselové motory)	(Misztal et al. 2015). (Slezakova et al., 2010)
<i>eikosan</i>	alkány	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Wu et al. 2018)
<i>benzensulfonová kyselina</i>	karboxylové kyseliny	spaľovanie uhlia	
<i>dodekan</i>	alkány	doprava (dieselové motory)	(Narayanaswamy et al. 2013)
<i>tetradecyl ester benzoová kyselina</i> <i>oktakosan</i>	karboxylové kyseliny alkány	spaľovanie biomasy	(Graham et al. 2003).
<i>pentakosan</i> <i>hentriakontan</i>	alkány alkány	biogénne zdroje spaľovanie biomasy spaľovanie biomasy spaľovanie biomasy (listnaté stromy)	(Choi et al. 2015), (Hays et al. 2005). (Iinuma et al. 2007). (Oros, Daniel R. a Simoneit 2001)
<i>3-metylphenol</i> <i>2,8-dimetylchinolin</i> <i>dodekanová kyselina</i>	fenoly PAU karboxylové kyseliny	spaľovanie biomasy spaľovanie uhlia spaľovanie biomasy	(Fabbri et al. 2008). (Clemo 1973). (Hays et al. 2005).
<i>1(2H)-acenaftylenon</i>	PAU	spaľovanie biomasy	(Nalin et al. 2016)

<i>benzo(ghi)fluoranten</i>	PAU	spaľovanie dreva, uhlia, doprava (benzínové, dieselové motory)	
<i>1-naftalenol</i>	alkoholy	doprava (dieselové motory)	(Sidhu et al. 2005)
<i>benzo(b)nafto(2,3-d)furan</i>	furány	spaľovanie biomasy (borovicové drevo)	(Wu et al. 2002), (Fitzpatrick et al. 2007),
<i>6-metylchinolin</i>	PAU	spaľovanie v domácich kotloch	

Klaster 5 pozostával z meraní 29 – 35 a 47 – 49 (lokalita Studénka a Věrnovice – časť meraní). Daná skupina meraní bola charakteristická vysokými hodnotami pre: *indeno(1,2,3-cd)pyren*, *chrysen*, *benzo(ghi)perylene*, *acenaftylene*, *chinolin*, *5-metylchinolin*, *pyridin*, *benzen*, *benzo(e)pyren*, *pyren*, *galaktosan*, *styren*, *2-metylpyridin*, *6-metylchinolin*, *fenol*, *naftalen*, *17 α (H)*, *21 β (H)-hopan-22R*, *17 α (H)*, *21 β (H)-hopan-22S*, *pentadekan*, *fluoranten*, *levoglukosan*, *7-metylchinolin*, *toluén*, *C29 $\alpha\beta\beta$ -cholestan*, *heptadekan*, *C27 $\alpha\beta\beta$ -cholestan*, *hexadekan*, *manosan*, a zároveň nízkymi hodnotami pre *1-metylfenantren*, *2-metylantracen*, *tiofen*, *tetrakosan*, *p-xylen*, *2-metylisochynolin*, *2-metyldibenzofuran*, *undekanova kyselina*, *1,2-benzendikarboxylová kyselina*, *benzo(b)nafto(2,3-d)furan*, *1-naftalenol*, *oktakosan*, *pentakosan*, *1-deken*, *2-dodeken*, *fluoren*, *1-metylpyren*, *trikosan*, *1-metylantracen*, *1,6-dimetylnaftalen*

Z výsledkov charakterizácie najvýznamnejších markerov pre Klaster 5 (Tabuľka 15), resp. lokality Studénka a Věrnovice boli v sledovanom období najvýznamnejšie zastúpené markery pre emisie z motorových vozidiel, menší vplyv mali emisie zo spaľovania uhlia a biomasy.

Tabuľka 15 Charakteristika markerov (Klaster 5, smogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>indeno(1,2,3-cd)pyren</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Zechmeister et al. 2006).
<i>chrysen</i>	PAU	spaľovanie uhlia	(Ravindra et al. 2008).
<i>benzo(ghi)perylene</i>	PAU	doprava (benzínové motory)	(Stogiannidis a Laane 2015).
<i>acenaftylene</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory) cigaretový dym spaľovanie ropy, uhlia a dreva	
<i>chinolin</i>	PAU	koksárenský uhoľný decht	(Blümer et al. 2011),
<i>5-metylchinolin</i>	PAU	spaľovanie v domácich kotloch	(Fabiańska et al. 2016).
<i>pyridin</i>	dusíkaté zlúčeniny	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>benzen</i>	aromatické zlúčeniny	doprava (benzínové, dieselové motory)	(WHO 2010)
<i>benzo(e)pyren</i>	PAU	spaľovanie uhlia, dreva, doprava (benzínové, dieselové motory)	(Jang et al. 2013)
<i>pyren</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory) biomasa (drevo a traviny)	

<i>galaktosan</i>	anhydridy monosacharidov	spalovanie biomasy	(Simoneit 2002)
<i>styren</i>	aromatické zlúčeniny	spaľovanie plastov	(Orecchio et al. 2017).
<i>2-metylpyridin</i>	dusíkaté zlúčeniny	spaľovaní fosílnych palív	(Sims & O'Loughlin, 1989)
<i>fenol</i>	fenoly	doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie biomasy (drevo)	(Markiewicz et al. 2017), (Schauer et al. 2001).
<i>naftalen</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie uhlia	(Jia a Batterman 2010) (Oros a Simoneit 2000).
<i>17α(H), 21β(H)-hopan-22R</i> <i>17α(H), 21β(H)-hopan-22S</i> <i>pentadekan</i>	sulfáty sulfáty alkány	doprava (benzínové motory)	
<i>fluoranten</i>	PAU	doprava (dieselové motory)	(Boström et al. 2002)
<i>levoglukosan</i>	anhydridy monosacharidov	spaľovanie biomasy	(Simoneit et al. 1999).
<i>toluén</i>	aromatické zlúčeniny	doprava (benzínové, dieselové motory)	(Gelencsér et al. 1997).
<i>C29$\alpha\beta\beta$-cholestan</i>	sulfáty	spaľovanie fosílnych palív	(Khan et al. 2018).
<i>heptadekan</i> <i>C27$\alpha\beta\beta$-cholestan</i>	alkány sulfáty	spaľovanie fosílnych palív	(Khan et al. 2018).
<i>hexadekan</i>	alkány	doprava (benzínové, dieselové motory)	(ATSDR 1999)
<i>manosan</i>	anhydridy monosacharidov	spaľovanie biomasy	(Simoneit et al. 1999).
<i>1-metylfenantren</i>	PAU	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>2-metylantracen</i>	PAU	spaľovanie biomasy (drevo)	(Fine et al. 2004)
<i>tiofen</i> <i>tetrakosan</i> <i>p-xylen</i>	sulfáty alkány aromatické zlúčeniny	spaľovanie uhlia spaľovanie uhlia doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie uhlia	(Larrañaga et al. 2016). (Oros a Simoneit 2000).
<i>2-metyldibenzofuran</i> <i>undekanova kyselina</i>	furány karboxylové kyseliny	spaľovaní uhlia	(Graedel et al. 1986), (Oros a Simoneit 2000)
<i>1,2-benzendikarboxylová kyselina</i> <i>benzo(b)nafto(2,3-d)furan</i>	karboxylové kyseliny furány	doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovania biomasy (borovicové drevo) spaľovanie lignitu	(Sheesley et al. 2010). (Fitzpatrick et al. 2007) (Fabbri et al. 2009).
<i>1-naftalenol,</i>	alkoholy	doprava (dieselové motory)	(Sidhu et al. 2005)
<i>oktakosan,</i>	alkány	biogénne zdroje spaľovanie biomasy	(Choi et al. 2015), (Hays et al. 2005).
<i>pentakosan</i> <i>fluoren</i>	alkány PAU	spaľovanie biomasy doprava (dieselové motory)	(Iinuma et al. 2007). (Mi et al. 2000).
<i>1-metylpyren</i>	PAU	spaľovania fosílnych palív, dreva, benzínu a nafty	

<i>trikosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy, spaľovanie nafty a odpadu	(Chu a Blomquist 1980), (Simoneit 1984) (Eiceman et al. 1981)(Tong et al. 1984), (Fine et al. 2004)
<i>1-metylantracen</i>	PAU	spaľovanie biomasy (drevo)	(Mantoura et al. 1982) (Junk a Ford 1980)
<i>1,6-dimetylnaftalen</i>	PAU	doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie tuhých palív, spaľovanie odpadu	(Mantoura et al. 1982) (Junk a Ford 1980)

Z výsledkov Hierarchickej klastrovej analýzy na hlavných komponentách a charakteristikou najvýznamnejších markerov pre dané klastre vyplýva, že pre každú sledovanú lokalitu sa na zhoršenej kvalite ovzdušia počas smogovej situácie, ktorá je charakteristická zhoršenými rozptylovými podmienkami, podieľa iný významný zdroj.

Najviac špecifická lokalita sa ukázala lokalita Poruba, čo sa ukázalo už v analýze PCA, a následne v klastrovej analýze, kde sa najviac líšila od lokality Radvanice. Najväčší príspevok na znečistení mali počas smogovej situácie v lokalite Poruba emisie z dopravy, najvyššie hodnoty v danej lokalite mal benzo(a)pyrén. Emisie z domáceho spaľovania sa ukázali ako najnižšie v danej lokalite.

Ďalšou špecifickou lokalitou bola lokalita Dolní Lhota, ktorá bola najviac podobná lokalite Poruba. V lokalite Dolní Lhota mali najväčší príspevok na znečistení emisie zo spaľovania v domácnostiach, konkrétne najväčší príspevok malo spaľovanie uhlia. Naopak najnižší príspevok mali emisie z dopravy, a dokonca aj zo spaľovania biomasy.

Ako samostatná oblasť bola ešte špecifická oblasť Radvanice, kde prebiehali merania na 2 lokalitách, vzdialených od seba cca 1 km (výškový rozdiel medzi lokalitami je max. 10 m). Konkrétne na lokalite v blízkosti bývalého zberného dvoru OZO s.r.o., kde je v okolí hustá zástavba rodinných domov, a na lokalite Nad Obcí, v ktorej okolí je výrazne redšia domová zástavba a v bezprostrednom okolí sú lesy. Z výsledkov analýzy vyplýva, že čo sa týka znečistenia počas smogovej situácie, medzi lokalitami nebol žiaden rozdiel. Oblasť je zaujímavá tým, že počas smogovej situácie tu mali najväčší vplyv emisie zo spaľovania biomasy, konkrétne dreva. Naopak, najmenší podiel na znečistení mali emisie zo spaľovania uhlia a emisie z biogénnej hmoty.

Čo sa týka podobnosti lokalít, najpodobnejšie si boli lokality Mariánské Hory, Věřnovice (prvé 4 dni odberu), a Mosty u Českého Těšína, ktoré sa podľa podobnosti zastúpenia zlúčenín zoskupili do jedného klastru. Najväčší vplyv na zhoršenú kvalitu ovzdušia v daných lokalitách mali emisie z domáceho spaľovania, kde boli rovnakým dielom zastúpené emisie zo spaľovania uhlia aj zo spaľovania biomasy. Najmenší vplyv mali na danej lokalite hlavne emisie z výfukov motorových vozidiel.

Podobný charakter znečistenia vykazovali aj lokalita Studénka s lokalitou Veřnovice (posledné 3 dni odberu vzoriek). Fakt, že sa merania z lokality Veřnovice rozdelili do dvoch klastrov môže naznačovať zmenu prúdenia vetra v polovici meracej kampane. Na zhoršenej kvalite ovzdušia počas smogovej situácie sa v daných lokalitách sa podieľali hlavne emisie z dopravy. Lokality sú od seba síce vzdialené cca 40 km, avšak v blízkosti oboch odberových miest sa nachádza spoločný hlavný diaľničný ťah D1. Významný vplyv mali aj emisie zo spaľovania uhlia domácich kotlov.

5.2.2 Nesmogová situácia

Analýza rozptylu (ANOVA)

Za účelom zistenia, či je medzi jednotlivými lokalitami štatistický významný rozdiel v jednotlivých funkčných skupinách organických látok, bola pre jednotlivé funkčné skupiny vykonaná analýza rozptylu (ANOVA). Pre účely analýzy rozptylu boli hodnoty koncentrácií pre jednotlivé funkčné skupiny sčítané. Celkové hodnoty zobrazujú boxploty v Obrázku 19 a 20.

Konkrétne bolo zisťované, či rôzne hladiny faktoru lokalita robia rozdiel v odpovedi a či je signifikantný. Pri zistení signifikantného rozdielu v ANOVA teste bol následne vykonaný Tukeyho HSD post hoc test, ktorý určil medzi ktorými lokalitami je rozdiel v strednej hodnote koncentrácií špecifických funkčných skupín. Tukey HSD post hoc test porovnáva stredné hodnoty všetkých možných párov – v tomto prípade všetkých možných párov faktoru lokalita. Rozdiely boli považované za signifikantné na hladine významnosti $\alpha = 0.05$ pre všetky analýzy. Podrobné výsledky sú ANOVA testu a Tukey HSD post hoc testu sú uvedené v tabuľke 16.

Výsledky ANOVA testu odhalili, že signifikantný rozdiel medzi lokalitami sa týkal len chemickej skupiny alkány/cykloalkány. U ostatných chemických skupín nebol pozorovaný signifikantný rozdiel medzi lokalitami.

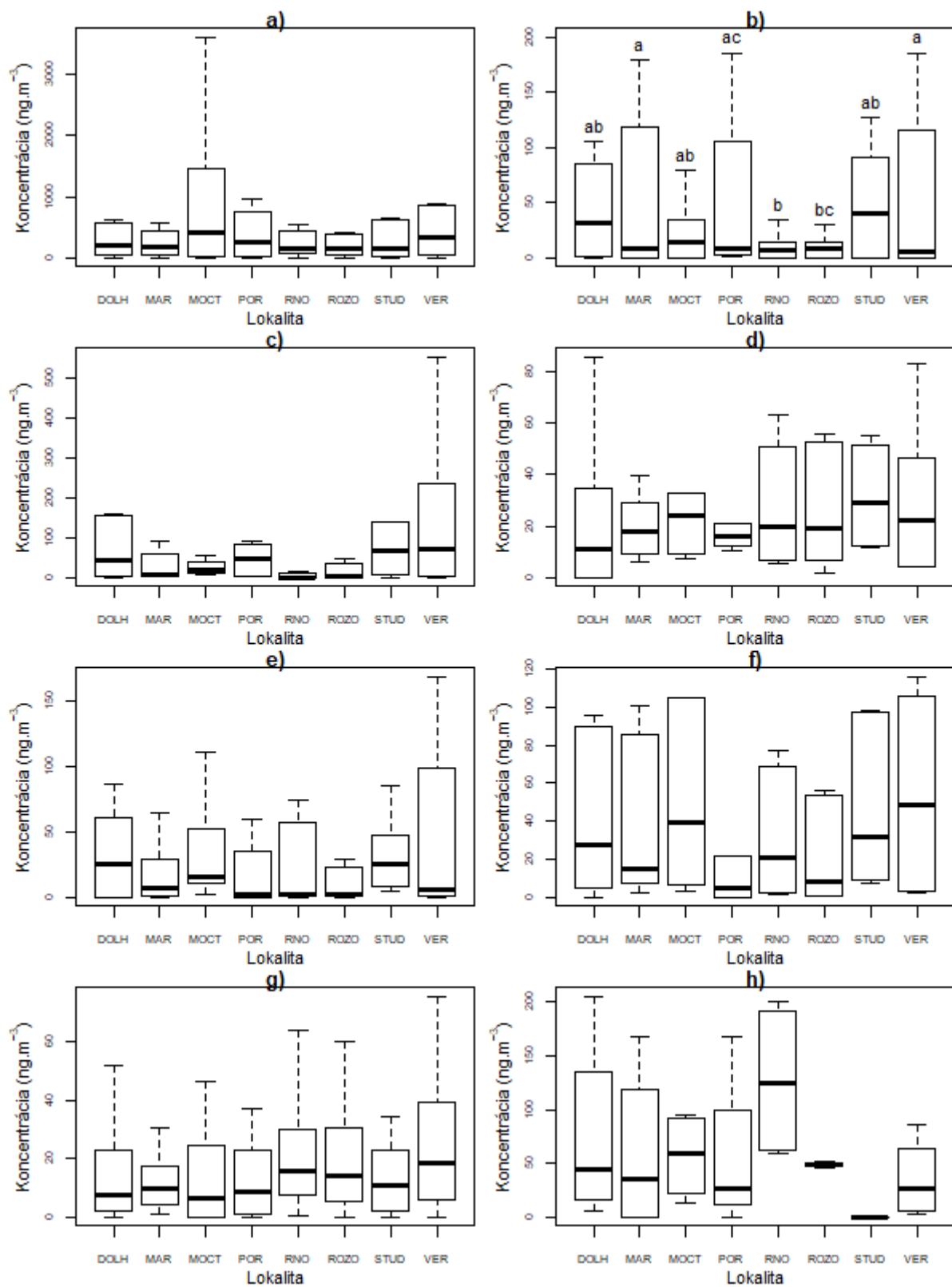
Koncentrácie všetkých látok v jednotlivých chemických skupinách (medián, kvartily) pre jednotlivé lokality ako aj rozdiely medzi lokalitami vyobrazujú boxploty v Obrázku 24 a 25.

Tabuľka 16 Výsledky ANOVA testu a Tukeyho testu pre jednotlivé skupiny a lokality, nesmogová situácia

Chemická skupina	ANOVA, p-hodnota	Tukey post-hoc test (Rozdiely medzi lokalitami) ¹
Aromatické uhľovodíky	0,998	-
Alkány, cykloalkány	5,86.10 ⁻⁰⁵ ***	RNO-MAR, ROZO-MAR, RNO-POR, VER-RNO, VER-ROZO
Alkény, cykloalkény	0,113	-
Fenoly	0,992	-
Dusíkaté zlúčeniny	0,238	-
Furány, pyrány	0,523	-
PAU	0,0828 .	-
Karboxylové kyseliny	0,237	-
Biomarkery	0,952	-

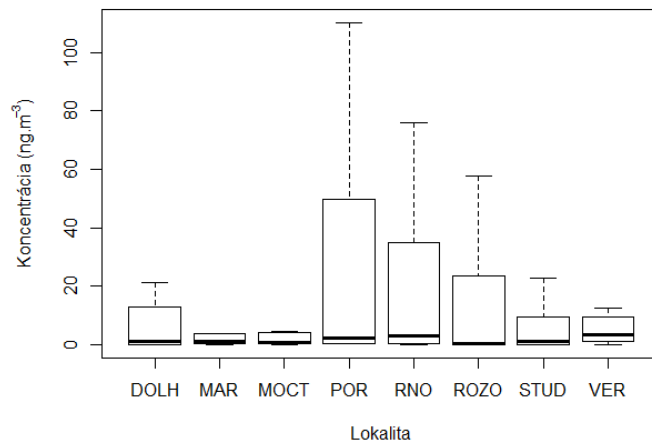
Kódy signifikancie: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.'

¹ ID lokality: DOLH – Dolní Lhota, MAR – Mariánské Hory, MOCT – Mosty u Českého Těšína, POR – Poruba, RNO – Radvanice, Nad Obcí, ROZO – Radvanice, OZO s.r.o, STUD – Studénka, VER – Věřnovice



Obrázok 24 Boxploty pre výsledky ANOVA testu, nesmogová situácia

a) aromatické uhľovodíky b) alkány/cykloalkány c) alkény/cykloalkény d) fenoly e) dusíkaté zlúčeniny f) furány g) PAU h) karboxylové kyseliny. Zhodné písmena nad jednotlivými boxplotmi idnikujú zhodnosť stredných hodnôt pre dané lokality, odlišnosť písmen označuje signifikantný rozdiel



Obrázok 25 Boxploty pre výsledky ANOVA testu, nesmogová situácia biomarkery

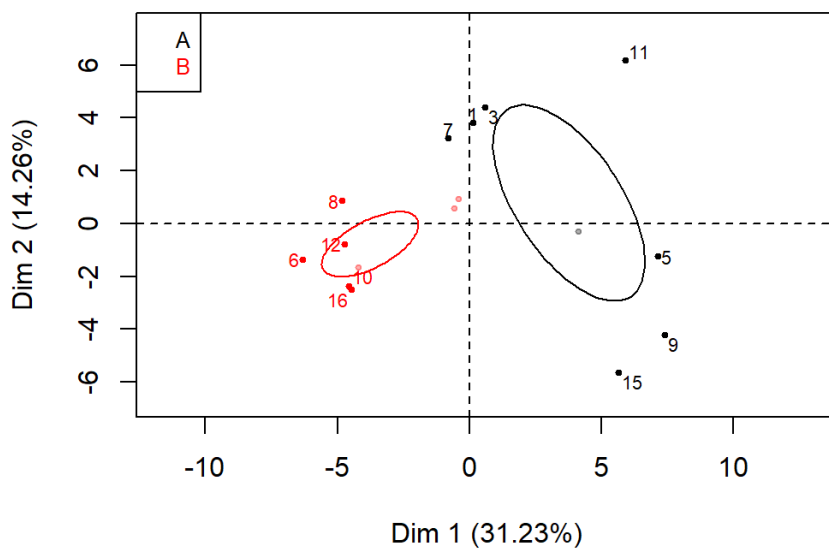
Analýza hlavných komponent (PCA)

Dataset meraní z nesmogovej sezóny pozostával z 16 pozorovaní a 69 premenných – z toho 2 kvalitatívnych (deň a lokalita). V analýze nebol zistený žiadny outlier.

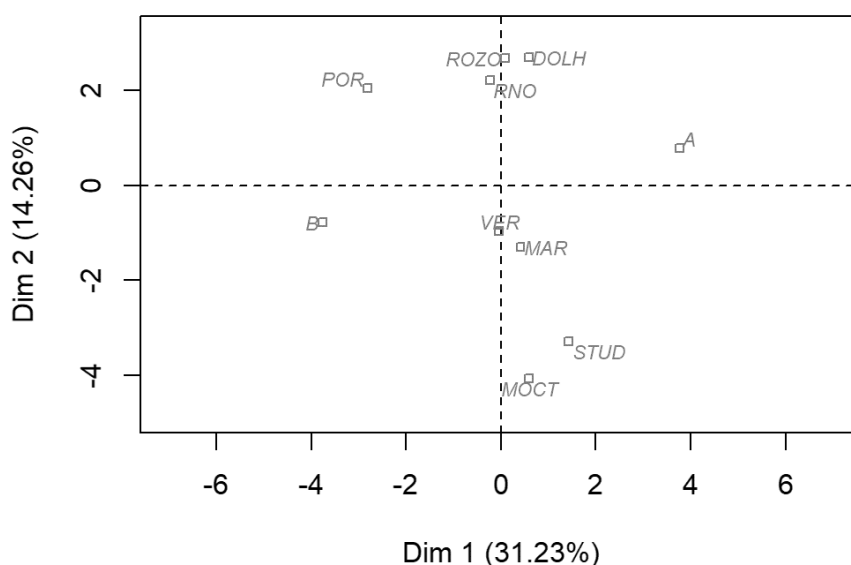
Výsledok PCA je zobrazený formou faktorovej mapy meraní (Individuals factor map), ktorá je popísaná prvými dvoma hlavnými komponentami, z ktorých PC1 pokrýva 31,54 % a PC2 14,13 % celkového rozptylu dát (celkovo 45,66%), čo je silno signifikantná variabilita.

Odhad správneho počtu os pre interpretáciu navrhuje obmedziť analýzu na prvé 4 osy (hlavné komponenty), lebo len tieto osy nesú skutočnú/relevantnú informáciu.

Dataset pre nesmogovú situáciu obsahoval 2 kvalitatívne premenné – lokalita a deň. p-hodnota Wilksovho lambda testu indikuje, ktoré kvalitatívne premenné (faktory) sú najlepšie oddelené na roviny, resp., ktoré najlepšie popisujú vzdialenosť medzi meraniami. Z výsledkov testu vyšla signifikantná p-hodnota 0,0001550787 pre kvalitatívnu premennú deň. Faktor deň teda najlepšie popisuje vzdialenosť medzi meraniami. Obrázok 26 zobrazuje faktorovú mapu meraní (z výsledkov PCA), kde A, B označujú jednotlivé dni meraní (resp. 1. a 2. deň odberu) a merania sú zafarbené podľa faktoru deň. Na obrázku je vidieť, že merania sú na prvej hlavnej komponente jednoznačne oddelené podľa kvalitatívnej premennej deň. Obrázok 27 zobrazuje kvalitatívnu faktorovú mapu z výsledkov PCA, kde sú na prvých dvoch hlavných komponentách zobrazené len kvalitatívne premenné lokalita a deň. Z obrázku je vidieť, že na prvej hlavnej komponente PC1 (v obrázku Dim 1), ktorá zachytáva najvyššie percento vysvetliteľnej variability bol na rozdelenie meraní rozhodujúci faktor deň. A naopak, na druhej hlavnej komponente bol na rozdelenie meraní viac rozhodujúci faktor lokalita.

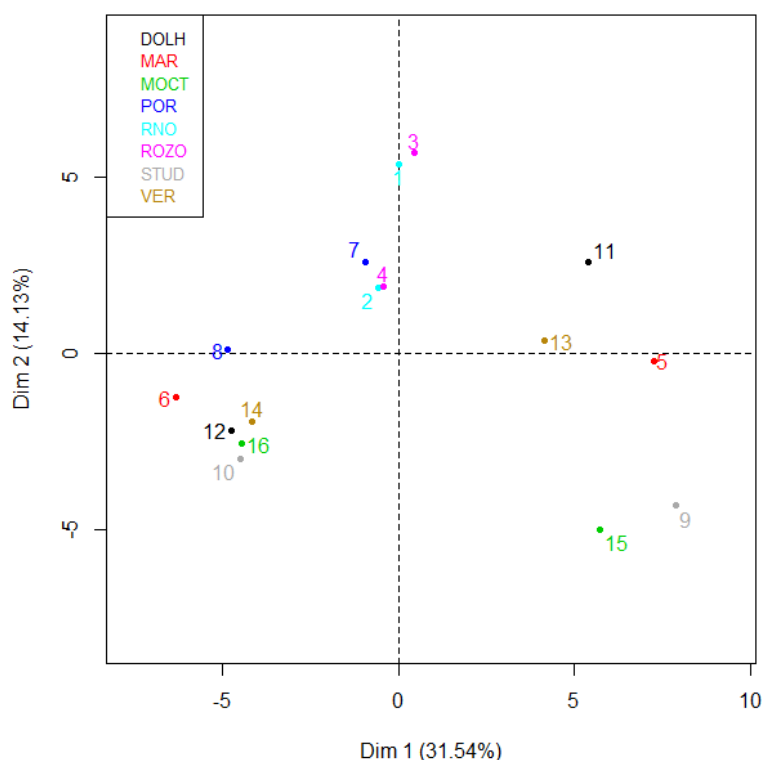


Obrázok 26 Faktorová mapa meraní (PCA), nesmogová situácia
(A – prvý deň merania, B – druhý deň merania)



Obrázok 27 Kvalitatívna faktorová mapa (PCA), nesmogová situácia

Výsledky PCA pre samotné merania sú zobrazené v Obrázku 28, kde je možné pozorovať, že prvá hlavná komponenta PC1 (v obrázku Dim1) rozdelila naľavo merania 6, 8, 10, 12, 14, 16 (2. deň merania), ktoré boli charakterizované zápornými súradnicami na ose, od meraní 5, 9, 11, 13, 15 1.deň (merania) napravo, ktoré boli charakterizované kladnými súradnicami na ose. V tomto prípade hrala významnejšiu úlohu kvalitatívna premenná deň odberu ako samotná lokalita, resp. charakter danej lokality. Na druhej hlavnej komponente PC2 (v obrázku Dim2) sa vyčlenili merania 1, 2, 3, 7 v hornej časti, resp. na súradniciach v pozitívnom smere od meraní 9, 10, 15, 16 dolnej polovici, resp. na súradniciach v negatívnom smere. V tomto prípade hrala významnú úlohu pri rozdelení premenná lokalita - oddelili sa merania z lokalít Radvanice Nad Obcí a Radvanice OZO a z lokality Poruba od ostatných meraní, z čoho môžeme usudzovať, že dané lokality sú ovplyvnené stabilnejším zdrojom v porovnaní s ostatnými lokalitami, na ktorý nemá až taká vplyv napr. zmena prúdenia vetra ako to môže byť v prípade ostatných lokalít.

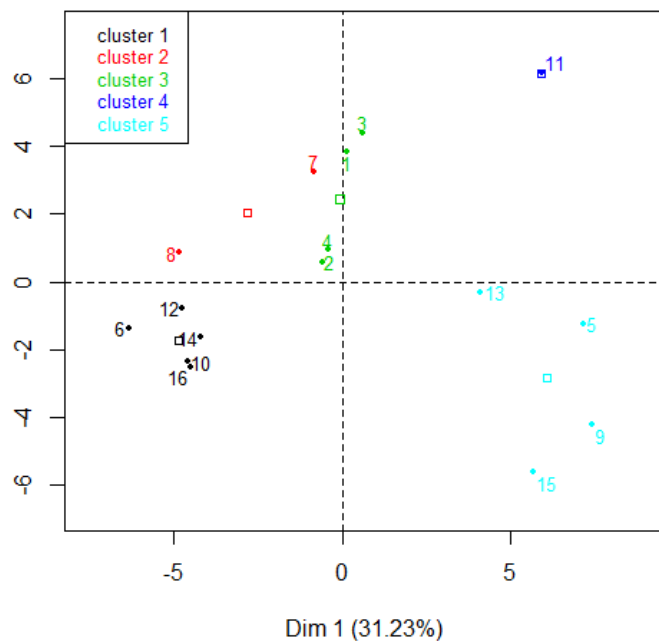


Obrázok 28 Výsledky PCA, nesmogová situácia

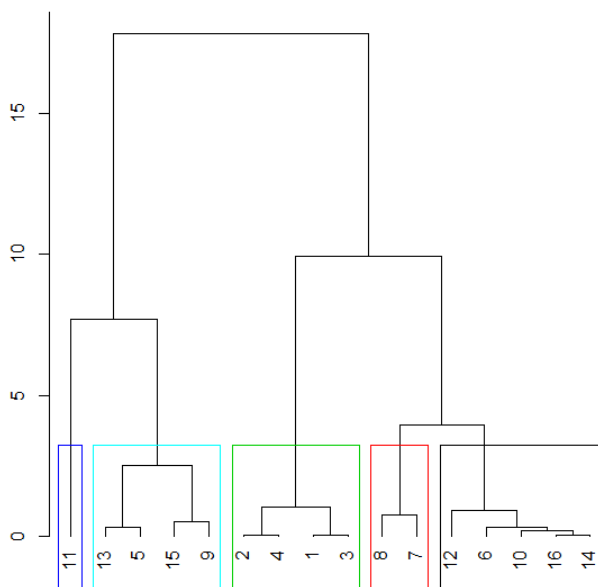
(DOLH – Dolní Lhota, MAR – Mariánské Hory, MOCT – Mosty u Českého Těšína, POR – Poruba, RNO – Radvanice, Nad Obcí, ROZO – Radvanice, OZO s.r.o, STUD – Studénka, VER – Věřnovice)

Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách (HCPC)

Na výsledkoch PCA bola následne vykonaná HCPC s cieľom zoskupiť merania s najpodobnejšími zlúčeninami. V prípade dát z nesmogovej situácie bola HCPC vykonaná na prvých štyroch hlavných komponentách. Zhlukovanie 16 meraní z ôsmich sledovaných lokalít viedlo k výsledku piatimi rozlíšiteľnými klastrami – na Obrázku 29 sú výsledky zobrazené pomocou tzv. faktorovej mapy meraní, na Obrázku 30 je vyobrazený klasický dendrogram. Výsledné klastre (zhluky) sa však medzi sebou líšili vo svojich chemických vlastnostiach, resp. zlúčeninách, ktoré charakterizovali jednotlivé klastre. Detailné vyhodnotenie výsledných klastrov aj s charakteristickými zlúčeninami je popísané nižšie.



Obrázok 29 Výsledky HCPC (Faktorová mapa), nesmogová situácia



Obrázok 30 Výsledky HCPC (dendrogram), nesmogová situácia

(Klaster 1 – čierny, Klaster 2 – červený, Klaster 3 - zelený, Klaster 4 – tmavo modrý, Klaster 5 – svetlo modrý)

Klaster 1 pozostával z meraní 6, 10, 12, 14, 16 (ide o 2. deň merania na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Dolní Lhota, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína). Pre skupinu meraní v danom klasteri boli charakteristické vysoké hodnoty pre *heptakosan*, *hexakosan*, *trikosan*, *pentakosan*, *oktadekan*, *2,3,6-trimetylpyridin* (zoradené od najsilnejšej zlúčeniny), a zároveň nízke hodnoty pre *levoglukosan*, *manosan*, *2-metylfenol*, *acenaftylen*, *benzen*, *reten*, *p-xylen*, *2-metylfenol*, *pristan*, $\alpha\beta\beta(20R,24R)$ -24-ethylcholestan, *toulen*, *fenol*, *1-metylnaftalen*, $\alpha\beta\beta(20R,24S)$ -24-methylcholestan (zoradené od najslabšej zlúčeniny).

Z výsledkov charakterizácie najvýznamnejších markerov pre Klaster 1 (Tabuľka 17) vyplýva, že dané lokality (Mariánské Hory, Studénka, Dolní Lhota, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína) boli počas 2. dňa marenia zaťažené hlavne významným vplyvom emisií zo spaľovania uhlia, a naopak najslabší vplyv mali emisie zo spaľovania biomasy a dopravy.

Tabuľka 17 Charakteristika markerov (Klaster 1, nesmogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>heptakosan</i> <i>hexakosan</i> <i>trikosan</i> <i>pentakosan</i> <i>oktadekan</i> <i>2,3,6-trimetylpyridin</i>	alkány dusíkaté zlúčeniny	spaľovanie uhlia Spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>levoglukosan</i> <i>manosan</i> <i>2-metylfenol</i>	anhydridy monosacharidov fenoly	spaľovanie biomasy spaľovanie biomasy (drevo)	(Simoneit et al. 1999). (Ward et al. 2006).
<i>acenaftalen</i>	PAU	Doprava (benzínové, dieselové motory) cigaretový dym spaľovane uhlia a dreva	
<i>benzen,</i>	aromatické uhľovodíky	Doprava (benzínové, dieselové motory) Doprava (benzínové, dieselové motory)	(WHO 2010), (Jia et al. 2008).
<i>reten</i>	PAU	Spaľovanie biomasy (mäkké drevo)	(Ramdahl 1983)
<i>p-xylen</i> <i>2-metylfenol</i>	aromatické uhľovodíky fenoly	Prítomnosť v ropnom a uhoľnom dechte spaľovanie biomasy (drevo)	(Ward et al. 2006)
<i>pristan</i>	sulfáty	Doprava (benzínové, dieselové motory)	(Alves 2008)
<i>αββ(20R,24R)-24-ethylcholestan</i> <i>toluen</i>	sulfáty aromatické uhľovodíky	ropné znečistenie Doprava (benzínové, dieselové motory)	(Farrán et al. 1987) (Gelencsér et al. 1997)
<i>fenol</i>	fenoly	Doprava (benzínové, dieselové motory) spaľovanie biomasy (drevo)	(Markiewicz et al. 2017), (Schauer et al. 2001)
<i>1-metylnaftalen</i>	PAU	spaľovaní organických materiálov (napr. fosílna palivá, drevo)	(ATSDR 2005).
<i>αββ(20R,24S)-24-methylcholestan</i>	sterány	Ropné znečistenie	(Farrán et al. 1987)

Klaster 2 pozostával z meraní 7 – 8 (lokalita Poruba). Skupina meraní v danom klasteri nebola charakterizovaná vysokými hodnotami žiadnych zlúčenín, avšak boli zistené nasledovné charakteristické zlúčeniny s najnižšími hodnotami: *dibenzofuran*, *2-methyl-1H-pyrol*, *3-metylchinolin*, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)benzen (zoradené od najslabšej zlúčeniny).

Z charakteristiky markerov (Tabuľka 18) ktoré mali najnižšie hodnoty v danom klasteri je zrejmé, že Klaster 2, resp. lokalita Poruba bola v období merania charakteristická slabým vplyvom emisií zo spaľovania v domácnostiach a priemyslom.

Tabuľka 18 Charakteristika markerov (Klaster 2, nesmogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>dibenzofuran</i>	furány	spaľovacie procesy, prítomnosť v uhoľnom dechte	(Bixiong et al. 2006), (Lee et al. 2004b).
<i>2-methyl-1H-pyrol</i>	dusíkaté zlúčeniny	metalurgický priemysel	
<i>3-metylchinolin</i>	PAU	biogénna hmota	
1-methyl-4-(1-methylethenyl)benzen	aromatické uhľovodíky	koksárenský uhoľný decht	(Blümer et al. 2011), (Gilman et al. 2015).

Klaster 3 pozostával z meraní 1 – 4 (lokality Radvanice nad Obcí a Radvanice OZO). Skupina meraní v danom klasteri bola charakteristická vysokými hodnotami pre *reten*, a naopak najnižšími hodnotami pre *n-dodekan*, *trikosan*, *hexakosan*, *pentakosan*, *2,3,6-trimetylpyridin*, *heptakosan*, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22R (zoradené od najslabšej zlúčeniny).

U Klasteru 3, resp. pre lokality Radvanice Nad Obcí a Radvanice OZO nie je možné úplne jednoznačne hodnotiť charakteristické zdroje (Tabuľka 19), pretože významne vysoké hodnoty pre klaster mala len jedna zlúčenina, ktorá môže byť marker pre spaľovanie aj uhlia ale aj biomasy, a zároveň zlúčeniny, ktoré mali najnižšie hodnoty v danom klasteri taktiež nie sú úplne jednoznačné, zastupujú spaľovacie procesy pre rôzne palivá, vrátane uhlia a biomasy.

Tabuľka 19 Charakteristika markerov (Klaster 3, nesmogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>reten</i> ,	PAU	spaľovanie uhlia, biomasy	(Shen et al. 2012).
<i>n-dodekan</i>	alkány	Doprava (benzínové, dieselové motory)	
<i>trikosan</i>	alkány	spaľovanie biomasy	(Chu a Blomquist 1980), (Simoneit 1984).
<i>hexakosan</i>	alkány	spaľovanie nafty a odpadu	
<i>pentakosan</i>	alkány	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
<i>2,3,6-trimetylpyridin</i>	dusíkaté zlúčeniny	spaľovanie biomasy	(Iinuma et al. 2007)
<i>heptakosan</i>	alkány	Spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)

17 α (H), 21 β (H)-hopan-22R biomarkery spaľovanie uhlia (Oros a Simoneit 2000)

Klaster 4 pozostával len z jediného merania 11 (ide o 1. meranie na lokalite Dolní Lhota). Toto meranie bolo charakteristické vysokými hodnotami pre *p-xylen, styren, benzonitril, manosan, benzen, toluen* (zoradené od najsilnejšej zlúčeniny), a zároveň nízkymi hodnotami pre 2-metylbenzofuran *chrysen, 1-dekan, pentadekan, 3-metylpyridin, etylbenzen* (zoradené od najslabšej zlúčeniny).

Z výsledkov charakterizácie najvýznamnejších markerov pre Klaster 4 (Tabuľka 20), vyplýva, že 1. deň merania na lokalite Dolní Lhota bolo charakteristické silným vplyvom emisií z dopravy, a naopak, slabým vplyvom emisií zo spaľovania biomasy a uhlia.

Tabuľka 20 Charakteristika markerov (Klaster 4, nesmogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>p-xylen</i>	aromatické uhľovodíky	Prítomný v ropnom a uhoľnom dechte	
<i>styrén</i>	aromatické uhľovodíky	spaľovania plastov otery behúňov pneumatík spaľovanie plastov	(Orecchio et al. 2017) (Pierson a Brachaczek 2011)(Unice et al. 2012)
<i>benzonitril, manosan, benzen, toluén</i>	nitrily markery aromatické uhľovodíky aromatické uhľovodíky	spaľovanie biomasy spaľovanie biomasy Doprava (benzínové, dieselové motory) Doprava (benzínové, dieselové motory)	(Gilman et al. 2015). (Simoneit et al. 1999). (WHO 2010). (Gelencsér et al. 1997).
2-metylbenzofuran	furány	spaľovaní biomasy	(Lusini et al. 2014).
<i>chrysen</i>	PAU	spaľovania uhlia	(Ravindra et al. 2008).
<i>1-dekan</i>	alkány	Doprava (benzínové motory)	
<i>pentadekan</i>	alkány	Doprava (benzínové motory)	
<i>3-metylpyridin</i>	dusíkaté zlúčeniny	spaľovaní fosílnych palív vrátane uhlia	(Sims a O'Loughlin 1989),
<i>etylbenzen</i>	aromatické uhľovodíky	Doprava (benzínové motory), priemysel	(Montero-Montoya et al. 2018).

Klaster 5 pozostával z meraní 5, 9, 13, 15 (ide o 1. meranie na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína). Skupina meraní v danom klasteri bola charakteristická vysokými hodnotami pre *chrysen, naftalen, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22R, fenol, 17R(H)-22,29,30-trisnorhopen, pyridin, 17 α (H), 21 β (H)-hopan-22S, 2-metylphenol, benzofurán, toluén, pristan, 2-metylbenzofuran, 1-trideken, benzen, 2-metyl-naftalen* (zoradené od najsilnejšej zlúčeniny), a zároveň nízkymi hodnotami pre *oktakosan, tetradekan, tetrakosan, dokosan, nonadekan, heptadekan, oktadekan, dodekan dekan* (zoradené od najslabšej zlúčeniny).

Z výsledkov charakterizácie najvýznamnejších markerov pre Klaster 5 (Tabuľka 21), resp. meranie z 1. dňa na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína, vyplýva, že na daných odberových lokalitách mali v daný deň merania najväčší vplyv emisie zo spaľovania uhlia a z dopravy, naopak najmenší vplyv mali emisie zo spaľovania biomasy.

Tabuľka 21 Charakteristika markerov (Klaster 5, nesmogová situácia)

Zlúčenina	Zaradenie	Zdroj	Literatúra
<i>chrysen</i>	PAU	spaľovania uhlia	(Ravindra et al. 2008).
<i>naftalén</i>	PAU	emisie z dopravy	(Batterman et al. 2012).
17 α (H), 21 β (H)-hopan-22R	sulfáty	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
fenol	fenoly	z benzínových a naftových motorových vozidiel	(Markiewicz et al. 2017)
17R(H)-22,29,30-trisnorhopen	markery	emisie zo spaľovania dreva	(Schauer et al. 2001).
<i>pyridín</i>	dusíkaté zlúčeniny	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
17 α (H), 21 β (H)-hopan-22S	sulfáty	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
2-metylfenol	fenoly	spaľovanie dreva	(Ward et al. 2006),
benzofurán	furány	spaľovanie biomasy	(Stockwell et al. 2015)
<i>toluén</i>	aromatické uhľovodíky	motorové vozidlá	(Gilman et al. 2015).
<i>pristan</i>	markery	Motorové vozidlá	(Gelencsér et al. 1997).
2-metylbenzofuran	furány	spaľovaní biomasy	(Alves 2008).
<i>benzen</i>	aromatické uhľovodíky	emisie z dopravy	(Lusini et al. 2014).
2-metylnaftalen	PAU	spaľovanie organických materiálov (fosílna palivá, drevo)	(WHO 2010)
oktacosan	alkány	spaľovanie biomasy	(ATSDR 2005).
tetradekan	alkány	z dopravy	
tetracosan	alkány	spaľovanie uhlia	(Hays et al. 2005)
dokosan	alkány	spaľovania listnatých stromov	(Schauer et al. 1999),
<i>nonadekan</i>	alkány	spaľovaní uhlia	(Oros a Simoneit 2000)
<i>heptadekan</i>	alkány	uvoľňuje z dopravy	(ATSDR 1999)
<i>oktadekan</i>	alkány	spaľovanie uhlia	(Oros a Simoneit 2000).
<i>dodekan</i>	alkány	dieslové motory	(Narayanaswamy et al. 2013)
<i>dekan</i>	alkány	spaľovaní biomasy	(Fujita 2001)
		emisie z motorových vozidiel	

V nesmogovej situácii boli k dispozícii dáta z chemickej analýzy len pre dva dni odberu, čo je pre objektívne závery naozaj málo, a prejavilo sa to aj vo výsledkoch analýzy. Kedy nebolo možné presne určiť charakteristické zlúčeniny pre výsledné klastre, resp. nie je možné vplyv zdrojov jednoznačne kvantifikovať.

Výsledky mnohorozmerných analýz ukázali, že kvalitatívna premenná deň mala významnejší vplyv na rozdelenie meraní do klastrov než samotná lokalita. Avšak zaujímavé je, že toto neplatilo v prípade

lokality Radvanice a Poruba, ktoré sa opäť vydělili do samostatných klastrov. Z takého výsledku sa dá usudzovať, že u týchto lokalít prevládal stabilnejší zdroj, na ktorý nemajú vplyv napr. zmeny prúdenia vetra. Lokalita Radvanice bola opäť charakteristická vplyvom emisií zo spaľovania v domácnostiach. Pre lokalitu Poruba sa z analýzy neprejavil žiaden zdroj ako najvýznamnejší. Ukázalo sa však, že najslabší vplyv v danej lokalite mali emisie z priemyslu a zo spaľovania v domácnostiach.

Veľmi špecifické sa ukázalo merania z prvého dňa v lokalite Dolní Lhota, pre ktoré sa vytvoril samostatný klaster. Meranie bolo charakteristický silným vplyvom emisií zo dopravy a zo spaľovania biomasy.

Samostatný klaster sa vytvoril pre prvý deň merania na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína. Lokality boli v daný deň merania charakteristické silným vplyvom emisií zo spaľovania v domácnostiach – hlavne uhlia, menej biomasy. Významné boli aj emisie z dopravy.

Ďalší samostatný klaster sa vytvoril pre merania z 2. dňa na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Dolní Lhota, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína. Lokality boli v daný deň merania charakteristické významným vplyvom emisií zo spaľovania uhlia v domácnostiach, a naopak slabý vplyv mali emisie zo spaľovania biomasy a z dopravy.

6 Záver

Ako už bolo spomenuté, energetický sektor je hlavným prispievateľom k zhoršenej kvalite ovzdušia. Pre zavádzanie účinných opatrení je preto nevyhnutné identifikovať, ktoré z energetických zdrojov sa v jednotlivých oblastiach podieľajú k znečisteniu ovzdušia najvýznamnejšie. V súčasnosti existuje množstvo nástrojov na identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov, avšak všetky majú určité obmedzenia, a navyše niektoré často používané sú založené na nevhodných štatistických postupoch.

Cieľom predloženej práce bolo navrhnúť a aplikovať metódu na identifikáciu a kvantifikáciu hlavných energetických zdrojov znečistenia ovzdušia za použitia organických zlúčenín a poznatkov o organických markeroch, ktorá by bola vhodná pre veľké množstvo identifikovaných zlúčenín, a pomohla by lepšie pochopiť vzťahy medzi dôležitými organickými zlúčeninami a sledovanými lokalitami. Navrhnutý model bol aplikovaný v rámci dvoch meracích kampaní na území malej mierky (Napajedla) a veľkej mierky (Moravsko-sliezsky kraj), čím sa overila jeho vierohodnosť, a taktiež mohli byť posúdené jeho výhody a úskalia. Výsledné modely zároveň umožnili identifikovať podiel spaľovaného paliva na znečistení.

Samotná metóda identifikácie zdrojov podľa organických markerov dokáže poskytnúť detailné informácie nielen o type zdroja znečistenia, ale aj o charaktere alebo type použitého paliva. Podľa špecifických markerov je možné rozlíšiť, u emisií z dopravy, či sa jedná o emisie z dieselových alebo benzínových motorových vozidiel, pri spaľovaní biomasy je možné rozlíšiť, aký typ dreva bol spaľovaný – mäkké alebo tvrdé drevo, dokonca aký druh dreviny sa spaľoval, alebo či boli spaľované tráviny. Pri identifikovaní emisií zo spaľovania uhlia je možné pomocou markerov taktiež odlišiť typ spaľovaného uhlia.

V atmosfére však sa nachádzajú tisícky organických zlúčenín a doteraz bol samozrejme identifikovaný len malý zlomok z nich. Na dôvažok, každá lokalita je špecifická charakterom znečistenia, preto je dôležité zistiť, ktoré zlúčeniny sú v danej lokalite najviac obsiahnuté a na ktoré sa následne zamerať pri ďalších postupoch.

Predložená práca ponúka inovatívny klasifikačný nástroj na identifikáciu hlavných energetických zdrojov znečistenia ovzdušia (vrátane priemyselného spaľovania a spaľovania v domácnostiach) za použitia organických zlúčenín. Výsledné informácie získané pomocou navrhnutého nástroja môžu byť následne použité ako vodítko pri zavádzaní ďalších postupov na reguláciu zistených prevažujúcich zdrojov v sledovaných oblastiach.

Klasifikačný nástroj pozostáva z matematicky správneho predspracovania dát, vrátane imputácie chýbajúcich hodnôt na princípe kompozičných dát a log-ratio transformácie pre kompozičné dáta, a následného aplikovania mnohorozmerných metód – analýzy hlavných komponent a hierarchickej klastrovej analýzy na hlavných komponentách, ktorá je robustnejšia než bežná klastrová analýza, a teda ponúka spoľahlivejšie výsledky. Hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách navyše ponúka výsledok o tom, ktoré zlúčeniny sú najviac a najmenej zastúpené v jednotlivých výsledných klastroch, a základe čoho je možné rozlíšiť prevažujúce energetické zdroje znečistenia pre sledované lokality.

S modernými výpočtovými možnosťami, aké máme v súčasnej dobe k dispozícii, by malo byť použitie matematicky nesprávnych techník pri analýze environmentálnych dát neospravedliteľné, hlavne, v oblasti výskumu, kde sú správna interpretácia výsledkov a správne vyvodzovanie záverov kľúčové.

Predložená práca sa, okrem splnenia hlavných cieľov, snaží poskytnúť matematicky správnu metodológiu počínajúc predspracovaním dát, až samotným spracovaním dát.

Prvá časť experimentu je venovaná použitiu navrhnutej klasifikačnej metódy na území malej mierky – v rámci meracej kampane realizovanej v meste Napajedla. Ďalej rieši otázku, či je možné sa v štúdiách na identifikáciu zdrojov zamerať sa len na vybrané prominentné markery, čo by mohlo v budúcnosti uľahčiť časovo náročné analytické metódy – resp. určovanie všetkých organických zlúčenín vo vzorkách vzoriek, vďaka čomu by následne bolo možné zamerať sa v analýzach len na najprominentnejšie organické markery pre jednotlivé typy potencionálnych energetických zdrojov znečistenia. Účelom bolo zistiť, či takáto metóda poskytne spoľahlivé výsledky. Z výsledkov analýz vyplýva, že daná metóda je pre oblasť malej mierky spoľahlivá. Dokonca použitie len vybraných markerov v mnohorozmerných metódach umožnilo rozlíšiť zdroje medzi jednotlivými odberovými miestami presnejšie než použitím všetkých analyzovaných zlúčenín.

Bolo zistené, že klaster reprezentujúci merania v blízkosti fabrík na výrobu a spracovania plastov bol identický pre oba analyzované datasety s totožným organickými zlúčeninami, ktoré charakterizovali výsledný klaster. Menovite bumetrizol, bis(tridecyl)ftalát, mono(2-etylhexyl)ftalát, citronellol epoxid, metyl hydrogen ftalát a homoftalimid – tieto látky zároveň najlepšie popisovali rozdelenie do klastrov. Vďaka tomuto výsledku je možné vyvodiť záver, že látky, ktoré charakterizovali daný klaster sú dostatočne prominentné/silné pre identifikáciu emisií zo spracovania polymérnych materiálov, a preto môžu byť aplikované ako hlavné markery v podobných modeloch na identifikáciu zdrojov, kde očakávame vplyv priemyselných zdrojov z výroby spracovanie polymérnych materiálov. Navyše, predložená štúdia preukázala, že model je dobre aplikovateľný aj na mestskú oblasť malej mierky – zdroje boli od seba jasne rozlíšené dokonca aj v prípade, keď vzorkovacie body boli od seba vzdialené menej než 1 km. Nová kombinácia použitých metód v danej štúdii predstavuje významný príspevok pre management modelovania znečistenia ovzdušia.

V druhej časti experimentu bola navrhnutá klasifikačná metóda použitá na území kraja. Cieľom meracej kampane realizovanej na území MSK bolo zistiť, ktoré z energetických zdrojov sa najvýznamnejšie podieľajú na zhoršenej kvalite ovzdušia zimnom období, so zameraním na smogovú situáciu.

Na území MSK sa stretávame s úskalím veľkej rozmanitosti identifikovaných organických látok vo vzorkách PM₁₀ medzi jednotlivými odberovými lokalitami. Z tohto dôvodu nebolo možné použiť rovnaký postup pri analýze dát ako v prvej časti experimentu, konkrétne vykonať mnohorozmerné analýzy na datasete so všetkými organickými látkami a následne len vybranými markermi, čím by sa overili najviac prominentné markery pre danú oblasť. Úskalím bolo zjednotenie datasetov, keďže mnohorozmerné analýzy vyžadujú vstupné dáta bez chýbajúcich hodnôt, bolo nutné vyťažiť čo najkompletnejší dataset, ktorý by obsahoval len minimálnu stratu informácie. Pretože, čím väčšie percento chýbajúcich hodnôt sa v datasete nachádza, tým viac dochádza k skresleným výsledkom, a to aj pri nahradení týchto hodnôt vhodnými malými hodnotami.

Po zjednotení datasetov obsahoval dataset pre smogovú situáciu 110 zlúčenín a dataset pre nesmogovú situáciu 67 zlúčenín. Čo je v oboch prípadoch obrovský rozdiel (niekoľko stoviek zlúčenín) oproti pôvodným datasetom. Preto v danom prípade už nebolo nutné markery ďalej selektovať.

Oba datasety (pre smogovú aj nesmogovú sezónu) obsahovali merania z 8 lokalít. V prípade smogovej situácie bola chemická analýza organických látok vykonaná pre 7 meraní pre každú z 8 lokalít, v prípade nesmogovej situácie šlo len o 2 merania. Z výsledkov možno vyvodiť nasledovné závery:

Na tak veľkom území samozrejme nemôžeme vyvodiť jeden prevládajúci zdroj na zhoršenú kvalitu ovzdušia, a z výsledkov vyplýva, že každá odberová lokalita je špecifická iným prevládajúcim zdrojom znečistenia, niektoré lokality si však boli prevládajúcimi zdrojmi podobné. Pri rozdelení do klastrov bola počas smogovej situácie najvýznamnejší faktor lokalita, u nesmogovej situácie bol najvýznamnejší faktor deň odberu.

Najviac špecifická lokalita sa ukázala lokalita Poruba v oboch meracích obdobiach, čo sa ukázalo už v analýze PCA, a následne v klastrovej analýze. Ako najvýznamnejší energetický zdroj bola identifikovaná doprava, a naopak, najmenší vplyv mali na danú lokalitu emisie zo spaľovania v domácnostiach. Počas smogovej situácie mal najvyššie hodnoty v danej lokalite mal benzo(a)pyrén. U nesmogovej situácie nebol identifikovaný najvýznamnejší marker, z dôvodu nedostatočného počtu meraní.

Ako samostatná oblasť bola ešte špecifická oblasť Radvanice, kde prebiehali merania na 2 lokalitách, vzdialených od seba cca 1 km (výškový rozdiel medzi lokalitami je max. 10 m). Z výsledkov analýzy počas smogovej situácie tu mali najväčší vplyv emisie zo spaľovania biomasy, konkrétne dreva. Naopak, najmenší podiel na znečistení mali emisie zo spaľovania uhlia, čo je naozaj zaujímavý výsledok. V nesmogovej situácii bol vo výsledkoch analýzy najvýznamnejší marker retén, ktorý indikuje emisie zo spaľovania v domácnostiach, avšak nie je úplne jednoznačný pre druh použitého paliva, uvoľňuje sa pri spaľovaní uhlia, aj pri spaľovaní biomasy. Na kvantifikáciu prevládajúcich zdrojov je však jeden významný marker málo.

Keďže lokality Poruba a Radvanice boli v oboch prípadoch veľmi špecifické oproti ostatným lokalitám, môžeme vyvodiť záver, že dané lokality sú ovplyvnené stálymi lokálnymi zdrojmi, na ktoré nemá až taký významný vplyv napr. zmena prúdenia vetra.

Ďalšou špecifickou lokalitou bola lokalita Dolní Lhota, v smogovej situácii bola najviac podobná lokalite Poruba. Najväčší príspevok na znečistení mali v danej lokalite emisie zo spaľovania v domácnostiach, najvýznamnejšie bolo spaľovanie uhlia. Naopak najnižší príspevok mali emisie z dopravy, a dokonca aj zo spaľovania biomasy. V nesmogovej situácii sa pre meranie z prvého dňa na danej lokalite vytvoril samostatný klastor, ktorý bol charakteristický silným vplyvom emisií zo dopravy a zo spaľovania biomasy.

Čo sa týka podobnosti lokalít, v smogovej situácii si boli najpodobnejšie lokality Mariánské Hory, Věřnovice (prvé 4 dni odberu), a Mosty u Českého Těšína, ktoré sa podľa podobnosti zastúpenia zlúčenín zoskupili do jedného klastru. Najväčší vplyv na zhoršenú kvalitu ovzdušia v daných lokalitách mali emisie z domáceho spaľovania, kde boli rovnakým dielom zastúpené emisie zo spaľovania uhlia aj zo spaľovania biomasy. Najmenší vplyv mali na danej lokalite hlavne emisie z výfukov motorových vozidiel.

Podobný charakter znečistenia v smogovej situácii vykazovali aj lokalita Studénka s lokalitou Veřnovice (posledné 3 dni odberu vzoriek), ktoré sa taktiež zoskupili do jedného klastru. Fakt, že sa merania z lokality Veřnovice rozdelili do dvoch klastrov môže naznačovať zmenu prúdenia vetra v polovici meracej kampane). Na zhoršenej kvalite ovzdušia počas smogovej situácie sa v daných lokalitách sa podieľali hlavne emisie z dopravy. V blízkosti oboch odberových miest sa nachádza spoločný hlavný diaľničný ťah D1. Významný vplyv mali aj emisie zo spaľovania uhlia v domácich kotloch.

U nesmogovej situácie zohral významnejšiu úlohu faktor deň než faktor lokalita. V tomto prípade sa zoskupili merania z prvého dňa odberu vzoriek na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína. Pričom lokality boli v daný deň merania charakteristické silným vplyvom emisií zo spaľovania v domácnostiach – hlavne uhlia, menej biomasy. Významné boli aj emisie z dopravy. Ďalší samostatný klastor tvorili merania z 2. dňa na lokalitách Mariánské Hory, Studénka, Dolní Lhota, Věřnovice a Mosty u Českého Těšína. Lokality boli v daný deň merania charakteristické významným vplyvom emisií zo spaľovania uhlia v domácnostiach, a naopak slabý vplyv mali emisie zo spaľovania biomasy a emisií z dopravy. Dané dva klastre si síce boli podobné vplyvom prevládajúcich energetických zdrojov a charakterom spaľovaného paliva, avšak líšili sa v charakteristických zlúčeninách, resp. markeroch, ktoré boli v dané dni najviac zastúpené.

6.1 Prínos pre vedný odbor

Princíp analýzy kompozičných dát je zriedka používaný, hlavne v štúdiách na identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov, avšak – ako ukázala predložená dizertačná práca – vedie k matematicky správny výsledkom, čo je absolútne zásadné. Efektívne opatrenia na reguláciu emisií vyžadujú hĺbkové pochopenie zdrojov a faktorov ovplyvňujúcich vysoké koncentrácie znečisťujúcich látok, preto správne spracovanie nameraných dát by malo byť prvým krokom pred aplikovaním účinných opatrení.

V štúdiách na identifikáciu zdrojov znečistenia za použitia organických markerov sa využíva hlavne metóda diagnostických pomerov, ktorá je ľahká na používanie, avšak poskytuje len kvalitatívne výsledky, resp. informácie o zdrojoch. Ďalšou limitáciou je, že sa pomery môžu počas transportu od zdroja k receptoru meniť, napr. u niektorých PAU. Tento problém je možné čiastočne riešiť rektifikačným faktorom (RF) podľa (Zhang et al. 2005)

Predložená dizertačná práca ponúka inovatívny klasifikačný nástroj na identifikáciu a kvantifikáciu zdrojov znečistenia ovzdušia kedy kombinuje dve mnohorozmerné analýzy navzájom na seba naväzujúce, ktoré sú navyše robustné, a teda pracujú len s informáciami, ktoré sú pre nás relevantné. Kombinácia dvoch mnohorozmerných metód navyše poskytuje spoľahlivejšie výsledky než pri použití len jednej metódy, napr. len PCA, alebo len Faktorovej analýzy. Metóda navyše poskytuje aj kvantitatívne výsledky o hlavných zdrojoch znečistenia – teda o tom, ktoré zdroje majú na danej lokalite najväčší a najmenší vplyv.

Podľa dostupných informácií, hierarchická klastrová analýza na hlavných komponentách ešte v štúdiách na kvalitu ovzdušia, a teda ani na identifikáciu zdrojov znečistenia ešte nebola nikdy použitá. Podľa výsledkov vyhľadávania odborných publikácií bola táto klastrová metóda použitá len v jednej štúdií na identifikáciu zdrojov z pôdných sedimentov analýzou vybraných PAU, avšak tejto v štúdií neboli využité najdôležitejšie výsledky, ktoré použitá analýza ponúka – konkrétne kvantifikácia podľa najvýznamnejších a najmenej významných zdrojov, resp. podľa najvýznamnejších zlúčenín, ktoré charakterizujú dané klastre.

Jediný odborný článok s použitím príslušných mnohorozmerných metód na princípe kompozičných dát v danom odbore je len vlastná publikácia autorky predloženej práce – časť výsledkov dizertačnej práce už bola publikovaná v odbornom časopise (Strbova et al. 2019b). V danej publikácii je riešená možnosť použitia len vybraných markerov na identifikáciu zdrojov znečistenia na území malej mierky pomocou navrhutej klasifikačnej metódy.

Metóda použitia len vybraných markerov na identifikáciu zdrojov sa v dizertačnej práci ukázala byť vhodná len na území malej mierky, keďže na území MSK sa musíme vyrovnáť s problémom veľkej rozmanitosti identifikovaných zlúčenín a nachádzame len málo spoločných markerov, ktoré by mohli byť použité v navrhutej metóde spracovania dát, tak aby sme docielili minimálnu stratu informácie obsiahnutú v dátach.

Predložená práca ďalej demonštruje aj úskalia spracovania dát a interpretácie výsledkov pri nedostatočnom počte meraní, resp. vzoriek z meracích kampaní. Pri navrhovaní meracích kampaní je prvoradé si rozmyslieť, čo chceme zistiť/dokázať/porovnať, a pri tom treba myslieť na to, čo všetko by mali namerané dáta obsahovať, aby sme vyťažili relevantnú informáciu. Treba si uvedomiť, že kvantita nameraných hodnôt (resp. látok) nie je najdôležitejší ukazovateľ dobrého výskumu, ale zásadná je štruktúra nameraných dát, dostatočný počet meraní pre jednotlivé parametre a dostatok informácií k vzťahom, ktoré chceme medzi nameranými hodnotami skúmať. Nevyhnutná je samozrejme jednotná metodika odberu vzoriek počas celého trvania meracej kampane.

6.2 Prínos pre prax

Pochopenie chemického zloženia emisií z jednotlivých energetických zdrojov, ako aj vzťahov medzi zlúčeninami je kľúčové pri zavádzaní účinných opatrení na reguláciu energetických zdrojov znečistenia.

Informácie zo štúdií tohto typu sú využiteľné aj na úrovni samotného začiatku energetických procesov – a teda už pri samotnej príprave a úprave kvality palív smerom k čistejším variantám a šetrnejším k životnému prostrediu a zdraviu ľudí. Taktiež môžu takéto informácie pomôcť pri návrhu nových konštrukčných zariadení.

6.3 Odporúčanie pre ďalší výskum

Pre ďalší výskum by sa meracie kampane mohli zopakovať, aby sme zistili, či prevládajúce markery boli špecifické len pre dané meracie obdobie, alebo sú na sledovaných lokalitách zastúpené pravidelne. Taktiež by sa merania mohli vykonať vo všetkých sezónach počas roka, čo by pomohlo k lepšiemu pochopeniu znečistenia s ohľadom na prevládajúce energetické zdroje. Z jednej meracej kampane totiž nemožno vyvodzovať definitívne závery. Závery z predloženej dizertačnej práce sú vyvedené len pre konkrétne časové úseky.

7 Conclusions

As it was mentioned, energy sector is the main contributor to the worsened air quality. In order to implement efficient measures, it is important to identify which energy source contributes the most to the pollution at the individual sites. Currently, many tools for identification and quantification of the pollution sources exist, all of them have certain constraints; moreover, some commonly used are based on inappropriate statistical methods.

The aim of the presented study was to propose and apply a method of identification and quantification of the main energy pollution sources using organic compounds and knowledge on organic markers which would be applicable for great amount of identified compounds and would help to better understand the relationships between the important organic compounds and the sites of interest. Proposed model was applied in both small-scale and large-scale area, thus, confirming its credibility as well as allowing the evaluation of its advantages and disadvantages. The resulting models also lead to identification of the contribution of the fuel combustion to the pollution situation.

The source apportionment method using organic markers may offer detailed information not only on the pollution source itself but also on its character or the type of the combusted fuel. On the basis of the specific markers concentration, it is possible to distinguish – in the case of traffic-related pollution – diesel engine vehicles from petrol engine vehicles, in the case of biomass burning, it is possible to distinguish the kinds of the wood combusted or even the species of the plant. When identifying the emissions from coal combustion, it is possible to discern the type of the coal used.

Thousands of organic compounds are present in the atmosphere, so far only a fraction was identified. Moreover, every site is specific in respect to the pollution profile, hence, it is essential to determine the most prevalent compounds and which to focus on in the following steps.

The thesis presents an innovative classification tool for the identification of the main energy sources of air pollution (including industrial combustion and domestic burning processes) using organic compounds. The information obtained using the proposed tool can be as a guideline for the implementation of further steps of regulation of the determined prevalent pollution sources in the sites of interest.

The proposed source apportionment method was verified in two air pollution measurement campaigns in urban area of a small scale and in the large-scale area of a whole region.

The classification tool consists of mathematically sound pre-processing of the data – including the imputation of the missing values following the principles of compositional data analysis and log-ratio transformation for the compositional data – and subsequent application of multivariate statistical methods – Principal component analysis and Hierarchical clustering on principal components which is more robust than the common cluster analyses, hence provides more accurate results. Moreover, Hierarchical clustering on principal components provides the information on the most and least prevalent compounds in the resulting clusters – a basis on which the leading energy pollution sources for the sites of interest can be identified.

Due to the available modern computational possibilities, using mathematically unsound techniques when analysing the environmental data should be deemed unjustifiable – especially in the research field where the correct interpretation of the results and proper conclusions are essential.

Presented study aims also to offer mathematically sound methodology starting with the pre-processing and following with the data analysis itself.

First part of the experiment was focused on the application of the proposed classification method on the small-scale area – during the air pollution measurement campaign taking place in the town Napajedla. Then, it dealt with the question whether it is possible to focus solely on the selected prominent markers which would, in the future, facilitate the time-consuming analytical methods – or more precisely, the determination of all the organic compounds in the samples. Thus, it would be possible to only focus on the most prominent organic markers of the particular types of energy pollution sources. The aim was to determine whether this method provides accurate results. From the results of the analyses, it can be concluded that it is, indeed, accurate for the small-scale area. Moreover, using only the selected markers in the multivariate methods allowed the distinction of the pollution sources between the individual sites even more accurately than using all the determined compounds.

It was determined that the cluster representing the measurements in the vicinity of the plastics manufacturing factory was identical for both the analysed datasets, the characteristic organic compounds of this cluster was also the same. Namely bumetrizole, bis(tridecyl)phthalate, mono(2-ethylhexyl)phthalate, citronellol epoxide, methyl hydrogen phthalate and homophthalimide – these compounds also described the division to the clusters the best. Hence, it can be concluded that the compounds characterizing the cluster are prominent/strong enough to identify the emissions from the manufacture of the polymeric materials and can be, thus, applied – in similar models – as main markers for the source apportionment when the influence of industrial sources (plastics manufacturing) is expected. Moreover, the presented study proved that the model is well suited for a small-scale urban site – the sources were distinguished even when the measurement points were no more than 1 km apart. The new combination of the methods used in the study presents an important contribution to the field of air pollution modelling management.

In the second part of the experiment, the proposed classification method was applied in the large-scale area of the Moravian-Silesian region. The goal of the campaign was to determine which energy pollution sources contribute the most to the worsened air quality during the winter season with a special emphasis on the smog situation.

In the Moravian-Silesian region, high diversity of the identified organic markers in the PM₁₀ samples between the individual sampling sites was to be addressed. Hence, it was not possible to use an

analogous procedure as in the first part of the experiment – namely to perform the multivariate analyses first on the dataset with all the determined organic compounds and, subsequently, only on the selected markers to verify the most prominent markers for the area. The main obstacle was the unification of the datasets since the multivariate analyses require the data with no missing values, it was necessary to extract as complete dataset as possible – with losing a minimal information. For the higher the percentage of the missing values is present in the dataset, the more the results are skewed, even after substituting of the values with convenient small values.

After unification of the datasets, the dataset of the smog situation consisted of 110 compounds, the dataset of the non-smog situation consisted of 67 compounds. In both the cases, the difference was immense (several hundreds of compounds) in comparison with the original datasets. Thus, it was deemed not necessary to select the markers any further.

Both the datasets (smog and non-smog season) consisted of measurements from eight sites. In the case of the smog situation, the chemical analysis was performed for seven measurements for all the eight of the sites, in the case of the non-smog situation it was only performed twice. From the results, following conclusions can be drawn:

On such a large area it is, naturally, not possible to determine a sole prevalent source of worsened air quality, from the results, it is apparent that all the sampling sites is specific regarding the prevalent source of pollution, however, some sites were rather similar. When divided to clusters, during the smog situation, the most important factor was the site, during the non-smog situation it was the sampling day.

Site Poruba was found to be the most unique site in both the measurement periods – this was shown already in the results of PCA as well as in the results of the subsequent clustering. Traffic was identified as the most important energy pollution source and the smallest influence was that of domestic heating. During the smog situation, benzo(a)pyrene had the highest values at this site. During the non-smog situation, no important marker was identified due to the insufficient number of measurements.

The area of Radvanice was also found to be unique. Here, measurements on two sites 1 km apart (10 m altitude difference) were performed. From the results of the analyses, it was apparent that the most important source of pollution was biomass combustion, namely wood. Combustion of coal had the lowest impact on the pollution at this site – which is a very interesting result. During the non-smog situation, retene was found to be the most important compound – indicating emissions from domestic combustion nevertheless non-specific regarding the fuel type – it is released both when burning coal and biomass. For the quantification of the prevalent sources, one important marker is, however, not enough.

Since the sites Poruba and Radvanice were, in both the cases, very specific compared to the rest of the sites, it can be concluded that these sites are influenced by stable local sources not influenced much by e.g. change in the wind direction.

Another specific site was Dolní Lhota, during the smog situation rather similar to the Poruba site. Emissions from domestic burning had the highest contribution to the pollution at this site, namely coal burning. Traffic and, curiously, biomass burning had the lowest contribution to the pollution here. During the non-smog situation, cluster formed for all the measurements from the first day at this site, characteristic by the strong influence from traffic and biomass burning.

Regarding the site similarities, during the smog situation, the sites Mariánské Hory, Věžnovice (first four sampling days), and Mosty u Českého Těšína were the most similar – they grouped to a common

cluster. The most important influence on the air quality was by emissions from domestic combustion, both by coal and biomass burning. The least important influence was by the emissions from motor vehicles.

Sites Studénka and Věřnovice (last three sampling days) had a similar pollution profile, grouping to a common cluster. The fact that the measurements from the Věřnovice site were divided to two clusters suggests a change in wind direction during the measurement campaign. Emissions from traffic were found to be the most important. In the proximity of both the sampling sites, D1 highway is located. Domestic coal burning was also prominent.

During the non-smog situation, the factor of a sampling day was far more important than the factor of site. In this case, measurements from the first sampling day from the sites Mariánské Hory, Studénka, Věřnovice and Mosty u Českého Těšína. were grouped together. On this day, the sites were characterized by strong influence of domestic combustion – both of coal and biomass while the emissions from traffic were also important. Another cluster was formed by the measurements from the second sampling day from the sites Mariánské Hory, Studénka, Dolní Lhota, Věřnovice and Mosty u Českého Těšína. The sites were, on this day, characterized by significant influence of domestic coal burning while there were low emissions from biomass burning and traffic. These two clusters were similar by the prevalent energy pollution sources and by the respective fuel, however they differed in the characteristic markers.

7.1 Contribution for scientific discipline

Compositional data analysis principles are rarely applied, especially in the source identification and quantification studies. However, as it was shown by the presented study, its application leads to mathematically sound results which is essential. Efficient emission regulation measures require profound understanding of the sources and factors affecting the high concentrations of pollutants therefore, proper processing of the data acquired should be the first step before the application of the regulation measures.

In the pollution source identification studies using organic markers, the prevalent procedure is the diagnostic ratio method, which is easy-to-use, on the other hand, it provides only qualitative results – more precisely the information on the sources. Another limitation is the fact that the ratio themselves may change during the source-receptor transport, e.g. some PAU. It is possible to partially solve this problem by the application of the rectification factor (RF) according to (Zhang et al. 2005).

The presented dissertation thesis offers a novel classification tool for the identification and quantification of the air pollution sources by combining two subsequent multivariate analyses. These analyses are robust; hence they only deal with the information that is relevant to us. Moreover, such a combination of the two multivariate methods provides more accurate results than when only one method, such as PCA or Factor analysis, is applied. It also provides quantitative results on the main sources of pollution and which of these sources have the greatest and the lowest effect in the particular site of interest.

According to the available information, hierarchical clustering on principal components have not yet been applied in air quality studies and, thus, also not in studies dealing with source apportionment. From the review on the scientific literature, this clustering method was only used once for source apportionment following the analysis of the PAUs in soil sediments. However, in this study, the most important results this method can provide, were not made use of – quantification of according to the most and least important sources, i.e. the most important compounds characterizing the individual clusters.

The only scientific work where the aforementioned combination of methods following the principles of compositional data analysis in the field of source apportionment is the paper authored by the author of the presented thesis – segment of it has been already published in a scientific journal (Strbova et al. 2019b). In this paper, possibility of using only a group of selected markers for the source apportionment on a small-scale area is discussed.

Using only selected markers for the source identification was hereby found to be only suitable for the small-scale areas since, in the scale of Moravian-Silesian Region, high diversity of the identified compounds has to be dealt with – we find only a few common markers applicable using the proposed method while minimizing the loss of information in the data.

Furthermore, the presented thesis demonstrates also the rigours of data processing and result interpretation when dealing with insufficient number of measurements or more precisely samples from the measurement campaigns. When designing the campaign, it is essential to determine beforehand what it is to be observed/proved/compared while, at the same time, think of what the data should comprise so relevant information can be extracted. It is necessary to realize that the quantity of the measured values (i.e. compounds) is not the most important indicator of a good research – what is fundamental is the structure of the measured data, sufficient number of measurements of the individual parameters as well as enough information on the relationships that are to be assessed between the measured values. Consistent sampling method during the period of the campaign is, naturally, also crucial.

7.2 Contribution for practice

Understanding the chemical composition of the emissions from the particular energy sources as well as the relationships between the compounds is essential in implementing efficient measures for polluting energy sources regulations.

Information acquired from the studies such is this one is applicable also in the first level of the energy production, at the very preparation and modification of the fuels aiming for options that are cleaner, environment-and human health friendly.

7.3 Recommendation for further research

For the further study, the measurement campaigns should be replicated in order to determine whether were the prevalent markers specific only for the specific measurement period or they are present regularly at the sites of interest. Moreover, the measurements should be conducted in all the seasons which would lead to a better understanding of the pollution regarding its most important energy sources. It is not reasonable to draw any definite conclusions from only one measurement campaign – conclusions of this thesis are relevant only for the particular time periods.

8 Použitá literatúra

- ABAS, M. Radzi Bin a Bernd R.T. SIMONEIT, 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: Initial study. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/1352-2310(95)00336-3
- AHUJA, Satinder, 2013. *Monitoring Water Quality: Pollution Assessment, Analysis, and Remediation* [online]. ISBN 9780444593955. Dostupné z: doi:10.1016/C2011-0-05798-8
- AITCHISON, J., 1986. The statistical analysis of compositional data: monographs in statistics and applied probability. *Chapman & Hall, London* [online]. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-009-4109-0
- AITCHISON, J., 2018. The Statistical Analysis of Compositional Data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)* [online]. Dostupné z: doi:10.1111/j.2517-6161.1982.tb01195.x
- ALVES, Célia A., 2008. *Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview*. 2008. ISSN 00013765.
- ALVES, Célia A., Ana VICENTE, Cristina MONTEIRO, Cátia GONÇALVES, Margarita EVTYUGINA a Casimiro PIO, 2011. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Science of the Total Environment* [online]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2010.12.025
- ALVES, Célia, Casimiro PIO a Armando DUARTE, 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(01)00243-6
- ATSDR, 1999. Overview of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). *Toxicological profile for Total Petroleum Hydrocarbons*.
- ATSDR, 2005. Naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene. *United States Department of Health and Human Services*.
- AUSTIN, Elena, Brent COULL, Dylan THOMAS a Petros KOUTRAKIS, 2012. A framework for identifying distinct multipollutant profiles in air pollution data. *Environment International* [online]. ISSN 18736750. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2012.04.003
- BADR, Hamada S., Benjamin F. ZAITCHIK a Amin K. DEZFULI, 2015. A tool for hierarchical climate regionalization. *Earth Science Informatics* [online]. ISSN 18650481. Dostupné z: doi:10.1007/s12145-015-0221-7
- BAKER, John I. a Ronald A. HITES, 2000. *Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation* [online]. 2000. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es9912325
- BANERJEE, Tirthankar, Vishnu MURARI, Manish KUMAR a M. P. RAJU, 2015. *Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario* [online]. 2015. ISSN 01698095. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosres.2015.04.017
- BARLETTA, Barbara, Simone MEINARDI, F. Sherwood ROWLAND, Chuen Yu CHAN, Xinming WANG, Shichun ZOU, Yin Chan LO a Donald R. BLAKE, 2005. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.029
- BATTERMAN, S., J. Y. CHIN, C. JIA, C. GODWIN, E. PARKER, T. ROBINS, P. MAX a T. LEWIS, 2012. Sources, concentrations, and risks of naphthalene in indoor and outdoor air. *Indoor Air* [online]. ISSN 09056947. Dostupné z: doi:10.1111/j.1600-0668.2011.00760.x

- BELIS, C. A., F. KARAGULIAN, B. R. LARSEN a P. K. HOPKE, 2013. *Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe* [online]. 2013. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.009
- BELIS, Claudio A., Bo R LARSEN, F AMATO, Imad El HADDAD, Olivier FAVEZ, R.M. HARRISON, Philip K HOPKE, Silvia NAVA, Pentti PAATERO, André PRÉVÔT, Ulrich QUASS, Roberta VECCHI a M VIANA, 2014. *Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models* [online]. ISBN 9789279325137. Dostupné z: doi:10.2788/9307
- BIXIONG, Ye, Zhang ZHIHUAN a Mao TING, 2006. Pollution sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of soils in Tianjin area, China. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2005.11.027
- BLÜMER, Gerd-Peter, Gerd COLLIN a Hartmut HÖKE, 2011. Tar and Pitch. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a26_091.pub2
- BOOGAART, K Gerald Van Den, 2008. Using the R package "compositions". <http://www.stat.boogaart.de/compositions>.
- BOSTRÖM, Carl-Elis, Per GERDE, Annika HANBERG, Bengt JERNSTRÖM, Christer JOHANSSON, Titus KYRKLUND, Agneta RANNUG, Margareta TÖRNQVIST, Katarina VICTORIN a Roger WESTERHOLM, 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental health perspectives* [online]. ISSN 0091-6765. Dostupné z: doi:10.1289/ehp.110-1241197
- BRAY, E. E. a E. D. EVANS, 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/0016-7037(61)90069-2
- BUCZYNSKA, Anna Jolanta, Agnieszka KRATA, Marianne STRANGER, Ana Flavia LOCATELI GODOI, Velichka KONTOZOVA-DEUTSCH, László BENCSCS, Inge NAVEAU, Edward ROEKENS a René VAN GRIEKEN, 2009. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.071
- BULLOCK, Kerry R., Rachelle M. DUVALL, Gary A. NORRIS, Stephen R. MCDOW a Michael D. HAYS, 2008. Evaluation of the CMB and PMF models using organic molecular markers in fine particulate matter collected during the Pittsburgh Air Quality Study. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2008.05.011
- ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD, 2018. *Statistická ročenka České republiky*. ISBN ISBN 978-80-250-2868-1.
- CHAVENT, Marie, Hervé GUÉGAN, Vanessa KUENTZ, Brigitte PATOUILLE a Jérôme SARACCO, 2009. PCA- and PMF-based methodology for air pollution sources identification and apportionment. *Environmetrics* [online]. ISSN 11804009. Dostupné z: doi:10.1002/env.963
- CHIN, Jo Yu a Stuart A. BATTERMAN, 2012. VOC composition of current motor vehicle fuels and vapors, and collinearity analyses for receptor modeling. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.017
- CHOI, Jong Kyu, Soo Jin BAN, Yong Pyo KIM, Yong Hee KIM, Seung Muk YI a Kyung Duk ZOH, 2015. Molecular marker characterization and source appointment of particulate matter and its organic aerosols. *Chemosphere* [online]. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2015.04.093
- CHU, Arthur J. a Gary J. BLOMQUIST, 1980. Decarboxylation of tetracosanoic acid to n-Tricosane in the termite *Zootermopsis angusticollis*. *Comparative Biochemistry and Physiology -- Part B: Biochemistry and* [online]. ISSN 03050491. Dostupné z: doi:10.1016/0305-0491(80)90070-X

- CLEMO, G. R., 1973. Some aromatic basic constituents of coal soot. *Tetrahedron* [online]. ISSN 00404020. Dostupné z: doi:10.1016/0040-4020(73)80225-X
- COOPER, John A. a John G. WATSON, 1980. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *Journal of the Air Pollution Control Association* [online]. ISSN 00022470. Dostupné z: doi:10.1080/00022470.1980.10465157
- CRAWLEY, Michael J., 2007. *The R Book* [online]. ISBN 9780470510247. Dostupné z: doi:10.1002/9780470515075
- DAISEY, J. M., J. L. CHENEY a P. J. LIOY, 1986. Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modeling. *Journal of the Air Pollution Control Association* [online]. ISSN 00022470. Dostupné z: doi:10.1080/00022470.1986.10466041
- DIGNAC, M. F., S. HOUOT, C. FRANCOU a S. DERENNE, 2005. Pyrolytic study of compost and waste organic matter. *Organic Geochemistry* [online]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2005.02.007
- DUTTON, Steven J., Daniel E. WILLIAMS, Jessica K. GARCIA, Sverre VEDAL a Michael P. HANNIGAN, 2009. PM_{2.5} characterization for time series studies: Organic molecular marker speciation methods and observations from daily measurements in Denver. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.003
- EGLINTON, G. a R.J. HAMILTON, 2014. The Distribution of Alkanes. In: *Chemical Plant Taxonomy* [online]. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-395540-1.50012-9
- EGOZCUE, J. J., 2009. Reply to „On the Harker Variation Diagrams;...” by J.A. Cortés [online]. 2009. ISSN 18748961. Dostupné z: doi:10.1007/s11004-009-9238-0
- EGOZCUE, J. J., V. PAWLOWSKY-GLAHN, G. MATEU-FIGUERAS a C. BARCELÓ-VIDAL, 2003. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. *Mathematical Geology* [online]. ISSN 08828121. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023818214614
- EICEMAN, G. A., R. E. CLEMENT a F. W. KARASEK, 1981. Variations in Concentrations of Organic Compounds Including Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Fly Ash from a Municipal Incinerator. *Analytical Chemistry* [online]. ISSN 15206882. Dostupné z: doi:10.1021/ac00230a006
- EL HADDAD, I., N. MARCHAND, H. WORTHAM, C. PIOT, J. L. BESOMBES, J. COZIC, C. CHAUVEL, A. ARMENGAUD, D. ROBIN a J. L. JAFFREZO, 2011. Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. ISSN 16807316. Dostupné z: doi:10.5194/acp-11-2039-2011
- EL HADDAD, Imad, Nicolas MARCHAND, Julien DRON, Brice TEMIME-ROUSSEL, Etienne QUIVET, Henri WORTHAM, Jean Luc JAFFREZO, Christine BADUEL, Didier VOISIN, Jean Luc BESOMBES a Gregory GILLE, 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001
- FABBRI, Daniele, Leszek MARYNOWSKI, Monika J. FABIAŃSKA, Michał ZATOŃ a Bernd R T SIMONEIT, 2008. Levoglucosan and other cellulose markers in pyrolysates of miocene lignites: Geochemical and environmental implications. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es7021472
- FABBRI, Daniele, Cristian TORRI, Bernd R.T. SIMONEIT, Leszek MARYNOWSKI, Ahmed I. RUSHDI a Monika J. FABIAŃSKA, 2009. Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from

- burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.030
- FABIAŃSKA, Monika J., Barbara KOZIELSKA, Jan KONIECZYŃSKI a Adam KOWALSKI, 2016. Sources of organic pollution in particulate matter and soil of Silesian Agglomeration (Poland): evidence from geochemical markers. *Environmental Geochemistry and Health* [online]. ISSN 15732983. Dostupné z: doi:10.1007/s10653-015-9764-2
- FARRÁN, A., J. GRIMALT, J. ALBAIGÉS, A. V. BOTELLO a S. A. MACKO, 1987. Assessment of petroleum pollution in a Mexican river by molecular markers and carbon isotope ratios. *Marine Pollution Bulletin* [online]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/0025-326X(87)90506-6
- FILZMOSER, P, K HRON a C REIMANN, 2009. Univariate statistical analysis of environmental (compositional) data: Problems and possibilities. *Science of the Total Environment* [online]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.008
- FILZMOSER, Peter, Karel HRON a Matthias TEMPL, 2018. *Applied Compositional Data Analysis* [online]. ISBN 978-3-319-96420-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-96422-5
- FINE, Philip M., Glen R. CASS a Bernd R.T. SIMONEIT, 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species. *Environmental Engineering Science* [online]. ISSN 1092-8758. Dostupné z: doi:10.1089/ees.2004.21.705
- FITZPATRICK, E. M., A. B. ROSS, J. BATES, G. ANDREWS, J. M. JONES, H. PHYLAKTU, M. POURKASHANIAN a A. WILLIAMS, 2007. Emission of oxygenated species from the combustion of pine wood and its relation to soot formation. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1205/psep07020
- FONT, Rafael, Ignacio ARACIL, Andrés FULLANA a Juan A. CONESA, 2004. Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2004.06.020
- FRASER, Matthew P., Glen R. CASS a Bernd R.T. SIMONEIT, 1998. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es970916e
- FRIEDLANDER, S.K., 2003. Looking backward: Chemical mass balances and the invention of receptor modeling. *Journal of Aerosol Science* [online]. ISSN 00218502. Dostupné z: doi:10.1016/s0021-8502(00)90109-5
- FUJITA, E. M., 2001. Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *Science of the Total Environment* [online]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(01)00778-1
- GAO, Huiwang, Jing CHEN, Bin WANG, Sai Chun TAN, Colin M. LEE, Xiaohong YAO, Han YAN a Jinhui SHI, 2011. A study of air pollution of city clusters. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2011.03.018
- GELENCŠÉR, A, 2004. Chapter 3 Major Carbonaceous particles types and their sources 3 . 1 Soot — Black Carbon (BC), Elemental Carbon (EC),,. In: *Carbonaceous Aerosol*.
- GELENCŠÉR, András, Krisztina SISZLER a József HLAVAY, 1997. Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es970004c
- GILARDONI, Stefania, 2017. Advances in Organic Aerosol Characterization: From Complex to Simple. *Aerosol and Air Quality Research* [online]. ISSN 16808584. Dostupné

z: doi:10.4209/aaqr.2017.01.0007

GILMAN, J. B., B. M. LERNER, W. C. KUSTER, P. D. GOLDAN, C. WARNEKE, P. R. VERES, J. M. ROBERTS, J. A. DE GOUW, I. R. BURLING a R. J. YOKELSON, 2015. Biomass burning emissions and potential air quality impacts of volatile organic compounds and other trace gases from fuels common in the US. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. ISSN 16807324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-15-13915-2015

GIRI, Basant, Khageshwar S. PATEL, Nitin K. JAISWAL, Saroj SHARMA, Balram AMBADE, Wentao WANG, Staci L. Massey SIMONICH a Bernd R.T. SIMONEIT, 2013. Composition and sources of organic tracers in aerosol particles of industrial central India. *Atmospheric Research* [online]. ISSN 01698095. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.016

GOGOU, Alexandra, Nikolaus STRATIGAKIS, Maria KANAKIDOU a Euripides G. STEPHANOU, 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. In: *Organic Geochemistry* [online]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/S0146-6380(96)00105-2

GOLDSTEIN, Allen H. a Ian E. GALBALLY, 2007. *Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere* [online]. 2007. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es072476p

GRAEDEL, T. E., Donald T. HAWKINS a Larry D. CLAXTON, 1986. *Atmospheric Chemical Compounds: Sources, Occurrence and Bioassay 1st Edition*. 1st vyd. B.m.: Academic Press. ISBN 978-0122944857.

GRAHAM, Bim, Pascal GUYON, Philip E. TAYLOR, Paulo ARTAXO, Willy MAENHAUT, M. Michael GLOVSKY, Richard C. FLAGAN a Meinrat O. ANDREAE, 2003. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* [online]. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/2003JD003990

HAYS, Michael D., Philip M. FINE, Christopher D. GERON, Michael J. KLEEMAN a Brian K. GULLETT, 2005. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.072

HE, Ling Yan, Min HU, Xiao Feng HUANG, Yuan Hang ZHANG, Ben De YU a De Quan LIU, 2006. Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2005.06.051

HELSEL, Dennis R., 2011. *Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R: Second Edition* [online]. ISBN 9780470479889. Dostupné z: doi:10.1002/9781118162729

HENNIGAN, Christopher J., Amy P. SULLIVAN, Jeffrey L. COLLETT a Allen L. ROBINSON, 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters* [online]. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1029/2010GL043088

HENRY, Ronald C., Yu Shuo CHANG a Clifford H. SPIEGELMAN, 2002. Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(02)00164-4

HENRY, Ronald C., Charles W. LEWIS, Philip K. HOPKE a Hugh J. WILLIAMSON, 1984. Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment (1967)* [online]. ISSN 00046981. Dostupné z: doi:10.1016/0004-6981(84)90375-5

HEO, Jongbae, Muaz DULGER, Michael R. OLSON, Jerome E. MCGINNIS, Brandon R. SHELTON, Aiko MATSUNAGA, Constantinos SIOUTAS a James J. SCHAUER, 2013. Source apportionments of PM_{2.5} organic carbon using molecular marker Positive Matrix Factorization and comparison of results from

- different receptor models. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.004
- HERLEKAR, Mihir, Abba Elizabeth JOSEPH, Rakesh KUMAR a Indrani GUPTA, 2012. Chemical speciation and source assignment of particulate (PM₁₀) phase molecular markers in Mumbai. *Aerosol and Air Quality Research* [online]. ISSN 16808584. Dostupné z: doi:10.4209/aaqr.2011.07.0091
- HIGASHIO, Yasuhiko a Takayuki SHOJI, 2004. Heterocyclic compounds such as pyrrole, pyridines, pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines. *Applied Catalysis A: General* [online]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/s0926-860x(03)00197-2
- HO, K. F., Steven Sai Hang HO, S. C. LEE, Y. CHENG, Judith C. CHOW, John G. WATSON, P. K.K. LOUIE a Linwei TIAN, 2009. Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.025
- HOFFMANN, D., A. TILGNER, Y. IINUMA a H. HERRMANN, 2010. Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es902476f
- HOPKE, Philip K., 2016. *Review of receptor modeling methods for source apportionment* [online]. 2016. ISSN 21622906. Dostupné z: doi:10.1080/10962247.2016.1140693
- HOSSEINI, S., S. P. URBANSKI, P. DIXIT, L. QI, I. R. BURLING, R. J. YOKELSON, T. J. JOHNSON, M. SHRIVASTAVA, H. S. JUNG, D. R. WEISE, J. W. MILLER a D. R. COCKER, 2013. Laboratory characterization of PM emissions from combustion of wildland biomass fuels. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* [online]. ISSN 21698996. Dostupné z: doi:10.1002/jgrd.50481
- HOWARD, Philip H., 2017. *Handbook of environmental fate and exposure data: For organic chemicals, volume iii pesticides* [online]. ISBN 9781351442824. Dostupné z: doi:10.1201/9780203719305
- HRON, K., M. TEMPL a P. FILZMOSE, 2010. Imputation of missing values for compositional data using classical and robust methods. *Computational Statistics and Data Analysis* [online]. ISSN 01679473. Dostupné z: doi:10.1016/j.csda.2009.11.023
- HUNOVA, I., 2001. Spatial interpretation of ambient air quality for the territory of the Czech Republic. *Environmental Pollution* [online]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/S0269-7491(00)00126-3
- HUSSON, Francois, Julie JOSSE, Sebastien LE a Jeremy MAZET, 2015. *FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining. R package version 1.31.4*. 2015.
- IINUMA, Y., E. BRÜGGEMANN, T. GNAUK, K. MÜLLER, M. O. ANDREAE, G. HELAS, R. PARMAR a H. HERRMANN, 2007. Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* [online]. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/2006JD007120
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016. World Energy Outlook - Special Report Energy and Air Pollution. *World Energy Outlook - Special Report* [online]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac00256a010
- JANG, Eunhwa, Mohammed S. ALAM a Roy M. HARRISON, 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 18732844. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.056
- JIA, Chunrong a Stuart BATTERMAN, 2010. *A critical review of naphthalene sources and exposures*

relevant to indoor and outdoor air [online]. 2010. ISSN 16604601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph7072903

JIA, Chunrong, Stuart BATTERMAN a Christopher GODWIN, 2008. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods-Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.047

JUNK, G. A. a C. S. FORD, 1980. A review of organic emissions from selected combustion processes. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/0045-6535(80)90079-X

KALBERER, M., 2014. Aerosols: Aerosol Physics and Chemistry. In: *Encyclopedia of Atmospheric Sciences: Second Edition* [online]. ISBN 9780123822260. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-382225-3.00049-9

KAPLAN, Isaac R., Shan Tan LU, Hossein M. ALIMİ a John MACMURPHEY, 2001. Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants. *Environmental Forensics* [online]. ISSN 15275922. Dostupné z: doi:10.1006/enfo.2001.0053

KAVOURAS, Ilias G., Petros KOUTRAKIS, Manolis TSAPAKIS, Evaggelia LAGOUDAKI, Euripides G. STEPHANOOU, Dietrich VON BAER a Pedro OYOLA, 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es001540z

KHAN, Zehra Y., Joshua KETTLER, Haider A. KHWAJA, Iftikhar I. NAQVI, Abdul MALIK a Elizabeth A. STONE, 2018. Organic aerosol characterization and source identification in Karachi, Pakistan. *Aerosol and Air Quality Research* [online]. ISSN 20711409. Dostupné z: doi:10.4209/aaqr.2017.12.0579

KORHOŇOVÁ, M., K. HRON, D. KLIMČÍKOVÁ, L. MÜLLER, P. BEDNÁŘ a P. BARTÁK, 2009. Coffee aroma-Statistical analysis of compositional data. *Talanta* [online]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2009.07.054

KŘŮMAL, K., P. MIKUŠKA a Z. VEČEŘA, 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.033

LANG, Chang, Shu TAO, Xuejun WANG, Gan ZHANG a Jiamo FU, 2008. Modeling polycyclic aromatic hydrocarbon composition profiles of sources and receptors in the Pear River Delta, China. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. ISSN 07307268. Dostupné z: doi:10.1897/07-114.1

LARRAÑAGA, Michael D., Richard J. LEWIS a Robert A. LEWIS, 2016. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Sixteenth Edition* [online]. Dostupné z: doi:10.1002/9781119312468

LAU, Alexis, Zibing YUAN, Jay TURNER a Varun YADAV, 2012. Study on Integrated Data Analysis and Characterization of Particulate Matter in Hong Kong (AS09-056). *Prepared for the Hong Kong Environmental Protection Department*. (February), 101.

LEE, Jong Hoon, Cari L. GIGLIOTTI, John H. OFFENBERG, Steven J. EISENREICH a Barbara J. TURPIN, 2004a. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2004.07.004

LEE, Wei Shan, Guo Ping CHANG-CHIEN, Lin Chi WANG, Wen Jhy LEE, Perng Jy TSAI, Kuen Yuh WU a Chieh LIN, 2004b. Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es0499795

LI, M, S R MCDOW, D J TOLLERUD a M A MAZUREK, 2005. Quantitation, detection and measurement precision of organic molecular markers in urban particulate matter from {Philadelphia}, {PA}.

In: *Proceedings of the {Air} and {Waste} {Management} {Association}'s {Annual} {Conference} and {Exhibition}, {AWMA}*.

LIN, Ching Yu, Åsa M. WHEELOCK, Dexter MORIN, R. Michael BALDWIN, Myong Gong LEE, Aysha TAFF, Charles PLOPPER, Alan BUCKPITT a Arlean ROHDE, 2009. *Toxicity and metabolism of methyl-naphthalenes: Comparison with naphthalene and 1-nitronaphthalene* [online]. 2009. ISSN 0300483X. Dostupné z: doi:10.1016/j.tox.2009.03.002

LIN, Lin, Milton L. LEE a Delbert J. EATOUGH, 2010a. Review of Recent Advances in Detection of Organic Markers in Fine Particulate Matter and Their Use for Source Apportionment. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 60(1), 3–25. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.3155/1047-3289.60.1.3

LIN, Lin, Milton L. LEE a Delbert J. EATOUGH, 2010b. *Review of recent advances in detection of organic markers in fine particulate matter and their use for source apportionment* [online]. 2010. ISSN 21622906. Dostupné z: doi:10.3155/1047-3289.60.1.3

LÖFSTEDT, Ragnar E., 1998. Transboundary environmental problems: The case of the burning of coal in Poland for heating and electricity purposes. *Global Environmental Change* [online]. ISSN 09593780. Dostupné z: doi:10.1016/S0959-3780(98)80001-0

LOUGH, Glynis C., Charles G. CHRISTENSEN, James J. SCHAUER, James TORTORELLI, Erin MANI, Douglas R. LAWSON, Nigel N. CLARK a Peter A. GABELE, 2007. Development of molecular marker source profiles for emissions from on-road gasoline and diesel vehicle fleets. *Journal of the Air and Waste Management Association* [online]. ISSN 21622906. Dostupné z: doi:10.3155/1047-3289.57.10.1190

LUSINI, Ilaria, E. PALLOZZI, P. CORONA, P. CICCIOIOLI a C. CALFAPIETRA, 2014. Novel application of a combustion chamber for experimental assessment of biomass burning emission. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 18732844. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.016

MANCILLA, Y., A. MENDOZA, M. P. FRASER a P. HERCKES, 2016. Organic composition and source apportionment of fine aerosol at Monterrey, Mexico, based on organic markers. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. ISSN 16807324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-16-953-2016

MANOLI, E., A. KOURAS a C. SAMARA, 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2004.03.013

MANTOURA, R. Fauzi C., Philip M. GSCHWEND, Oliver C. ZAFIRIOU a K. Robert CLARKE, 1982. Volatile Organic Compounds at a Coastal Site. 2. Short-Term Variations. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/es00095a011

MARCHAND, N., J. L. BESOMBES, N. CHEVRON, P. MASCLLET, G. AYMOZ a J. L. JAFFREZO, 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. Dostupné z: doi:10.5194/acp-4-1167-2004

MARKIEWICZ, Anna, Karin BJÖRKLUND, Eva ERIKSSON, Yuliya KALMYKOVA, Ann Margret STRÖMVALL a Anna SIOPI, 2017. Emissions of organic pollutants from traffic and roads: Priority pollutants selection and substance flow analysis. *Science of the Total Environment* [online]. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.074

MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A., C. BARCELÓ-VIDAL a V. PAWLOWSKY-GLAHN, 2003. Dealing with Zeros and Missing Values in Compositional Data Sets Using Nonparametric Imputation. *Mathematical Geology* [online]. ISSN 08828121. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023866030544

- MARTN-FERNNDEZ, J. A., K. HRON, M. TEMPL, P. FILZMOSEER a J. PALAREA-ALBALADEJO, 2012. Model-based replacement of rounded zeros in compositional data: Classical and robust approaches. *Computational Statistics and Data Analysis* [online]. ISSN 01679473. Dostupné z: doi:10.1016/j.csda.2012.02.012
- MI, Hsiao Hsuan, Wen Jhy LEE, Chung Ban CHEN, Hsi Hsien YANG a Sheng Jong WU, 2000. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. *Chemosphere* [online]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(00)00043-6
- MISZTAL, P. K., C. N. HEWITT, J. WILDT, J. D. BLANDE, A. S.D. ELLER, S. FARES, D. R. GENTNER, J. B. GILMAN, M. GRAUS, J. GREENBERG, A. B. GUENTHER, A. HANSEL, P. HARLEY, M. HUANG, K. JARDINE, T. KARL, L. KASER, F. N. KEUTSCH, A. KIENDLER-SCHARR, E. KLEIST, B. M. LERNER, T. LI, J. MAK, A. C. NÖLSCHER, R. SCHNITZHOFFER, V. SINHA, B. THORNTON, C. WARNEKE, F. WEGENER, C. WERNER, J. WILLIAMS, D. R. WORTON, N. YASSAA a A. H. GOLDSTEIN, 2015. Atmospheric benzenoid emissions from plants rival those from fossil fuels. *Scientific Reports* [online]. ISSN 20452322. Dostupné z: doi:10.1038/srep12064
- MONTERO-MONTOYA, Regina, Rocío LÓPEZ-VARGAS a Omar ARELLANO-AGUILAR, 2018. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children. *Annals of Global Health* [online]. Dostupné z: doi:10.29024/aogh.910
- MOSTERT, Maria M.R., Godwin A. AYOKO a Serge KOKOT, 2010. *Application of chemometrics to analysis of soil pollutants* [online]. 2010. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2010.02.009
- NALIN, Federica, Benjamin GOLLY, Jean Luc BESOMBES, Charles PELLETIER, Robin AUJAY-PLOUZEAU, Stéphane VERLHAC, Adrien DERMIGNY, Amandine FIEVET, Nicolas KAROSKI, Pascal DUBOIS, Serge COLLET, Olivier FAVEZ a Alexandre ALBINET, 2016. Fast oxidation processes from emission to ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 18732844. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2016.08.002
- NARAYANASWAMY, Krithika, Perrine PEPIOT a Heinz PITTSCH, 2013. A chemical mechanism for low to high temperature oxidation of n-dodecane as a component of transportation fuel surrogates. *Combustion and Flame* [online]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/j.combustflame.2013.10.012
- NORRIS, Gary, Rachele DUVALL, Steve BROWN a Song BAI, 2014. *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide*.
- ONWUDILI, Jude A., Nagi INSURA a Paul T. WILLIAMS, 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2009.07.008
- ORECCHIO, Santino, Michele FIORE, Salvatore BARRECA a Gabriele VARA, 2017. Volatile profiles of emissions from different activities analyzed using canister samplers and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) analysis: A case study. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. ISSN 16604601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph14020195
- OROS, DANIEL R. a Bernd R.T. SIMONEIT, 2001. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*. **16**, 1545–1565.
- OROS, D. R. a B. R.T. SIMONEIT, 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* [online]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/S0016-2361(99)00153-2

- OROS, Daniel R. a Bernd R T SIMONEIT, 2001a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* [online]. **16**(13), 1513–1544. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/S0883-2927(01)00021-X
- OROS, Daniel R a Bernd R T SIMONEIT, 2001b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1 . Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*.
- PALAREA-ALBALADEJO, Javier, Josep Antoni MARTÍN-FERNÁNDEZ a Ricardo Antonio OLEA, 2014. A bootstrap estimation scheme for chemical compositional data with nondetects. *Journal of Chemometrics* [online]. ISSN 1099128X. Dostupné z: doi:10.1002/cem.2621
- PANT, Pallavi a Roy M. HARRISON, 2012. *Critical review of receptor modelling for particulate matter: A case study of India* [online]. 2012. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2011.11.060
- PAWLOWSKY-GLAHN, 2007. Lecture Notes on Compositional Data Analysis. *Universitat de Girona Girona URL http://hdl.handle.net/10256297*. ISSN 00778923.
- PAWLOWSKY-GLAHN, Vera, Juan José EGOZCUE a Raimon TOLOSANA-DELGADO, 2015. *Modeling and Analysis of Compositional Data* [online]. ISBN 9781119003144. Dostupné z: doi:10.1002/9781119003144
- PEARSON, Karl, 1897. Mathematical contributions to the theory of evolution. On a form of spurious correlation which may arise when indices are used in the measurement of organs. *Proceedings of the Royal Society of London LX* [online]. 489–502. Dostupné z: doi:10.1098/rspl.1896.0076
- PHULERIA, Harish C., Michael D. GELLER, Philip M. FINE a Constantinos SIOUTAS, 2006. Size-resolved emissions of organic tracers from light- and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es052186d
- PHULERIA, Harish C., Rebecca J. SHEESLEY, James J. SCHAUER, Philip M. FINE a Constantinos SIOUTAS, 2007. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.031
- PIERSON, W. R. a Wanda W. BRACHACZEK, 2011. Airborne Particulate Debris from Rubber Tires. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. ISSN 0035-9475. Dostupné z: doi:10.5254/1.3540499
- PINDADO, Oscar a Rosa M PEREZ, 2011. Source apportionment of particulate organic compounds in a rural area of Spain by positive matrix factorization. *Atmospheric Pollution Research* [online]. ISSN 13091042. Dostupné z: doi:10.5094/apr.2011.056
- POKORNÁ, P., J. HOVORKA, M. KLÁN a P. K. HOPKE, 2015. Source apportionment of size resolved particulate matter at a European air pollution hot spot. *Science of the Total Environment* [online]. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2014.09.021
- POPE, C Arden, Richard T BURNETT, Michael J THUN, Eugenia E CALLE, Daniel KREWSKI, Kazuhiko ITO a George D THURSTON, 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*. ISSN 0098-7484.
- QIAO, Xue, Qi YING, Xinghua LI, Hongliang ZHANG, Jianlin HU, Ya TANG a Xue CHEN, 2018. Source apportionment of PM 2.5 for 25 Chinese provincial capitals and municipalities using a source-oriented Community Multiscale Air Quality model. *Science of the Total Environment* [online]. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.272

- R DEVELOPMENT CORE TEAM, R, 2008. *R software* [online]. 2008. ISBN 978-3-540-74685-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-74686-7
- RAMDAHL, Thomas, 1983. Retene - a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* [online]. ISSN 00280836. Dostupné z: doi:10.1038/306580a0
- RAVINDRA, Khaiwal, Ranjeet SOKHI a René VAN GRIEKEN, 2008. *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation* [online]. 2008. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010
- ROGGE, Wolfgang F., Lynn M. HILDEMANN, Monica A. MAZUREK, Glen R. CASS a Bernd R.T. SIMONEIT, 1997. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning no. 2 Distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es9609563
- RUSHDI, Ahmed I., Aarif H. EL-MUBARAK, Luis LIJOTRA, Mubarak T. AL-OTAIBI, Mohammed A. QURBAN, Khalid F. AL-MUTLAQ a Bernd R.T. SIMONEIT, 2017. Characteristics of organic compounds in aerosol particulate matter from Dhahran city, Saudi Arabia. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.001
- RYBAK, Justyna a Teresa OLEJNICZAK, 2014. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the spider webs in the vicinity of road traffic emissions. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. ISSN 09441344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-013-2092-0
- SCHAUER, James J., Michael J. KLEEMAN, Glen R. CASS a Bernd R.T. SIMONEIT, 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es980081n
- SCHAUER, James J., Michael J. KLEEMAN, Glen R. CASS a Bernd R.T. SIMONEIT, 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es001331e
- SCHAUER, James J., Michael J. KLEEMAN, Glen R. CASS a Bernd R.T. SIMONEIT, 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 - C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es0108077
- SCHAUER, James J., Glynis C LOUGH, Martin M SHAFER, William F CHRISTENSEN, Michael F ARNDT, Jeffrey T DEMINTER a June-Soo PARK, 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles. *Research report (Health Effects Institute)*. ISSN 1041-5505.
- SCHKOLNIK, Gal a Yinon RUDICH, 2006. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. ISSN 16182642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-005-0168-5
- SHEESLEY, Rebecca J., Jeffrey T. DEMINTER, Mark MEIRITZ, David C. SNYDER a James J. SCHAUER, 2010. Temporal trends in motor vehicle and secondary organic tracers using in situ methylation thermal desorption GCMS. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es102301t
- SHEFTEL, Victor O, 2000. *Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology*.
- SHEN, Guofeng, Shu TAO, Siye WEI, Yanyan ZHANG, Rong WANG, Bin WANG, Wei LI, Huizhong SHEN, Ye HUANG, Yifeng YANG, Wei WANG, Xilong WANG a Staci L. Massey SIMONICH, 2012. Retene emission from residential solid fuels in China and evaluation of retene as a unique marker for soft wood combustion. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es102301t

z: doi:10.1021/es300144m

SIDHU, Sukh, Brian GULLETT, Richard STRIEBICH, Joy KLOSTERMAN, Jesse CONTRERAS a Michael DEVITO, 2005. Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: Diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.040

SILVEIRA, Carlos, Peter ROEBELING, Myriam LOPES, Joana FERREIRA, Solange COSTA, João P. TEIXEIRA, Carlos BORREGO a Ana I. MIRANDA, 2016. Assessment of health benefits related to air quality improvement strategies in urban areas: An Impact Pathway Approach. *Journal of Environmental Management* [online]. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.08.079

SIMONEIT, B. R.T., J. J. SCHAUER, C. G. NOLTE, D. R. OROS, V. O. ELIAS, M. P. FRASER, W. F. ROGGE a G. R. CASS, 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9

SIMONEIT, B. R T, Xinhui BI, Daniel R. OROS, Patricia M. MEDEIROS, Guoying SHENG a Jiamo FU, 2007. Phenols and hydroxy-PAHs (Arylphenols) as tracers for coal smoke particulate matter: Source tests and ambient aerosol assessments. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es071072u

SIMONEIT, Bernd R.T., 1984. Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. *Atmospheric Environment (1967)* [online]. ISSN 00046981. Dostupné z: doi:10.1016/0004-6981(84)90228-2

SIMONEIT, Bernd R.T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. ISSN 10290397. Dostupné z: doi:10.1080/03067318608076446

SIMONEIT, Bernd R.T., 2002. *Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion* [online]. 2002. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/S0883-2927(01)00061-0

SIMONEIT, Bernd R.T., 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* [online]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/j.asr.2003.04.045

SIMONEIT, Bernd R.T., Patricia M. MEDEIROS a Borys M. DIDYK, 2005. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es050767x

SIMS, Gerald K. a Edward J. O'LOUGHLIN, 1989. Degradation of pyridines in the environment. *Critical Reviews in Environmental Control* [online]. ISSN 1040838X. Dostupné z: doi:10.1080/10643388909388372

SONG, Chunsham, 2000. *Chemistry of Diesel Fuels*. 1st vyd. B.m.: CRC Press. ISBN 9781560328452.

SPRINGER, George S. a Donald J. PATTERSON, 1973. *Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement* [online]. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4684-1983-2

SPURNY, Kvetoslav, 2010. Aerosol Chemistry and Its Environmental Effects. In: *Aerosol Chemical Processes in the Environment* [online]. Dostupné z: doi:10.1201/9781420036251.pt1

SRAM, Radim J., Miroslav DOSTAL, Helena LIBALOVA, Pavel ROSSNER, Andrea ROSSNEROVA, Vlasta SVECOVA, Jan TOPINKA a Alena BARTONOVA, 2013. The European Hot Spot of B[a]P and PM 2.5 Exposure—The Ostrava Region, Czech Republic: Health Research Results . *ISRN Public Health* [online]. Dostupné z: doi:10.1155/2013/416701

STOCKWELL, C. E., P. R. VERES, J. WILLIAMS a R. J. YOKELSON, 2015. Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels with high-resolution proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. ISSN 16807324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-15-845-2015

STOGIANNIDIS, Efstathios a Remi LAANE, 2015. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. ISSN 01795953. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-10638-0_2

ŠTRBOVÁ, KRISTÍNA, MOTYKA, Oldřich a Yuliya ALEKSIAYENAK, 2018. HANDLING MISSING VALUES IN BIOMONITORING SURVEYS. In: *The 8th International Workshop on Biomonitoring of Atmospheric Pollution (BIOMAP 8)* [online]. Dubna, Russia: Joint institute for nuclear research. Dostupné z: doi:978-5-9530-0495-4

ŠTRBOVÁ, K., H. RACLAVSKÁ a J. BÍLEK, 2017. Impact of fugitive sources and meteorological parameters on vertical distribution of particulate matter over the industrial agglomeration. *Journal of Environmental Management* [online]. **203**. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2017.06.001

STRBOVA, Kristina, Oldrich MOTYKA a Yuliya ALEKSIAYENAK, 2019a. MISSING VALUES IN BIOMONITORING DATA: EXAMPLE FROM BIOMONITORING SURVEY IN BELARUS. In: *ICP Vegetation 32nd Task Force Meeting, 18 - 21 February 2019, Targoviste, Romania*. Targoviste, Romania: ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, UK, s. 91.

STRBOVA, Kristina, Jana RUZICKOVA a Helena RACLAVSKA, 2019b. Application of multivariate statistical analysis using organic compounds: Source identification at a local scale (Napajedla, Czechia). *Journal of Environmental Management* [online]. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2019.03.035

TEMPL, Matthias, Karel HRON a Peter FILZMOSER, 2011. robCompositions: An R-package for Robust Statistical Analysis of Compositional Data. In: *Compositional Data Analysis: Theory and Applications* [online]. ISBN 9780470711354. Dostupné z: doi:10.1002/9781119976462.ch25

TERI, Vossler, Cernikovský LIBOR, Novak JIRI, Placha HELENA, Krejci BLANKA, Nikolova IRINA, Chalupnickova EVA a Williams RONALD, 2015. An investigation of local and regional sources of fine particulate matter in Ostrava, the Czech Republic. *Atmospheric Pollution Research* [online]. ISSN 13091042. Dostupné z: doi:10.5094/APR.2015.050

TONG, H. Y., D. L. SHORE, F. W. KARASEK, P. HELLAND a E. JELLUM, 1984. Identification of organic compounds obtained from incineration of municipal waste by high-performance liquid chromatographic fractionation and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(01)87784-0

TUNNO, Brett J., Sheila TRIPATHY, Ellen KINNEE, Drew R. MICHANOWICZ, Jessie L.C. SHMOOL, Leah CAMBAL, Lauren CHUBB, Courtney ROPER a Jane E. CLOUGHERTY, 2018. Fine-scale source apportionment including diesel-related elemental and organic constituents of PM_{2.5} across downtown Pittsburgh. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. ISSN 16604601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph15102177

UNICE, Kenneth M., Marisa L. KREIDER a Julie M. PANKO, 2012. Use of a deuterated internal standard with pyrolysis-GC/MS dimeric marker analysis to quantify tire tread particles in the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. ISSN 16617827. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph9114033

- VALAVANIDIS, Athanasios, Nikiforos ILIOPOULOS, George GOTSIS a Konstantinos FIOTAKIS, 2008. Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic. *Journal of Hazardous Materials* [online]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.019
- VERMA, Rinku, K.S. VINODA, M. PAPIREDDY a A.N.S. GOWDA, 2016. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences* [online]. ISSN 18780296. Dostupné z: doi:10.1016/j.proenv.2016.07.069
- 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. WÅHLIN, R. VECCHI, A. I. MIRANDA, A. KASPER-GIEBL, W. MAENHAUT a R. HITZENBERGER, 2008. *Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results* [online]. 2008. ISSN 00218502. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007
- WANG, Chunhui, Shaohua WU, Shenglu ZHOU, Yaxing SHI a Jing SONG, 2017. Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review. *Pedosphere* [online]. ISSN 10020160. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0160(17)60293-5
- WANG, Wentao, Staci L. MASSEY SIMONICH, Miao XUE, Jingyu ZHAO, Na ZHANG, Rong WANG, Jun CAO a Shu TAO, 2010. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China. *Environmental Pollution* [online]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2010.01.021
- WANG, Zhendi, Scott A. STOUT a Merv FINGAS, 2006. *Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification* [online]. 2006. ISSN 15275922. Dostupné z: doi:10.1080/15275920600667104
- WARD, Tony J., Lynn R. RINEHART a Todd LANGE, 2006. The 2003/2004 Libby, Montana PM_{2.5} source apportionment research study. *Aerosol Science and Technology* [online]. ISSN 02786826. Dostupné z: doi:10.1080/02786820500494536
- WHO, 2010. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. *Bonn, Germany: in puncto druck+ medien GmbH* [online]. ISSN 2041-1480. Dostupné z: doi:10.1186/2041-1480-2-S2-I1
- WORTON, D. R., A. H. GOLDSTEIN, D. K. FARMER, K. S. DOCHERTY, J. L. JIMENEZ, J. B. GILMAN, W. C. KUSTER, J. DE GOUW, B. J. WILLIAMS, N. M. KREISBERG, S. V. HERING, G. BENCH, M. MCKAY, K. KRISTENSEN, M. GLASIUS, J. D. SURRATT a J. H. SEINFELD, 2011. Origins and composition of fine atmospheric carbonaceous aerosol in the Sierra Nevada Mountains, California. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. ISSN 16807316. Dostupné z: doi:10.5194/acp-11-10219-2011
- WU, W. Z., J. X. WANG, G. F. ZHAO a L. YOU, 2002. The emission soot of biomass fuels combustion as a source of endocrine disrupters. In: *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* [online]. ISSN 10934529. Dostupné z: doi:10.1081/ESE-120003239
- WU, Xuefang, Tuan V. VU, Zongbo SHI, Roy M. HARRISON, Di LIU a Kuang CEN, 2018. *Characterization and source apportionment of carbonaceous PM_{2.5} particles in China - A review* [online]. 2018. ISSN 18732844. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2018.06.025
- YADAV, Shweta, Ankit TANDON a Arun K. ATTRI, 2013. Monthly and seasonal variations in aerosol associated n-alkane profiles in relation to meteorological parameters in New Delhi, India. *Aerosol and Air Quality Research* [online]. ISSN 16808584. Dostupné z: doi:10.4209/aaqr.2012.01.0004
- YOUNG, Li Hao a Chiu Sen WANG, 2002. Characterization of n-alkanes in PM_{2.5} of the Taipei aerosol. *Atmospheric Environment* [online]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(01)00298-9

YUNKER, Mark B., Robie W. MACDONALD, Roxanne VINGARZAN, Reginald H. MITCHELL, Darcy GOYETTE a Stephanie SYLVESTRE, 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* [online]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/S0146-6380(02)00002-5

ZDRÁHAL, Zbynek, José OLIVEIRA, Reinhilde VERMEYLEN, Magda CLAEYS a Willy MAENHAUT, 2002. Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es015619v

ZECHMEISTER, Harald G., Stefan DULLINGER, Daniela HOHENWALLNER, Alarich RISS, Andrea HANUS-ILLNAR a Sigrid SCHARF, 2006. Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria. In: *Environmental Science and Pollution Research* [online]. ISSN 09441344. Dostupné z: doi:10.1065/espr2006.01.292

ZHANG, X. L., S. TAO, W. X. LIU, Y. YANG, Q. ZUO a S. Z. LIU, 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es0513741

ZHANG, Yuanxun, James Jay SCHAUER, Yuanhang ZHANG, Limin ZENG, Yongjie WEI, Yuan LIU a Min SHAO, 2008. Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion. *Environmental Science and Technology* [online]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es7022576

ZHAO, Yunliang, Nathan M. KREISBERG, David R. WORTON, Gabriel ISAACMAN, Drew R. GENTNER, Arthur W.H. CHAN, Robin J. WEBER, Shang LIU, Douglas A. DAY, Lynn M. RUSSELL, Susanne V. HERING a Allen H. GOLDSTEIN, 2013. Sources of organic aerosol investigated using organic compounds as tracers measured during CalNex in Bakersfield. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* [online]. ISSN 21698996. Dostupné z: doi:10.1002/jgrd.50825

ZHOU, Ying, Xiaofan XING, Jianlei LANG, Dongsheng CHEN, Shuiyuan CHENG, Lin WEI, Xiao WEI a Chao LIU, 2017. A comprehensive biomass burning emission inventory with high spatial and temporal resolution in China. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. ISSN 16807324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-17-2839-2017

9 Vlastné publikácie autorky

Zoznam článkov v časopise s impakt faktorom (Jimp)

Štrbova, K., Ruzickova, J., Raclavska, H., Application of multivariate statistical analysis using organic compounds: Source identification at a local scale (Napajedla, Czechia), *Journal of Environmental Management*, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.035 (Q1, IF: 4, 005)

Oldřich Motyka, Kristína Štrbová, Eva Olšovská, Jana Seidlerová: Influence of nano-ZnO exposure to plants on L-ascorbic acid levels: nanoparticles induced oxidative stress. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(5), 3019–3023, doi: 10.1166/jnn.2019.15862 (Q3, IF: 1, 354)

Štrbová, K., Raclavská, H., Bílek, J., Impact of fugitive sources and meteorological parameters on vertical distribution of particulate matter over the industrial agglomeration. *Journal of Environmental Management*, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.06.001 (Q1, IF: 4, 005)

Zoznam článkov v recenzovanom časopise (Jrec)

Růžičková, J., M. Kucbel, B. Sýkorová, K. Štrbová a K. Raclavský. Organic compounds on PM10 particles in Air Pollution. *Inżynieria Mineralna, Polskie towarzystwo przeróbki kopalin*. 2017, Vol. 28, No.1(39), 7-12

Zoznam príspevkov z konferencií v databáze WOS a Scopus

Motyka, O., Štrbová, K., Zinicovscaia, I. (2018) Plant Response to Nano Metal Oxides and their Composites: Chlorophyll Content as a Stress Indicator. In: NANOCON 2018: 10th Anniversary International Conference on Nanomaterials – research & application : abstracts : Oct. 17th-19th 2018, Hotel Voroněž I, Brno, Czech Republic

Kristína Štrbová, Radoslav Štrba, Helena Raclavská and Jiří Bílek: Analysis of Air Pollution in Vertical Profile Using Self-Organizing Maps In: *Advances in Intelligent Systems and Computing*, Springer Verlag, 2018, ISSN 2194-5357, ISBN 978-3-319-60834-1

Radoslav Štrba, Kristína Štrbová, Ivo Vondrák, David Ježek and Svatopluk Štolfa: Exploratory Data Analysis of Software Requirements using Statistics and Kohonen's Self-Organizing Map In: *Advances Intelligent Systems and Computing*, Springer Verlag, 2018, ISSN 2194-5357, ISBN 978-3-319-60834-1

Zoznam príspevkov v zborníku

K. Drobíková, K. Štrbová, M. Tokarčíková, O. Motyka, J. Seidlerová. Magnetically modified bentonite: characterization and stability. 6th Nanomaterials and Nanotechnology (May 13-16, 2019) Meeting. p.88. ISBN 978-80-248-4290-5

O. Motyka, K. Štrbová, I. Zinicovscaia. Chlorophyll content in two medicinal plant species following nano-TiO₂ exposure. 6th Nanomaterials and Nanotechnology (May 13-16, 2019) Meeting. p.91. ISBN 978-80-248-4290-5

K. Štrbová, J. Růžičková, H. Raclavská. Application of Multivariate Statistical Analysis Using Organic Compounds: Source identification at a local scale, In: *Book of abstracts of the 3rd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES2018*, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2015. p. 120, ISSN 1847-7186 (June 30 – July 04, 2018 Novi Sad, Serbia)

K. Štrbová, J. Růžičková, H. Raclavská. Multivariate statistical methods applied on organic marker species as an effective tool in source identification studies at a local scale. Proceedings of the 11th International conference Air Quality: Science and applications (March 12-17, 2018, Barcelona, Spain).

K. Štrbová, O. Motyka, Y. Aleksiayenak. Handling missing values in biomonitoring surveys. The 8th International Workshop on Biomonitoring of Atmospheric Pollution BIOMAP 8 (July 2-7, 2018, Dubna, Russian Federation), p. 82. ISBN 978-5-9530-0495-4

Oldřich Motyka, Kristína Štrbová, Eva Olšovská, Jana Seidlerová: Influence of nano-ZnO exposition to plants on Lascorbic acid levels: nanoparticles induced oxidative stress, In: NanoOstrava 2017 - 5th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, VŠB -Technical University of Ostrava, Czech Republic, May 22-25, 2017, ISBN 978-80- 248-4043-7

Štrbová, K., Raclavská, H., Bílek, J.: Balloon Study of Fugitive Emissions Within Lower Troposphere Over the Industrial Agglomeration in Moravian-Silesian Region, Czech Republic. In: Proceedings of the 2nd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. p. 313(1-16). SDEWES.SEE2016 (2016).

Jana Růžičková, Marek Kucbel, Barbora Švédová, Kristína Štrbová, Konstantin Raclavský. The organic compounds in air pollution in Ružomberok. 20th Conference on Environment and Mineral Processing: 2.-4.6.2016, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, VŠB - Technical University of Ostrava, 2016, s. 305-310, ISBN 978-80-248-3923-3

9.1 Účast na projektech

Riešené projekty – hlavní řešitel

Kód	Název projektu
JINR 192/27	<u>Grant of the Plenipotentiary of the Government of the Czech Republic in JINR:</u> Advanced statistical analysis of elemental concentrations obtained by neutron activation analysis at reactor IBR-2 (2018)

Riešené projekty - spoluriešitel

Kód	Název projektu
CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007399	Nové kompozitní materiály pro environmentální aplikace(2019)
LO1404	Národní program udržitelnosti – TUCENET (2016 – 2019)
JINR 209/28	Nuclear methods in nanoparticle phytotoxicity and uptake assessment (2019)
JINR 159/39	Nuclear methods for bionanotechnology and plant physiology (2018)
SP2019/156	Výzkum specifických oblastí energetiky a životního prostředí
SP2019/35	Identifikace podílu spalovacích procesů na základě složení street dust
SP2019/70	Příjem nanočástic rostlinou a jejich distribuce v rostlinném organismu
	i-AIR REGION
SP2018/5	Smart Energy Systems
SP2018/71	Hodnocení vlivu znečištění nanočásticemi na rostliny
SP2017/35	Výzkum ve vybraných oblastech "Smart energetiky" 21. století
SP2017/71	Monitoring znečištění ovzduší nanočásticemi pomocí mechorostů
SP2016/17	Výzkum ve vybraných oblastech "Smart energetiky" 21. století
SP2016/173	Výzkum chování uhlíku během termických procesů