

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Bc. Radek Lhotka

Určování zdrojů PAH ve střední Evropě

Source apportionment of PAH in middle Europe

Diplomová práce

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

Konzultant: RNDr. Roman Prokeš, Ph.D.

Praha, 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Naděždy Zíkové, Ph.D., a že jsem všechny použité prameny citoval řádně. Dále prohlašuji, že předložená tištěná verze diplomové práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne

Podpis:

Poděkování

Za nadstandartní pomoc při vytváření této diplomové práce bych chtěl poděkovat zejména vedoucí mé práce, paní RNDr. Naděždě Zíkové, Ph.D., a to především za její věcné připomínky, rady, komentáře i neutuchající nápady na zlepšení celé práce. Dále bych rád poděkoval panu RNDr. Romanu Prokešovi, Ph.D., a to zejména za pomoc při konstrukci metodické části práce. Můj velký dík patří také pracovníkům Národní Atmosférické observatoře Košetice, a to zejména za vstřícnost při odpovídání na řadu mých dotazů. Jmenovitě bych chtěl poděkovat především mému velkému vzoru a mentorovi, paní Mgr. Adéle Holubové Šmejkalové, bez které by tato práce rovněž nevznikla. Dále bych rád poděkoval svým kolegům z Ústavu chemických procesů AV ČR v. v. i. z Oddělení chemie a fyziky aerosolů, a to za další věcné a odborné rady při psaní této práce. Konkrétně bych chtěl poděkovat především RNDr. Petře Pokorné, Ph.D., a to za pomoc s programem PMF. V neposlední řadě patří můj velký dík spolužákům z našeho oboru, ostatním kamarádům a mé skvělé rodině, a to za vytvoření vhodného prostředí při psaní této práce. Nejvíce pak děkuji slečně Mirce Smetanové.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍLE PRÁCE	8
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
3.1	Polycyklické aromatické uhlovodíky	9
3.1.1	Chování PAH v životním prostředí	10
3.1.2	Depozice PAH.....	13
3.2	Zdravotní a environmentální nebezpečnost sledovaných sloučenin.....	14
3.2.1	Karcinogenita PAH	14
3.2.2	Vstup, distribuce, metabolismus a vyloučení PAH.....	15
3.2.3	Citlivé skupiny a působení PAH	16
3.2.4	Efekt PAH na biosféru	17
3.3	Zdroje PAH.....	18
3.3.1	Emise PAH z lokálních topenišť a mobilních zdrojů.....	20
3.3.2	Emise PAH z velkých zdrojů znečišťování ovzduší	22
3.4	Legislativní normy vztažené k PAH.....	24
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	Sledované území.....	27
4.2	Vzorkování PAH v ovzduší.....	28
4.2.1	Pasivní vzorkování ovzduší.....	28
4.2.2	Aktivní vzorkování ovzduší	31
4.3	Laboratorní zpracování vzorků.....	33
4.4	Určování zdrojů PAH v ovzduší.....	34
4.4.1	Metody založené na poměrech vybraných PAH	35
4.4.2	Receptorové modelování.....	36
4.4.3	Funkce podmíněné pravděpodobnosti.....	39

4.4.4	Potential source contribution function	40
4.5	Zpracování datového souboru	41
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
5.1	Průměrné koncentrace sledovaných PAH	44
5.1.1	Roční chod koncentrací PAH	48
5.2	Hodnocení trendů	50
5.3	Vliv meteorologických veličin na koncentrace PAH	53
5.3.1	Závislost koncentrací PAH na teplotě a vlhkosti	53
5.3.2	Závislost koncentrací PAH na směru a rychlosti větru	55
5.3.3	Závislost na synoptické situaci	58
5.3.4	Závislost na historii vzduchových hmot	60
5.3.5	PSCF	62
5.4	Určení zdrojů metodou diagnostických poměrů	63
5.5	Odhad zdrojů pomocí PMF	64
5.5.1	Určení zdrojů v teplém půlroce	68
5.5.2	Určení zdrojů ve studeném půlroce	70
6	ZÁVĚR	73
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75
8	PŘÍLOHY	88

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá určováním zdrojů polycyklických aromatických uhlovodíků (angl. polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH) na pozadové lokalitě reprezentující region střední Evropy - Národní atmosférické observatoři Košetice (NAOK), resp. změnou ve složení zdrojů jednotlivých PAH hodnocenou v průběhu jedenácti let (od roku 2006 do roku 2016). K určování zdrojů PAH byly využity zejména vybrané vícerozměrné statistické metody, konkrétně metoda pozitivní maticové faktorizace (PMF), metoda podmíněné bivariétní pravděpodobnostní funkce (CBPF) a funkce potenciálního příspěvku zdroje (PSCF).

V první části práce byl hodnocen průběh koncentrací čtyř vybraných PAH, a to benzo(a)pyrenu (BaP), floranthenu (FLA), SUMY všech PAH (SUMA) a toxického ekvivalentu (TEQ). Nejvyšší průměrné roční koncentrace těchto čtyř PAH byly detekovány na začátku hodnoceného období. Stanovený imisní limit pro BaP ale nebyl v průběhu hodnoceného období překročen. V průběhu koncentrací jednotlivých PAH ve sledovaném období byl detekován statisticky významný sestupný trend (pro BaP, TEQ a SUMU PAH).

Ve druhé části práce byly identifikovány jednotlivé zdroje PAH. Z provedených analýz vyplynulo, že hodnocená lokalita je jednak významně ovlivněna lokálními topeništi, jednak dálkovým transportem ze západu, resp. severozápadu. Vliv dálkového transportu v průběhu hodnocených let postupně vzrůstal, a to na úkor vlivu lokálních topenišť. Dále bylo potvrzeno, že většina PAH pochází na NAOK ze spalovacích zdrojů

Klíčová slova: PAH, PMF, určování zdrojů

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the determination of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and the changes in the PAH concentrations during the last 11 years, from 2006 to 2016. The data were sampled at National Atmospheric Observatory in Košetice, a representative station for the Central European Region. Multidimensional statistical methods as Positive Matrix Factorization (PMF), conditional bivariate probability function (CBPF), and Potential Source Contribution Function (PSCF) were used for data analyses.

In the first part, the changes in concentrations of the four specific PAH, Benzo(a)pyrene (BaP), Fluoranthene (FLA), the sums of all the PAH (SUMA), and the Toxicological Equivalent (TEQ) was studied. The highest concentration of all four specific PAH was detected at the beginning of the studied period. The immission limit for BaP was not exceeded. Statistically significant decreasing trend for BaP, TEQ, and SUMA PAH was identified.

Second part of the thesis studied the PAH source apportionment. The study proved that the station was strongly influenced by the local domestic heating on one hand, and long-distance transportation from the west, and specifically from the northwest on the other hand. The influence of long-distance transport has an increasing trend over time, vice-versa for the household influence. The study also confirmed that the majority of the PAH at NAOK comes from the combustion sources.

Key words: PAH, PMF, source apportionment

1 ÚVOD

Znečištění atmosféry je jedním z nejzávažnějších problémů životního prostředí dneška. Předmětem našeho výzkumu jsou látky, které do ovzduší vstupují zejména jako vedlejší produkty nedokonalého spalování organického materiálu, a to jak z antropogenních, tak z přírodních zdrojů, polycyklické aromatické uhlovodíky (angl. polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH). Znečištění životního prostředí těmito látkami je v současné době celosvětově diskutovaným tématem. Atmosféra je jednou z hlavních cest jejich přenosu a zároveň složkou životního prostředí, do které jsou nejčastěji emitovány. Zatímco přítomnost PAH byla na celém světě potvrzena celou řadou vědeckých studií, stále před námi zůstává mnoho nevyřešených otázek týkajících se jejich osudu v životním prostředí. Zajímá nás například umístění a charakter zdrojů PAH, cesty jejich transportu atmosférou nebo informace o konečných receptorech těchto chemikálií. K vyhodnocení rozložení a environmentálního osudu těchto znečišťujících látek je pak nutné shromažďovat údaje s vysokou časovou i prostorovou variabilitou. Pro monitoring znečištění ovzduší ve střední Evropě slouží rozsáhlé sledování PAH probíhající od roku 1996 na odběrovém stanovišti Národní atmosférické observatoře Košetice (NAOK), Česká republika (Actris 2019, Váňa a kol. 2014). Tato diplomová práce se zabývá určováním zdrojů PAH na této observatoři v období mezi roky 2006 a 2016 a porovnáním našich výsledků s historickými daty zjištěnými na této observatoři.

2 CÍLE PRÁCE

Základem práce je zpracování koncentrací vybraných PAH, monitorovaných na NAOK v rámci sledování koncentrací PAH na národní úrovni za období od 1. 1. 2006 do 31. 12. 2016. Cílem práce je detailní zpracování naměřených dat, zhodnocení vývoje trendů v koncentracích, popis ročních chodů a chování jednotlivých PAH. Dalším cílem práce je určení zdrojů PAH a sledování sezónních rozdílů mezi zdroji jednotlivých PAH. V neposlední řadě si předkládáme za cíl porovnání interpretovaných výsledků s hodnotami zjištěnými v dostupných literárních zdrojích. Pokusíme se mimo jiné odpovědět na otázku: Na jaké zdroje PAH bychom se měli při ochraně ovzduší zaměřit?

V práci si pokládáme následující hypotézy:

- Koncentrace jednotlivých PAH budou v průběhu let klesat, hlavně z důvodů plynofikace, modernizace lokálních kotlů, zateplení, proměny vozového parku i ekologizaci průmyslu.
- Bude docházet ke změnám ve složení a intenzitě zdrojů PAH, intenzita příspěvku z lokálních zdrojů by měla slábnout, postupně by měly převažovat zdroje dálkové, ty by měly rovněž slábnout.
- Dále bude docházet ke změně v poměru dálkových zdrojů z východu a ze západu, podíl dálkových zdrojů z východu bude narůstat.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Do skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) řadíme takové chemické látky, v jejichž struktuře se nachází pouze atomy C a H, a které jsou složeny ze dvou nebo více aromatických jader. Tato aromatická jádra mohou být situována různě (lineárně, klastrově, či angulárně), to následně vede k vzrůstu rozmanitosti forem sledovaných sloučenin. Uspořádání aromatických jader určuje též stabilitu sledovaných PAH (Kužílek 1994, Xu a kol. 2006) a pro jednotlivé PAH je charakteristický rovněž různý způsob jejich samotného vzniku (Abdel-Shafy 2016).

PAH vstupují do okolního prostředí jako směs o rozmanitém chemickém složení, ve kterém je zastoupeno hned několik zástupců z této skupiny. Při monitoringu jeho jednotlivých složek se však zaměřujeme na osud pouze několika z nich. Americká Agentura pro ochranu životního prostředí (angl. United States Environmental Protection Agency – US EPA) například vyčlenila do skupiny takzvaných prioritních polutantů celkem 16 zástupců PAH, jejichž hodnoty jsou v životním prostředí prioritně sledovány (*Tabulka 1*).

Tabulka 1 16 prioritních PAH dle US EPA (EPA 2019).

PAH (počet aromatických kruhů, zkratky)	
Naftalen (2)	Benzo(a)anthracen (4) (BaA)
Fluoranthen (3) (FLA)	Chrysen (4) (CHRY)
Acenaften (2)	Benzo(b)fluoranthen (4) (BbF)
Acenaftylen (2)	Benzo(a)pyren (5) (BaP)
Fenanthren (3) (PHE)	Benzo(e)pyren (5) (BeP)
Antracen (3) (ANT)	Perylen (4)
Fluoranthen (3) (FLT)	Benzo(ghi)perylene (5) (BghiP)
Pyren (4) (PY)	Indeno(1,2,3-cd)pyren (5) (IP)

Tyto konkrétní PAH jsou v popředí zájmu hned z několika zásadních důvodů. Jsou to PAH, o jejichž osudu v životním prostředí je dostupných nejvíce informací, předpokládá se rovněž, že jejich škodlivost pro lidské zdraví je vyšší, než je tomu u ostatních zástupců této skupiny a vykazují také nejvyšší koncentrace při měření úrovně znečištění ve většině složek

životního prostředí (Ravindra a kol. 2008). Spolu s nimi se v posledních letech dostávají do popředí zájmu i různé heterocyklické PAH nebo jejich deriváty, jako je například reten (1-methyl-7-isopropyl fenantren). Ten je považován za typický produkt spalování dřeva (Ramdahl 1983). Příkladem uhlovodíku, který by se mohl stát „číslem 17“ a jehož koncentrace v životním prostředí se začíná na řadě stanic pravidelně monitorovat, je koronen. Jedná se o PAH s 6 aromatickými kruhy, který je považován za klíčový indikátor emisí PAH pocházejících z dopravy (Omar a kol. 2006). Dalšími sledovanými uhlovodíky jsou například Dibenzo(a,h)anthracen (DBahA) nebo Benzo(k)fluoranthén (BkF). V současné době se standardně v ovzduší sleduje a měří 29 PAH (Lung a kol. 2015).

3.1.1 Chování PAH v životním prostředí

Osud PAH v životním prostředí se odvíjí od fyzikálně–chemických vlastností jednotlivých zástupců této skupiny, a to především od molekulární hmotnosti sledovaných uhlovodíků. Čím vyšší molekulovou hmotnost daný uhlovodík má, tím nižší je následně jeho tenze par nebo rozpustnost ve vodě. Tenze par je definována pomocí Henryho konstanty (H_i), dle následujícího vztahu:

$$H_i = \frac{p_i}{x_i}, \quad (1)$$

ve kterém p_i značí tlak rozpuštěných par a x_i molární zlomek daného plynu.

Rozpustnost ve vodě lze definovat pomocí koeficientu oktanol/voda (K_{ow}), a to dle vztahu:

$$K_{ow} = \frac{c_{oc}}{c_w}, \quad (2)$$

ve kterém c_{oc} označuje koncentraci látky v oktanolu a c_w koncentraci látky ve vodě (Holoubek 1996, Kim a kol. 2013, Mackay a kol. 2006).

Při studiu osudu PAH v životním prostředí se využívá primárně hodnot koeficientů oktanol voda (K_{ow}) a molekulových hmotností jednotlivých uhlovodíků (Ma a kol. 2009, Kim a kol. 2013). Kromě koeficientu K_{ow} migraci jednotlivých PAH ve vybraných složkách životního prostředí určuje také hodnota Henryho konstanty (H_i) (Holoubek 1996).

Výše uvedené konstanty se získávají buď prakticky (měřením) nebo teoreticky (modelováním, či výpočtem). Výsledné hodnoty získané pro jednotlivé PAH pak rozhodují o tom, v jaké složce životního prostředí se daná látka bude primárně vyskytovat, jakou bude mít tendenci se zde hromadit nebo naopak přecházet do složky jiné (Dabestani a Ivanov 1999). Přehled základních fyzikálně–chemických vlastností vybraných zástupců ze skupiny PAH je v *Tabulce 2*.

Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti vybraných PAH (Mackay a kol. 2006).

PAH (počet aromatických kruhů, zkratky)	Vzorec	Molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]	Log K_{ow}	Henryho konstanta (H_i) [Pa·m ³ ·mol ⁻¹]	PAH vázané na pevné částice [%]
Naftalen (2)	C ₈ H ₁₀	128,2	3,37	43,01	2
Acenaften (2)	C ₁₂ H ₁₀	154,2	3,92	12,17	5
Acenaftylen (2)	C ₁₂ H ₁₀	150,2	4	8,4	4
Fenanthren (3) (PHE)	C ₁₂ H ₁₀	178,2	4,18	7,87	11
Anthracen (3) (ANT)	C ₁₄ H ₁₀	178,2	4,57	3,96	9
Fluoranthren (3) (FLT)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	5,22	1,04	8
Pyren (4) (PY)	C ₁₆ H ₁₀	202,3	5,18	0,92	16
Benzo(a)anthracen (4) (BaA)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	5,91	0,58	55
Chrysen (4) (CHRY)	C ₁₈ H ₁₂	228,3	5,86	0,07	78
Benzo(b)fluoranthren (4) (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	5,8	5,1 x 10 ⁻⁵	89
Benzo(a)pyren (5) (BaP)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	6,04	4,6 x 10 ⁻²	91
Benzo(e)pyren (5) (BeP)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	6,44	2 x 10 ⁻³	89
Perylen (4)	C ₂₀ H ₁₂	252,3	6,25	3 x 10 ⁻³	85
Benzo(ghi)perylene (5) (BghiP)	C ₂₁ H ₁₆	268,4	6,5	7,5 x 10 ⁻²	100
Indeno(1,2,3-cd)pyren (5) (IP)	C ₂₂ H ₁₂	278,4	6,7	2,9 x 10 ⁻⁵	83
Anthanthrene (6)	C ₂₂ H ₁₂	278,4	7,04	-	100
Koronen (6) (KOR)	C ₂₄ H ₁₂	300,4	6,75	0,14	100

PAH se dle molekulové hmotnosti primárně dělí na dvě větší skupiny. První skupina obsahuje PAH s nízkou molekulovou hmotností, ty jsou tvořeny méně než čtyřmi aromatickými kruhy a označují se jako „lehčí PAH“. Druhá skupina obsahující PAH s vysokou molekulovou hmotností je naopak tvořena ze zástupců, kteří ve své molekule obsahují více než čtyři kondenzovaná aromatická jádra. Tyto sloučeniny se pak označují jako „těžší PAH“ (Holoubek 1996, Omar a kol. 2006).

Většina PAH se do životního prostředí dostává ve formě plynných emisí, které jsou jednotlivými přírodními nebo umělými zdroji produkovány přímo do atmosféry. Až v průběhu emise dochází k jejich následné sorpci na aerosolové částice, které jsou v ovzduší přítomny, často jsou též součástí produkované emise. Rozdělení PAH mezi plynnou a částicovou fázi závisí zejména na molekulové hmotnosti PAH, dále pak na teplotě a vlhkosti okolního ovzduší nebo na množství a charakteru atmosférických srážek (Ravindra a kol. 2008). Rozdělení mezi dvě výše zmíněné frakce je rovněž ovlivněno koncentrací a typem přítomných aerosolových částic (Baek a kol. 1991).

Adsorpce na aerosolové částice je tím výraznější, čím vyšší je molekulová hmotnost PAH. Adsorpce na částicích atmosférického aerosolu je nepřímo úměrná parciálnímu tlaku par, který se u PAH s rostoucí molekulovou hmotností snižuje (Holoubek a kol. 2006, Van Jaarsveld a kol. 1997) (viz *Tabulka 2*). Poté, co se jednotlivé PAH naváží na drobných aerosolových částicích, se v porovnání s neadsorbovanými PAH chovají zásadně jinak (Akyüz a kol. 2010, Holoubek 1996, Kim a kol. 2013). Jejich osud, reakce, transformace, způsoby degradace, a tedy i jejich doba setrvání v atmosféře jsou primárně určeny danými aerosolovými částicemi, zejména jejich velikostí. Díky nim jsou schopny dálkového transportu atmosférou. Působí tak i v místech, která se nacházejí relativně daleko od zdroje znečištění a dálkový transport je často hlavním zdrojem znečištění PAH na celé řadě lokalit (Wang a kol. 2010).

„Lehčí PAH“ (tj. s molekulovou hmotností 152–178 g·mol⁻¹) se v ovzduší mohou vyskytovat jak ve fázi plynné (většina molekul), v podobě samostatných molekul pohybujících se difúzí, tak ve fázi pevné, kdy jsou pevně sorbovány na atmosférický aerosol (jejich menší část). Pro „lehčí PAH“ v plynné formě je charakteristický transport na velké vzdálenosti (Subramanyam a kol. 1994). „Těžší PAH“ (s molekulovou hmotností 228–278 g·mol⁻¹) jsou naopak ve větší míře sorbovány právě na jemné aerosolové částice (viz *Tabulka 2*). „Těžší PAH“, které jsou přítomny v plynné formě, můžeme označit jako látky s nízkou mobilitou, k jejich depozici dochází poměrně blízko u zdroje (Holoubek 1996, Wania a Mackay 1996, Subramanyam a kol. 1994).

Pro setrvání PAH v obou fázích jsou důležité také meteorologické podmínky a fyzikální procesy probíhající v atmosféře (Masclet a kol. 1986). Schopnost sorpce PAH na pevné částice se uplatňuje nejen v ovzduší, ale i v ostatních složkách životního prostředí. Ve vodním prostředí je většina vysokomolekulárních PAH pevně vázána na organické sedimenty, v půdě na organickou hmotu. V půdě a v sedimentech mají PAH ze všech složek životního prostředí nejdelší dobu setrvání (Holoubek 1996). Poločas života v jednotlivých složkách životního prostředí se u různých PAH liší. Jejich doba setrvání závisí vždy na konkrétních ekologických podmínkách konkrétního stanoviště. Například pro naftalen je průměrný poločas života v ovzduší den, v sedimentech osm měsíců. Pro BaP je uveden průměrný poločas života v ovzduší týden, v sedimentu šest let (Holoubek 1996).

Ve volné atmosféře vykazují PAH proměnnou vertikální distribuci. Např. Moeinaddini a kol. (2014) sledoval koncentrace a zdroje PAH v 10, 100, 200 a 300 metrech nad zemským povrchem. Nejvyšší průměrné koncentrace PAH byly zjištěny ve vzorcích v 10 a 100 m, to ukázalo na význam příspěvků z místních zdrojů. Vyšší průměrné koncentrace ve vzorcích ve 300 m, v porovnání s těmi ve 200 m, mohly ukázat na příspěvky z dálkového transportu.

3.1.2 Depozice PAH

Odstraňování PAH z atmosféry může být zapříčiněno buď mokrou nebo suchou depozicí částic nebo látek v plynné fázi. Procesy mokré depozice, kterými se vymývání látek z atmosféry uskutečňuje, jsou vnitro- a pod- oblačné vymývání. U PAH přítomných v plynné fázi dochází uvnitř oblaků k přechodu těchto látek do atmosférických srážek již v průběhu tvorby atmosférické srážky (Golomb a kol. 2001, Lai a kol. 2017, Kim a kol. 2013). PAH sorbované na částice atmosférického aerosolu jsou z atmosféry efektivněji vymývány až samotnými srážkami, tedy procesem podoblačného vymývání (Ravindra a kol. 2008). Suchá depozice je dominantní pro PAH, které jsou více hydrofobní než pro ty, které jsou spíše hydrofilní. Hydrofobní PAH se daleko snadněji váží právě na aerosolové částice, které jsou rozptýleny ve volném ovzduší (Golomb a kol. 2001). Rychlost depozice PAH sorbovaných na tuhé částice je závislá na velikosti těchto částic (Baek a kol. 1991). Účinnost a princip vymývání a vychytávání PAH v plynné fázi oblačnou a mlžnou vodou byly popsány například v práci Liu a kol. (2017). K nejvyšší celkové depozici PAH dochází zejména z důvodu vysokého srážkového úhrnu na lesních horských půdách (Holoubek 1996).

Další důležitou vlastností PAH v životním prostředí a hlavně v atmosféře je schopnost jejich oxidace. Po absorpci UV záření a následné reakci s vybranými stopovými oxidanty v atmosféře, například s ozonem (O_3) nebo radikálem $OH\cdot$, může dojít ke zvýšení oxidačního čísla molekul PAH. Tyto reakce vedou k degradaci mateřských PAH a jsou jednou z dalších možných cest jejich odstranění z atmosféry (Atkinson a Arey 1994, Singh a kol. 2017). Produkty oxidace jsou pak často pro životní prostředí jako celek nebezpečnější než mateřské PAH, ze kterých tyto produkty vznikly (Mallakin a kol. 2000). Oxidované PAH se rovněž podílejí na vzniku sekundárního organického aerosolu (SOA). Například v práci Liu a kol. (2017) bylo prokázáno, že oxidované PAH (jako jsou například fluorenon a fenantrochinon) mohou přispívat k tvorbě SOA daleko významnější měrou než mateřské PAH, ze kterých sloučeniny vznikly.

Obecně platí, že PAH, které jsou pevně vázány na aerosolových částicích, jsou v porovnání s volnými PAH odolnější vůči jakémukoliv rozkladu. Poločasy života v atmosféře jsou pro sorbované PAH delší než 1000 h (Behymer and Hites 1988), zatímco poločas rozpadu PAH v plynné fázi je jen několik hodin (Atkinson a Arey 1994, Cabrerizo a kol. 2011, Wang a kol. 2010).

3.2 Zdravotní a environmentální nebezpečnost sledovaných sloučenin

3.2.1 Karcinogenita PAH

Lidská společnost je působením PAH vystavena od doby, kdy člověk začal přicházet do kontaktu s ohněm. V průběhu evoluce člověka tak došlo k vývoji poměrně účinných mechanismů detoxifikace PAH, ty jsou představeny v kapitole 3.2.2. Se začátkem průmyslové revoluce nastal rozmach tepelných a spalovacích procesů a docházelo k postupnému nárůstu koncentrací PAH, a to jak v životním prostředí, tak v lidských tkáních. S postupem času se začaly projevovat i negativní důsledky těchto procesů, například zvýšeným výskytem plicních onemocnění nebo rakoviny. Postiženými místy v těle byly zejména lidská kůže, plíce a trávicí soustava (Boffetta a kol. 1997).

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (angl. International Agency for Research on Cancer – IARC) klasifikuje látky dle míry jejich karcinogenního účinku do pěti skupin (IARC 2010). Z 16 US EPA sledovaných PAH vykazuje 8 možný karcinogenní potenciál (*Tabulka 3*).

Tabulka 3 Hodnocení karcinogenity 16 US EPA PAH podle IARC (IARC 2010).

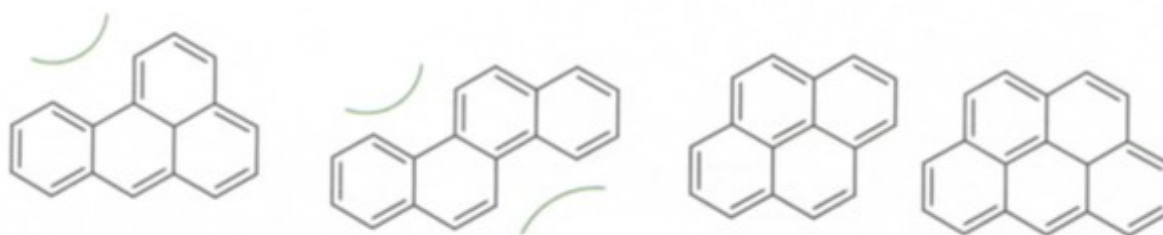
Zařazení dle IARC	Zástupce PAH	Klasifikace karcinogenu
1	BaP	Humánní karcinogeny potvrzené
2A	DBahA	Pravděpodobné lidské karcinogeny
2B	BaA, BbF, BkF CHRY, IP, Naftalen, BeP	Možné lidské karcinogeny
3	Acenaften, ANT, B(ghi)P, FLT, Acenaften, PHE, PY	Nejsou klasifikovány jako karcinogenní pro nedostatek vědeckých důkazů

PAH se v životním prostředí, a tedy ani v organismu nevyskytují samostatně, nýbrž ve směsi. Karcinogenní potenciál této směsi, tvořené sledovanými PAH, je aditivní. Karcinogenita směsice PAH je dána sumou potenciálu karcinogeneze jednotlivých zúčastněných látek. Každá ze sloučenin PAH se však na toxicitě směsi jednotlivých komponent podílí různou měrou. Pro výpočet sumární toxicity této směsi využíváme takzvaný toxický ekvivalent (*TEQ*). Ten je stanoven jako suma příspěvků jednotlivých komponent k toxicitě sledované směsi. V *Tabulce 4* jsou shrnuty hodnoty toxických ekvivalentních faktorů (*TEF*) jednotlivých zástupců ze skupiny PAH (Larsen a kol. 1998, Ecology 2016).

Tabulka 4 TEF vybraných PAH sloučenin (Ecology 2016).

Látka	TEF
Chrysen	0,01
Benzo(b)fluoranthen	0,1
Benzo(k)fluoranthen	0,1
Benzo(a)pyren	1
Indeno(123cd)pyren	0,1
Benzo(a)antracen	0,1
Dibenzo(ah)antracen	0,1

V první fázi procesu karcinogeneze se uplatňuje vznik tzv. reaktivních epoxidů, ty jsou stěžejní při vzniku stabilních DNA-aduktů. Mechanismus vzniku těchto epoxidů vede pro BaP nejčastěji přes Benzo(a)pyren-7,8-dihydrodio-9,10-oxid (dihydrodiolepoxid). Dihydrodiolepoxidy se vytváří v části molekuly zvané „zátoka“. Pojem „zátoka“ je vysvětlen na *Obrázku 1*. U molekuly PAH, jež vykazují karcinogenní potenciál, se ve většině případů uplatňuje právě takováto „zátoka“ (Kemper 1996).



Obrázek 1: Příklady PAH, které mají, resp. nemají v molekule zátoku (Linhart 2012).

3.2.2 Vstup, distribuce, metabolismus a vyloučení PAH

PAH vstupují do organismu člověka třemi rozdílnými cestami. První možnou vstupní branou je příjem PAH nevědomky s potravou. Například grilované, uzené, smažené nebo pečené potraviny vykazují zvýšený obsah vybraných PAH (Howard a kol. 2018). Druhým možným expozičním místem je lidská kůže a možností třetí je vstup s vdechovaným vzduchem (Moustafa a kol. 2015). Ve většině oblastí a pro většinu lidí (vyjma kuřáků, pro které je hlavní expoziční cestou jejich zlovyk a těch, u kterých převažuje pracovní expozice) je dominantní vstupní branou pro PAH vstup s potravou (Kim a kol. 2009). Až ve významně znečištěných lokalitách se ovzduší stává hlavní, popřípadě rovnocennou cestou vstupu (spolu se vstupem

do trávicí soustavy). Vstup PAH přes kůži nenabývá na vysoké důležitosti, vyjma expozice profesní (Moustafa a kol. 2015).

Distribuce PAH je po vstupu PAH do organismu zajištěna (zejména) lymfou (Gehle 2009). Z tohoto důvodu není distribuce PAH v tělním oběhu rovnoměrná a dochází k metabolizaci vstupujících sloučenin a následnému započetí nádorového bujení přímo v místech vstupu látky do těla. Dochází tak k iniciaci rakoviny hrtanu, jícnu, jazyka nebo kůže (IARC 2010).

Metabolismus PAH je zprostředkován cytochromem P-450, konkrétně izoformou CYP 1A1 který je v největším množství přítomen v jaterních buňkách, resp. v jejich endoplasmatickém retikulu. V první fázi detoxifikace vznikají z PAH epoxidy. Ty jsou následně přeměněny na alkoholy, posléze až na fenoly. V druhé fázi detoxifikace konjuguje s těmito metabolity, jako je například glukuronid nebo sulfát. Vzniklé konjugáty jsou následně vyloučeny ven z těla. Primárně močí, méně pak žlučí. Studie na zvířatech prokázaly, že poločas exkrece močí je mezi 22 až 28 hodinami pro jednotlivé PAH (Gehle 2009). Až po překročení jisté úrovně, která je v organismu předem dána, nastává hromadění těchto látek v těle člověka, a to například v játrech, ledvinách nebo v tucích. Úroveň jejich toxického účinku pak výrazně vzrůstá na významnosti (Šrám a kol. 2013).

Během detoxifikace může docházet též k metabolické aktivaci PAH. Metabolická aktivace je proces, kdy biotransformací dochází ke vzniku toxických sloučenin. Posléze mohou v organismu vznikat reaktivní sloučeniny, jako jsou například epoxidy, arenoxidy nebo volné radikály (Ionnides a kol. 1984). Ty mohou vytvářet (pomocí kovalentní vazby) adukty s životně důležitými makromolekulami, například s celulárními proteiny, DNA apod., nebo mohou zapříčinit peroxidaci membránových lipidů (Mumford a kol. 1993). Ke vzniku karcinomu pak může dojít ve chvíli, kdy se adukty PAH–DNA utvoří na místě kritickém pro diferenciaci a růst buňky (Gehle 2009, Wickramasinghe a kol. 2012). PAH tak patří k těm lipofilním sloučeninám, z nichž mnoho vykazuje mutagenní, karcinogenní nebo teratogenní vlastnosti, jak je popsáno výše (Wang a kol. 2007).

3.2.3 Citlivé skupiny a působení PAH

Nejvíce citlivé jsou ke zvýšeným koncentracím PAH v životním prostředí těhotné ženy, dále novorozenci a ostatní malé děti, nebo lidé starší, popřípadě vážněji nemocní. S vysokou expozicí PAH je spojeno také zvýšené nebezpečí narušení vývoje dětského plodu, to bylo prokázáno především v takových případech, kdy byla těhotná matka vystavena působení zvýšeným koncentracím PAH v prvním trimestru (Šrám a kol. 2013). Vysoké koncentrace PAH

jsou téměř vždy úzce spjaty s vysokými koncentracemi drobných aerosolových částic. Ty lze charakterizovat například jako polétavý prach do velikosti 1 μm nebo 2,5 μm (PM₁ nebo PM_{2,5}), proto lze působení těchto dvou sledovaných charakteristik znečištění ovzduší od sebe oddělit jen velmi obtížně (Rossner a kol. 2012). Vysoká prenatální expozice PAH je mimo jiné spojena s nižší inteligencí dítěte ve věku tří let nebo s častějším výskytem poruch chování ve věku šesti až osmi let (Edwards a kol. 2010; Perera a kol. 2012). Dále byla shledána statisticky významná korelace mezi zvýšenými koncentracemi PAH v ovzduší a častějším výskytem DNA aduktů v tělních tekutinách, snížením průměrné porodní váhy novorozenců, zhoršením rozvoje nervových drah nebo narušením vývoje drah podílejících se na vzniku dětské imunity. Poškození plodu v prenatálním vývoji dítěte znamená pro mladého člověka rovněž zvýšení rizika vzniku diabetu II. typu, některých onemocnění srdce a cév nebo poškození vyvíjejících se pohlavních buněk. Tato rizika se posléze mohou projevit až v období puberty nebo dokonce v produktivním věku (Rossner a kol. 2012; Pulkrabova a kol. 2016; Wang a kol. 2007).

Při hodnocení zdravotních důsledků, které přítomnost PAH v lidském organismu přináší, je vhodné uvažovat také o PAH přítomných ve vnitřních prostorech a vnitřním ovzduší obecně. Lidé žijící ve vyspělých zemích tráví v průměru až 90 % svého času ve vnitřních prostorech (Diffey 2011, Webber a Lesage 1989). Vybavení těchto prostor pak může být důležitým zdrojem vybraných látek znečišťujících vnitřní prostředí člověka. Ty mohou pocházet například ze stavebních materiálů, elektroniky, nábytku, barev, domácích chemikálií nebo ze spalovacích zařízení. Příkladem významných vnitřních zdrojů PAH mohou být otevřené krby, plynové sporáky, vnitřní grily nebo kamna, popřípadě kotle na tuhá paliva a další podobná zařízení. Významným příspěvkem k výsledné koncentraci PAH ve vnitřním prostředí může mít také kouření v uzavřených a nevětraných prostorech. Vybrané znečišťující látky mohou rovněž proniknout z vnějšího ovzduší, a to během větrání jednotlivých vnitřních místností (CDC 2013).

3.2.4 Efekt PAH na biosféru

Téměř 80 % půdního povrchu Země je pokryto vegetací, obsahující kutikulu bohatou na lipidy (Schulze a Hall 1982). Lze tedy předpokládat, že i vegetace může významně ovlivnit pohyb organických, lipofilních vzdušných polutantů, kterými PAH zčásti také jsou. Naprostá většina obdělávané půdy, základní složky životního prostředí, je kontaminována sloučeninami antropogenního původu, včetně PAH. Mnoho PAH, které jsou uvolňovány do atmosféry, se do půdy dostávají přímou depozicí (viz výše) (Abad a kol. 2005). Ke kontaminaci zemědělské půdy rovněž přispívá aplikace odpadních kalů z čistíren odpadních vod nebo

vytěžených sedimentů z malých vodních nádrží a rybníků (Holoubek 1996). Zemědělské a lesnické půdy fungují jednak jako rezervoáry, jednak jako důležité zdroje PAH pro okolní složky ekosystémů. PAH jsou z půd přemísťovány zejména procesy desorpce, popřípadě výparu, ten je rovněž zodpovědný za jejich celkový koloběh ve složkách životního prostředí (Abad a kol. 2005). Výše popsané procesy závisí na několika environmentálních faktorech jako je například teplota, půdní typ, půdní vlhkost, pH, přítomnost dalších toxických sloučenin nebo předchozí kontaminace (Wild a kol. 1992). PAH jsou v půdách relativně imobilní. Tato jejich vlastnost závisí na korelaci mezi rychlostí absorpce a množstvím půdní hmoty, na které mohou být, popřípadě již jsou PAH absorbovány. PAH mohou vstupovat též do rostlin, a to několika odlišnými procesy. Mezi hlavní cesty příjmu patří vstup pomocí kořenů, povětšinou z půdního roztoku nebo absorpcí na povrch kořene. Odtud následně probíhá jejich transport, a to až do xylému (Komprda a kol. 2009, Walker a kol. 2005). Dalšími, méně důležitými cestami příjmu PAH, je vstup PAH z atmosféry plynou nebo pevnou depozicí na voskovou kutikulu nebo příjem otevřenými průduchy rostlin. Následná translokace poté probíhá floémem (Holoubek a kol. 2000a; Piccardo a kol. 2005; Tao a kol. 2006).

U vybraných PAH byly rovněž potvrzeny toxické efekty působící jednak na savce, tak na vodní organismy (Mackay a kol. 2006, Douben 2003). Do těla živočichů se tyto látky dostávají nejčastěji s potravou, dýchací soustavou nebo dermálním kontaktem s kontaminovaným sedimentem, popřípadě vodou. (Tuvikene a kol. 1995). U sledovaných PAH byly například popsány karcinogenní efekty, dále vliv na reprodukční schopnost, embryotoxicita nebo vývojová toxicita, popsán byl rovněž potenciál ovlivnění imunitního systému organismů. Některé studie přisuzují PAH také potencionální vliv na endokrinní systém. Popsány byly zejména antiestrogenní účinky, resp. vliv na hladinu vitelogeninu (Douben 2003). Je předpokládáno, že dlouhodobě vysoké hladiny PAH v prostředí mohou rovněž ovlivnit některé strukturní a funkční parametry ekosystému, jako je například četnost rostlinných druhů, produkce biomasy nebo dokonce produkce kyslíku (O₂) (Binet a kol. 2000). U vybraných PAH byla rovněž potvrzena schopnost bioakumulace a přechod do potravního řetězce (Zhai a kol. 2018).

3.3 Zdroje PAH

PAH, které jsou do životního prostředí uvolňovány, můžeme rozdělit do tří kategorií, a to na PAH pyrogenní, petrogenní a biologické (resp. přírodní).

Pyrogenní PAH vznikají, když jsou organické látky vystaveny vysokým teplotám bez přístupu O₂. Mezi tyto procesy řadíme například destilaci uhlí, neúplné spalování tuhých nebo kapalných paliv v různých spalovacích zařízeních nebo (ne)řízené vypalování biomasy. Ve zvýšených koncentracích byly pyrogenní PAH detekovány v městských nebo průmyslových oblastech, tj. v místech blízkých velkým zdrojům PAH jako jsou průmyslové procesy, spalování v elektrárnách, doprava, lokální vytápny apod. (Abdel-Shafy 2016, Zhang a kol. 2009). Dva hlavní procesy, které stojí za vznikem pyrogenních PAH, jsou pyrolýza a pyrosyntéza (Ravindra a kol. 2008). Při teplotách v rozsahu mezi 500 a 800 °C nastává poměrně rychlé přerušení vazeb uhlík-uhlík a uhlík-vodík v organických látkách, které je následováno vznikem prekurzorů jednotlivých PAH – volných organických radikálů nebo štěpných fragmentů. Tyto nestabilní molekuly (prekursory PAH) se následně v procesu pyrosyntézy rekombinují, což vede k produkci velmi stabilních aromatických molekul. Emise PAH jsou pak obsaženy v kouřových plynech téměř každého tepelného procesu, kdy dochází k oxidaci látek s obsahem kterékoli z uhlovodíkových sloučenin (Marquita 2010).

Petrogenní polycyklické aromatické uhlovodíky jsou součástí ropy, ropných olejů tvořených po miliony let při teplotách kolem 100° až 150 °C. K jejich únikům dochází například během přepravy, skladování a používání ropy či ropných produktů (například mazutu, asfaltu, nafty a benzínu).

Přírodními zdroji PAH jsou jednak vysokoteplotní procesy, tj. pyrogenní PAH, které vznikají při lesních požárech nebo jsou součástí emisí vulkánů; tak děje probíhající při poměrně nízké teplotě, jako jsou např. syntéza PAH pomocí bakterií, rostlin a řas, rozklad vegetativní hmoty a biomasy nebo průsaky ropy (Abdel-Shafy 2016, CCME 2010).

Nedokonalé spalování, a to jak přirozené (např. lesní požáry), tak antropogenní (např. spalování pohonných hmot v osobních automobilech) bylo identifikováno jako největší zdroj PAH pro životní prostředí (Zhang a kol. 2009). Stacionární zdroje produkují přibližně 80 % celkových světových emisí PAH; zbytek je produkován zdroji mobilními, např. benzínovými a dieselvými motory vozidel. Neúplným spalováním nebo chemickými reakcemi v atmosféře mohou vznikat rovněž nové heterocyklické aromatické sloučeniny (karbazol, akridin) nebo deriváty PAH, jako jsou nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (nitro-PAH) nebo oxidované polycyklické aromatické uhlovodíky (oxo-PAH). Tyto sloučeniny se vyskytují spolu s PAH rozptýleny v přízemní vrstvě ovzduší. Směs těchto látek se v literatuře označuje jako polycyklické aromatické sloučeniny (angl. polycyclic aromatic compounds – PAC) (IARC, 2010). Dále budou v textu představeny hlavní emisní zdroje těchto sloučenin v ovzduší ČR, a to lokální topeniště, doprava a velké zdroje znečištění ovzduší (ČHMÚ 2018).

3.3.1 Emise PAH z lokálních topenišť a mobilních zdrojů

Mezi lokální topeniště můžeme zařadit všechna stacionární neprůmyslová zařízení, která jsou určena ke spalování definovaných paliv, jejichž tepelný výkon je nižší než 0,2 MW. Emise z těchto zařízení lze jen velmi obtížně měřit, protože jsou po České republice rozmístěna nahodile. Vykazují též různou konstrukci, resp. nespecifikované složení směsi používaných paliv. Namísto měření se proto provádí (při každoroční emisní inventuře) jejich bilancování, a to dle výsledků statistického úřadu a měření certifikované zkušebny spalovacích zařízení. Do těchto výsledků vstupují údaje z procesu sčítání lidu nebo evidence paliv (Horák 2011).

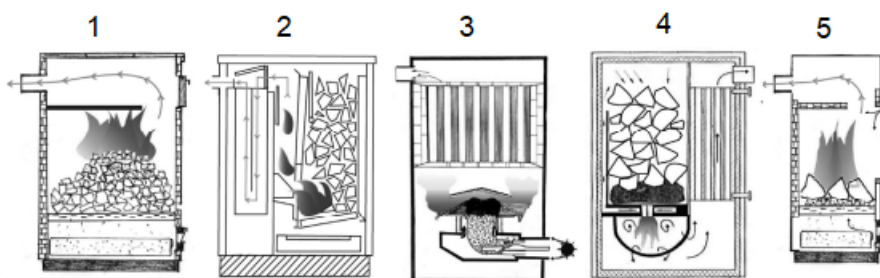
Odhad podílu jednotlivých typů spalovacích zařízení na celkové spotřebě paliv se provádí na základě výsledků statistického šetření ENERGO 2015, statistiky prodeje kotlů, krbů a topidel a spotřeby jednotlivých typů tuhých paliv (Machálek a kol. 2017). V reálném životě však lidé ve spalovacích zařízeních spalují paliva různého složení i různé kvality. Jako příklad můžeme uvést nelegální pálení odpadků nebo paliv, které nejsou pro daný typ kotle výrobcem doporučena/určena. Právě výše nastíněná variabilita představuje zásadní problém pro důvěryhodnost výsledných bilancí (Triassi a kol. 2015).

Množství emisí sledovaného polutantu produkované spálením definovaného paliva se stanovuje empiricky, a to dle vztahu:

$$E_i = \sum_p (A_p \cdot EF_{i,p}), \quad (3)$$

kde p označuje druh paliva, A_p spotřebu paliva, EF emisní faktor a E_i množství sledované znečišťující látky.

Emisní faktor sledovaného polutantu produkovaného po spálení vhodného paliva je veličina, jejíž hodnota je určena certifikovanou zkušebnou spalovacích zařízení. Emisní faktor vyjadřuje střední množství sledované škodliviny, které je vztaženo na jednotkové množství předem určeného a s definovanou kvalitou hoření spáleného paliva. Dalším činitelem, se kterým výsledná hodnota EF rovněž souvisí, je stavba spalovacího zařízení. V České republice jsou nejčastěji zastoupenými spalovacími zařízeními prohořivací, odhořivací, automatické a zplyňovací kotle nebo krbová kamna viz *Obrázek 2*.



Obrázek 2 Schéma a funkce spalovacích zařízení. 1. odhořivací, 2. prohořivací, 3. automatické, 4. zplyňovací a 5. krbová kamna, (Horák 2011).

Dalším ukazatelem, jež má poměrně zásadní vliv na množství emisí sledovaných látek, které jsou topeništi produkovány, je způsob dopravy paliva do palivového prostoru (vhodnější je kontinuálně, v porovnání s dávkově - ručně). Množství emisí vzniklé při spálení jednotkového množství paliva je též ovlivněno provozními podmínkami spalovacího zařízení. Jako příklad můžeme uvést teplotu ve spalovací komoře. Platí, že čím vyšší teplota při spalování panuje, tím je spalování dokonalejší a tím nižší je produkce PAH. Další parametr, který ovlivňuje množství vznikajících PAH je objem přiváděného spalovacího vzduchu. Nadbytek O_2 pak do jisté míry zamezuje vzniku PAH. Další důležitým parametrem je kvalifikovanost obsluhy zařízení, nebo periodicita čištění spalinových cest. Množství uvolněných emisí PAH je zásadně ovlivněno též spalovaným palivem, jeho druhem, lokalitou jeho původu, nebo jeho dalšími vlastnostmi. Vyšší jednotkové emise PAH produkují spalovací zařízení starší konstrukce (například prohořivací a odhořivací typy kotlů) v porovnání s moderními, udržovanými spalovacími zařízeními (Horák a kol. 2013).

Z výsledků sčítání lidu, domů a bytů provedeného v roce 2011 však vyplývá, že až 640 tisíc bytů a domů v ČR je vytápěno tuhými palivy (uhlí, dřevo) v zařízeních vyrobených před 20 až 25 lety, přičemž 70 až 80 % z celkového počtu všech kotlů tvoří emisně nevyhovující zastaralá zařízení (Krpec a kol. 2013). Staré technologie spalování (prohořivací a odhořivací kotle) jsou však velmi rozšířené ve většině zemí střední a východní části Evropy (Křůmal a kol. 2018). Hlavní možností snižování emisí PAH z lokálních topenišť je tak v ČR modernizace spalovacích zařízení, tj. výměna prohořivacích a odhořivacích typů kotlů za zařízení automatická (Křůmal a kol. 2018, Horák 2015)

Další možností snižování emisí z lokálních topenišť je připojení otopné soustavy bytu na centrální zdroj tepla, zateplení budov, popřípadě zlepšení odpadového hospodářství obce (Koloniční a kol. 2011).

Emise PAH z mobilních zdrojů zahrnují emise produkované při provozu osobních a nákladních automobilů, lodí, letadel nebo jiných dopravních prostředků, ve kterých dochází ke spalování organického materiálu. PAH jsou ve výfukových plynech produkovanými těmito typy zdrojů přítomny prakticky vždy. Obecně lze jejich vznik popsat následujícími mechanismy (Lim 2007):

- A. Syntéza z jednodušších molekul přítomných v palivu, zejména z jednodušších aromatických sloučenin
- B. Kumulace látek z nedokonalého spalování (jednoduchých aromátů) ve spalinových cestách spojená s jejich emisí
- C. Pyrolýza mazadel (olejů)

U dieselových i benzínových vozidel je nejzásadnějším zdrojem emisí těchto látek přítomnost jednodušších aromátů v samotném palivu, nebo nedokonalé spalování pohonných hmot (Von Borstel a kol. 1999). Nejvyšších emisí PAH z mobilních zdrojů je dosahováno v zimě, a to zejména v důsledku tzv. studených startů (Vojtíšek a kol. 2013). Emise PAH jsou pro mobilní zdroje vypočítány na základě aktualizované metodiky Centra dopravního výzkumu, v.v.i. v Brně. Na republikové a krajské úrovni vychází celkové bilance ze spotřeby a využití paliv, a to na základě dat poskytnutých Českým Statistickým Úřadem (Pelikán 2016).

3.3.2 Emise PAH z velkých zdrojů znečištění ovzduší

Množství emisí, jež vzniká při spalování a zpracování uhlovodíkových paliv ve velkých zdrojích znečištění ovzduší, jako jsou například elektrárny; teplárny; koksovny; cementárny; atd., je závislé především na konstrukci spalovacího prostoru, typu a vlastnostech použitého paliva a sekundárních spalovacích podmínkách jako je obsahu O_2 ; teplota spalování; atd. Mechanismus vzniku emisí PAH ve velkých zdrojích znečištění ovzduší je popsán například v práci Ritz a kol. (2003).

Ke vzniku základních stavebních klastrů důležitých pro vznik PAH dochází díky kombinaci pyrolytických a spalovacích procesů. Původ sloučenin PAH je pak v postupných reakcích krátkých uhlovodíkových řetězců (např. C_2H_2 či CH_3) s aromáty. Následný růst těchto látek do formy finální PAH/PAC lze popsat jako adici jednotlivých stavebních mezistupňů C_xH_y s jejich postupnou dehydrogenací. Nejdůležitějším stavebním klastrem těchto reakcí se patrně zdá být stabilní C_2H_2 klastr. Jedna z dalších možných cest vzniku PAH je reakce benzenu s alifatickými uhlovodíky (Ritz a kol. 2003).

Vzniku emisí PAH lze ve výše popsaných průmyslových procesech předcházet zejména zvyšováním obsahu O₂ ve spalovacím prostoru, a to z 5 % (obvyklé hodnoty) na 10 % spolu se zvýšením teploty samotného spalování, a to z 850 °C na 1200 °C a prodloužením doby zdržení paliva ve spalovacím prostoru, popřípadě zlepšením konstrukce spalovacího zařízení (obecně zvýšením účinnosti samotného spalovacího procesu). Zvyšováním obsahu O₂ ve spalovacím zařízení nad 10 % dochází ke snížení vzniku pouze „těžkých PAH“ (tj. čtyř- až pětijaderných). Souběžně však následuje nárůst emisí dvou- až tříjaderných (tzv. „lehkých PAH“) (Ritz a kol. 2003).

Značná část emisí PAH, které vznikají při hoření uhlovodíkových paliv (např. odpadu ve spalovnách nebezpečného nebo komunálního odpadu, uhlí v elektrárnách, biomasy a plynu v teplárnách atd.) se v průběhu emise sorbuje na drobných aerosolových částicích. Emise těchto částic lze v jednotlivých zařízeních odstraňovat, a to pomocí vybraných technických prostředků. Mezi ty nejúčinnější patří suché, popřípadě mokré elektrostatické odlučovače, mokré pračky spalin či patrně nejúčinnější filtry tkaninové. Účinnost těchto zařízení, jsou-li provozována dle návodů k obsluze, dosahuje až 96 % u elektrostatického odlučovače, 89 % u mokré pračky a 99 % u tkaninového filtru. Tato účinnost je však specifická pro jednotlivé průmyslové procesy (Nussbaumer 2003).

Metodika inventarizace emisí PAH z velkých zdrojů je založena na údajích, které provozovatelé takovýchto zařízení zjistili výpočtem a ohlásili jako součást souhrnné provozní evidence zdrojů znečišťujících ovzduší. Při samotném výpočtu emisní bilance velkých zdrojů znečištění ovzduší se využívá emisních faktorů, odvozených z výsledků jednorázových měření emisí na zdrojích v ČR (Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb., Vyhláška č. 415/2012).

Pokud srovnáme emise PAH vznikající v malých obcích, které jsou vytápěny lokálními topeništi (resp. těmi starší konstrukce) s emisemi z velkých průmyslových zdrojů, lze učinit obecný závěr, že tepelná elektrárna o výkonu 4 x 200 MW (tj. například elektrárna Tušimice II.) emituje hodinově srovnatelné množství emisí PAH jako malá obec se zhruba stovkou zastaralých lokálních topenišť. Toto množství emisí PAH je porovnáváno za stejný časový interval. Podstatný rozdíl je však v rozptylové výšce těchto emisí. Ta se u elektráren pohybuje mezi 200 až 300 m nad terénem (například u již zmíněných Tušimic je to 300 m), zatímco u lokálních topenišť je nejnižší možná účinná výška komína (od připojení k ústí komínu) 4,0 m. Rozptyl je též ovlivněn nižší tepelnou vydatností spalin z lokálních topenišť, s tou dále souvisí nižší efektivní výška komína (Ritz a kol. 2003).

3.4 Legislativní normy vztažené k PAH

PAH jsou obsaženy v celé řadě legislativních norem. Často se zde, a to zcela nesprávně, řadí do skupiny persistentních organických polutantů (angl. Persistent organic pollutant – POP). PAH však v naprosté většině příkladů nesplňují podmínky pro zařazení mezi tyto sloučeniny, protože jejich persistence v životním prostředí není (u naprosté většiny z nich) tak vysoká, abychom je mohli do skupiny POP počítat. V životním prostředí dochází, na rozdíl od POP, k jejich postupnému rozkladu (viz kapitola 3.1.2) (Holoubek 1996). Nejsou též uvedeny na seznamu POP Stockholmské úmluvy (UNEP 2019). Kde však PAH zahrnuti jsou, je jeden z protokolů Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (angl. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution – CLRTAP). Tato úmluva byla ujednána v roce 1979, a to pod záštitou Evropské hospodářské komise OSN (angl. United Nations Economic Commission for Europe – UNECE). Česká republika se pak stala jednou z jejích smluvních stran v roce 1993. Úmluva jako celek má rámcový charakter a je realizována prostřednictvím jednotlivých protokolů, které jsou členskými státy postupně přijímány. Pro POP má největší význam Protokol o persistentních organických polutantech (angl. Protocol on Persistent Organic Pollutants), ve kterém se hovoří i o skupině PAH (UNECE 2019).

Základní politický a legislativní rámec ochrany čistoty ovzduší v členských státech EU vytváří Tematická strategie o znečišťování ovzduší. Hlavní výsledkem této strategie bylo přijetí balíčku Clean Air Policy Package (Tematická strategie o znečišťování ovzduší). Na základě tohoto balíčku byla zpracována také národní Střednědobá strategie zlepšení kvality ovzduší ČR. Jedním z hlavních cílů těchto koncepčních dokumentů je rovněž snižování imisní zátěže PAH (Střednědobá strategie zlepšení kvality ovzduší v ČR).

Další mezinárodní smlouvou, která věnuje pozornost PAH, je Komisní regulace (angl. European Commission – EC) No 627/2006. V té byly stanoveny platné metody pro odběr vzorků, identifikaci a charakterizaci primárních kouřových spalin v případě analýzy PAH. Tato regulace je platná pro všechny státy EU (Implementing regulation EC No 2065/2003). Další normativou, kterou EU v oblasti PAH vydala, je směrnice evropského parlamentu a rady 2000/76/ES z prosince roku 2000 o spalování odpadů, ve které jsou stanoveny emisní limity PAH pro velké zdroje znečišťování ovzduší (Směrnice parlamentu 2000/76/ES).

Znečištění ovzduší PAH bylo předmětem zájmu také pro zástupce Evropské komise, resp. pro jednu z jejích pracovních skupin, PAH byly pracovní skupinou řešeny od roku 1999. Skupina měla za úkol přezkoumat soudobé znalosti o PAH ve vnějším ovzduší. Nejdůležitějším

výstupem skupiny byla studie European Communities, 2001. Kde byl stanoven karcinogenní potenciál pro BaP, a to na základě výsledků retrospektivních kohortních studií (Směrnice rady 96/62/ES).

Další, asi nejdůležitější směrnicí, která se zabývá znečištěním ovzduší PAH, je směrnice evropského parlamentu a rady 2004/107/ES ze dne 15. prosince 2004 týkající se arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků v okolním prostředí. U PAH je pro koncentraci referenční látky BaP, který je zde používán jako ukazatel karcinogenního působení směsi PAH, definována cílová hodnota $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Směrnice parlamentu 2004/107/ES). Expertní panel Velké Británie o životním prostředí (konkrétně o normách kvality ovzduší) vytyčil v roce 1999 nezávisle na výše zmíněných pracích imisní limit pro PAH, vyjádřený jako koncentraci BaP na $0,25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (European Commission 2011).

Jednou z prvních národních norem, platných na našem území, ve které byl definován imisní limit pro PAH, je vyhláška č. 350/2002 Sb., resp. její příloha číslo jedna. Ve výše uvedené vyhlášce jsou PAH zařazeny mezi POP. Ve vyhlášce č. 350/2002 Sb. byl stanoven imisní limit pro PAH za účelem ochrany zdraví lidí, který byl definován jako koncentrace BaP (resp. jeho průměrná roční koncentrace), a to na hodnotu $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Dle vyhlášky mělo dojít ke splnění této hodnoty do 1. 1. 2010 na celém území. V příloze jedna vyhlášky 350/2002 Sb. byly stanoveny rovněž náležité meze tolerance (možná úroveň překročení tohoto limitu). Tyto meze se každým rokem snižovaly, hodnoty mezi tolerance jsou uvedeny v *Tabulce 5*. Ve vyhlášce byla stanovena rovněž horní a dolní mez pro posuzování BaP v ovzduší, a to na 50 %, resp. 25 % ročního limitu (Vyhláška č. 356/2002). Dolní mez pro posuzování daného polutantu je hodnota definované znečišťující látky, při níž ještě musí pověřená organizace, tj. ČHMÚ, poskytovat data o zjištěném znečištění. Pod dolní mezí je úroveň znečištění teoreticky zcela v pořádku. Pokud zjištěné koncentrace sledované látky budou nad touto mezí, je zapotřebí začít stav znečištění ovzduší opět pravidelně monitorovat. Když se úroveň znečištění ovzduší nachází mezi dolní a horní mezí pro posuzování, je zahájen pravidelný monitoring celkových koncentrací. Ten je prováděn kombinací měření a modelování. V případech, kdy je celková úroveň znečištění ovzduší nad horní mezí pro posuzování, je započato pravidelné měření znečišťující látky (Vyhláška č. 330/2012).

Tabulka 5 Meze tolerance pro koncentrace BaP (Vyhláška č. 356/2002).

Rok	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Mez tolerance	7 ng·m ⁻³	6 ng·m ⁻³	5 ng·m ⁻³	4 ng·m ⁻³	3 ng·m ⁻³	2 ng·m ⁻³	1 ng·m ⁻³

Nyní je v ČR dle platného zákona č. 201/2012 Sb. a na něj navazující vyhlášky 330/2012 Sb., stanoven imisní limit jako průměrná roční koncentrace BaP na 1 ng·m⁻³. Monitoruje se celkový obsah BaP, a to na částicích PM₁₀ (metodou popsanou v kapitole 4.2.3.2). Dolní mez pro posuzování je stanovena na hodnotu 0,4 ng·m⁻³, horní mez pro posuzování na hodnotu 0,6 ng·m⁻³ (Vyhláška č. 330/2012). Světovou zdravotnickou organizací (angl. World Health Organization – WHO) byl však v roce 2010 navržen imisní limit 0,12 ng·m⁻³, a to jako hodnota přijatelného rizika vzniku karcinomu 1·10⁻⁶ (ETC/ACM 2011).

Hodnoty platné při uplatňování podmínek ochrany zdraví při práci, tzv. nejvyšší přípustné koncentrace (NPK), resp. přípustné expoziční limity (PEL) jsou pro BaP staveny následovně. NPK 0,025 mg·m⁻³, resp. PEL 0,005 mg·m⁻³ (Nařízení vlády č. 361/2007).

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Sledované území

Byla zpracována jedenáctiletá časová řada (od 1. 1. 2006 do 31. 12. 2016) koncentrace třinácti PAH, jež podléhají pravidelnému monitoringu ČHMÚ (*Tabulka 6*) naměřených na Národní atmosférické observatoři Košetice.

Národní atmosférickou observatoř Košetice (NAOK, N 49°35', E 15°05', nadmořská výška 534 m n. m) nalezneme v kraji Vysočina, okrese Pelhřimov (*Obrázek 2*). Jedná se o pozad'ovou stanici, ležící ve venkovské, zemědělské krajině.

Observatoř byla založena roku 1988, a to jako součást Global Environment Monitoring Systému (GEMS) z důvodu potřeby monitoringu pozad'ového znečištění na území ČR. Provizorní měření však byla v bezprostřední blízkosti dnešní lokality zahájena již počátkem 80. let 20. století. Hlavními cíli měření na observatoři jsou detekce dlouhodobých trendů koncentrací, resp. depozice vybraných znečišťujících látek, a to zejména v regionálním měřítku, dále zabezpečení účasti ČR v dlouhodobých programech monitoringu, resp. hodnocení kvality ovzduší, a to například v programech ICP-IM (International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems) – pod záštitou CLRTAP (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution), GAW (Global Atmosphere Watch) nebo ACTRIS-2 (Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure Network). Poloha NAOK je na *Obrázku 3*, současná podoba na *Obrázku 4*.



Obrázek 3 Poloha NAOK (mapy.cz).



Obrázek 4 Pohled na část infrastruktury NAOK (foto autor).

Program monitoringu observatoře zahrnuje všechny hlavní směry činností Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ), jako jsou měření meteorologických veličin, slunečního záření, kvality ovzduší (automatická i manuální měření) a kvality srážek, včetně monitoringu povodí Lesního potoka, kvality a úhrnu podkorunových srážek, nebo analýzy kvality půdní vody. V rámci integrovaného monitoringu dochází také k monitoringu bioty, popřípadě sedimentů z nedalekého povodí Lesního potoka.

Infrastruktura ACTRIS- CZ se skládá z ČHMÚ, Ústavu pro výzkum globální změny AV ČR, v.v.i., Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. (ÚCHP) a Masarykovy univerzity – Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX) (Váňa a kol. 2014, ACTRIS 2019).

4.2 Vzorkování PAH v ovzduší

Postupy, které lze použít při vzorkování ovzduší lze rozdělit do několika kategorií. Nejčastější dělení zahrnuje dvě základní skupiny postupů, a to metody pasivního a aktivního vzorkování (Urbanová 2006).

4.2.1 Pasivní vzorkování ovzduší

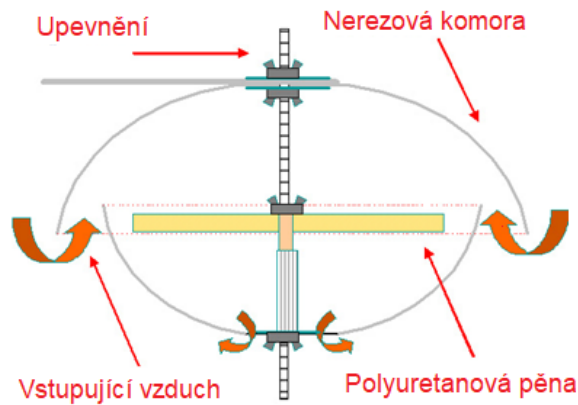
Pasivní vzorkování ovzduší funguje na principu samovolného proudění molekul sloučenin ze sledovaného prostředí, a to na, popřípadě do definovaného sorpčního média (filtru), na které, nebo do kterého se zachytává pomocí sorpce. Teorie pasivního vzorkování ovzduší je podrobněji popsána například v práci (Bartkow a kol. 2005). Provoz pasivních vzorkovačů

je poměrně jednoduchý; levný, tj. spojen s nízkými investičními i provozními náklady; tichý a celkově nenáročný. K funkci přístroje samotného není potřeba elektrické energie ani kvalifikované obsluhy. Celý proces pasivního vzorkování tak může zajišťovat jakákoliv proškolená osoba (Monet 2018, Čupr a kol. 2015).

Díky těmto a dalším výhodným vlastnostem mohou být pasivní vzorkovače ovzduší rozmístěny na sledovaném území v daleko větším počtu, než je tomu u níže popsáných vzorkovačů aktivních. Z tohoto důvodu našly pasivní vzorkovače rozsáhlé využití pro monitoring plošného rozšíření sledovaných polutantů v životním prostředí (Harner a kol. 2006; Nežiková 2016, Vítková 2011).

Při pasivním vzorkování ovzduší (životního prostředí) je využívána celá řada sorpčních médií, na kterých záchyt sledovaných analytů probíhá. Ty lze obecně rozdělit do dvou hlavních skupin, a to na sorpční materiály biotické a abiotické. Biotickými médii rozumíme živé (nebo mrtvé) organismy popřípadě jejich části (příkladem je borovicové jehličí využitě pro identifikaci znečištění PAH například v práci Klánová a kol. (2009a) Mezi abiotická sorpční média řadíme například polyuretanové pěnové (PUF) disky (Pozo a kol, 2006), polopropustné membránové vzorkovače (SPMD), pasivní vzorkovače založené na hydrofobní, absorpční, nepolární pryskyřici (XAD) (Wania a kol. 2003), mikroextrakci na tuhou fázi (SPME) (Huckins a kol. 1990), potažmo polymerem povlečené skleněné vzorkovače (POG) (Farrar a kol. 2005).

V průběhu vývoje metody pasivního vzorkování ovzduší byla vynalezena nejen celá řada sorpčních médií, ale i mnoho typů vzorkovacích zařízení. Nejčastěji používaným pasivním vzorkovačem ovzduší, a to jak na území České republiky, tak celosvětově, jsou pasivní vzorkovače vyvinuté pro potřeby monitorovací sítě MONET (u nás monitorovací síť centra RECETOX) a pasivní vzorkovače využívané v rámci sítě GAPS (Globální síť pasivního vzorkování ovzduší). Typ vzorkovače, který se využívá jak v síti MONET, tak v síti GAPS, se skládá ze dvou kovových misek rozdílné velikosti, mezi kterými je na středové tyči umístěn PUF disk (*Obrázek 5*) (Monet 2019, Gaps 2018).



Obrázek 5: Schéma a princip nejčastěji využívaného pasivního vzorkovače ovzduší (Monet 2019).

Druhým typem pasivního vzorkovače, který je instalován v síti GAPS, je XAD vzorkovač (Obrázek 6), navržen v práci Wania a kol. (2003). Přístroj samotný je složen z nerezové sítě poskládané do tvaru válce, která byla vyplněna XAD pryskyřicí (Wania a kol. 2003, Shen a kol. 2005).

Někdy je využívána také kombinace obou výše popsaných sorpčních médií. Na XAD pryskyřici dochází k sorpci těch nejvíce těkavých PAH, na PUF disku poté těch méně těkavých (Shoeib a kol. 2008).



Obrázek 6: Pasivní vzorkovače užívané v síti GAPS; 1 XAD vzorkovač, 2 vzorkovač s PUF (foto autor).

4.2.2 Aktivní vzorkování ovzduší

Druhým typem metod, které lze při monitoringu kvality venkovního ovzduší využít, jsou postupy aktivního vzorkování. Aktivní metody odběru vzorků vyžadují čerpání proudu vzduchu přes zvolené sorpční médium (např. filtr, sorbent, impinger, kryogenní odlučovač atd.). Hlavním požadavkem na každé použité sorpční médium je zachování struktury cílové sloučeniny (Peltonen a kol. 1995). K aktivnímu odběru jednotlivých vzorků se nejčastěji využívají vysokoobjemové nebo středněobjemové vzorkovače ovzduší, ty jsou často vybaveny jak filtrem sloužícím k záchytu PAH přítomných v plynné frakci (disk z polyuretanové pěny nebo XAD pryskyřice), tak křemenným filtrem (angl. quartz filter – QF). Ten slouží k odběru částicové frakce. Před samotným vzorkováním dochází k předseparaci aerosolových částic o definovaném aerodynamickém průměru (nad 10 μm , popřípadě 2,5 μm)

Při samotném vzorkování prochází analyzovaný objem vzduchu (nasávaný specializovanými pumpami) určitým, předem definovaným průtokem, přes výše popsané sorbenty, a to po předem stanovené časové období. Při monitoringu životního prostředí se obvykle používají vzorkovací průtoky v rozsahu od 2,3 do 30 $\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Odebraný objem vzduchu se během vzorkování sleduje, a to pomocí kalibrovaného hmotnostního průtokoměru. Průtok vzduchu i doba samotného vzorkování je odvislá od typu použitého přístroje a mezi jednotlivými monitorovacími programy se může do značné míry lišit (Melymuk a kol. 2016). Aktivní vzorkovač ovzduší je zobrazen na *Obrázku 7*.

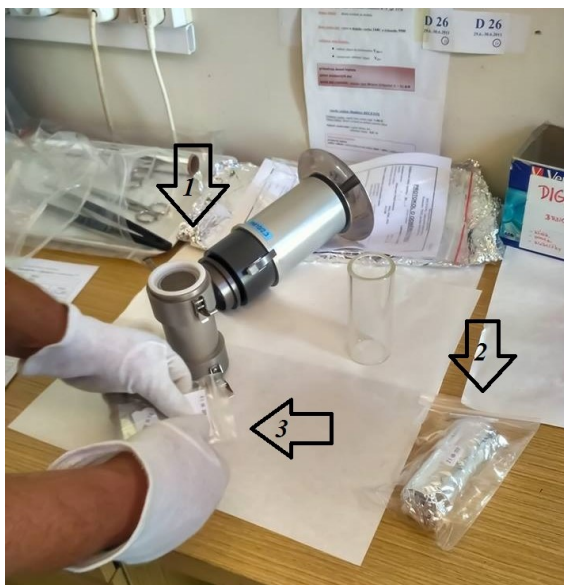


Obrázek 7 Aktivní vzorkovač ovzduší, NAOK, typ LVS3/MVS6, Steven Leckel (foto autor).

Nevýhodou metod aktivního vzorkování ovzduší obecně je nutnost připojení přístrojů ke stálému zdroji elektrické energie (existují však i přístroje bez nutnosti připojení elektrické energie). S pořízením i provozem těchto zařízení jsou také spjaty výrazně vyšší investiční náklady, než je tomu u vzorkovačů pasivních (Mari 2008).

U QF, které jsou v naprosté většině případů součástí aktivních vzorkovačů ovzduší, dochází často v průběhu vzorkování k desorpci nízkomolekulárních PAH, které byly zachyceny na aerosolových částicích a jejich následné difuzi ze vzorkovacího zařízení. Tyto PAH se dále nezapočítávají do celkového množství zachycených částic na filtru (Peltonen a kol. 1995). Tuto nevýhodu řeší právě kombinovaný vzorkovač ovzduší, ve kterém je jak QF, tak disk PUF.

V této diplomové práci jsou využívána data získaná při aktivním vzorkování ovzduší vzorkovačem typu LVS3/MVS6 od výrobce Steven Leckel, kdy odběr vzorků na filtr probíhá každý třetí den. Odběr samotný trvá 24 hodin (je započat prvního dne ráno v 6:00 a ukončen dalšího dne rovněž v 6:00). Vzduch je v zařízení prosáván instalovaným čerpadlem průtokem $2,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Nejdříve prochází přes ocelovou vzorkovací hlavu, na které jsou odseparovány částice větší než $10 \text{ }\mu\text{m}$. Ve vzorkovací hlavě jsou též umístěny oba filtry (využívá se kombinace PUF a QF). Rozebraná vzorkovací hlava je na *Obrázku 8*. QF má definovaný průměr 47 mm, PUF definovanou hustotu $0,022 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Výše popsané vzorkovací zařízení podléhá pravidelným kontrolám techniků. Pro zajištění kvality celého procesu je využíváno blanků, tj. čistých neexponovaných filtrů. Pro kontrolu procesu vzorkování, resp. uskladnění a přepravy se využívají tzv. trip blanky, ke kontrole procesu zpracování-extrakce je užíváno blanků laboratorních, resp. značených standardů popsaných níže (ČSN EN 12341).



Obrázek 8 Odběrová hlava aktivního vzorkovače ovzduší, NAOK. Odběrová hlava samotná je označena jedničkou, dvojkou pak PUF disk, trojkou QF. (foto autor).

4.3 Laboratorní zpracování vzorků

Před samotným laboratorním zpracováním vzorků jsou jednotlivé filtry uskladněny v chladicích zařízeních. Samotný transport do laboratoře probíhá rovněž v převozní lednici, popřípadě v jiném chladicím zařízení. Použité odběrové PUF disky, resp. QF jsou v prvním kroku vloženy do automatického extraktoru Büchi B-811 (extraktor pracuje na principu soxhletova extraktoru), následně je k jednotlivým vzorkům přidáno definované množství definované směsi standardů, složené ze 7 deuteriovaných PAH. Samotná extrakce PUF disků je prováděna 150 ml 7% diethyletheru v hexanu, extrakce QF probíhá ve 100 ml 7% methanolu v dichlormethanu.

Jednotlivé extrakty jsou v dalším kroku zahuštěny na objem zhruba 20 ml a analyticky převedeny do zkumavek. Extrakty příslušných QF a PUF disků jsou poté smíchány do jedné větší zkumavky. Finální objem vzorku by měl být zhruba mezi 30 a 40 ml. Tyto, náležitě označené zkumavky, jsou před dalším zpracováním skladovány v laboratorních ledničkách.

Následuje proces zakoncentrování vzorku pomocí kombinovaného koncentrátoru do objemu zhruba 0,5 ml. Další fází přípravy vzorku je jeho čištění metodou sloupcové chromatografie. Využito je k tomu deaktivovaného, slabě kyselého silikagelu s přesným obsahem vody, to z důvodu polaritativy silikagelu. Minimálně 5 g připraveného silikagelu je pomocí definovaného objemu 10 % acetonu v hexanu převedeno do skleněné kolony. Sloupec silikagelu je převršen asi 1 cm vysokou vrstvou síranu sodného bezvodého, který

funguje jako sorbent vody ze vzorků a kolona je promyta 20 ml hexanu, kolona nikdy nesmí vyschnout. Po zasáknutí je zakoncentrovaný extrakt převeden na takto připravenou kolonu, vzorek je vymyt 35 ml 10% acetonu v hexanu a zachytáván přímo do zkumavek koncentrátoru. Optimálního průtoku mobilní fáze je na silikagelové koloně dosaženo mírným přetlakem dusíku (50 kPa). Zkumavka se získaným eluátem je ihned po vyčištění vzorku na koloně vložena do koncentrátoru. Zde je opět zredukován její objem, a to až na 0,5 ml a vzorek je kvantitativně převeden pomocí Pasteurovy pipety do náležité vialky. Vialky jsou pak obohaceny příslušnými standarty (další 2 deuteriované PAH), náležitě popsány a uloženy do k tomu určené chladničky.

Takto připravený vzorek je analyzován metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS). Konečná analýza PAH je provedena dle standartního operačního postupu ČHMÚ, který vychází z ČSN EN 15549 – Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení benzo[a]pyrenu ve venkovním ovzduší, a z ČSN P CEN/TS 16645 – Kvalita ovzduší – Metoda měření benzo[a]anthracenu, benzo[b]fluoranthenu, benzo[j]fluoranthenu, benzo[k]fluoranthenu, dibenzo[a,h]anthracenu, indeno[1,2,3-cd]pyrenu a benzo[ghi]perylenu.

Hmotnostní detektor funguje jako jednoduchý kvadrupól. Separace probíhá na koloně Rxi-PAH, (30 m × 0,25 mm × 0,1 μm), nosným plynem je He 1,5 mL/min, teplotní program 80 °C, 15 °C/min na 180 °C (0 min), 5 °C/min na 310 °C (20 min). Nástrík se provádí metodou splitless při 280°C. Mez stanovitelnosti lze určit z chromatografického záznamu kalibračního roztoku o nejnižší koncentraci dle poměru výšky signálu k šumu (S/N) (ČSN EN 15549, ČSN P CEN/TS 16645). Výše popsané zpracování vzorků probíhá v laboratoři ČHMÚ - pobočka Ústí nad Labem. Laboratoř se každoročně účastní Mezilaboratorního porovnání (MPZ) a to buď u Státního Zdravotního ústavu nebo u společnosti CSLab.

4.4 Určování zdrojů PAH v ovzduší

Identifikace emisních zdrojů PAH je v celé řadě praktických případů velmi komplikovaný proces, prostý monitoring emisí u velkých zdrojů znečištění ovzduší poskytuje jen zlomek potřebných informací o vstupech těchto sloučenin do atmosféry (viz kap. 3). Zdroje PAH se tak snažíme identifikovat až zpětně, a to na základě zjištěné imisní zátěže sledovaných lokalit (Xing a kol. 2011). Mezi metody, které našly při identifikaci jednotlivých zdrojů znečištění ovzduší významnější použití, patří například „otisky prstů“, diagnostické poměry, izotopické analytické metody, výpočetní receptorové modely, metody využívající sledování trajektorií vzdušných mas či samotné trajektorie vzdušných mas (Dvorská a kol. 2008).

V této diplomové práci bude k určování zdrojů PAH využito diagnostických poměrů, receptorových metod, metod využívajících zpětných trajektorií vzdušných mas a analýz směru a rychlosti větru.

4.4.1 Metody založené na poměrech vybraných PAH

Nejjednodušší metodou určování zdrojů PAH jsou takzvané „otisky prstů“ (angl. PAH „source fingerprints“). Předpoklad jejich aplikace je založen na skutečnosti, že různé emisní zdroje produkují emise PAH ve výrazně od sebe odlišném, avšak na čase nezávislém složení (Gordon a Bryan 1973). Otisky prstů těchto PAH mohou být následně využity k určení jejich zdrojů na vybrané lokalitě (Khalili a kol. 1995). Výhodou tohoto postupu je jeho celková jednoduchost. Při porovnání výsledků této metody s výsledky metod uvedených níže se však ukázalo, že tento postup je velmi nepřesný, a to z důvodů podobného složení emisí různých zdrojů znečišťování ovzduší (Chang a kol. 2006).

Mezi další možnosti určování zdrojů PAH v životním prostředí lze zařadit metodu diagnostických poměrů. Tato metoda (podobně jako „otisky prstů“) je založena na skutečnosti, že vybrané aktivity produkují emise jednotlivých PAH ve stále stejném složení. Tím pádem se v těchto sledovaných emisích nacházejí jednotlivé PAH ve stále stejném, neměnném poměru (Tobiszewski 2012, Katsoyiannis a kol. 2007). Poměry jednotlivých zástupců PAH lze použít například pro rozdělení spalovacích a nespalovacích zdrojů těchto látek, či k odlišení mezi emisemi PAH ze spalování uhlí a biomasy, nebo mezi benzínovými a naftovými automobily (Dvorská a kol. 2011). I tato metoda však naráží na některá omezení. Sloučeniny, které jsou v diagnostickém poměru přítomny, mohou vykazovat například rozdílnou reaktivitu (Hošková 2012), emisní zdroje mohou produkovat emise o jiném složení, než se předpokládá, nebo se mohou jednotlivé poměry pro jednotlivé emisní zdroje (často poměrně značně) překrývat (Siudek a kol. 2018). Metodou diagnostických poměrů jsem se prakticky zabýval ve své bakalářské práci, kde je tento postup popsán do větších podrobností (Lhotka 2017).

V této práci bylo k určení zdrojů PAH využito dohromady osmi diagnostických poměrů dle Ravindra a kol. (2008) a Dvorská a kol. (2011). Těchto osm poměrů je shrnuto v *Tabulce 6*. U jednotlivých poměrů je rovněž uveden rozsah výsledků pro potenciální zdroje.

Tabulka 6: Diagnostické poměry využitě k určování zdrojů, jejich zkratky a popis jejich možných zdrojů (Dvorská a kol. 2011, Ravindra a kol. 2008).

diagnostický poměr	zkratka	odhad zdrojů
FLA/(FLA+PY)	P1	<0,4 petrogenní zdroje
		0,4 - 0,5 spalování fosilních paliv
		>0,5 spalování biomasy a uhlí
ANT/(ANT+FEN)	P2	<0,1 petrogenní zdroje
		>0,1 pyrogenní zdroje
BaA/(BaA+CHRY)	P3	≈0,24 automobily
		>0,34 spalování biomasy
IP/(IP+BghiP)	P4	0,25 – 0,4 spalování uhlí
		0,07 – 0,95 spalování biomasy
BbF/BkF	P5	>0,5 naftové automobily
BaP/BghiP	P6	>0,6 automobily
		<0,6 zdroje mimo dopravu
LMW/HMW ¹	P7	<1 pyrogenní zdroje
		>1 petrogenní zdroje
SPAL/SUMA ²	P8	<0,4 petrogenní zdroje
		0,4 – 0,5 spalování fosilních paliv
		>0,5 spalování biomasy a uhlí

$$^1 (ANT+PHE+FLA+FLT)/(BaA+BaP+BbF+BghiP+BkF+DBaA+PHE+FLA+FLT+CHRY+IP+PY)$$

$$^2 (BaA+BaP+BbF+BghiP+BkF+DBaA+PHE+FLA+FLT+CHRY+IP+PY)/\sum \text{všech PAH.}$$

U obou výše zmíněných principů určování zdrojů PAH v životním prostředí je třeba brát v potaz, že jejich výsledná hodnota je výrazně ovlivněna celou řadou environmentálních faktorů, mezi ty nejdůležitější řadíme atmosférickou depozici (zejména její mokrou složku), rozdílnou rychlost, či stupeň fotodegradace nebo dálkový transport atmosférou. To vše může výrazně znesnadnit interpretace výsledných hodnot.

4.4.2 Receptorové modelování

Při modelovém určování zdrojů znečištění ovzduší se nejčastěji uplatňují dva odlišné přístupy. První z nich patří do skupiny metod orientovaných na zdroj (angl. source-oriented models), někdy se tyto metody označují jako disperzní nebo rozptylové modely. Jsou založeny na komplexních informacích o emisních zdrojích. Výpočty těchto modelů vedou k určení rozptylu emitovaných polutantů a k předpovědi jejich koncentrací na sledovaných (receptorových) lokalitách. Druhou skupinou jsou receptorové modely, které naopak vycházejí z koncentrací látek naměřených na monitorované lokalitě, ze kterých se následně pokoušejí odhadnout příspěvky, resp. charakterizace zčásti známých nebo zcela neznámých emisních zdrojů, které by mohly být původci detekovaného znečištění (Hopke 1991). Určování zdrojů látek (PAH) na

zvolené lokalitě postupy receptorového modelování je jedním z hlavních cílů předkládané práce.

Při řešení receptorových modelů se předpokládá, že během transportu sledované sloučeniny nedochází k významné změně v její koncentraci. Tento předpoklad může být aplikován pouze na sloučeniny, které mají jistou, předem známou délku poločasů života. Další platný předpoklad, který musí být při aplikaci receptorových modelů dodržen, je, že procesy jako jsou např. rozklad polutantů v životním prostředí nebo jejich depozice na zemský povrch, popřípadě přechod mezi plynnou a částicovou fází, mají jen zanedbatelný, nebo dokonce žádný vliv na chování sledované látky, nebo že k těmto procesům prakticky vůbec nedochází. Dalším významným procesem, který tento typ modelů nebere téměř v potaz, je turbulentní difuze sledovaných látek probíhající v mezní vrstvě atmosféry (Dvorská a kol. 2009).

Do skupiny receptorových modelů řadíme např. metodu pozitivní maticové faktorizace (anglicky Positive Matrix Factorization – PMF). Teoreticky ji ve své práci popsali například Paatero a Tapper (1994) nebo Chueinta a kol. (2000). PMF patří mezi pokročilé, vícerozměrné faktorové analýzy. PMF slouží k nalezení skrytých závislostí v datech, které mohou být považovány za profily potenciálních zdrojů znečištění. Je to jedna z metod, která již má ve svých výpočtech zahrnutu podmínku nezápornosti.

Metoda PMF umožňuje do svých výpočtu zahrnout i nejistoty vstupních hodnot (koncentrací polutantů). Při výpočtech výsledků dochází k rozkladu matice naměřených koncentrací do dvou následných matic, kdy první z nich zahrnuje faktor příspěvku zdroje ke vzorku (G) a druhá faktor příspěvku látky k profilu (F). Tím je dosaženo zaručeného pozitivního výsledku pro každý příspěvek od každého zdroje (Paatero 1997; Kim a kol. 2011). Při výpočtech PMF používá vážení, kdy vahami jsou standardní odchylky σ_{ij} naměřených hodnot X_{ij} (Paatero 1997). Pomocí nejmenších vážených čtverců se snažíme o minimalizaci účelové funkce Q , ta je funkcí rozdílu mezi hodnotami zjištěnými X_{ij} a modelovými Y_{ij} , pro i -tý vzorek a j -tou sledovanou látku. Tento rozdíl E_{ij} je číselným vyjádřením chyby modelu PMF pro polutant j zjištěný ve vzorku i . Tento vztah lze vyjádřit jednoduchou rovnicí (Paatero 1997):

$$E_{ij} = X_{ij} - Y_{ij} = X_{ij} - \sum_{h=1}^p G_{hi} * F_{hj}, \quad (4)$$

ve které p značí počet faktorových příspěvků k sledovanému vzorku (Paatero 1997). Předpokládáme-li počet vzorků m a počet sledovaných látek n , pak lze na funkci Q pohlížet jako na (Paatero 1997):

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{E_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2. \quad (5)$$

Stejně jako u ostatních receptorových modelů založených na analýze statistických faktorů je nutné při výpočtech modelu PMF provádět řadu procedurálních rozhodnutí, finální zjištěné výsledky pak mohou být těmito rozhodnutími značně ovlivněny. Zejména je analýza omezena přesností a rozsahem látek měřených v místě receptoru. Kritickým krokem v analýze PMF je také stanovení správného počtu faktorů. Jednou z hlavních výhod modelu PMF vzhledem k ostatním modelům je však použití matice nejistot, a to pro každou faktorovou zátěž.

Informace o celkových nejistotách metody a o detekčních limitech jednotlivých PAH využitých v této práci jsou uvedeny v *Příloze 1*. Z tohoto souboru nejistot byly vypočteny vstupní nejistoty pro modelování v PMF. Hodnoty detekčních limitů (DL) byly ve výpočtu vstupních nejistot nahrazeny 1/20 DL. Získané hodnoty 1/20 DL byly následně vynásobeny koncentrací jednotlivých PAH v dané buňce matice. Pro SUMU všech PAH byla jako hodnota nejistoty určena koncentrace SUMY PAH vynásobená 4. Při analýze získané matice výsledků bylo v hodnoceném souboru nalezeno 7 velmi odlehlých vzorků, ty byly z dalších analýz vyřazeny (zhruba 0,5 % vzorků).

V modelu PMF byly jednotlivé PAH klasifikovány podle poměru signál/šum (S/N) jako silné ($S/N > 3$), slabé ($3 < S/N < 1$) a špatné ($S/N < 1$) proměnné (Paatero a Hopke, 2003). Poměr S/N byl vyšší než 3,0 u všech hodnocených PAH, dohromady tři PAH byly označeny jako slabé (ANT, PHE a DBahA), a to z důvodu odlehlosti interpretovaných výsledků (PHE), resp. nenormálního rozdělení zjištěných residuí (ANT, DBahA). Jako celková proměnná byla zvolena SUMA PAH.

Model PMF byl spuštěn několikrát (zhruba desetkrát pro různá nastavení modelu), a to s různým počtem faktorů (3-8) tak, aby byly získány výsledky s nejlepší výslednou diagnostikou. Nejnovější verze US EPA PMF (V5.0.14) obsahuje nové nástroje k vyhodnocení nejistot v získaných profilech (Paatero a kol. 2003). S přihlédnutím k rozložení zjištěných residuí, stabilitě rozptylu, k základním výsledkům analýzy a zhodnocení jednotlivých faktorů, bylo zvoleno řešení se třemi výslednými faktory. Mimořádná nejistota modelování byla nastavena na 6 %, došlo tak k přiblížení $Q_{\text{true}} Q_{\text{teoretické}}$, jež bylo vypočteno dle získaného modelu. Mimořádná nejistota modelování zahrnovala chyby, které nebyly ve vstupním posouzení celkových nejistot zohledněny. Všechna rezidua PAH, které byly označeny jako silné, měla normální distribuci. Za účelem odhalení chyb modelu a odhadu chyb spojených s náhodnou rotací bylo využito hodnocení DISP, BS a BS-DISP, chyby nebyly v hodnoceném výsledku nalezeny.

4.4.3 Funkce podmíněné pravděpodobnosti

Funkce podmíněné pravděpodobnosti (angl. conditional probability function, CPF) udává podmíněnou pravděpodobnost, že přínos faktoru z daného směru větru přesáhne předem stanovené kritérium. K identifikaci pravděpodobných směrů zdrojů PAH využíváme místní meteorologické údaje, rychlost a směr větru, v kombinaci se zdroji příspěvků z analýzy PMF, nebo koncentracemi jednotlivých PAH, popřípadě jejich diagnostickými poměry (Callén a kol. 2013).

Výpočet CPF probíhá jako:

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}}, \quad (6)$$

kde $m_{\Delta\theta}$ je počet výskytů polutantů ze sektoru $\Delta\theta$, kde jsou příspěvky zdroje v horním kvartilu a $n_{\Delta\theta}$ je celkový počet výskytů z tohoto větrného sektoru.

Rozšířením funkce podmíněné pravděpodobnosti vznikla metoda podmíněné bivarietní pravděpodobnostní funkce (angl. conditional bivariate probability function, CBPF). Metoda CBPF, resp. rozdíl mezi CBPF a CPF, byla navržena a popsána v práci Uria- Tellaetxe a kol. (2014). CBPF rozšiřuje CPF o rychlost větru jako třetí proměnou vnesenou na radiální osu. Bivarietní přístup poskytuje více informací o druhu zdrojů, které jsou identifikovány poskytnutím důležitých charakteristik disperze (Uria-Tellaetxe a Carslaw 2014). CBPF je definována jako:

$$CBPF_{\Delta\theta, \Delta u} = \frac{m_{\Delta\theta, \Delta u: C \geq x}}{n_{\Delta\theta, \Delta u}}, \quad (7)$$

kde $m_{\Delta\theta, \Delta u}$ je počet vzorků ve větrném sektoru $\Delta\theta$ s intervalem rychlosti větru Δu , který má koncentraci C větší než prahová hodnota x a $n_{\Delta\theta, \Delta u}$ je celkový počet vzorků v tomto intervalu rychlosti větru. Rozšíření CPF o rychlost větru poskytuje více informací o povaze a typu zdrojů, protože různé typy zdrojů mohou vykazovat rozdílnou závislost na rychlosti větru. Třetí proměnou nemusí být nutně rychlost větru, například v práci Carslaw a Beevers (2013) byla za třetí proměnnou zvolena přízemní teplota vzduchu.

Výsledkem analýzy CBPF jsou bivarietní polární grafy, které popisují, jak se mění pravděpodobnost naměření nadlimitní koncentrace sledované látky v závislosti na rychlosti a směru větru v polárních souřadnicích (Uria-Tellaetxe a Carslaw, 2014, Carslaw a Beevers 2013). Zpracování dat bylo v této práci prováděno v programu Rstudio s využitím knihovny Open Air (Carslaw 2012).

4.4.4 Potential source contribution function

Modelů, pomocí kterých lze určit možnou polohu zdroje znečišťujících látek při současné aplikaci trajektorií vzdušných mas, je známo několik. Za jeden z nejpoužívanějších takových modelů můžeme označit jako Funkci potenciálního příspěvku zdroje, angl. Potential Source Contribution Function – PSCF (Ashbaugh a kol. 1983, Ashbaugh a kol. 1985).

Metoda PSCF se snaží vyjádřit pravděpodobnost, že vzduchová hmota s koncentrací znečišťujících látek vyšší, než je právě nastavené kritérium (např. průměr), dorazí do receptorové lokality poté, co byla nad jistou zeměpisnou oblastí (Hoh a Hites 2004, Tauler a kol. 2006, Tauler a kol. 2008).

Při samotném výpočtu PSCF se studované území rozděluje na pole stejně velkých buněk o rozměrech i krát j . Když N je celkový počet bodů trajektorie za studovaný časový úsek a n_{ij} počet těchto bodů, které padnou do buňky i_j , je možné vyjádřit pravděpodobnost tohoto jevu (A_{ij}) rovnicí (Peng a kol. 2007):

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N}. \quad (8)$$

Pro stejnou buňku ij , pokud pro ni existuje m_{ij} koncových bodů, jež odpovídají zpětným trasám vzdušných mas, které dosáhly místa receptoru s koncentrací polutantů vyšší, než je určitá vymezená kritická hodnota, lze pravděpodobnost tohoto jevu B_{ij} vypočítat za pomoci vztahu:

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N}. \quad (9)$$

Samotnou PSCF lze následně definovat jako podmíněnou pravděpodobnost, kterou lze popsat rovnicí (Ashbaugh a kol. 1985, Gao a kol. 1993):

$$PSCF_{ij} = P_{ij} = \frac{P[B_{ij}]}{P[A_{ij}]}. \quad (10)$$

Metoda PSCF tak dovede určit možnou polohu tohoto potenciálního zdroje znečištění, není již však schopna kvantitativního stanovení síly těchto jednotlivých zdrojů (Hafner a Hites 2005).

Abychom zabránili nepřesným vysokým hodnotám PSCF způsobených nízkým počtem koncových bodů v některých buňkách mřížky, aplikovali jsme funkci vážení:

$$W_{i,j} = \left\{ \begin{array}{ll} 1,0 & 280 < n_{i,j} \\ 0,7 & 140 < n_{i,j} \leq 280 \\ 0,4 & 70 < n_{i,j} \leq 140 \\ 0,2 & n_{i,j} \leq 70 \end{array} \right\}. \quad (11)$$

Tento výpočet byl použit pro buňky, ve kterých je n_{ij} menší než trojnásobek průměrného počtu koncových bodů, tj. 280 (Zeng a Hopke 1998).

Při výpočtech výsledků modelu PSCF je využíváno zpětných trajektorií vzdušných mas. Pro výpočet zpětných trajektorií lze aplikovat celou řadu modelů. Nejběžněji využívaným

je model HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) vyvinutý laboratoří leteckých zdrojů NOA (Draxler a Hess 1998).

Jako podklad pro výpočet zpětných trajektorií byl použit model GDAS ($1^\circ \times 1^\circ$), výška, ve které trajektorie startovaly, byla 500 m (AGL), doba výpočtu 72 hodin. Generovány byly dvakrát denně, v 00 a 12 UTC (tj. v 01 a 13 místního času). Výsledky modelu HYSPLIT byly následně importovány do programu TrajStat (Wang a kol., 2010), a to z důvodu klastrování a výpočtu statistiky trajektorií.

Za účelem zhodnocení vlivu historie vzdušných hmot na celkové koncentrace čtyř blíže sledovaných PAH byla provedena klastrová analýza, a to s využitím získaných trajektorií z programu HYSPLIT. Pro klastrovou analýzu byl ze všech zpětných trajektorií získaných ve výpočtu vybrán reprezentativní vzorek (jednalo se o 1084 trajektorií rovnoměrně zastoupených během jednotlivých let), klastrovou analýzu ze všech získaných trajektorií se z neznámých důvodů nepodařilo spustit, nejspíš kvůli velkému množství dat. K jednotlivým vzorkovacím dnům byla přiřazena vždy jedna hodnota konkrétního klastru. Toto zjednodušení bylo zvoleno právě z důvodu omezeného počtu trajektorií, které mají být v modelu HYSPLIT seskupeny.

4.5 Zpracování datového souboru

V získaném souboru nebyly obsaženy žádné nulové hodnoty. Zjištěné koncentrace pod detekčním limitem byly nahrazeny hodnotou detekčního limitu již v získané koncentrační matici. Ke koncentračním řadám byly získány informace o celkových nejistotách metody pro jednotlivé PAH a o detekčních limitech (*Příloha 1*).

Před samotnou analýzou byly vypočteny další sledované ukazatele, jako například suma všech sledovaných PAH (SUMA), vývoj hodnoty toxického ekvivalentu (TEQ), nebo vybrané diagnostické poměry. Dohromady bylo využito osmi diagnostických poměrů, a to dle Ravindra a kol. (2008) a Dvorská a kol. (2011).

Trendy koncentrací jednotlivých PAH, diagnostických poměrů i výsledných faktorů PMF byly hodnoceny pomocí Teilsenovy metody vycházející z neparametrického Mann-Kendallova přístupu. Je založena na výpočtu průměrných měsíčních hodnot ze získaných dat. Průměrný sklon se určuje pomocí parametru T , kde N_{let} je počet roků měření:

$$T[\text{ng} \cdot \text{rok}^{-1}] = 100 \cdot \left(\frac{C_{Konec}}{C_{Začátek}} - 1 \right) / N_{let}, \quad (12)$$

a kde C_{Konec} jsou koncentrace látky na konci sledovaného období, $C_{Začátek}$ jsou koncentrace látky na začátku sledovaného období. Výsledný trend je hodnocen pomocí znamének

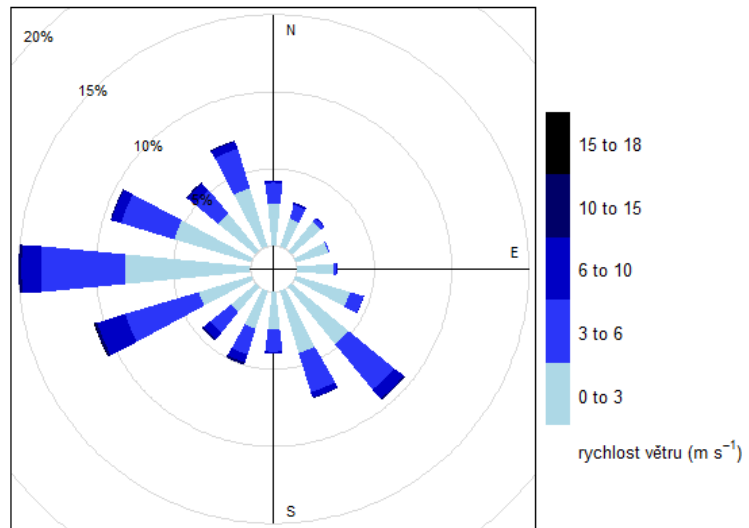
ukazujících statistickou významnost trendu: $p < 0,001 = ***$, $p < 0,01 = **$, $p < 0,05 = *$ a $p < 0,1 = +$ (Theil 1950; Sen 1968).

K jednotlivým vzorkovacím dnům byly přiřazeny hodnoty meteorologických veličin a ověřena normalita získaných koncentračních dat, data dle očekávaného předpokladu neměla normální rozdělení (*Příloha 2*). Z meteorologických údajů byly vypočteny roční průměry pro teplotu (T), relativní vlhkost (H) a rychlost větru (F), resp. byla vypočtena roční suma srážek (SRA) (*Tabulka 7*) a byla zobrazena větrná růžice, viz *Obrázek 8*.

Tabulka 7 Průměr meteorologických prvků teploty (T), relativní vlhkosti (H) a rychlosti větru (F) a roční sumy srážek (SRA) za období 2006-2016.

Rok	T [°C]	SRA [mm]	H [%]	F [m·s⁻¹]
2006	7,9	733,1	83,8	2,8
2007	8,5	653,9	82,5	3,3
2008	9,8	725,4	77,6	3,3
2009	8,4	681,2	78,8	3,5
2010	6,9	878,3	79,4	3,5
2011	8,4	642,3	78,4	4,2
2012	8,5	722,2	79,4	4,9
2013	8,1	754,2	79,3	3,7
2014	9,4	698,1	78,0	3,0
2015	9,6	581,6	73,2	3,4
2016	8,6	601,4	78,8	3,2

Nejteplejším rokem byl rok 2008 s průměrnou teplotou 9,8 °C, nejchladnějším rok 2010 (6,9 °C). Nejvyšší srážkový úhrn byl naměřen v roce 2010 (878,3 mm), nejnižší v roce 2015 (581,6 mm). Průměrná relativní vlhkost vzduchu se pohybovala v rozmezí od 73,2 % (2015) do 83,8 % (2006). Průměrná rychlost větru v rozmezí od 2,8 m·s⁻¹ (2006) do 4,9 m·s⁻¹ (2012). Během sledovaného období bylo nejčastěji zaznamenáno proudění ze západního směru, 15 % případů, dále proudění jihozápadní, resp. severozápadní, zhruba 10 % případů (*Obrázek 9*).



Obrázek 9 Větrná růžice NAOK za období 2006–2016.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Průměrné koncentrace sledovaných PAH

Před samotným zhodnocením chodu koncentrací jednotlivých PAH byla provedena korelační analýza koncentrací sledovaných sloučenin (Obrázek 10). Z důvodu nepřijetí normality dat byl vypočten Spearmanův korelační koeficient.

	FLA	PHE	FLT	IP	BbF	CHRY	BkF	BaP	BghiP	BaA	ANT	SUMA	DBahA	PY
FLA														
PHE														
FLT														
IP			0,44											
BbF			0,43											
CHRY			0,44											
BkF			0,44											
BaP			0,42											
BghiP			0,42											
BaA														
ANT														
SUMA														
DBahA														
PY														

Obrázek 10 Matice Spearmanova korelačního koeficientu šestnácti sledovaných PAH.

Hodnoty korelačních koeficientů jednotlivých PAH se pohybují v rozsahu od 0,3 do 0,89. Vyšší hodnota korelačního koeficientu byla nalezena mezi „těžšími PAH“ než mezi „lehčími PAH“. Vysoká hodnota korelačního koeficientu je dána zejména dvěma faktory, a to

podobným složením zdrojů „těžších“ PAH (především pyrogenní zdroje) a obdobnou reakcí těchto PAH na změnu povětrnostních a meteorologických podmínek (zejména obdobnou mírou vazby na tuhé částice a s tím související chování).

Vývoj průměrných koncentrací (spolu se směrodatnými odchylkami) všech třinácti sledovaných PAH je uveden v *Tabulce 8*. V tabulce jsou zobrazeny také roční průměrné hodnoty pro SUMU PAH (SUMA) a toxický ekvivalent (TEQ).

Tabulka 8 Průběh koncentrací sledovaných PAH v letech 2006-2016. Tučně jsou zobrazeny průměrné hodnoty koncentrací 4 blíže sledovaných PAH.

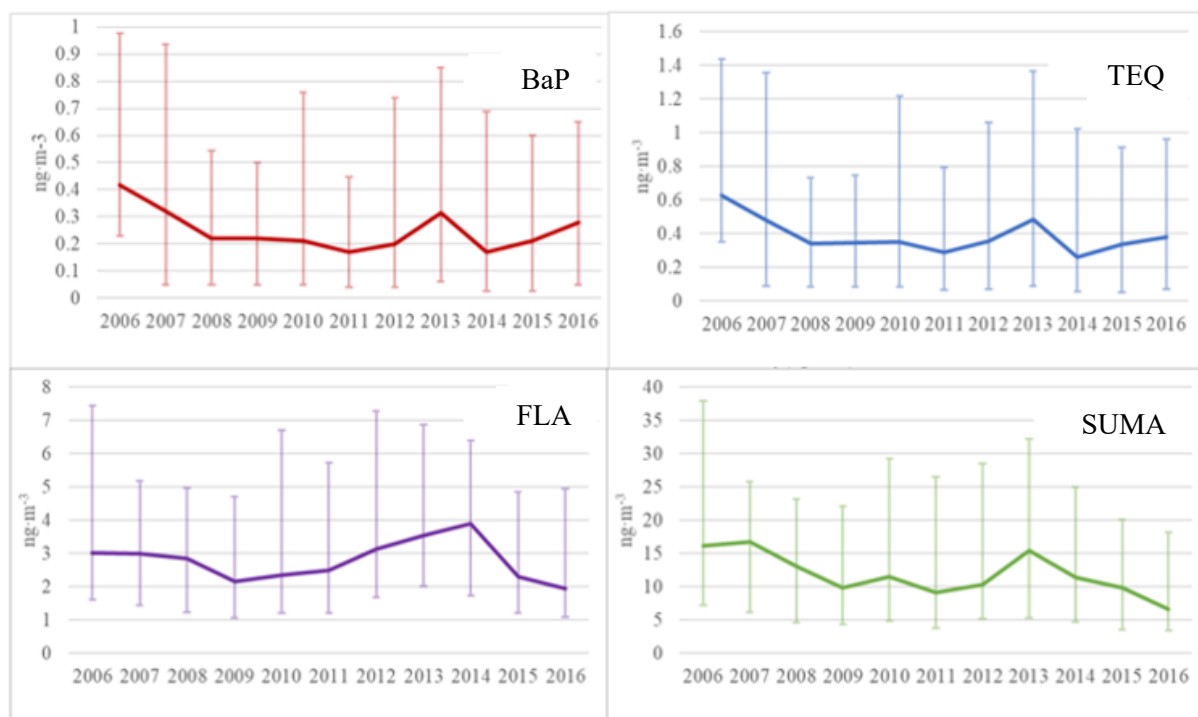
Rok	ng·m ⁻³	ANT	BaA	BaP	BbF	BghiP	BkF	DBahA	PHE	FLA	FLT	CHRY	IP	PY	SUMA	TEQ
2006	Průměr	0,6	1,2	0,9	1,1	0,7	1,1	0,2	10,6	6,1	4,5	1,6	0,9	2,6	32,1	1,3
	sm.odch.	0,9	2,0	1,1	1,4	0,9	1,7	0,2	12,3	7,4	6,2	2,6	1,0	4,4	40,8	1,8
2007	Průměr	0,5	0,8	0,7	0,9	0,6	0,6	0,1	7,7	4,1	2,8	1,0	0,7	1,7	22,0	1,0
	sm.odch.	0,8	1,4	0,9	1,4	0,8	1,0	0,3	7,4	4,2	3,2	1,5	1,0	2,5	24,8	1,4
2008	Průměr	0,2	0,5	0,4	0,6	0,3	0,4	0,1	6,3	3,9	2,2	0,7	0,4	1,6	17,4	0,6
	sm.odch.	0,2	0,6	0,5	0,8	0,3	0,6	0,0	5,9	3,6	2,4	1,1	0,6	1,9	18,0	0,8
2009	Průměr	0,2	0,6	0,5	0,9	0,4	0,3	0,1	6,4	3,9	2,2	0,8	0,5	1,7	18,4	0,7
	sm.odch.	0,3	0,9	0,8	1,5	0,7	0,4	0,1	6,9	4,6	2,8	1,2	0,7	2,2	22,2	1,1
2010	Průměr	0,3	0,7	0,5	1,1	0,5	0,5	0,1	7,7	4,9	3,2	1,1	0,5	2,1	23,3	0,8
	sm.odch.	0,5	1,1	0,9	1,6	0,7	0,9	0,2	8,7	5,2	4,5	1,7	0,8	2,9	28,2	1,3
2011	Průměr	0,2	0,7	0,4	1,0	0,4	0,3	0,1	5,5	4,8	2,7	0,9	0,7	1,5	19,1	0,7
	sm.odch.	0,4	1,1	0,7	1,5	0,5	0,3	0,1	5,6	5,7	3,6	1,4	1,0	2,2	22,6	1,0
2012	Průměr	0,3	0,9	0,6	1,1	0,4	0,3	0,1	5,7	7,0	3,8	0,8	0,7	2,1	23,9	0,9
	sm.odch.	0,4	2,1	1,1	1,9	0,8	0,6	0,2	6,1	13,0	6,7	1,7	1,2	3,5	37,5	1,6
2013	Průměr	0,4	1,0	0,7	1,2	0,5	0,4	0,1	6,7	5,8	3,2	1,0	0,7	2,0	23,7	1,0
	sm.odch.	0,6	1,7	1,0	1,7	0,6	0,5	0,1	7,1	6,3	3,6	1,5	1,1	2,4	27,1	1,5
2014	Průměr	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,2	0,1	5,2	4,6	1,9	0,5	0,5	1,2	16,3	0,6
	sm.odch.	0,4	0,9	0,5	0,6	0,5	0,3	0,1	4,5	3,8	2,1	0,8	0,7	1,4	15,6	0,8
2015	Průměr	0,2	0,4	0,4	0,5	0,3	0,2	0,1	4,2	3,7	1,6	0,4	0,5	1,0	13,5	0,5
	sm.odch.	0,2	0,5	0,4	0,5	0,3	0,2	0,1	3,4	3,3	1,4	0,4	0,5	0,9	11,5	0,5
2016	Průměr	0,2	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	0,1	3,5	3,2	1,5	0,5	0,5	1,0	12,7	0,6
	sm.odch.	0,2	0,7	0,4	0,6	0,3	0,2	0,1	3,8	3,1	1,6	0,6	0,6	1,1	12,2	0,7

Nejvyšší roční průměrné koncentrace byly u dvanácti sledovaných PAH zaznamenány na začátku hodnoceného období, tj. v roce 2006. Nejnižší průměrné koncentrace byly pro většinu z dvanácti PAH naměřeny naopak na konci hodnoceného období (v letech 2014, 2015 nebo 2016). Tyto výsledky odpovídají závěrům zjištěným na ostatních pozadových stanicích ČHMÚ, vysoké koncentrace PAH byly v roce 2006 naměřeny v důsledku zhoršených rozptylových podmínek (ČHMÚ 2018).

Nejvyšší celkové průměrné koncentrace byly v jednotlivých letech zjištěny pro PHE, resp. FLA. U „lehčích PAH“ byly zaznamenány vyšší průměrné koncentrace než u „těžších

PAH“. Vyšší koncentrace PAH s nízkou molekulovou hmotností (zejména PHE a FLA) v porovnání s „těžšími PAH“ byly zjištěny na řadě srovnávaných lokalit, např. (Garrido a kol. 2014). Několik autorů ukázalo, že PAH přítomné v plynné fázi (PAH s nižší molekulovou hmotností) jsou obvykle detekovány ve vyšších koncentracích v porovnání s PAH přítomnými na částicích např. (Liu a kol. 2017), to by mohlo být způsobeno jednak hustým rozšířením potenciálních zdrojů těchto PAH, tak jejich fyzikálními vlastnostmi (zejména tenzí par) a vyšší dobou setrvání těchto PAH v atmosféře (Lammel a kol. 2010). U všech zástupců PAH byly ve všech letech měření vypočteny vysoké hodnoty směrodatných odchylek, to je zapříčiněno velkými rozdíly v sezónních koncentracích jednotlivých PAH.

V další části práce byly prioritně hodnoceny koncentrace 4 zástupců PAH, a to jednoho „těžkého PAH“, BaP, SUMY všech PAH (SUMA), toxického ekvivalentu (TEQ) a jednoho „lehkého PAH“, FLA. Jejich průměrné roční koncentrace jsou v *Tabulce 8* zobrazeny tučně. Průběh mediánů ročních koncentrací těchto PAH, spolu s mezikvantilovým rozpětím, je shrnut také na *Obrázku 11*.

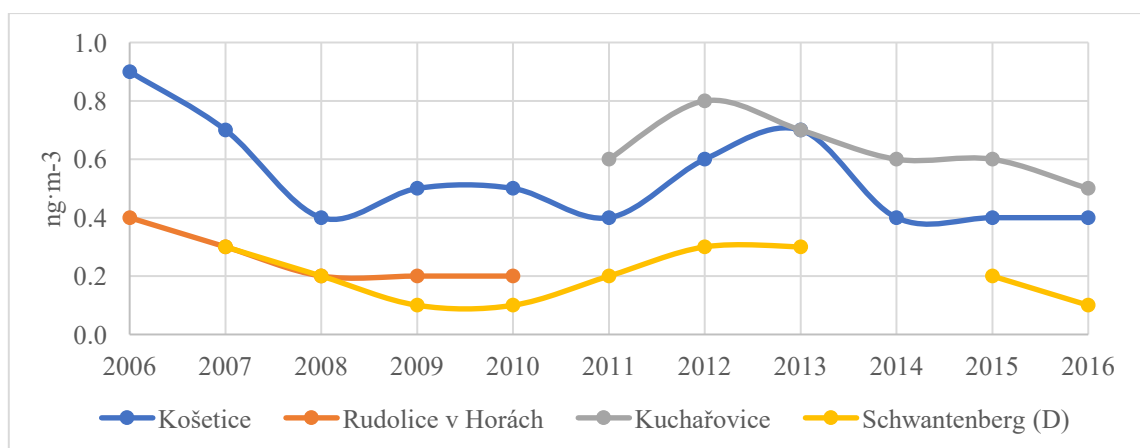


Obrázek 11 Vývoj mediánů (spojnice) spolu s 1. a 3. kvantilem (chybové úsečky) koncentrací sledovaných PAH od roku 2006 do roku 2016.

Imisní limit pro roční průměrné koncentrace PAH je stanoven pro BaP, a to na hodnotu $1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Tento imisní limit nebyl ani v jednom ze sledovaných let překročen, nejvyšší

průměrná roční koncentrace byla zaznamenána v roce 2006 ($0,9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Někteří autoři však doporučují hodnotit imisní zátěž obyvatel pomocí průměrné roční hodnoty TEQ (např. Jung 2010). Limitní hodnota pro TEQ je také $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Tato hodnota byla překročena v roce 2006 ($1,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), dosažena v roce 2013 (*Tabulka 8*).

Průměrné koncentrace BaP zjištěné na NAOK byly porovnány s výsledky naměřenými na ostatních pozadových, venkovských lokalitách ČR. Dohromady se jedná o dvě české (Rudolice v Horách a Kuchařovice) a jednu německou (Schwantenberg) stanici. Nejnižší koncentrace byly během sledovaného období naměřeny na odlehlých pozadových stanicích Schwantenberg a Rudolice v Horách. Koncentrace zjištěné na stanici Kuchařovice byly stejné, nebo vyšší než koncentrace zjištěné na NAOK (*Obrázek 12*). Hodnoty koncentrací BaP zjištěné na NAOK tak lze považovat za reprezentativní výsledky pro pozadové venkovské lokality ČR.



Obrázek 12 Průměr koncentrací BaP v letech 2006-2016 na třech stanicích ČHMÚ a příhraniční stanici Schwantenberg (D) (ČHMÚ 2018).

Dále byly koncentrace BaP zjištěné na NAOK porovnány s koncentracemi naměřenými na dalších pozadových evropských lokalitách (*Tabulka 9*). Na uvedených stanicích byly naměřeny podobné průměrné roční koncentrace BaP jako na NAOK. I z dalších publikovaných výsledků, např. Příbylová a kol. (2012) nebo Garrido a kol. (2014) je patrné, že koncentrace PAH zjištěné na NAOK jsou velmi podobné koncentracím PAH zjištěným na dalších pozadových lokalitách střední Evropy. To je způsobeno jednak podobnou hospodářskou situací států ve střední Evropě, jednak srovnatelným složením paliv využívaných k vytápění domácností (Garrido a kol. 2014).

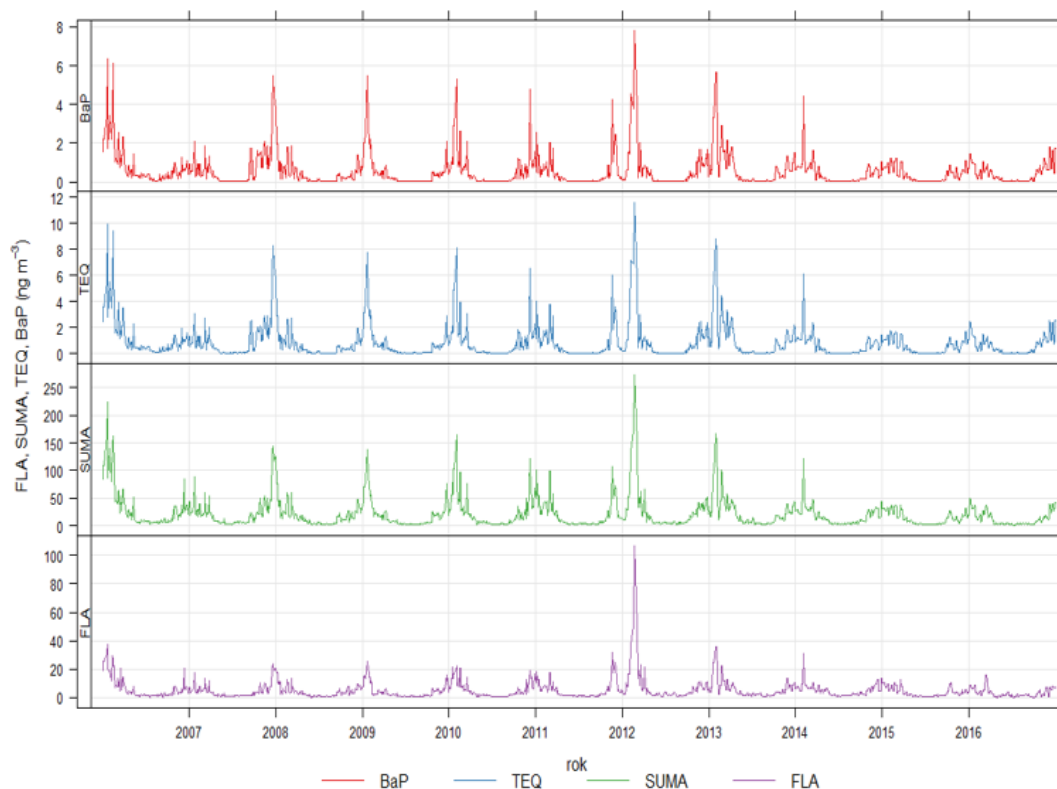
Tabulka 9 Průměrné hodnoty koncentrací BaP na stanicích v Evropě.

Lokalita	rok	Citace	BaP [ng·m ⁻³]
Finsko, Virolahty	2007	(Vestenius a kol. 2011)	0,21
Velká Británie, Kilmakee Leisure Centre	2014	(Ricardo 2014)	0,45
Německo, Gülzow	2016	(Umweltbundesamt 2017)	0,22
Německo, Radebeul-Wahnsdorf	2016	(Umweltbundesamt 2017)	0,45
Německo, Waldhof	2016	(Umweltbundesamt 2017)	0,26
Rakousko, Kamaten	2016	(Spangl a kol. 2017)	0,3
Polsko, Borecka	2014	(Iwanek a kol. 2016)	0,6
Polsko, Bory	2014	(Iwanek a kol. 2016)	0,8

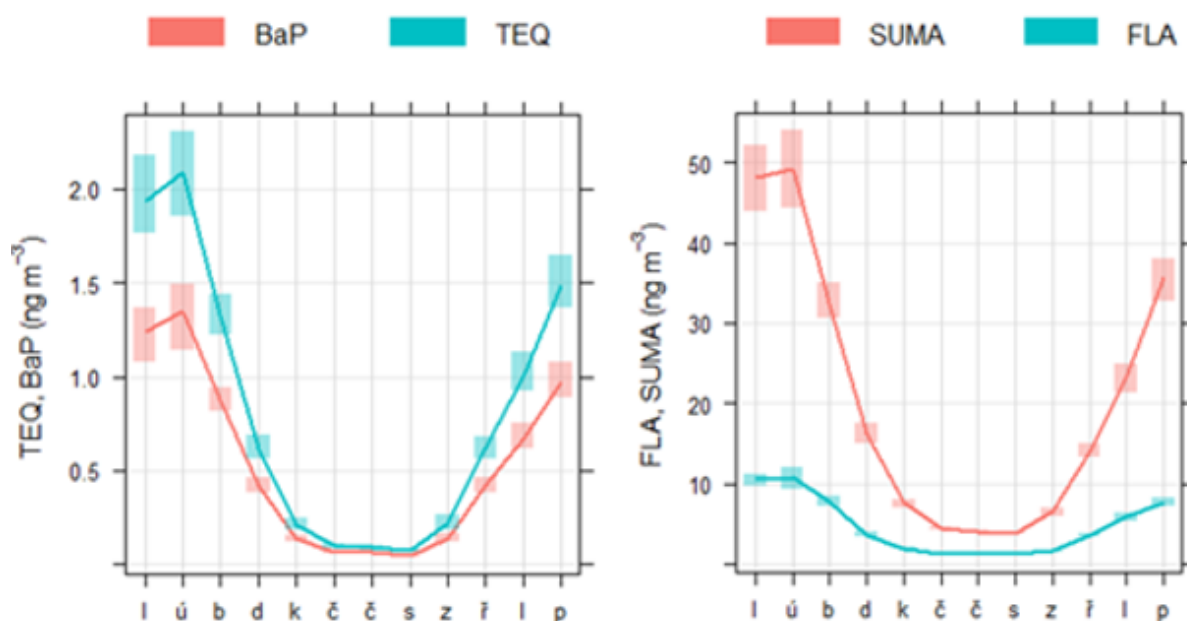
Při porovnání koncentrací PAH se stanicemi v severní Americe vyplynulo, že koncentrace zjištěné na NAOK byly asi o dvě třetiny nižší než koncentrace PAH v Chicagu a v Clevelandu, ale asi desetkrát vyšší než u jiných venkovských stanic v severní Americe (Liu a kol. 2014). V oblasti Košetice žije podobný počet obyvatel (zhruba 7 000 lidí) jako v porovnávané americké pozadové stanici, rozdíl v koncentracích je tak připisován a) rozdílné skladbě paliv a b) rozdílnému typu osad. Na americké stanici lidé nejčastěji používají zemní plyn, resp. ropu, v oblasti Košetic uhlí, resp. dřevo (Liu a kol. 2014). Spalování zemního plynu a ropy má nižší emisní faktor (pro PAH) na jednotku energie než spalování uhlí nebo dřeva (Ravindra a kol., 2008).

5.1.1 Roční chod koncentrací PAH

Hodnoty koncentrací všech čtyř sledovaných ukazatelů vykazují charakteristický roční chod. Maximální koncentrace jsou pravidelně zaznamenávány v průběhu zimních měsíců, během jara, resp. léta klesají (*Obrázek 13*). Tento charakteristický roční chod koncentrací jednotlivých PAH (*Obrázek 14*) je způsoben jednak sezónní produkcí některých zdrojů znečištění ovzduší, lokálními topeništi (Garrido a kol. 2014), tak častějším výskytem epizod zhoršených rozptylových podmínek v chladných měsících roku (Tham a kol. 2008) resp. nižší fotochemickou degradací PAH v zimě (Lammel a kol. 2010) a byl detekován i na ostatních stanicích ležících v ČR (ČHMÚ 2018). Z grafu je rovněž patrné, že během období zvýšených (nejvyšších) koncentrací dochází k nárůstu hodnot u všech 4 sledovaných zástupců zároveň (to plyne i ze zhotovené korelační analýzy). Tyto periody zvýšených, resp. nejvyšších koncentrací se na NAOK vyskytovaly spíše v prvních dvou třetinách sledovaného období (to potvrdilo také hodnocení trendů Teilsenovou metodou).



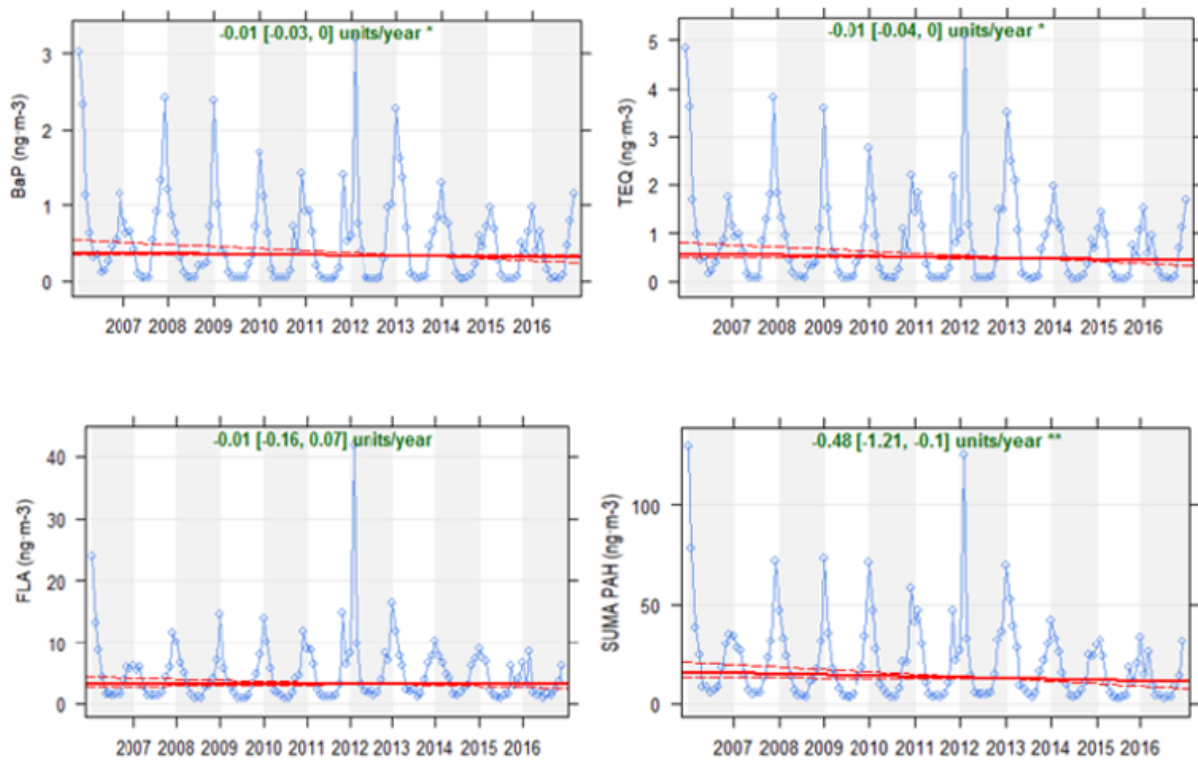
Obrázek 13: Vývoj koncentrací 4 vybraných PAH (BaP, TEQ, FLA a SUMY PAH) v letech 2006 až 2016.



Obrázek 14: Průměrné měsíční koncentrace (v $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 4 vybraných zástupců BaP, TEQ, FLA a SUMY PAH (hodnoty na křivce) spolu s 95 % intervalem spolehlivosti pro průměr (hodnota vyznačená obdélníkem).

5.2 Hodnocení trendů

Možný trend ve sledovaných koncentracích jednotlivých PAH byl hodnocen pomocí Teilsenovy metody. Blíže byly popsány trendy v koncentracích čtyř vybraných zástupců PAH (Obrázek 15). Podobné trendy byly nalezeny i pro ostatní PAH.



Obrázek 15 Hodnocení trendu v koncentracích PAH Teilsenovou metodou pro BaP, TEQ, FLA a SUMU PAH.

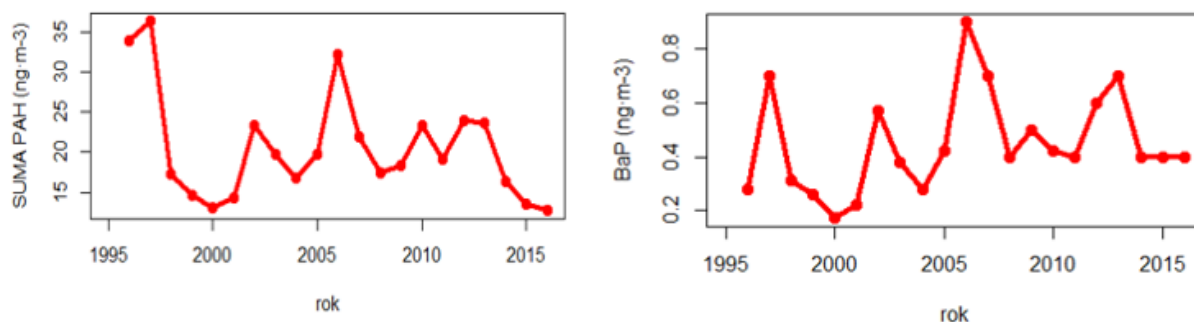
Ve výsledných koncentracích byly nalezeny statisticky významné klesající trendy pro BaP a TEQ na hladině významnosti $p < 0,1$ (pro oba byl zaznamenán průměrný roční pokles o $0,01 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{rok}^{-1}$) a pro SUMU PAH na hladině významnosti $p < 0,01$ (průměrný roční pokles byl $0,48 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{rok}^{-1}$). Podobné výsledky byly nalezeny také při srovnání mediánů. Při hodnocení trendů maximálních koncentrací byly pro BaP, TEQ a SUMU PAH nalezeny také statisticky významné klesající trendy, a to na hladině významnosti $p < 0,05$. Pro BaP a TEQ byl zaznamenán průměrný roční pokles v maximálních koncentracích $0,05 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{rok}^{-1}$, pro SUMU PAH $0,15 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{rok}^{-1}$. To by mohlo poukazovat jednak na pozvolné snižování emisí PAH ze zdrojů těchto látek, jednak na zlepšení rozptylových podmínek, ke kterému mohlo ve druhé polovině hodnoceného období docházet, resp. na snižování intenzity topné sezóny.

V průměrných ročních, popřípadě maximálních koncentracích FLA nebyl tento pokles zaznamenán, to patrně ukazuje na stálý vliv lokálních topenišť na hodnocenou lokalitu.

Dále byly hodnoceny trendy koncentrací dle jednotlivých ročních období. Ve výsledcích byly nalezeny statisticky významné trendy pro BaP na hladině významnosti $p < 0,001$ pro letní koncentrace (Příloha 3), průměrný roční pokles byl $0,01 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\text{rok}^{-1}$ a pro SUMU PAH na hladině významnosti $p < 0,05$ také pro letní koncentrace, průměrný roční pokles byl $0,16 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\text{rok}^{-1}$, ale i pro zimní koncentrace, průměrný roční pokles byl $2,57 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\text{rok}^{-1}$ (Příloha 4). Ze zjištěných výsledků je patrné, že na hodnocené lokalitě docházelo jen k velmi pozvolnému poklesu v koncentracích PAH, a to pouze u vybraných zástupců (BaP, SUMA PAH).

V práci Klánová a kol. (2009b) byl pro koncentrace PAH v ovzduší nalezen klesající, avšak statisticky nevýznamný trend (pro výsledky mezi roky 1996 až 2008). Statisticky významný klesající trend byl zjištěn pro koncentrace PAH v dešti, v jehličí, půdě, vodě a v mechu (Klánová a kol. 2009b).

Zjištěné koncentrace PAH byly porovnány také s historickými průměrnými koncentracemi naměřenými na NAOK v průběhu let 1996 až 2005. V práci Dvorská a kol. (2008) byly hodnoceny průměrné roční koncentrace BaP a SUMY PAH od roku 1996 do roku 2005 (Obrázek 16).

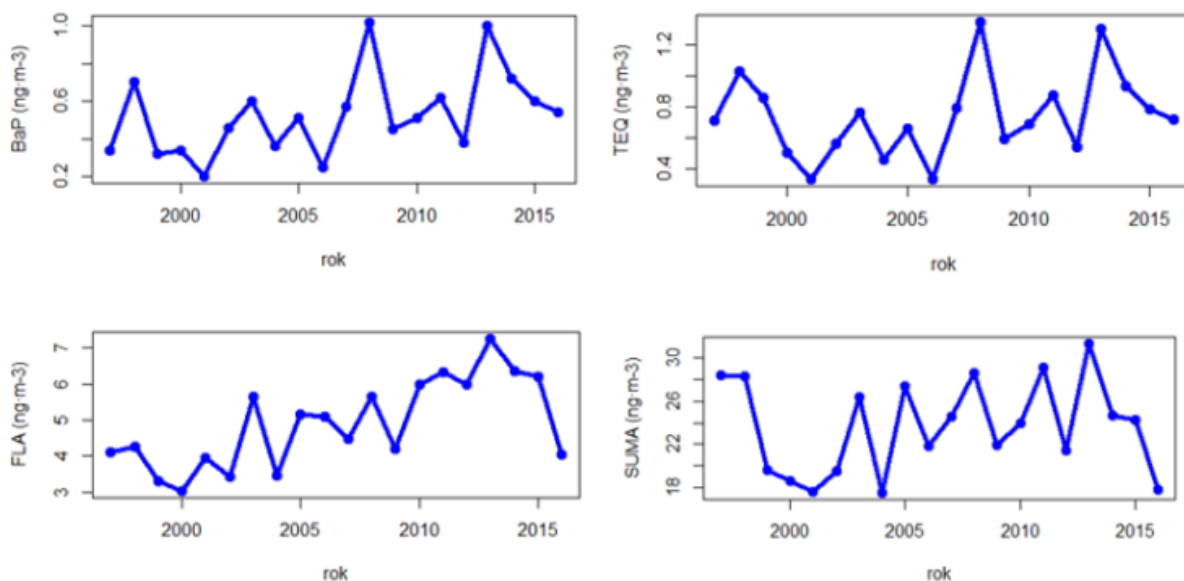


Obrázek 16: Vývoj průměrných koncentrací SUMY PAH (vlevo) a BaP (vpravo) od roku 1996 do roku 2016.

Nejvyšší průměrná roční koncentrace SUMY PAH byla zjištěna v roce 1997 ($36,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), nejvyšší roční průměrná koncentrace BaP v roce 2006 ($0,9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). V průběhu koncentrací srovnávaných ukazatelů (BaP a SUMY PAH) nebyl nalezen statisticky významný trend (hodnocený pomocí Teilsenovy metody). Hodnota imisního limitu pro průměrnou roční koncentraci BaP nebyla na NAOK ani v tomto období překročena. V porovnání s běžně hodnocenými znečišťujícími látkami (SO_2 , NO_2 , PM_{10} , CO , aj.), u kterých byl zaznamenán

klesající trend (Actris 2019, Váňa a kol. 2014), tak hladiny koncentrací BaP, resp. SUMY PAH spíše stagnují. To je způsobeno především zastavením klesajícího trendu emisí BaP (PAH obecně), ke kterému na území ČR došlo po roce 1998 (ČHMÚ 2018).

V práci Dvorská a kol. (2012) byly také hodnoceny mediány koncentrací jednotlivých PAH zjištěné během studené poloviny roku. Srovnání výsledků Dvorské a kol. (2012) s výsledky této práce pro čtyři blíže sledované PAH je předmětem *Obrázku 17*.



Obrázek 17: Vývoj mediánů zimních koncentrací pro 4 vybrané PAH od roku 1996 do roku 2016 - BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole).

Vývoj mediánů zimních koncentrací pro BaP a TEQ je velmi podobný, nejvyšší medián byl naměřen v sezóně 2007-2008, resp. 2013-2014. Nejvyšší medián zimních koncentrací FLA, resp. SUMY PAH byl nalezen v sezóně 2013-2014. V uvedených výsledcích byly nalezeny dva statisticky významné rostoucí trendy (hodnoceny opět pomocí Teilsenovy metody), a to v koncentracích BaP (na hladině významnosti $p < 0,05$; průměrný roční vzrůst byl $0,03 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{rok}^{-1}$) a FLA (na hladině významnosti $p < 0,001$; průměrný roční vzrůst byl $0,16 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{rok}^{-1}$). Tyto dva nalezené trendy by mohly poukazovat na vzrůstající vliv emisí z lokálních topenišť na sledovanou lokalitu, protože jak FLA, tak BaP patří mezi stěžejní ukazatele emisí vzniklých spalováním paliv v těchto zařízení (Liu a kol. 2003, ČHMÚ 2018). To patrně souvisí se vzrůstem ceny plyných paliv (zemního plynu) a elektřiny, ke kterému v tomto období došlo (Holoubek a kol. 2000b, Adámková 2015), resp. s přetrvávajícím zastoupením zastaralých typů spalovacích zařízení a jejich vysokém podílu na celkové skladbě lokálních topenišť nacházejících se v domácnostech (Krpec a kol. 2013). Zejména z důvodu nízké ceny paliv je

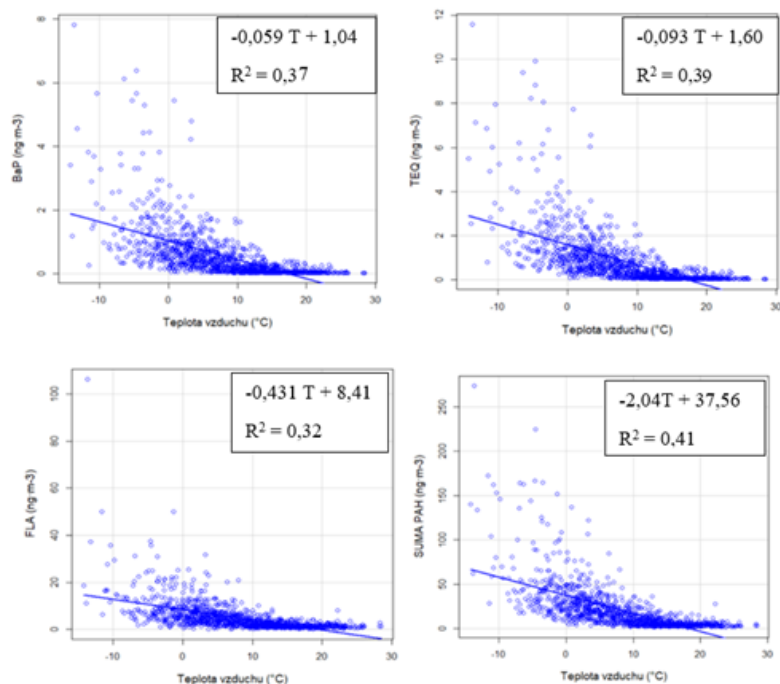
tento typ vytápění velmi populární i v nově postavených domech. Často se zde stává také zdrojem doplňkovým (Bufka 2016). Právě lokální topeniště jsou pravidelně identifikována jako hlavní český (ČHMÚ 2018), resp. evropský zdroj PAH v ovzduší (EEA 2017).

Významný vliv lokálních topenišť ukazuje také skutečnost, že imisní situace jednotlivých PAH nekoreluje se změnou průmyslové produkce, ke které v jednotlivých letech na území ČR i EU došlo - např. s tzv. ekonomickou krizí probíhající mezi roky 2008 a 2010 (Doležalová 2017, ČHMÚ 2018), resp. se změnami, které se uskutečnily v průmyslu v průběhu sledovaného období (ČHMÚ 2018). Možný vliv lze přisuzovat také ke zhoršení rozptylových podmínek, k němuž mohlo v zimních obdobích rovněž docházet (Liu a kol. 2003, ČHMÚ 2018). Proto byla pro čtyři vybrané PAH dále hodnocena závislost vývoje jejich koncentrací na sledovaných meteorologických veličinách.

5.3 Vliv meteorologických veličin na koncentrace PAH

5.3.1 Závislost koncentrací PAH na teplotě a vlhkosti

Byla nalezena závislost naměřených koncentrací na průměrné denní teplotě vzduchu (*Obrázek 18*). Nejenže byly v zimních měsících koncentrace PAH výrazně vyšší, zároveň byly období nejvyšších koncentrací zaznamenávány ve vzorkovacích dnech s nízkou teplotou (nižší než $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$). To je pravděpodobně způsobeno jednak vyšší produkcí těchto látek z lokálních topenišť, jednak zhoršením rozptylových podmínek, ke kterému dochází v zimních měsících, v porovnání s měsíci letními, mnohem častěji (ČHMÚ 2018).



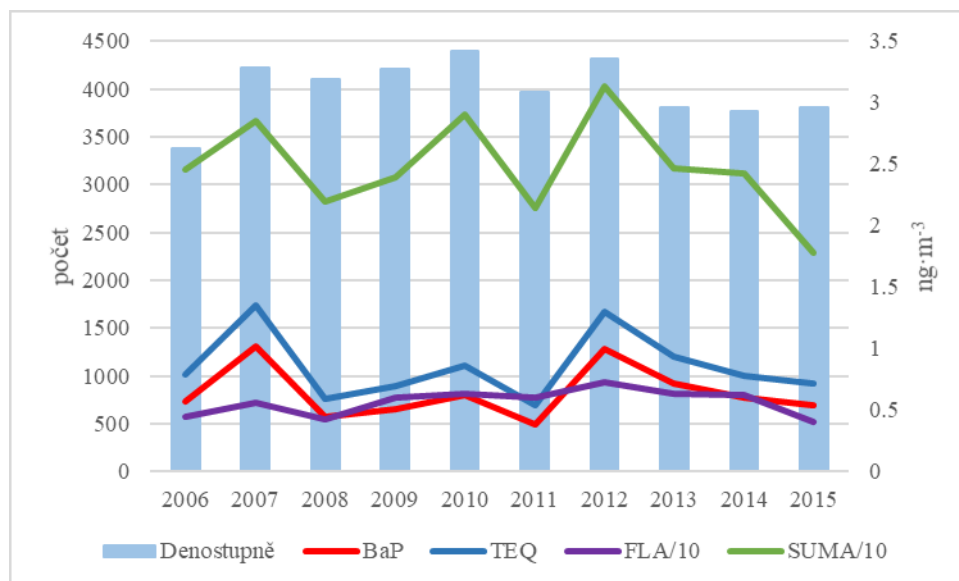
Obrázek 18: Závislost koncentrací BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a SUMY PAH (vpravo dole) na teplotě.

Proto byla hodnocena závislost koncentrací čtyř blíže sledovaných PAH na intenzitě otopných sezón. Otopné sezóny byly hodnoceny pomocí tzv. denostupňů. Počet denostupňů (D_{21}) je určen jako:

$$D_{21} = (21 - T_{13}) * N_{13}, \quad (11)$$

kde N_{13} je počet topných dnů, určený jako počet dní v otopném období s průměrnou teplotou nižší nebo rovnou $13\text{ }^{\circ}\text{C}$, a T_{13} průměrná teplota během těchto dní, uvažována jako průměrná venkovní teplota (ČHMÚ 2019a).

Výsledné hodnoty denostupňů pro jednotlivé topné sezóny spolu s mediány koncentracemi čtyř blíže sledovaných PAH (vypočteny byly z dat pro studenou polovinu roku) jsou shrnuty na Obrázku 19, na obrázku jsou mediány koncentrací SUMY PAH a FLA vyděleny 10, a to z důvodu lepší celkové přehlednosti.



Obrázek 19: Vývoj počtu denostupňů (obdélník) a mediánů koncentrací BaP, TEQ, FLA a SUMY PAH (linie) ve studeném půlroce, koncentrace FLA a SUMY PAH jsou vyděleny 10.

Jako nejintenzivnější ze sledovaných topných sezón lze hodnotit sezónu 2010-2011, druhou nejintenzivnější sezónu 2012-2013, třetí nejintenzivnější sezónu 2007-2008. V průběhu těchto intenzivních otopných sezón byly na NAOK detekovány vyšší mediány koncentrací u všech 4 blíže sledovaných PAH (Obrázek 18). Zároveň byla potvrzena statisticky významná závislost (hodnocena byla pomocí Spearmanova korelačního koeficientu na hladině významnosti $p < 0,1$) koncentrací FLA (korelační koeficient 0,52) a SUMY PAH (korelační koeficient 0,48) v topném období na celkovém počtu denostupňů. I to ukazuje na vliv lokálních topenišť na výsledné koncentrace těchto PAH v zimním období.

V další části práce byla shledána závislost celkových koncentrací na srážkovém úhrnu (Příloha 5), resp. na vlhkosti vzduchu (Příloha 6). Zvýšené hodnoty koncentrací sledovaných PAH byly zaznamenány při dnech s nízkým nebo žádným úhrnem srážek (blízkým 0 mm) a při vyšších hodnotách vlhkosti vzduchu. Při dnech s vyšším úhrnem srážek dochází k vymytí aerosolových částic z atmosféry, na těchto částicích jsou PAH (zejména „těžší PAH“) sorbovány. Při srážkových epizodách dochází často také ke zlepšení rozptylových podmínek (Akyüz a kol. 2009).

5.3.2 Závislost koncentrací PAH na směru a rychlosti větru

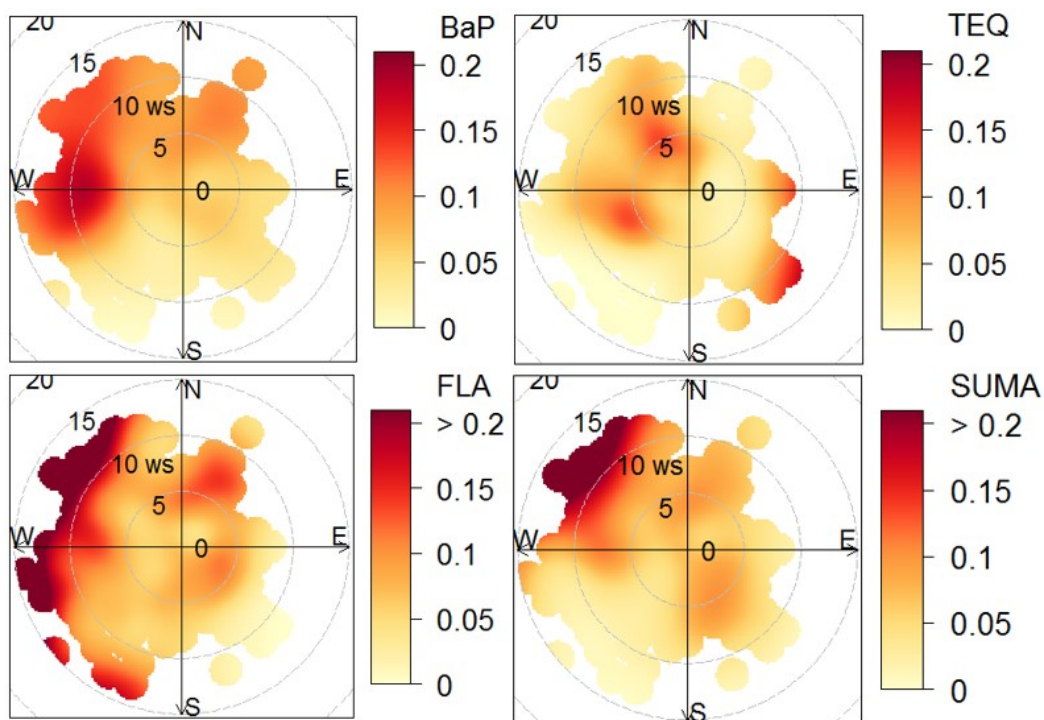
Dále byla nalezena závislost koncentrací čtyř blíže sledovaných PAH na rychlosti a směru větru. Nejvyšších koncentrací bylo u všech sledovaných PAH dosahováno při severozápadním, resp. východním proudění, a to při vyšších rychlostech větru. To je částečně dané nejvyšší

frekvencí větru právě z tohoto směru, ale celková koncentrace sledovaných PAH je pravděpodobně ovlivněna i dálkovým přenosem těchto látek atmosférou. Při rychlostech větru blízkých $0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ byly na sledované lokalitě zaznamenány nízké koncentrace všech PAH (*Příloha 7*).

Také dle CBPF jsou nejvyšší koncentrace BaP měřeny při západním, resp. severozápadním proudění (*Obrázek 20*). Příspěvek z těchto sektorů je pro BaP významný hlavně při vyšších (10 až $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), resp. středních (5 až $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) rychlostech větru. Pro TEQ jsou důležité příspěvky ze severovýchodního, resp. severního sektoru, a to při středních rychlostech větru. Při vysokých rychlostech větru se u TEQ uplatňuje také příspěvek z východního, resp. jihovýchodního sektoru. Zjištěné výsledky tak naznačují jednak významný vliv příspěvků ze zdrojů místních (patrně z Lukavce, Košetic, Čechtice a dalších vesnic), ten byl potvrzen zvýšenou pravděpodobností naměření vysokých koncentrací ve dnech s velmi nízkými rychlostmi větru, tak vliv dálkového transportu na tuto lokalitu.

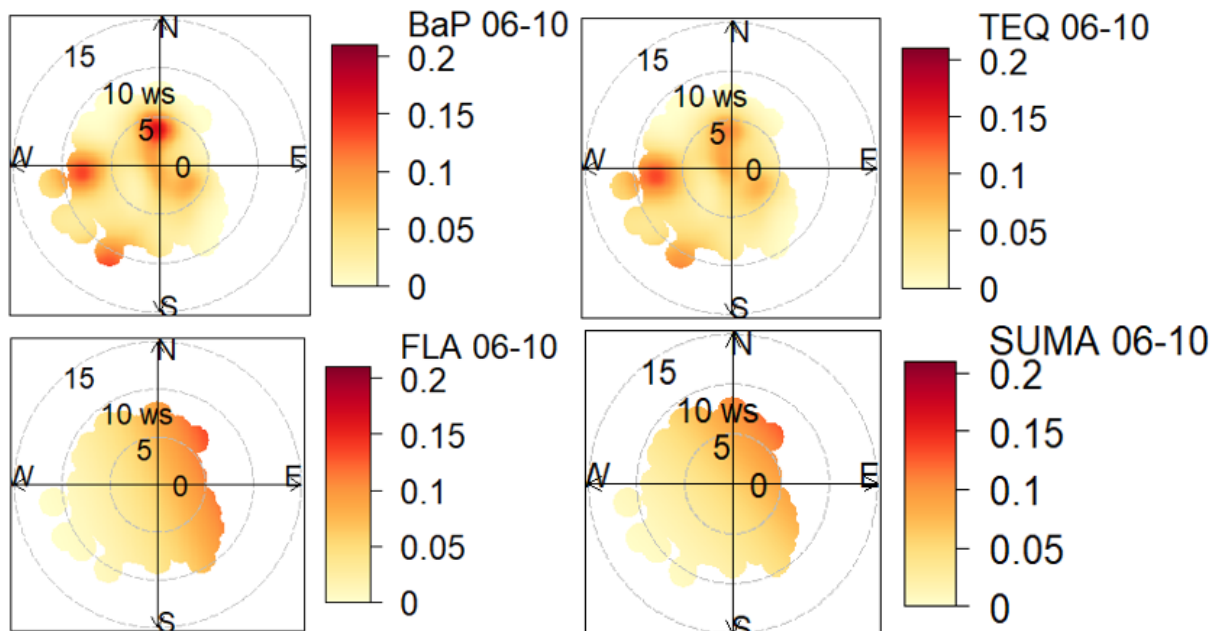
Výsledky analýzy CBPF pro sumu PAH, resp. FLA jsou nejvíce ovlivněny prouděním ze severozápadního, resp. západního sektoru, a to zejména při vyšších rychlostech větru (10 až $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Z výsledků je rovněž patrný doplňkový vliv místních zdrojů PAH.

Koncentrace jednotlivých PAH jsou tak ovlivněny zejména dálkovým transportem (především ze západního sektoru). Část PAH na NAOK však pochází také ze zdrojů místních, patrně z lokálních topenišť (*Obrázek 20*). Vliv místních zdrojů (konkrétně z městysu Lukavec) lze rovněž vyvodit z realizovaných měření provedených v obci v rámci projektu ISKOV. Z výsledků zrealizovaných měření vyplývá, že průměrné zimní koncentrace BaP jsou na sledované lokalitě značně vysoké (průměrné roční hodnoty BaP byly mezi lety 2012 až 2016 vždy nad hodnoutou imisního limitu, zvláště vysoké byly v létě) a že lokalita Lukavec patří mezi nejvíce znečištěné oblasti v rámci kraje Vysočina (ISKOV 2018).

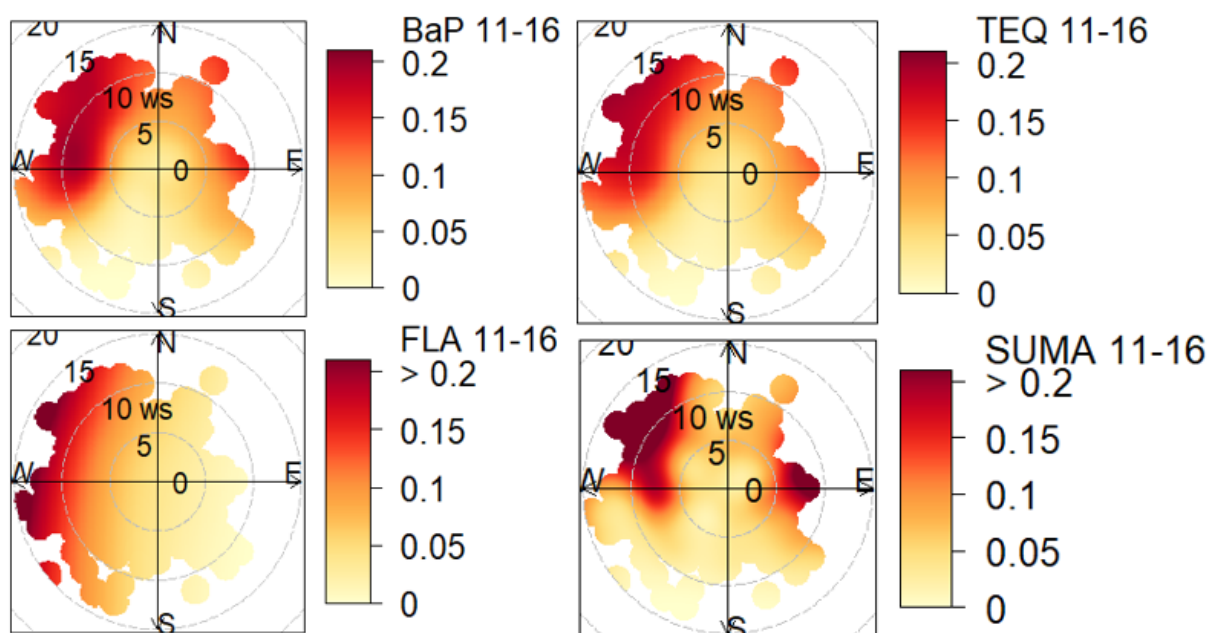


Obrázek 20 Určení pravděpodobnosti překročení 90. percentilu pro BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole) pro daný směr a rychlost větru.

Dále byla provedena analýza CBPF těchto 4 ukazatelů pro dvě časová období zvlášť (2006 až 2010 Obrázek 21, resp. 2011 až 2016 Obrázek 22).



Obrázek 21 Určení pravděpodobnosti překročení 90. percentilu pro BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole) pro daný směr a rychlost větru mezi roky 2006 a 2010.



Obrázek 22 Určení pravděpodobnosti překročení 90. percentilu pro BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole) pro daný směr a rychlost větru mezi roky 2011 a 2016.

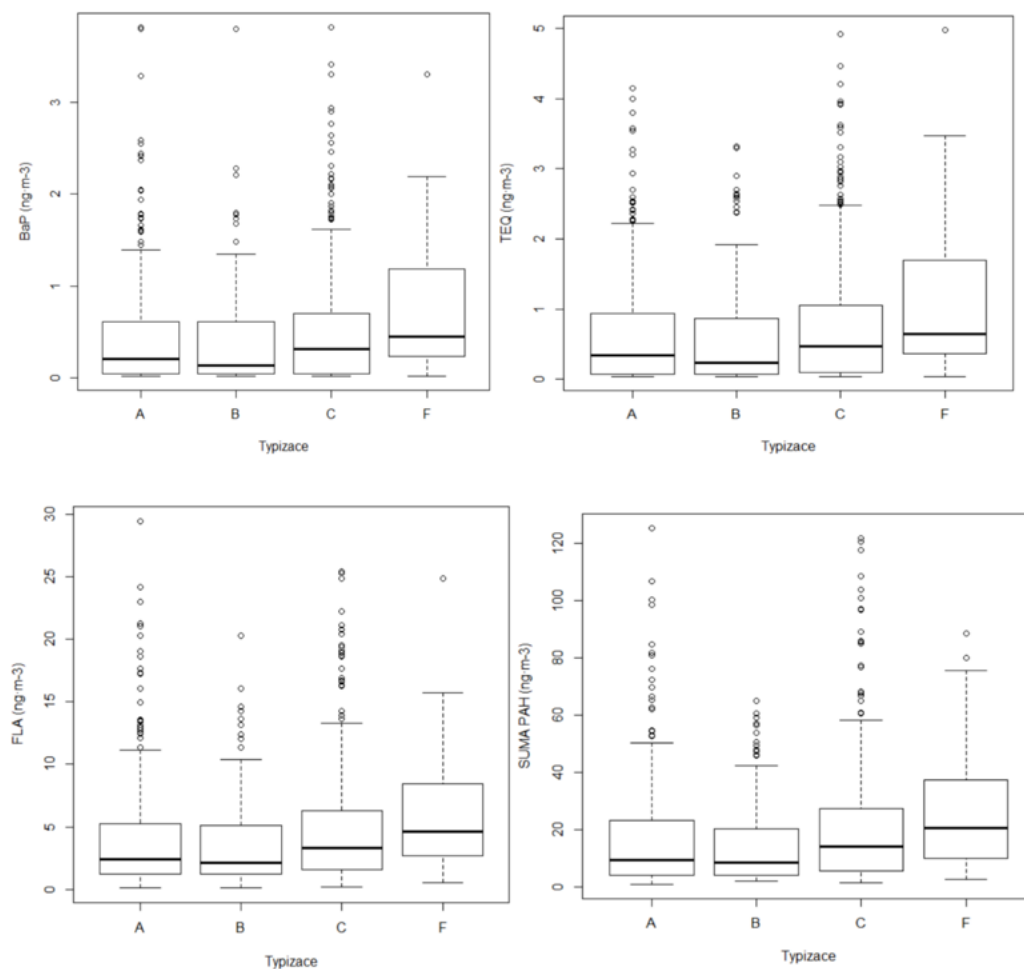
Z výsledků analýzy plyne, že poloha a význam zdrojů jednotlivých PAH se během těchto dvou srovnávaných období významně změnila. Pro BaP a TEQ byl v první části hodnoceného období vypočten významnější příspěvek místních zdrojů (ze severu, jihovýchodu, resp. severovýchodu) v porovnání se zdroji dálkovými (Obrázek 21), výsledné zdroje FLA, resp. SUMY PAH nebyly identifikovány, to pravděpodobně z důvodu vysokého počtu zdrojů těchto látek, kdy po jejich emisi docházelo k následnému promíchávání těchto polutantů v atmosféře, popřípadě jejich delšího setrvání v atmosféře (Shahpoury a kol. 2015). Ve druhé části hodnoceného období byl zaznamenán významný vliv dálkového transportu na celkové koncentrace všech hodnocených PAH, vliv místních zdrojů se postupně snižoval (Obrázek 22).

5.3.3 Závislost na synoptické situaci

V další části práce byla hodnocena závislost koncentrací čtyř blíže sledovaných ukazatelů na převládajících povětrnostních podmínkách. Za tímto účelem bylo využito historických údajů o typizacích povětrnostních situací pro území České republiky (ČHMÚ 2019b). Jednotlivé situace jsou zde rozděleny do 25 typů. V této práci byly povětrnostní podmínky rozděleny na

4 základní situace, a to na anticyklony (A), brázdy (B), cyklony (C) a vstupující frontální rozhraní (F).

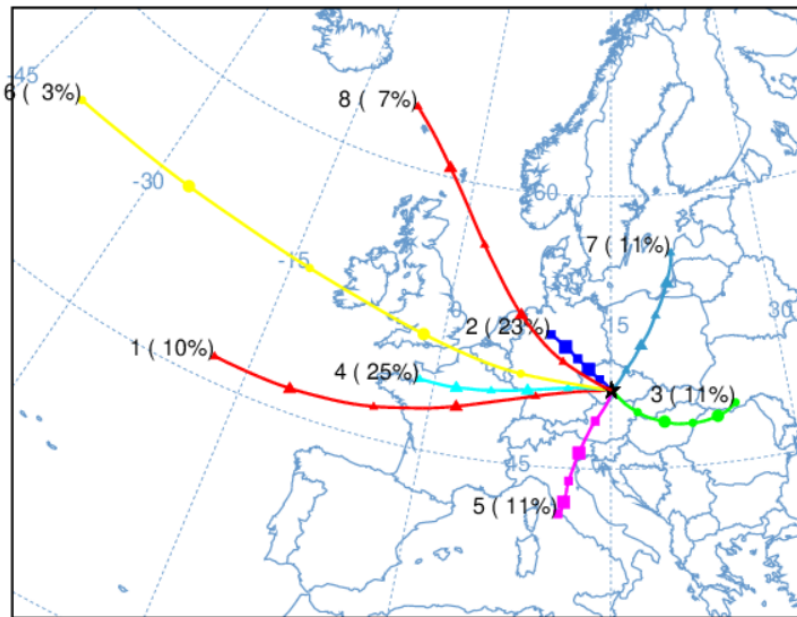
Nejvyšších mediánů sledovaných koncentrací bylo pro všechny sledované ukazatele dosaženo při situacích F, tj. při vstupu frontálního rozhraní (Obrázek 23). Před vstupem frontálního rozhraní může docházet k hromadění téměř všech látek znečišťujících ovzduší v přízemní vrstvě atmosféry vlivem zhoršených rozptylových podmínek. Při situacích cyklonálních byly zaznamenány vyšší koncentrace než při situacích anticyklonálních, to může znovu naznačovat vliv dálkového transportu na výsledné koncentrace sledovaných PAH, protože dálkový transport je při anticyklonálních situacích poměrně omezen. Během brázd nižšího tlaku vzduchu byly u všech čtyř sledovaných ukazatelů naměřeny koncentrace nejnižší, to je naopak dáno celkovým zlepšením rozptylových podmínek při tomto typu situací, především díky srážkám (ČHMÚ 2019b).



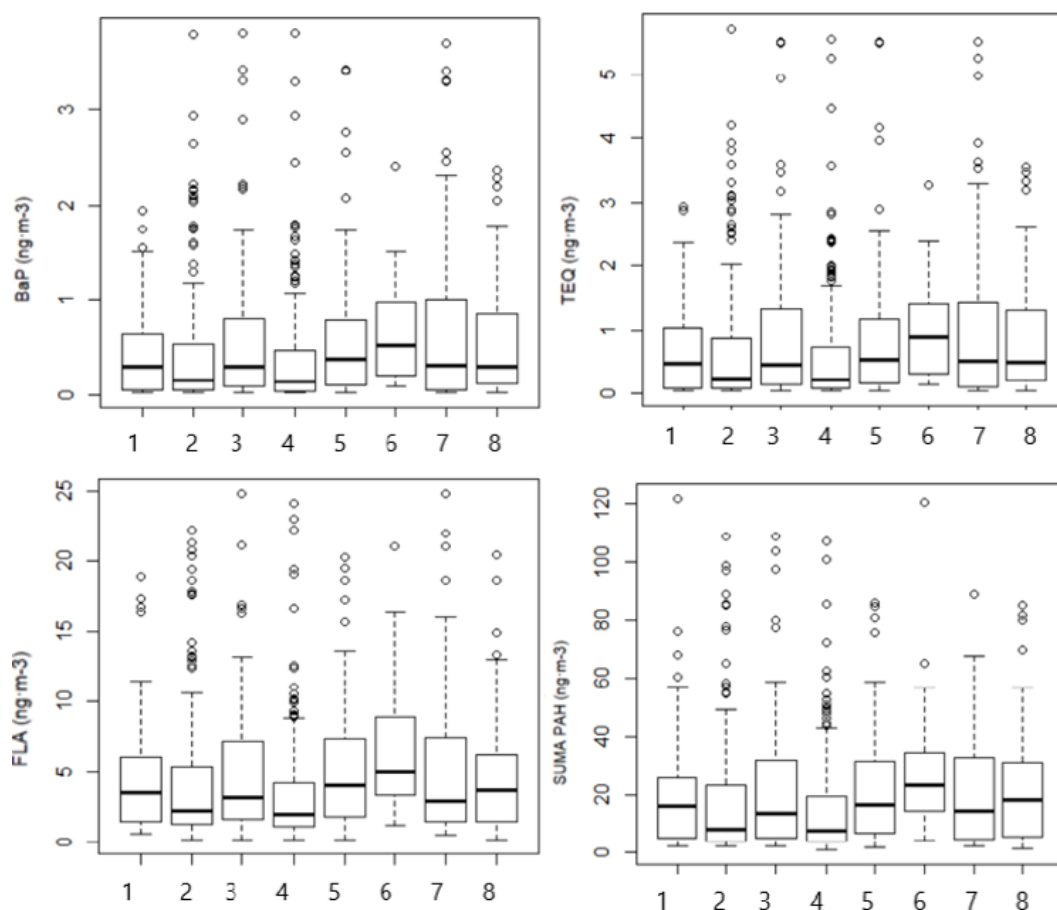
Obrázek 23 Závislost koncentrací pro BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole) na meteorologické situaci.

5.3.4 Závislost na historii vzduchových hmot

Vypočtené zpětné trajektorie byly rozděleny do osmi klastrů, a to dle analýzy celkové prostorové variability (Obrázek 24). Číslo klastru v konkrétním vzorkovacím dni bylo následně přiřazeno ke koncentrační matici a závislost celkových koncentrací čtyř blíže sledovaných PAH na historii vzdušných mas byla hodnocena pomocí boxplotů (Obrázek 25).



Obrázek 24 Výsledek klastrové analýzy pro období 1. 1. 2006 až 31. 12. 2016 pro oblast NAOK.



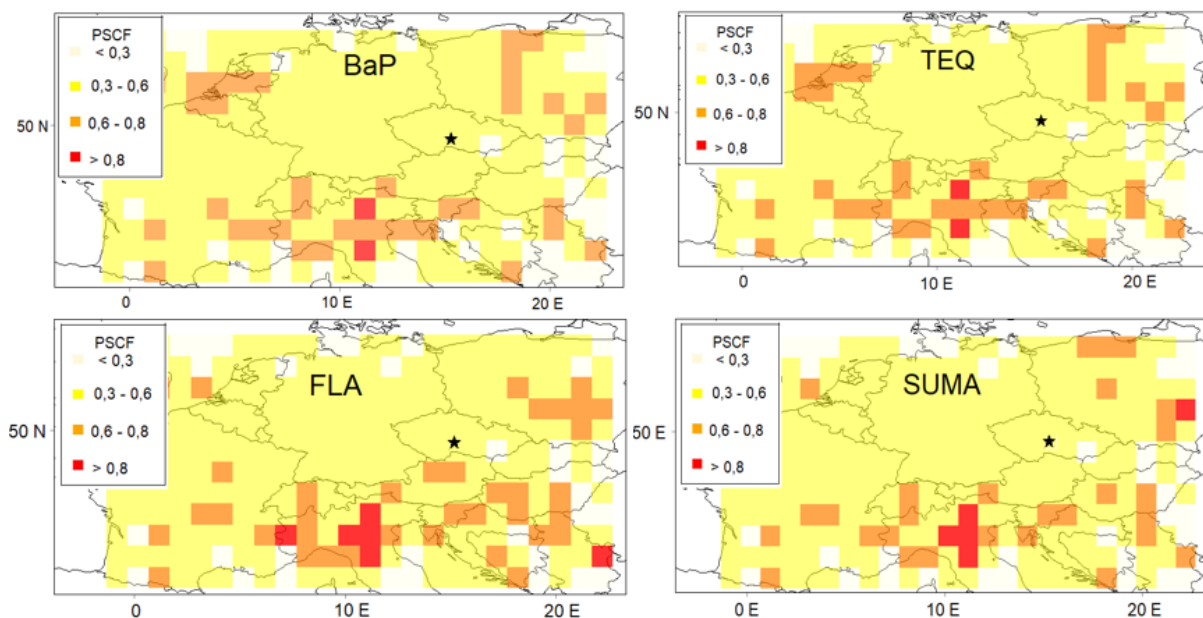
Obrázek 25 Závislost koncentrací pro BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole) na zjištěném klastru.

Nejvyšší hodnoty mediánů všech čtyř blíže sledovaných PAH byly zjištěny pro klastr číslo 6, reprezentující rychlé vzdušné masy přicházející z Atlantského oceánu - patrně při cyklonálních situacích, druhé nejvyšší pro klastr číslo 5 reprezentující vzdušné masy z jihozápadu.

Nejnižší koncentrace byly zaznamenány pro klastry číslo 2 a číslo 4 (pomalé vzdušné masy z kontinentální Evropy, patrně spojené s anticyklonálními situacemi). Ze zjištěných výsledků je zřejmé, že NAOK je výrazně ovlivněna dálkovým transportem, zejména ze západu, resp. severozápadu Evropy, a to při cyklonálních situacích. Zvýšené koncentrace všech PAH však byly zaznamenány i při proudění z jihozápadu a z východu, či při situacích s pomalým postupem vzduchových hmot. To ve své práci vysvětluje například Vodička a kol. (2019), jenž tento efekt přisuzuje proudění vzduchu při anticyklonálních situacích s velmi nízkou teplotou.

5.3.5 PSCF

V další části práce byly zdrojové oblasti jednotlivých PAH odhadnuty pomocí metody PSCF. Zdrojové oblasti všech čtyř blíže sledovaných ukazatelů jsou téměř shodné (Obrázek 26).



Obrázek 26 Určení zdrojů pro BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a sumu PAH (vpravo dole) metodou PSCF, poloha NAOK je označena hvězdičkou.

Výsledné hodnoty jednotlivých PAH jsou nejvíce ovlivněny zdroji nacházejícími se v severní Itálii. Zdrojovou oblastí jsou patrně průmyslové oblasti v Pádské nížině, potažmo lokální topeniště. Lammel a kol. (2010) přisuzují tento efekt (platný pro hodnocení výsledků BaP na NAOK mezi roky 2006 a 2008) proudění vzduchu z této oblasti v době anticyklonálních situací (podobně jako Vodička a kol. 2019). Výsledky zjištěné pro FLA jsou rovněž ovlivněny transportem vzduchových hmot z jihovýchodní Evropy, konkrétně z východního Srbska, potenciální zdrojovou oblastí by mohla být významná ocelárna Smederevo ležící ve stejnojmenném městě nebo další průmyslové podniky nacházející se v jejím okolí. Výsledky pro sumu PAH navíc ukazují na potenciální zdrojovou oblast nacházející se v Polsku, potenciální zdrojovou oblastí by mohla být významná ocelárna Huta Stali nacházející se v Polském městě Stalowa Wola nebo další průmyslové podniky nacházející se v jejím okolí (Obrázek 26).

O hodnocení dálkových zdrojů BaP se na NAOK metodou PSCF pokusila také Dvorská a kol. (2008), a to pro období mezi roky 1996 až 2005. Závěrem hodnocení bylo, že koncentrace

PAH jsou na NAOK významně ovlivněny lokálními zdroji a hodnotit jejich dálkové zdroje není pro toto desetileté období možné. Z výsledků této analýzy PSCF by tak mohlo vyplývat, že podíl místních zdrojů na NAOK klesá.

Při analýze potenciačních zdrojových oblastí pro tyto 4 PAH pro dvě časová období (2006 až 2010, resp. 2011 až 2016) jsme dospěli k závěru, že v průběhu jedenácti let nedochází k výrazným změnám v poloze dálkových zdrojů jednotlivých PAH.

5.4 Určení zdrojů metodou diagnostických poměrů

K určování zdrojů PAH byla využita také metoda diagnostických poměrů. Dohromady byly z koncentrací jednotlivých PAH vypočteny hodnoty osmi diagnostických poměrů (*Tabulka 6 a Příloha 8*). Aplikace poměru P4 se však ukázala býti nevhodná z důvodu nízkých koncentrací komponent v poměru obsažených (IP a BghiP). Poměr P3 pak nebyl využit z důvodu nekonzistentních koncentrací CHRY. Dle výsledků práce Ramdahl (1983) je však právě poměr P3, spolu s poměrem $RET/(RET+CHRY)$, dobrým ukazatelem vlivu emisí lokálních topenišť na pozadřovou lokalitu.

Absolutní hodnoty poměrů zjištěné během sledovaného období spolu s možnými zdroji, na které by mohly ukazovat, jsou shrnuty v *Tabulce 10*. Ze zjištěných hodnot všech šesti poměrů je patrné, že sledovaná lokalita je ovlivněna zejména spalováním uhlí a dřeva, v létě pak částečně dopravou.

Tabulka 10: Průměrné hodnoty šesti studovaných poměrů zjištěné na NAOK spolu s možnými zdroji PAH obsažených v těchto poměrech.

diagnostický poměr	hodnota	možný zdroj
P1 FLA/(FLA + PY)	<0,5	spalování biomasy a uhlí
P2 ANT/(ANT + FEN)	>0,1	pyrogenní zdroje
P5 BbF/BkF	>0,5	???
P6 BaP/BghiP	<0,5	nedopravní zdroje
P7 LMW/HMW	<1	pyrogenní zdroje
P8 SPAL/SUMA	0,5 - 0,7	spalování biomasy a uhlí

Roční chody poměrů P1, P2, P5, P6, P7 a P8 jsou shrnuty v *Příloze 9*, možné trendy v hodnotách jednotlivých poměrů byly znovu hodnoceny Teilsenovou metodou (*Tabulka 11*). Ze zjištěných trendů vyplývá, že v průběhu hodnoceného období vzrůstá vliv dopravy (dokládají to zejména výsledky poměru P6 a P7) a spalovacích zdrojů, patrně místních lokálních topenišť, na hodnocenou lokalitu (to dokládají výsledky P8).

Tabulka 11: Zjištěné trendy hodnocené Teilsenovou metodou pro poměry P1, P6, P7 a P8 spolu s hladinou stat. významnosti, resp. roční změny.

Poměr	Období	Stat. význam.	Roč. změna (ng·m ⁻³ rok ⁻¹)	Příloha č.
P1	léto	p<0,05	+ 0,01	10
	zima	p<0,01	+ 0,01	
P6	léto	p<0,001	- 0,05	11
P7	léto	p<0,001	+ 0,26	12
P8	jaro	p<0,001	+ 0,01	13
	léto	p<0,001	+ 0,02	
	podzim	p<0,001	+ 0,02	
	zima	p<0,001	+ 0,01	

O určení zdrojů PAH metodou diagnostických poměrů se na NAOK pokusila také Kozáková (2008). V práci byly hodnoceny dohromady čtyři poměry - P1, P2, P3 tj. BaA/(BaA + CHRY) a P4, tj. IP/(IP + BghiP), a to v období 1996 a 2007. Ve výsledkové části práce byly zjištěny podobné závěry jako pro období 2006 až 2016. Za hlavní zdroj PAH byly na NAOK ve studené polovině roku označeny lokální topeniště, v teplé polovině roku kombinace dopravy a spalování biomasy (dřeva a trávy).

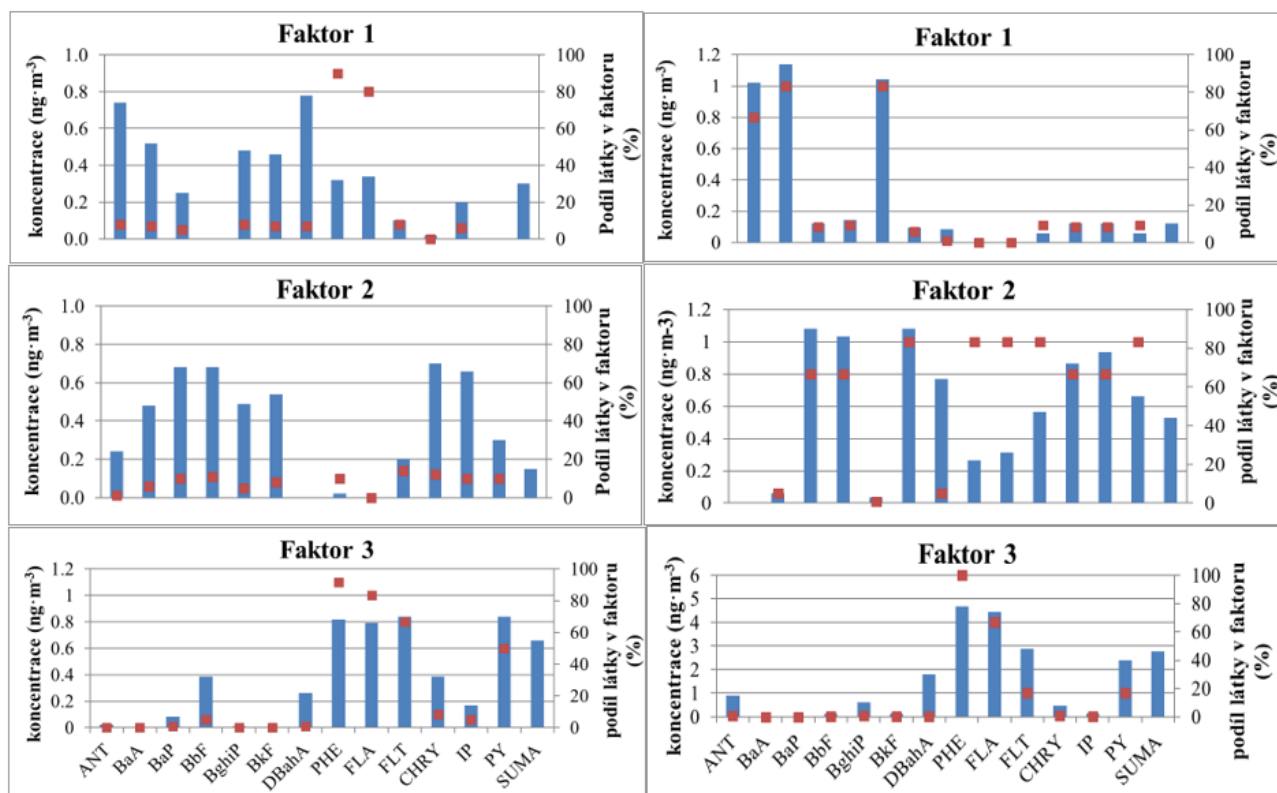
Využití metody diagnostických poměrů k určování zdrojů PAH je však v mnoha případech způsob značně nepřesný. Výsledky hodnocení diagnostických poměrů jsou významně ovlivněny jednak znalostí reaktivity jednotlivých PAH v poměrech obsažených, tak publikovanými rozsahy výsledků aplikovaných za účelem identifikací jednotlivých zdrojů (Dvorská a kol. 2011). Autoři práce Katsoyiannis a kol. (2011) například dospěli k závěru, že výsledky jednotlivých poměrů mohou vykazovat značnou prostorovou i časovou variabilitu a při charakterizaci jednotlivých zdrojů hodnocených PAH se na pozadových lokalitách neosvědčily. Na místech, kde nepřevažuje žádný ze stěžejních zdrojů znečištění ovzduší, se směs jednotlivých PAH od jednotlivých zdrojů "smísí" a po reakcích s dalšími plynnými polutanty ji již k identifikaci zdrojů znečištění použít nelze. Výsledky diagnostických poměrů zjištěné v této práci tak nebyly využity jako hlavní prostředek sloužící k rozlišení jednotlivých zdrojů PAH na NAOK.

5.5 Odhad zdrojů pomocí PMF

K určování zdrojů PAH byla na NAOK primárně využita metoda PMF. Při analýze všech dat najednou byly nalezeny dohromady tři faktory. Faktor 1 obsahoval především ANT, BaA a BghiP, Faktor 2 byl reprezentován zejména BaP, BbF, BkF, IP a CHRY a Faktor 3 FLA,

PHE, FLT, PY a DBahA (viz Příloha 14). Všechny 3 faktory vykazují typický roční chod, kdy nejvyšších hodnot je pravidelně dosahováno v zimních měsících roku, nejnižší naopak v letních měsících roku (Příloha 15). Určování možných zdrojů, jež tyto faktory reprezentují, je poměrně obtížné, a to jednak z důvodu nedostatku literárních zdrojů informujících o možných zdrojích konkrétních PAH z konkrétních technologií, jednak z důvodu vysoké korelace jednotlivých faktorů PMF (Dvorská a kol. 2012).

Za účelem podrobnější analýzy potencionálních zdrojů, jež by mohly výsledky na NAOK ovlivňovat, byla provedena analýza PMF na datech pro zimní, resp. letní polovinu roku zvlášť. Jako nejlepší možné řešení se při této analýze opět ukázalo využití tří faktorů (Obrázek 27). Dále byla analýza PMF provedena na datech pro 2 různá časová období (2006 až 2010 a 2011 až 2016). V celkových výsledcích ale nebyl nalezen významný rozdíl mezi těmito dvěma časovými obdobími v jednotlivých púlcích.



Obrázek 27: Podíl jednotlivých PAH na zjištěných faktorech PMF (osa vpravo, podíly jsou v grafu reprezentovány obdélníky) a jejich celkové koncentrace (osa vlevo, koncentrace jsou v grafu reprezentovány body), v teplém púlcí (vlevo) a ve studeném púlcí (vpravo).

Faktor 1 byl charakterizován zejména ANT, BaA, BghiP a DBahA. Tento faktor by mohl (pravděpodobně) reprezentovat spalování zemního plynu nebo lehkých topných olejů, a to buď v průmyslových zdrojích nebo v lokálních topeništích (Bari a kol. 2009), popřípadě

vytěkání PAH z půdy (Komprda a kol. 2009) nebo spalování odpadní biomasy v lesích (Kozáková 2008), což je významné zejména v teplé polovině roku. To potvrzuje významnější příspěvek faktoru k celkové sumě PAH v teplé polovině roku (30% příspěvek k sumě PAH) než v měsících zimních (10% příspěvek k sumě PAH).

Faktor 2 byl reprezentován BaP, BbF, BkF, IP a CHRY. Pro tyto látky nebyly nalezeny odpovídající zdroje. Podobné faktory primárních PAH však byly zaznamenány v městských oblastech ovlivněných řadou potencionálních zdrojů včetně dopravy, např. ve Francii (Dejean a kol. 2009) nebo v Belgii (Ravindra a kol. 2006), dále tak bude tento faktor označen jako „směsné emise“. U tohoto faktoru byl v teplé polovině roku celkový příspěvek látek k sumě PAH 15 %, ve studené polovině roku 46 %. Hlavním zdrojem těchto látek je tak patrně spalování organických paliv.

Faktor 3 reprezentovaly látky FLA, PHE, FLT, PY a DBahA. Tento faktor lze charakterizovat jako emise ze spalování uhlí a dřeva, na NAOK ve studené polovině roku patrně hlavně v lokálních topeništích, v té teplé v průmyslových zařízeních (Liu a kol. 2003, Dvorská a kol. 2012). Jak v letním, tak v zimním půlroce byly nejvyšší koncentrace zaznamenány u třetího faktoru. Látky obsažené v tomto faktoru se v teplé polovině roku podílely na celkovém množství emisí PAH z 55 % v létě, resp. ze 46 % v zimě. Také to ukazuje na významný vliv spalovacích zdrojů na hodnocenou lokalitu.

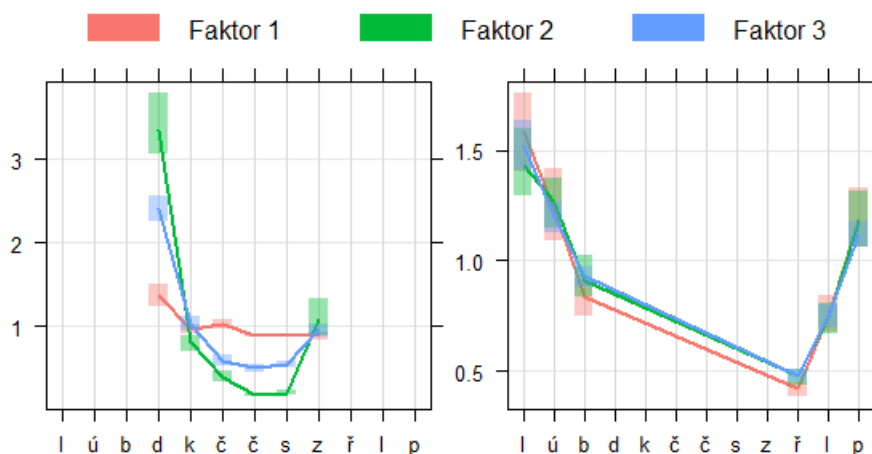
Určování konkrétních zdrojů jednotlivých PAH metodou PMF bylo předmětem několika odborných článků, např. Callén a kol. (2013) identifikovali dohromady pět potencionálních zdrojů PAH. Faktor 1 označili jako těžká dopravní vozidla (Kor, BghiP a IcdP), faktor 2 jako emise z dopravy (BaP, BbF a BkF), faktor 3 jako emise ze spalování zemního plynu (CHRY a BaA), faktor 4 jako spalování uhlí (FLT, PY a PHE) a faktor 5 jako spalování lehkého topného oleje (BeP a BaP). Tři potencionální zdroje PAH, lokální topeniště (FLA, PY, PHE), doprava (BghiP, IP a KOR) a průmysl (DBahA) byly pomocí kombinace PMF a CPF určeny v práci Yang a kol. (2017). Chao a kol. (2019) využili k určování zdrojů PAH kombinaci metod PMF, PSCF a CPF, v práci byly popsány tři možné zdroje PAH, a to osobní automobily (BaP, IP, DBahA), spalování uhlí (FLA, PY, BaP) a vypařování ropy, resp. spalování zemního plynu a biomasy (ANT, PHE, FLA, PY). Výsledky uvedené v těchto pracích naznačují, že složení emisí PAH z jednotlivých zdrojů vykazuje na jednotlivých lokalitách poměrně vysokou variabilitu.

V této práci bylo dosaženo podobných výsledků jako v článku Dvorská a kol. (2012), kde byly pomocí PMF identifikovány dohromady 3 potencionální zdroje PAH. Faktory jedna a faktor tři byly ve výsledcích reprezentovány BaA, CHRY, BaP, BbF, BkF. Faktor dva

obsahoval zvýšený podíl FLA, PHE, ANT, FLT a PY, tento faktor autoři práce identifikovali jako místní emise PAH pocházející ze spalovacích procesů. Konečného přidělení jednotlivých faktorů ke konkrétním kategoriím zdrojů PAH však nebylo možné dosáhnout.

O určení možných zdrojů suspendovaných částic $PM_{2,5}$ na NAOK (na kterých jsou PAH často sorbovány), se ve své práci pokusili Pokorná a kol. (2018). Dohromady dva z faktorů PMF zjištěných v práci ukazovaly na spalovací zdroje (lokální vytápění a průmysl). Pro faktor lokálního vytápění byly, podobně jako v této práci, viz níže, identifikovány zdroje nacházející se pravděpodobně jihovýchodně, resp. severovýchodně od NAOK, pro faktor průmysl byly identifikovány zdroje z východu. Jako potenciální zdrojový region pro faktor průmysl byl označen Moravskoslezský kraj a průmyslové oblasti České republiky a Polska. O určení zdrojů atmosférického aerosolu na NAOK se ve své diplomové práci pokusila také Novotná (2017). V práci byla mj. sledována a potvrzena přímá závislost rozptylu světla, resp. Angstromova exponentu na rychlosti a směru větru. Z výsledků vyplývá, že v jarním a podzimním období bylo nejvyšších hodnot rozptylu světla dosaženo z jihovýchodního směru, kde se nachází obec Košetice. Vliv nedaleké obce Košetice na celkové koncentrace atmosférických aerosolů (hodnocených jako koncentrace částic PM_{10}) ve své práci prokázala také Holubová Šmejkalová (2018).

Pro potvrzení odhadnutých zdrojů proto byly vyhodnoceny standardizované průběhy měsíčních koncentrací jednotlivých faktorů v letním a zimním půlroce, standardizace byla provedena pomocí průměrů vypočtených ze všech měření (Obrázek 28).



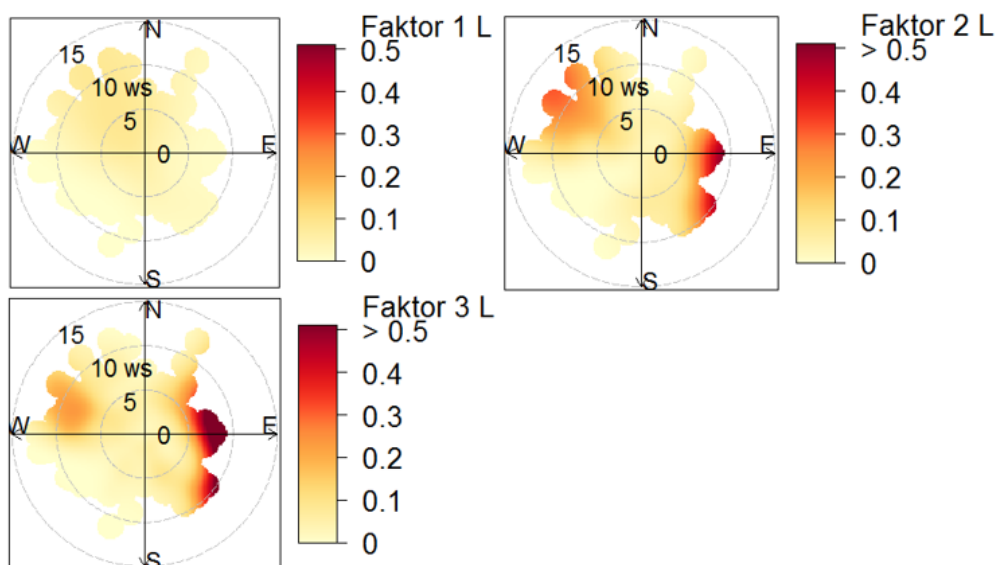
Obrázek 28: Normalizované hodnoty průměrných ročních chodů jednotlivých faktorů PMF pro příspěvky v letním půlroce-vlevo, resp. zimním půlroce-vpravo (hodnoty na křivce) spolu s 95 % intervalem spolehlivosti pro průměr (hodnota vyznačená obdélníkem).

Nejvyšší hodnoty sledovaných faktorů byly v teplém půlroce zaznamenány v dubnu, a to pro všechny tři faktory. V letních měsících docházelo k poklesu celkových hodnot koncentrací jednotlivých faktorů, pokles byl významnější u druhého a třetího faktoru. Zaznamenaný trend by mohl souviset s doznívajícím vlivem lokálních topenišť, jenž byl prokázán v práci Vodička a kol. (2019). U faktoru 1 byly celkové hodnoty pro jednotlivé měsíce velmi podobné, to je patrně způsobeno konzistentním zdrojem emisí PAH zastoupených v tomto faktoru (mohlo by se jednat o vybrané zdroje spalující zemní plyn nebo lehký topný olej), nebo těkáním těchto PAH (zejména ANT) z půdy. V zimním půlroce byl celkový chod koncentrací všech tří faktorů téměř totožný. Nejvyšších celkových hodnot bylo u všech faktorů dosaženo v lednu, druhých největších v únoru a v prosinci, nejnižších v říjnu. To je patrně způsobeno stálou produkcí těchto látek lokálními topeništi v zimních měsících a podobnými rozptylovými podmínkami v tomto období roku.

Možné trendy ve zjištěných hodnotách koncentrací jednotlivých faktorů PMF byly hodnoceny pomocí Teilsenovy metody. Statisticky významný klesající trend ($p < 0,001$, resp. $p < 0,01$) byl nalezen pro koncentrace faktoru 1 (průměrný roční pokles byl $0,04 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{rok}^{-1}$), resp. faktoru 2 (průměrný roční pokles byl rovněž $0,04 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{rok}^{-1}$), a to pro letní období (*Příloha 16*). Jiný trend ve sledovaných koncentracích nalezen nebyl. Z hodnocených výsledků jednotlivých faktorů PMF pro zimní období tak nebylo prokázáno, že dochází ke snižování vlivu lokálních topenišť, resp. spalovacích zdrojů obecně, na koncentrace PAH na NAOK.

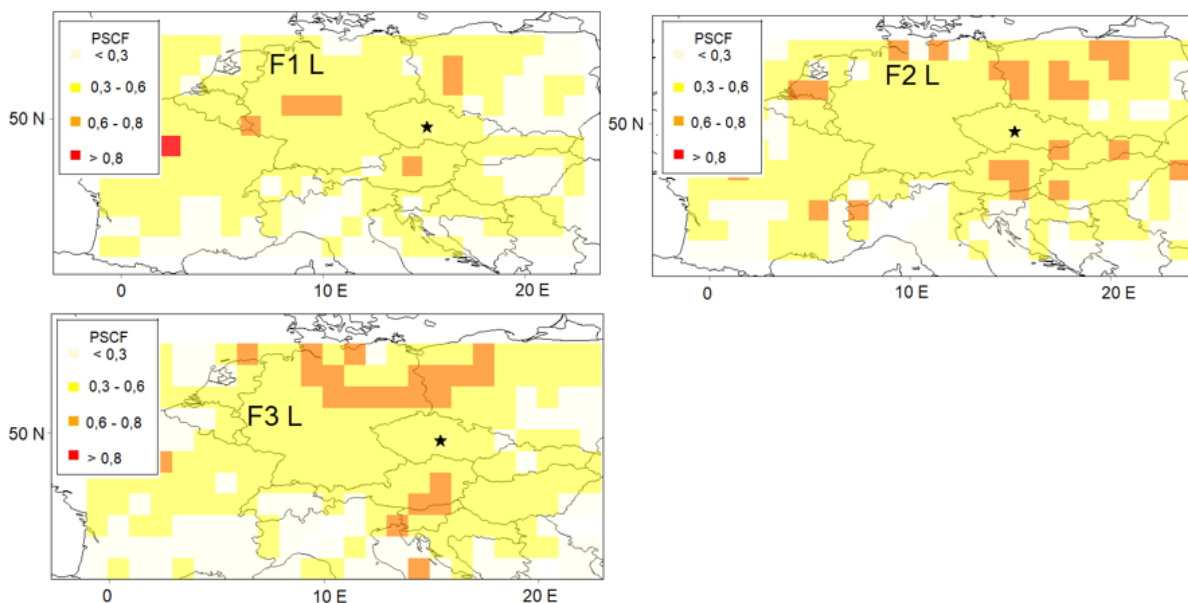
5.5.1 Určení zdrojů v teplém půlroce

Za účelem určení potencionálních zdrojů, jež by mohly ovlivňovat výsledky jednotlivých faktorů PMF, byla provedena analýza CBPF, resp. PSCF. V prvním kroku byly hodnoceny potencionální zdroje jednotlivých faktorů vypočtené v teplém půlroce.



Obrázek 29 Určení pravděpodobnosti překročení 90. percentilu pro faktor 1 (vytěkání PAH z půdy, vlevo nahoře), faktor 2 („směsné emise“, vpravo nahoře) a faktor 3 (spalování uhlí, vlevo dole) v teplém půlroce pro daný směr a rychlost větru.

Ve zjištěných výsledcích prvního faktoru, tj. vytěkání PAH z půdy se ukázalo, že pro zdroje produkující tyto látky není preferován konkrétní směr ani rychlost větru. To ukazuje na dobré promíchání emisí z těchto konkrétních zdrojů, popřípadě na jejich vysokou mobilitu, resp. jejich husté rozmístění v okolí. Potencionální zdroje ovlivňující výsledky druhého faktoru („směsné emise“), byly situovány na východ, resp. jihovýchod od sledované lokality. Významný příspěvek zdrojů z těchto oblastí byl zaznamenán při vyšších rychlostech větru (8 až $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Další možnou zdrojovou oblastí jsou pro faktor zdroje umístěné severozápadně od sledované lokality (rychlosti větru 8 až $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), lokalita je pravděpodobně ovlivněna dálkovým transportem PAH z těchto oblastí. Potencionální zdroje ovlivňující koncentrace třetího faktoru (spalování uhlí) jsou podobné jako u faktoru číslo 2. Významný příspěvek pro třetí faktor byl sledován při jihovýchodním, popřípadě východním proudění, a to při vyšších rychlostech větru, 8 až $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Obrázek 29).



Obrázek 30 Určení polohy zdrojů pro faktor 1 (vytěkání PAH z půdy, vlevo nahoře), faktor 2 („směsné emise“, vpravo nahoře) a faktor 3 (spalování uhlí, vlevo dole) v teplém půlroce metodou PSCF, poloha NAOK je na obrázcích označena hvězdičkou.

Potencionální zdrojovou oblastí pro faktor 1 (vytěkání PAH z půdy) je region střední Francie s významným vlivem průmyslu. Pro zbylé dva faktory (spalování uhlí a „směsné emise“) nebyly typické zdrojové oblasti nalezeny. To je patrně způsobeno nízkým emisním tokem těchto látek do ovzduší, resp. jejich velmi nízkými koncentracemi na NAOK. (Obrázek 30).

5.5.2 Určení zdrojů ve studeném půlroce

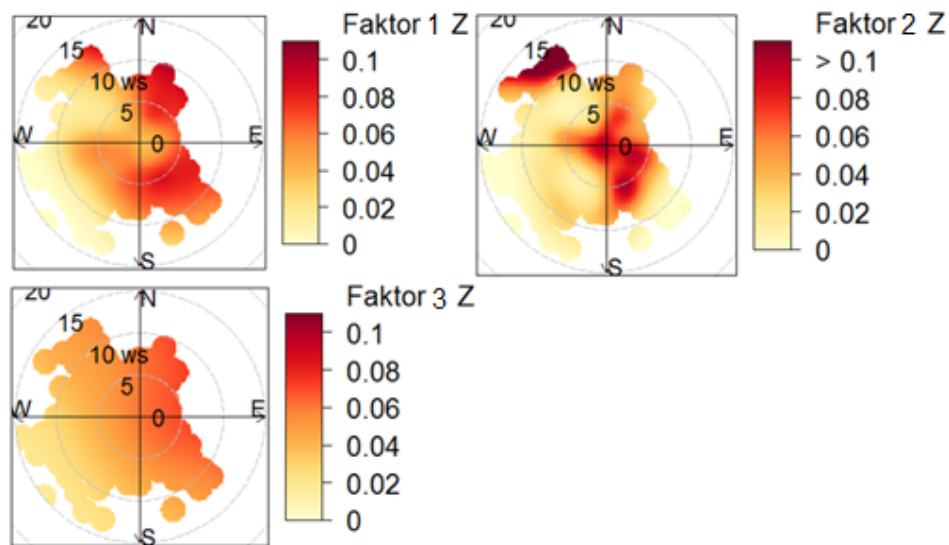
Dále byly pomocí CBPF a PSCF hodnoceny potenciální zdroje jednotlivých faktorů vypočtené pro zimní půlrok.

Pravděpodobnost naměření nejvyšších koncentrací prvního faktoru (spalování zemního plynu a lehkých topných olejů) byla nejvyšší pro jihovýchodní, jižní, jihozápadní, popřípadě západní směry větru. Další možnou zdrojovou oblastí je severovýchod, popřípadě severozápad. Rychlosti větru, při kterých jsou příspěvky k těmto faktorům významné, se dle jednotlivých zdrojových oblastí podstatně liší. Výsledky tak ukazují jak na pravděpodobný vliv místních zdrojů (Košetice na jihu, Čechtice na severovýchodě a dalších menších obcí na východě), tak na vliv dálkového transportu atmosférou, a to jak ze severovýchodu, tak z jihovýchodu.

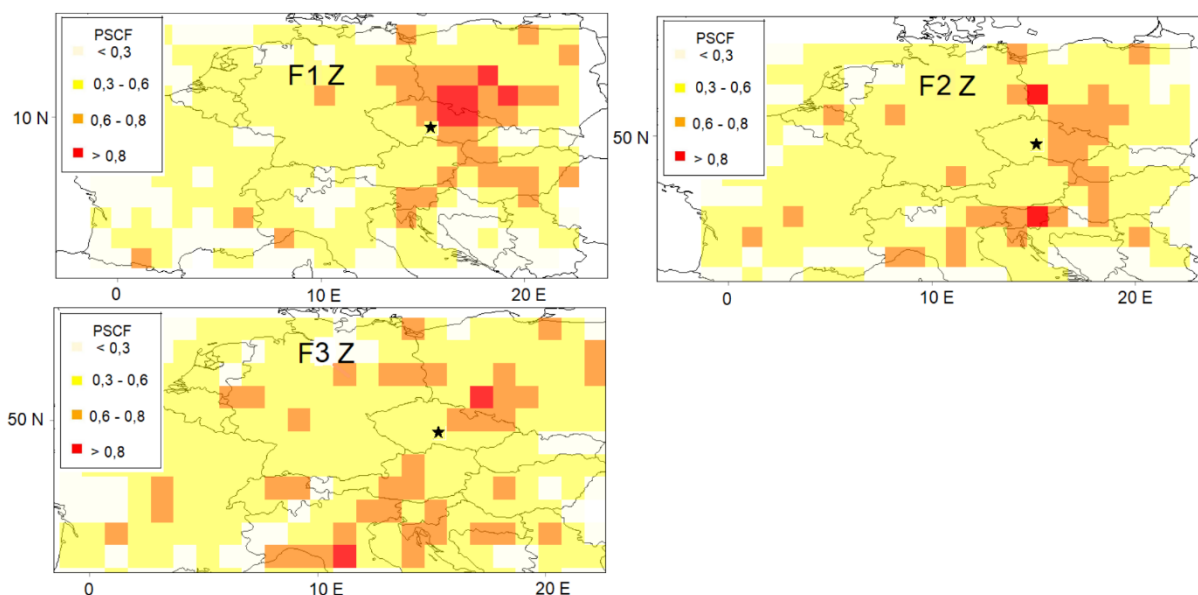
Vysoké hodnoty faktoru 2 („směsné emise“) byly zaznamenány při severozápadním proudění. Nejvyšších příspěvků bylo dosahováno při rychlostech větru nad $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Další

zdrojová oblast se nacházela v blízkosti samotné observatoře, resp. jižně, jihovýchodně a východně od NAOK (to ukazuje na prokazatelný vliv emisí z obcí Košetice, Čechtice, Lukavec a dalších, nacházející se v blízkosti lokality) – vysoké koncentrace byly naměřeny při velmi nízkých rychlostech větru. Výsledné hodnoty tohoto faktoru jsou tak pravděpodobně ovlivněny jak místními zdroji, tak dálkovým transportem právě ze severozápadu.

Směrová závislost koncentrací třetího faktoru (lokální topeniště) byla poměrně slabá. To patrně ukazuje na dobré promíchání emisí z těchto konkrétních zdrojů, popřípadě na jejich vysokou mobilitu, resp. jejich husté rozmístění v okolí (Obrázek 31).



Obrázek 31 Určení pravděpodobnosti překročení 90. percentilu pro faktor 1 (spalování zemního plynu a lehkých topných olejů, vlevo nahoře), faktor 2 („směsné emise“, vpravo nahoře) a faktor 3 (lokální topeniště, vlevo dole) v zimním půlroce pro daný směr a rychlost větru.



Obrázek 32 Určení polohy zdrojů pro faktor 1 (spalování zemního plynu a lehkých topných olejů, vlevo nahoře), faktor 2 („směsné emise“, vpravo nahoře) a faktor 3 (lokální topeniště, vlevo dole) v zimním půlroce, metodou PSCF, poloha NAOK je na obrázcích označena hvězdičkou.

Zdrojové oblasti zjištěné pro jednotlivé faktory PMF v zimním období jsou podobné. Významným zdrojovým regionem jednotlivých faktorů se ukazuje být průmyslová, hustě obydlená lokalita nacházející se na hranicích Moravskoslezského kraje a Polska. Pro druhý faktor („směsné emise“) se dále ukazují být důležité také zdroje ležící ve Slovinsku a v jihozápadním Polsku, pro třetí faktor (lokální topeniště) zdroje nacházející se v Itálii, v oblasti Pádské nížiny (vyjmenované lokality patří mezi významné průmyslové oblasti s vysokou hustotou osídlení). Také u faktorů PMF je tak patrný vliv zdrojů nacházejících na jihovýchod od NAOK související s výskytem zhoršených povětrnostních podmínek panujících při transportu vzdušných mas z těchto regionů (Obrázek 32). Lokality určené analýzou PSCF pro zimní období odpovídají evropským zdrojovým oblastem PAH (BaP), jež jsou pravidelně identifikovány v každoročních zprávách EEA (EEA 2017).

6 ZÁVĚR

Předmětem práce bylo zpracování koncentračních dat PAH získaných z dlouhodobého monitoringu probíhajícího na NAOK, a to za období od 1. 1. 2006 do 31. 12. 2016.

Cílem první části práce byla detailní analýza naměřených dat, zhodnocení vývoje trendů v jejich koncentracích a popis jejich ročních chodů. Druhá část práce si kladla za cíl určení zdrojů jednotlivých PAH a sledování sezónních rozdílů mezi nimi. Zjištěné výsledky byly následně porovnány se závěry uvedenými v dostupných literárních zdrojích, a to zejména s pracemi Dvorská a kol. (2008) a Dvorská a kol. (2011).

Nejvyšších koncentrací bylo u všech hodnocených sloučenin dosahováno v průběhu zimních měsíců. Hodnoty koncentrací zjištěné v zimě byly pětikrát až šestkrát vyšší než hodnoty naměřené v létě. Letní koncentrace jednotlivých PAH se často pohybovaly pod hodnotou detekčního limitu. Při porovnání průměrných ročních koncentrací s hodnotou platného imisního limitu pro BaP ($1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) bylo zjištěno, že tento limit nebyl ani v jednom z hodnocených roků překročen. Koncentrace BaP byly dále porovnány s průměrnými ročními koncentracemi zjištěnými na ostatních českých, resp. evropských pozadových lokalitách. Hodnoty koncentrací BaP zjištěné na NAOK byly srovnatelné s koncentracemi na těchto stanicích.

Ve druhé části práce byla hodnocena celková závislost koncentrací jednotlivých PAH na vybraných meteorologických veličinách. Prokázána byla závislost koncentrací PAH na teplotě vzduchu, kdy vyšších koncentrací PAH bylo dosahováno právě při nejnižších teplotách. Potvrzen byl rovněž vliv intenzity topné sezony (hodnocené pomocí denostupňů) na průběh celkových koncentrací PAH, kdy s rostoucím počtem denostupňů rostl medián zimních koncentrací hodnocených PAH. Potvrzena byla také závislost výsledných koncentrací sledovaných PAH na rychlosti a směru větru. Z analýzy bylo vyvozeno, že koncentrace jednotlivých PAH byly v hodnoceném období významně ovlivněny dálkovým transportem. To prokázala také analýza závislosti převládajících povětrnostních podmínek na výsledné koncentrace PAH.

K určování konkrétních zdrojů PAH na NAOK sloužila metoda PMF. Ze zjištěných výsledků koncentrací a nejistot byly určeny dohromady 3 faktory, a to spalování uhlí a dřeva, směsné emise (sem řadíme také dopravu) a spalování zemního plynu, resp. lehkého topného oleje, popřípadě těkání PAH z půdy. Zdroje jednotlivých PAH i těchto tří faktorů PMF byly dále určovány pomocí metod založených na zpětných trajektoriích. Z výsledků provedených analýz bylo potvrzeno, že většina PAH pochází na NAOK ze spalovacích zdrojů

V práci byly hodnoceny dohromady tři hypotézy. První z nich, že koncentrace jednotlivých PAH budou v průběhu sledovaných let klesat, byla přijata pouze částečně. Ze čtyř blíže sledovaných PAH byl sestupný trend ve sledovaném období nalezen pro průměrné roční koncentrace, resp. mediány, u tří ukazatelů, a to u BaP, TEQ a SUMY PAH. Při porovnání s historickými údaji zjištěnými na NAOK mezi roky 1996 a 2006 však docházíme k závěru, že v průběhu dvaceti let dochází k mírnému nárůstu, resp. setrvalému stavu v koncentracích některých ukazatelů (BaP, TEQ a FLA), a to zejména v zimním období.

Druhá hypotéza, že bude docházet ke změně ve složení a intenzitě zdrojů jednotlivých PAH, byla přijata opět částečně. Ke změně ve složení zdrojů jednotlivých PAH nedochází, v průběhu sledovaných let se však mění podíl jednotlivých zdrojů. V první části sledovaného období (2006 až 2010) byly výsledky měření na NAOK ovlivněny zejména zdroji místními. Ve druhé části sledovaného období (2011 až 2016) pak vzrůstal podíl zdrojů dálkových.

Třetí hypotéza, že bude docházet ke změně v poměru dálkových zdrojů z východu a ze západu potvrzena nebyla. Analýza PSCF pro dvě uvedená časová období ukázala, že ke změně v zastoupení jednotlivých dálkových zdrojů nedochází.

V práci jsme se také pokusili najít odpověď na otázku: Na jaké zdroje bychom se měli při ochraně ovzduší zaměřit? Ze zjištěných výsledků i z dalších dostupných prací je zřejmé, že hlavním zdrojem PAH jsou lokální topeniště. Při analýze dálkových zdrojů byly dále identifikovány velké zdroje znečištění ovzduší, konkrétně významné ocelárny a průmyslové komplexy ležící ve střední a východní Evropě.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Abad, E., Martinez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., Rivera, J. (2005). Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, 61(9), 1358-1369.
- Abdel-Shafy, H. I., Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107-123.
- Actris-Národní atmosférická observatoř Košetice [online]. [cit. 2019-02-15]. Dostupné z: <https://www.actris-ri.cz/cs/menu/kontakt/>
- Adámková, H. Statistika a my 02/2015. (2015) <http://www.statistikaamy.cz> [online]. Praha ČSÚ [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <http://www.statistikaamy.cz/2015/02/vloni-byly-cenyo-29-vyssi-nez-v-roce-2003/>
- Air quality in Europe — 2016 report* [online]. European Environment Agency, 2017 [cit. 2019-04-10]. ISSN 1977-8449. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2016>.
- Akyüz, M., Çabuk, H. (2010). Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the total environment*, 408(22), 5550-5558.
- Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. European Commission [online]. 2011, 1., 50 [cit. 2017-05-06]. DOI: ISBN 92-894-2057-X.
- Ashbaugh, L. L. (1983). A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33(11), 1096-1098.
- Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., Sadeh, W. Z. (1985). A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment (1967)*, 19(8), 1263-1270.
- Atkinson, R., Arey, J. (1994). Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102(suppl 4), 117-126.
- Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, air, and soil pollution*, 60(3-4), 279-300.
- Bari, M. A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G. (2009). Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4722-4732.
- Behymer, T. D., Hites, R. A. (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science & Technology*, 22(11), 1311-1319.
- Binet, P., Portal, J. M., Leyval, C. (2000). Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the rhizosphere and mycorrhizosphere of ryegrass. *Plant and Soil*, 227(1-2), 207-213.
- Boffetta, P., Jourenkova, N., Gustavsson, P. (1997). Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes & Control*, 8(3), 444-472.

- Bufka, Aleš. Malá spalovací zařízení na pevná paliva pro domácnosti Kamna, krbové vložky, sporáky a teplovodní kotle Výsledky statistických zjišťování za léta 2010-2014 [online]. *Ministerstvo průmyslu a obchodu*, 19 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/dokumenty/54804/62605/648651/priloha001.pdf>
- Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M. J., Caballero, G., Barceló, D., Jones, K. C. (2011). Ubiquitous net volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and parameters influencing their soil– air partitioning. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4740-4747.
- Callén, M. S., López, J. M., Iturmendi, A., Mastral, A. M. (2013). Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*, 183, 166-174.
- Carshaw, D. C., Beevers, S. D. (2013). Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering. *Environmental modelling & software*, 40, 325-329.
- Carshaw, D. C. (2012). The openair manual—open-source tools for analysing air pollution data. *Manual for version, 1*.
- CCME (2010) Canadian Council of Ministers of the Environment Canadian soil quality guidelines for potentially carcinogenic and other PAHs: scientific criteria document CCME, Winnipeg
- ČHMÚ. (2017). Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2016. <http://portal.chmi.cz/> [online]. Praha: ČHMÚ, [cit. 2018-09-17].
- ČHMÚ [online]. [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2017_enh/pollution_my/mBaP_CZ.html
- ČHMÚ [online]. [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/historicka-data/pocasi/otopna-sezona>
- ČHMÚ [online]. [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/historicka-data/pocasi/typizace-povetrnostnich-situaci>
- ČSN EN 12341 – Kvalita ovzduší – Referenční gravimetrická metoda stanovení hmotnostní koncentrace frakcí aerosolových částic PM10 a PM2,5.
- ČSN EN 15549 (835035) - Kvalita ovzduší - Normovaná metoda stanovení benzo[a]pyrenu ve venkovním ovzduší.
- ČSN P CEN/TS 16645 – Kvalita ovzduší – Metoda měření benzo[a]anthracenu, benzo[b]fluoranthenu, benzo[j]fluoranthenu, benzo[k]fluoranthenu, dibenz[a,h]anthracenu, indeno[1,2,3-cd]pyrenu a benzo[ghi]perylenu.
- Čupr, P., Prokeš, R., Příbylová, P., Chropeňová, M., Vaňková, L., Kalina, J., Šebková, K., Holoubek, I., Klánová, J. (2015). Pasivní vzorkování volného ovzduší – certifikovaná metodika (Nmet). Masarykova univerzita, RECETOX. RECETOX REPORT No. 547. Říjen 2015.
- Dabestani, R., Ivanov, I. N. (1999). A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and photobiology*, 70(1), 10-34.

- Dejean, S., Raynaud, C., Meybeck, M., Della Massa, J. P., Simon, V. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148(1-4), 27-37.
- Diffey, B. L. (2011). An overview analysis of the time people spend outdoors. *British Journal of Dermatology*, 164(4), 848-854.
- Doležalová, V. (2017) Statistika a my 06/2017. [Http://www.statistikaamy.cz](http://www.statistikaamy.cz) [online].Praha: ČSÚ [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <http://www.statistikaamy.cz/2017/06/prumysluse-dari-2/>
- Douben, P. E. (Ed.). (2003). *PAHs: an ecotoxicological perspective*. John Wiley & Sons.
- Draxler, R. R., Hess, G. D. (1998). An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories. *Australian meteorological magazine*, 47(4), 295-308.
- Draxler, R. R., Stunder, B., Rolph, G., Stein, A., Taylor, A. (1999). *HYSPLIT4 Users's Guide* (p. 35). US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Environmental Research Laboratories, Air Resources Laboratory.
- Dvorská, A., Lammel, G., Klanova, J., Holoubek, I. (2008). Kosetice, Czech Republic—ten years of air pollution monitoring and four years of evaluating the origin of persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 156(2), 403-408.
- Dvorská, A., Lammel, G., Holoubek, I. (2009). Recent trends of persistent organic pollutants in air in central Europe—Air monitoring in combination with air mass trajectory statistics as a tool to study the effectivity of regional chemical policy. *Atmospheric Environment*, 43(6), 1280-1287.
- Dvorská, A., Lammel, G., Klánová, J. (2011). Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment*, 45(2), 420-427.
- Dvorská, A., Komprdová, K., Lammel, G., Klánová, J., Plachá, H. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe—seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric environment*, 46, 147-154.
- Edwards, S. C., Jedrychowski, W., Butscher, M., Camann, D., Kieltyka, A., Mroz, E., Perera, F. (2010). Prenatal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and children's intelligence at 5 years of age in a prospective cohort study in Poland. *Environmental health perspectives*, 118(9), 1326-1331.
- ETC/ACM, (2011), Evaluation of current limit and target values as set in the EU Air Quality Directive, Technical Paper 2011/3, *European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation*.
- Environmental and climate change canada* [online]. (2018). Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Network Sampling Equipment: GAPS,[cit. 2018-17-09].. Dostupné z: <https://www.ec.gc.ca/rs-mn/default.asp?lang=En&n=6AA18234-1>
- Evaluating the Toxicity and Assessing the Carcinogenic Risk of Environmental Mixtures Using Toxicity Equivalency Factors [online]. *Department of ECOLOGY* State of Washington. [cit. 2016-05-06].
- Farrar, N. J., Harner, T., Shoeib, M., Sweetman, A., Jones, K. C. (2005). Field deployment of thin film passive air samplers for persistent organic pollutants: a study in the urban atmospheric boundary layer. *Environmental science & technology*, 39(1), 42-48.

- Finardi, S., Radice, P., Cecinato, A., Gariazzo, C., Gherardi, M., Romagnoli, P. (2017). Seasonal variation of PAHs concentration and source attribution through diagnostic ratios analysis. *Urban climate*, 22, 19-34.
- Garrido, A., Jiménez-Guerrero, P., Ratola, N. (2014). Levels, trends and health concerns of atmospheric PAHs in Europe. *Atmospheric environment*, 99, 474-484.
- Gehle, K. (2009). Toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T. (2001). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6245-6258.
- Gordon, R. J., Bryan, R. J. (1973). Patterns in airborne polynuclear hydrocarbon concentrations at four Los Angeles sites. *Environmental science & technology*, 7(11), 1050-1053.
- Hafner, W. D., Hites, R. A. (2005). Effects of wind and air trajectory directions on atmospheric concentrations of persistent organic pollutants near the Great Lakes. *Environmental science & technology*, 39(20), 7817-7825.
- Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Jones, K. C. (2006). Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution*, 144(2), 361-364.
- Hill, Marquita K. (2010). *Understanding environmental pollution*. Cambridge University Press.
- Hintergrundpapier: Air Quality 2017* [online]. Deutschland [cit. 2019-01-15].
- Hoh, E., Hites, R. A. (2004). Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses. *Environmental science & technology*, 38(15), 4187-4194.
- Holoubek, I. (1996). *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, Praha*. ISBN 80 85087-44-8,
- Holoubek, I., Kořínek, P., Šeda, Z., Schneiderová, E., Holoubková, I., Pacl, A., Čáslavský, J. (2000). The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environmental Pollution*, 109(2), 283-292 a.
- Holoubek, I., Ansorgová, A., Kořínek, P., Kohoutek, J., Staffová, K., Paschová, Z., Mitera, J. (2000). The spatial and temporal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental matrices in The Czech Republic. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20(1-4), 67-77 b.
- Holoubek, I., Klanova, J., Jarkovský, J., Kohoutek, J. (2006). Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. Part I. Ambient air and wet deposition 1996–2005. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(6), 557 563.
- Holubová Šmejkalová, Adéla. (2018). 21 let měření koncentrací částic PM10 na Observatoři Košetice. In: *Meteorologické zprávy*. 71. Praha: Český hydrometeorologický ústav, s. 36. ISBN 978-80-87577-80-6. ISSN 0026-1173.
- Howard, John W.; Fazio, Thomas. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods. In: *Handbook of Naturally Occurring Food Toxicants*. CRC Press, p. 161-190.

- Hopke, P. K. (Ed.). (1991). *Receptor modeling for air quality management* (Vol. 7). Elsevier.
- Horák, J., Hopan, F., Šyc, M., Machálek, P., Krpec, K., Ocelka, T., Tomšej, T. (2011). Bilance emisí znečišťujících látek z malých zdrojů znečišťování se zaměřením na spalování tuhých paliv.
- Horák, J., Kubesa, P., Hopan, F., Krpec, K., Kysučan, Z. (2013). Co nejvíce ovlivní Tvůj kouř. *TZB-info [online]*, publikováno, 14(1).
- Horák, J. (2015). SMOKEMANovo desatero správného topiče, TZB-info, ISSN 1801-4399, dostupné na: <http://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/12373-smokemanovo-desatero-spravneho-topice>
- Hošková, Kateřina. (2012). *Určování zdrojů persistentních organických polutantů*. PhD Thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G. K. (1990). Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, 20(5), 533-552.
- Chang, K. F., Fang, G. C., Chen, J. C., Wu, Y. S. (2006). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: a review from 1999 to 2004. *Environmental pollution*, 142(3), 388-396.
- Chao, S., Liu, J., Chen, Y., Cao, H., Zhang, A. (2019). Implications of seasonal control of PM_{2.5}-bound PAHs: An integrated approach for source apportionment, source region identification and health risk assessment. *Environmental Pollution*, 247, 685-695.
- Chueinta, W., Hopke, P. K., Paatero, P. (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3319-3329.
- Implementing Regulation (EC) No 2065/2003 of the European Parliament and of the Council as regards quality criteria for validated analytical methods for sampling, identification and characterisation of primary smoke products. In: . THE COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2006, 627/2006.
- International Agency for Research on Cancer. (2010). Agents classified by the IARC monographs, vol 1-100. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>.
- ISKOV 2018: Projekt Lukavec, Příbryslav, Rantířov a Velká Bíteš [online]. 14.2.2019, , 102 [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <http://mail.envitech.sk/ovzdušivysocina/ZaverecnaZpravaISKOV2018.pdf>
- Iwanek, Jacek. (2016). *Jakość powietrza w Polsce w latach 2013 - 2014 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska* [online]. [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: https://wios.rzeszow.pl/wp-content/uploads/2016/01/Raport_PMS_2013-2014-fin.pdf
- Jung, K. H., Yan, B., Chillrud, S. N., Perera, F. P., Whyatt, R., Camann, D., Miller, R. L. (2010). Assessment of benzo (a) pyrene-equivalent carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons exposing young children in New York City. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(5), 1889-1900.

- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q. Y. (2007). On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?. *Chemosphere*, 69(8), 1337-1339.
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A. J., Jones, K. C. (2011). PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental science & technology*, 45(20), 8897-8906.
- Kemper, R. A., Elfarra, A. A. (1996). Oxidation of 3-butene-1, 2-diol by alcohol dehydrogenase. *Chemical research in toxicology*, 9(7), 1127-1134.
- Khalili, N. R., Scheff, P. A., Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric environment*, 29(4), 533-542.
- Khan, M. B., Masiol, M., Bruno, C., Pasqualetto, A., Formenton, G. M., Agostinelli, C., Pavoni, B. (2018). Potential sources and meteorological factors affecting PM 2.5 bound polycyclic aromatic hydrocarbon levels in six main cities of northeastern Italy: an assessment of the related carcinogenic and mutagenic risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31987-32000.
- Kim, D., Kumfer, B. M., Anastasio, C., Kennedy, I. M., Young, T. M. (2009). Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification. *Chemosphere*, 76(8), 1075-1081.
- Kim, J., Park, H. (2011). Fast nonnegative matrix factorization: An active-set-like method and comparisons. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 33(6), 3261-3281.
- Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E., Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 60, 71-80.
- Klánová, J., Čupr, P., Baráková, D., Šeda, Z., Anděl, P., Holoubek, I. (2009). Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites?. *Environmental Pollution*, 157(12), 3248-3254 a.
- Klánová, J., Čupr P., Holoubek, I., Borůvková, J., Příbylová, P., Kareš, R., Kohoutek, J., Dvorská, A., Komprda, J. (2009): Towards the Global Monitoring of POPs. Contribution of the MONET Networks. RECETOX MU Brno. RECETOX_TOCOEN REPORTS No. 357. 2009; ISBN 978-80-210-4853-9; MASARYK UNIVERSITY b.
- Komprda, J., Kubošová, K., Dvorská, A., Scheringer, M., Klánová, J., Holoubek, I. (2009). Application of an unsteady state environmental distribution model to a decadal time series of PAH concentrations in Central Europe. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(2), 269-276.
- Kozáková, K. (2008) Indikátory pro odhad zdrojů kontaminace prostředí polykondenzovanými aromatickými uhlovodíky. RECETOX MU Brno. Diplomová práce. Masarykova univerzita Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Doc. Jana Klánová, Ph.D.
- Křůmal, K. (2018). Složení prachových částic v emisích ze spalování uhlí v různých typech kotlů používaných pro vytápění domácností In: *Sborník XIX. Východní konference České aerosolové společnosti* Česká aerosolová společnost, s. 4. ISBN 978-80-270-4780-2.

- Kužílek, V. (1994). Polycyklické aromatické uhlovodíky v hydrosféře, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka v Praze, Praha.
- Lai, I. C., Lee, C. L., Ko, F. C., Lin, J. C., Huang, H. C., Shiu, R. F. (2017). Use of a numerical simulation approach to improve the estimation of air-water exchange fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal zone. *Marine pollution bulletin*, 120(1-2), 259-267.
- Lammel, G., Novák, J., Landlová, L., Dvorská, A., Klánová, J., Čupr, P., Škrdlíková, L. (2010). Sources and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity of polluted atmosphere aerosols. In *Urban Airborne Particulate Matter* (pp. 39-62). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Larsen, M. C., Angus, W. G., Brake, P. B., Eltom, S. E., Sukow, K. A., Jefcoate, C. R. (1998). Characterization of CYP1B1 and CYP1A1 expression in human mammary epithelial cells: role of the aryl hydrocarbon receptor in polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism. *Cancer Research*, 58(11), 2366-2374.
- Lhotka, Radek. (2017). Hodnocení míry kontaminace ovzduší polycyklickými aromatickými uhlovodíky s využitím pasivního vzorkování. Pardubice, Bakalářská. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko - technologická. Vedoucí práce Doc. Ing. Miloslav Pouzar, Ph.D.
- Lim, M. C., Ayoko, G. A., Morawska, L., Ristovski, Z. D., Jayaratne, E. R. (2007). Influence of fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars. *Atmospheric Environment*, 41(1), 150-160.
- Linhart, Igor. (2012). *Toxikologie: interakce škodlivých látek s živými organismy, jejich mechanismy, projevy a důsledky*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ISBN 978-80-7080-806-1.
- Liu, W., Hopke, P. K., Han, Y. J., Yi, S. M., Holsen, T. M., Cybart, S., Milligan, M. (2003). Application of receptor modeling to atmospheric constituents at Potsdam and Stockton, NY. *Atmospheric Environment*, 37(36), 4997-5007.
- Liu, L. Y., Kukučka, P., Venier, M., Salamova, A., Klánová, J., Hites, R. A. (2014). Differences in spatiotemporal variations of atmospheric PAH levels between North America and Europe: data from two air monitoring projects. *Environment international*, 64, 48-55.
- Liu, J., Wang, Y., Li, P. H., Shou, Y. P., Li, T., Yang, M. M., Guo, L. Q. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at high mountain site in North China: Concentration, source and health risk assessment. *Aerosol Air Qual. Res*, 17, 2867-2877.
- Lung, S. C. C., Liu, C. H. (2015). Fast analysis of 29 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAHs with ultra-high performance liquid chromatography atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry. *Scientific reports*, 5, 12992.
- Ma, Y. G., Lei, Y. D., Xiao, H., Wania, F., Wang, W. H. (2009). Critical review and recommended values for the physical-chemical property data of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons at 25 C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(2), 819-825.

- Mackay, D., Shiu, W. Y., Lee, S. C. (2006). *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. CRC press.
- Machálek, P., Machart, J. (2017): Upravená emisní bilance vytápění bytů malými zdroji od roku 2016, ČHMÚ, dostupné na: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/embil/metodika_rezzo3new.pdf
- Mallakin, A., Dixon, D. G., Greenberg, B. M. (2000). Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, 40(12), 1435-1441.
- Mapy.cz [online]. [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <https://mapy.cz>
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., Domingo, J. L. (2008). Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70(9), 1637-1643.
- Masclet, P., Mouvier, G., Nikolaou, K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(3), 439-446.
- Melymuk, L., Bohlin-Nizzetto, P., Prokeš, R., Kukučka, P., Klánová, J. (2016). Sampling artifacts in active air sampling of semivolatile organic contaminants: Comparing theoretical and measured artifacts and evaluating implications for monitoring networks. *Environmental Pollution*, 217, 97-106.
- Moeinaddini, M., Sari, A. E., Chan, A. Y. C., Taghavi, S. M., Hawker, D., Connell, D. (2014). Source apportionment of PAHs and n-alkanes in respirable particles in Tehran, Iran by wind sector and vertical profile. *Environmental science and pollution research*, 21(12), 7757-7772.
- Monet CZ [online]. (2018). MUNI Brno: RECETOX, [cit. 2018-17-09]. Dostupné z: <http://monet.recetox.muni.cz/index.php?pg=vzorkovaci-metody--pasivni-vzorkovani-ovzduši>
- Moustafa, G. A., Xanthopoulou, E., Riza, E., Linos, A. (2015). Skin disease after occupational dermal exposure to coal tar: a review of the scientific literature. *International journal of dermatology*, 54(8), 868-879.
- Mumford, J. L., Lee, X., Lewtas, J., Young, T. L., Santella, R. M. (1993). DNA adducts as biomarkers for assessing exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in tissues from Xuan Wei women with high exposure to coal combustion emissions and high lung cancer mortality. *Environmental health perspectives*, 99, 83-87.
- Nářizení vlády č. 361/2007 Sb.: Nařizení vlády, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2007-361>
- Nežiková, Barbora. (2016). Perzistentní látky ve volném ovzduší a atmosférické depozici.
- Novotná, Nikola. (2017). Měření rozptylu světla na atmosférickém aerosolu [online]. Praha, [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/169242/>. Diplomová. Univerzita Karlova.
- Nussbaumer, T. (2003). Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy & fuels*, 17(6), 1510-1521.
- Omar, N. Y. M., Mon, T. C., Rahman, N. A., Abas, M. R. B. (2006). Distributions and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols of Kuala Lumpur, Malaysia. *Science of the Total Environment*, 369(1-3), 76-81.

- Paatero, P., Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111-126.
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 37(1), 23-35.
- Paatero, P., Hopke, P. K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490(1-2), 277-289.
- Pelikán, L. (2016). Výpočet emisí BaP z dopravy v roce 2014 v ČR, MSK, Hrabové, Radvanicích a Bartovicích a Vratimově, Centrum dopravního výzkumu, v. v. i.,
- Peltonen, K., Kuljukka, T. (1995). Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 710(1), 93-108.
- Peng, X. L., Choi, M. P. K., Wong, M. H. (2007). Receptor modeling for analyzing PCDD/F and dioxin-like PCB sources in Hong Kong. *Environmental Modeling & Assessment*, 12(3), 229-237.
- Perera, F. P., Tang, D., Wang, S., Vishnevetsky, J., Zhang, B., Diaz, D., Rauh, V. (2012). Prenatal polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and child behavior at age 6–7 years. *Environmental health perspectives*, 120(6), 921-926.
- Piccardo, M. T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G., Valerio, F. (2005). Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 133(2), 293-301.
- Pokorná, P., Schwarz, J., Krejci, R., Swietlicki, E., Havránek, V., Ždímal, V. (2018). Comparison of PM 2.5 chemical composition and sources at a rural background site in Central Europe between 1993/1994/1995 and 2009/2010: Effect of legislative regulations and economic transformation on the air quality. *Environmental pollution*, 241, 841-851.
- Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C., Jones, K. C., Barrie, L. A. (2006). Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 40(16), 4867-4873.
- Příbylová, P., Kares, R., Boruvkova, J., Cupr, P., Prokes, R., Kohoutek, J., Klanova, J. (2012). Levels of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Central and Eastern Europe. *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 494-505.
- Pulkrabova, J., Stupak, M., Svarcova, A., Rossner, P., Rossnerova, A., Ambroz, A., Hajslova, J. (2016). Relationship between atmospheric pollution in the residential area and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human breast milk. *Science of The Total Environment*, 562, 640-647.
- Questionnaires, datasets and related documentation. National Health and Nutrition Examination Survey CDC (2013)*
- Ramdahl, T. (1983). Polycyclic aromatic ketones in environmental samples. *Environmental science & technology*, 17(11), 666-670.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., De Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40(4), 771-785.

- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921.
- Ricardo, K., (2014) Energy & Environment on behalf of the Department of the Environment. *Air Pollution in Northern Ireland 2014*[online]. [cit. 2019-01-15]. ISBN 978-1-907053-97-9.
- Ritz, M., Bartoňová, L., Klika, Z. (2003). Emise těžkých kovů a polyaromatických uhlovodíků při spalování uhlí v průmyslových a malých topeništích. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské–Technické univerzity Ostrava, Řada hornicko geologická*, 49(1), 69-82.
- Rossner Jr, P., Rossnerova, A., Spatova, M., Beskid, O., Uhlirova, K., Libalova, H., Sram, R. J. (2012). Analysis of biomarkers in a Czech population exposed to heavy air pollution. Part II: chromosomal aberrations and oxidative stress. *Mutagenesis*, 28(1), 97-106.
- Sčítání lidu, domů a bytů* [online]. (2012). ČSÚ, [cit. 2019-01-19]. Dostupné z: <https://vdb.czso.cz/vdbvo2/faces/index.jsf?page=statistiky#katalog=30261>
- Sen, P. K. (1968). Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *Journal of the American statistical association*, 63(324), 1379-1389.
- Shahpoury, P., Lammel, G., Holubová Šmejkalová, A., Klánová, J., Příbylová, P., Váňa, M. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, and chlorinated pesticides in background air in central Europe—investigating parameters affecting wet scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(4), 1795-1805.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C., Bidleman, T. F. (2005). Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environmental science & technology*, 39(2), 409-420.
- Shoeib, M., Harner, T., Lee, S. C., Lane, D., Zhu, J. (2008). Sorbent-impregnated polyurethane foam disk for passive air sampling of volatile fluorinated chemicals. *Analytical chemistry*, 80(3), 675-682.
- Schulze, E. D., Hall, A. E. (1982). Stomatal responses, water loss and CO₂ assimilation rates of plants in contrasting environments. In *Physiological plant ecology II* (pp. 181-230). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Singh, D. K., Kawamura, K., Yanase, A., Barrie, L. A. (2017). Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Aromatic Ketones, Carboxylic Acids, and Trace Metals in Arctic Aerosols: Long-Range Atmospheric Transport, Photochemical Degradation/Production at Polar Sunrise. *Environmental science & technology*, 51(16), 8992-9004.
- Siudek, P., Frankowski, M. (2018). The Role of Sources and Atmospheric Conditions in the Seasonal Variability of Particulate Phase PAHs at the Urban Site in Central Poland. *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 1405-1418.
- Směrnice Evropského parlamentu a rady o obsahu arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší. (2004) In: . Evropský parlament a rada Evropské unie, 2004/107/ES.

- Směrnice Evropského parlamentu a rady o spalování odpadů. (2006) In: . Evropský parlament a rada Evropské unie, 2000/76/ES.
- Směrnice Evropského parlamentu a rady 96/62/ES ze dne 27. září 1996 o posuzování a řízení kvality vnějšího ovzduší. (1996) In: . Evropský parlament a rada Evropské unie 96/62/ES
- Spangl, W., (2017). *JAHRESBERICHT DER LUFTGÜTEMESSUNGEN IN ÖSTERREICH 2017* [online]. [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0643.pdf>
- Spotřeba paliv a energií v domácnostech. (2017) Praha: Český statistický úřad, 2017. Průmysl, energetika. ISBN 978-80-250-2751-6.
- Šrám, R. J., Dostal, M., Libalova, H., Rossner, P., Rossnerova, A., Svecova, V., Bartonova, A. (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*, 2013.
- Subramanyam, V., Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J., Reible, D. D. (1994). Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28(19), 3083-3091.
- Tao, S., Jiao, X. C., Chen, S. H., Liu, W. X., Coveney Jr, R. M., Zhu, L. Z., Luo, Y. M. (2006). Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*). *Environmental Pollution*, 140(3), 406-415.
- Tauler, R., Paatero, P., Spiegelman, C., Park, E. S., Poirot, R. L., Hopke, P., Henry, R. C. (2006). State of the art in methods and software for the identification, resolution and apportionment of contamination sources.
- Tauler, R., Paatero, P., Henry, R. C., Spiegelman, C., Park, E. S., Poirot, R. L., Hopke, P. K. (2008). Chapter fifteen identification, resolution and apportionment of contamination sources. *Developments in integrated environmental assessment*, 3, 269-284.
- Tham, Y. W., Takeda, K., Sakugawa, H. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research*, 88(3-4), 224-233.
- Theil, H. (1950). A rank-invariant method of linear and polynomial regression analysis. In *Henri Theil's contributions to economics and econometrics* (pp. 345-381). Springer, Dordrecht.
- Triassi, M., Alfano, R., Illario, M., Nardone, A., Caporale, O., Montuori, P. (2015). Environmental pollution from illegal waste disposal and health effects: A review on the “Triangle of Death”. *International Journal of Environmental research and public health*, 12(2), 1216-1236.
- Tuvikene, A. (1995), January. Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In *Annales Zoologici Fennici* (pp. 295-309). Finnish Zoological and Botanical Publishing Board.
- Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D. C. (2014). Conditional bivariate probability function for source identification. *Environmental modelling & software*, 59, 1-9.
- Váňa, M., Dvorská, A. (2014). Košetice Observatory-25 Years. Czech Hydrometeorological Institute. ISBN 978-80-87577-40-0.

- Vestenius, M., Leppänen, S., Anttila, P., Kyllönen, K., Hatakka, J., Hellén, H., Hakola, H. (2011). Background concentrations and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in south-eastern Finland. *Atmospheric Environment*, 45(20), 3391-3399.
- Vítková (2011), Libuše. Pasivní vzorkování polárních organických kontaminantů z vod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- Vodička, P., Kawamura, K., Schwarz, J., Kunwar, B., Ždímal, V. (2019). Seasonal study of stable carbon and nitrogen isotopic composition in fine aerosols at a Central European rural background station. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6), 3463-3479.
- UNECE "Convention on Long-range Transboundary Air Pollution ". (2019). [cit 16.2.2019]. Dostupné z <https://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html.html>
- Urbanová, Petra. (2006). Pasivní vzorkovače pro stanovení POPs v ovzduší [online]. Ústav výživy zvířat a pícninářství, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně: Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika., 2006,6 [cit. 2017 03-21].
- Van Jaarsveld, J. A., Van Pul, W. A. J., De Leeuw, F. A. A. M. (1997). Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmospheric Environment*, 31(7), 1011-1024.
- Vojtíšek, M., (2013). Příspěvek k hodnocení dopadu velkých parkovišť a kongescí na emise částic z motorových vozidel a emise a imise benzo[a]pyrenu. [Contribution to the evaluation of the impact of large parking areas and congestion on particulate emissions from motor vehicles and benzo[a]pyrene emissions and air pollution caused by benzo[a]pyrene.] *Ochrana ovzduší*, roč. 25 (45), č. 3, s. 14–19. ISSN: 1211-0337.
- Von Borstel, R., BEYERSDORF, J., Bahadir, M. (1999). Einfluß der Kraftstoffzusammensetzung auf die Emissionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) eines modernen Dieselmotors. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 59(4), 109-113.
- Vyhláška Ministerstva životního prostředí ze dne 11. července 2002, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování. In: . Ministerstvo životního prostředí, 2002, ročník 2002, číslo 356.
- Vyhláška o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. In: . Ministerstvo životního prostředí, 2012, 330/2012, číslo 330.
- Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší 415/2012 Sb. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2012, číslo 415.
- Walker, S. E., Dickhut, R. M., Chisholm-Brause, C., Sylva, S., Reddy, C. M. (2005). Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary. *Organic Geochemistry*, 36(4), 619-632.

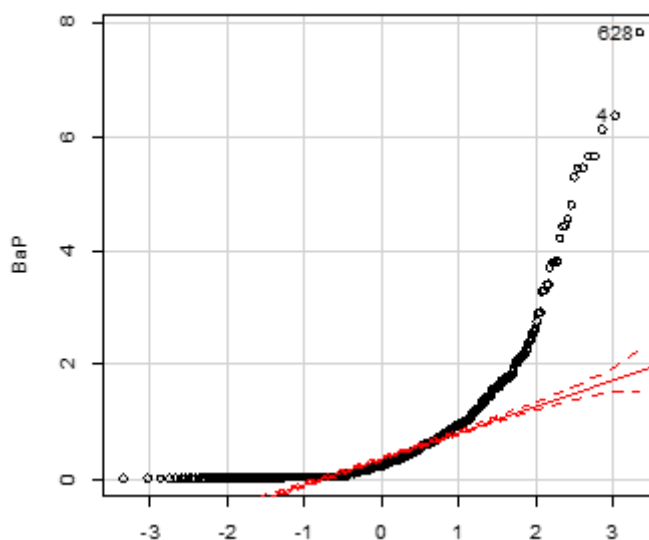
- Wang, Z., Chen, J., Qiao, X., Yang, P., Tian, F., Huang, L. (2007). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: a case study in Dalian, China. *Chemosphere*, 68(5), 965-971.
- Wang, X. Y., Li, Q. B., Luo, Y. M., Ding, Q., Xi, L. M., Ma, J. M., Cheng, C. L. (2010). Characteristics and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shanghai, China. *Environmental monitoring and assessment*, 165(1-4), 295-305.
- Wania, F., Mackay, D. (1996). Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental science & technology*, 30(9), 390A-396A.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C. (2003). Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental science & technology*, 37(7), 1352-1359.
- Webber, M. D., Lesage, S. (1989). Organic contaminants in Canadian municipal sludges. *Waste management & research*, 7(1), 63-82.
- Wickramasinghe, A. P., Karunaratne, D. G. G. P., Sivakanesan, R. (2012). PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Biological indicators, lung cancer risk of realistic receptors and 'source-exposure-effect relationship' under different source scenarios. *Chemosphere*, 87(11), 1381-1387.
- Wild, S. R., Berrow, M. L., McGrath, S. P., & Jones, K. C. (1992). Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge. *Environmental Pollution*, 76(1), 25-32.
- Yang, T. T., Hsu, C. Y., Chen, Y. C., Young, L. H., Huang, C. H., Ku, C. H. (2017). Characteristics, sources, and health risks of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Hsinchu, Taiwan. *Aerosol Air Qual. Res*, 17(2), 563-573.
- Xing, X., Qi, S., Zhang, J., Wu, C., Zhang, Y., Yang, D., Odhiambo, J. O. (2011). Spatial distribution and source diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Chengdu Economic Region, Sichuan Province, western China. *Journal of Geochemical Exploration*, 110(2), 146-154.
- Xu, S., Liu, W., Tao, S. (2006). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 702-708.
- Zeng, Y., Hopke, P. K. (1989). A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(7), 1499-1509.
- Zhai, Y., Xia, X., Xiong, X., Xia, L., Guo, X., Gan, J. (2018). Role of fluoranthene and pyrene associated with suspended particles in their bioaccumulation by zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 89-94.
- Zhang, Y., Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 43(4), 812-819.

8 PŘÍLOHY

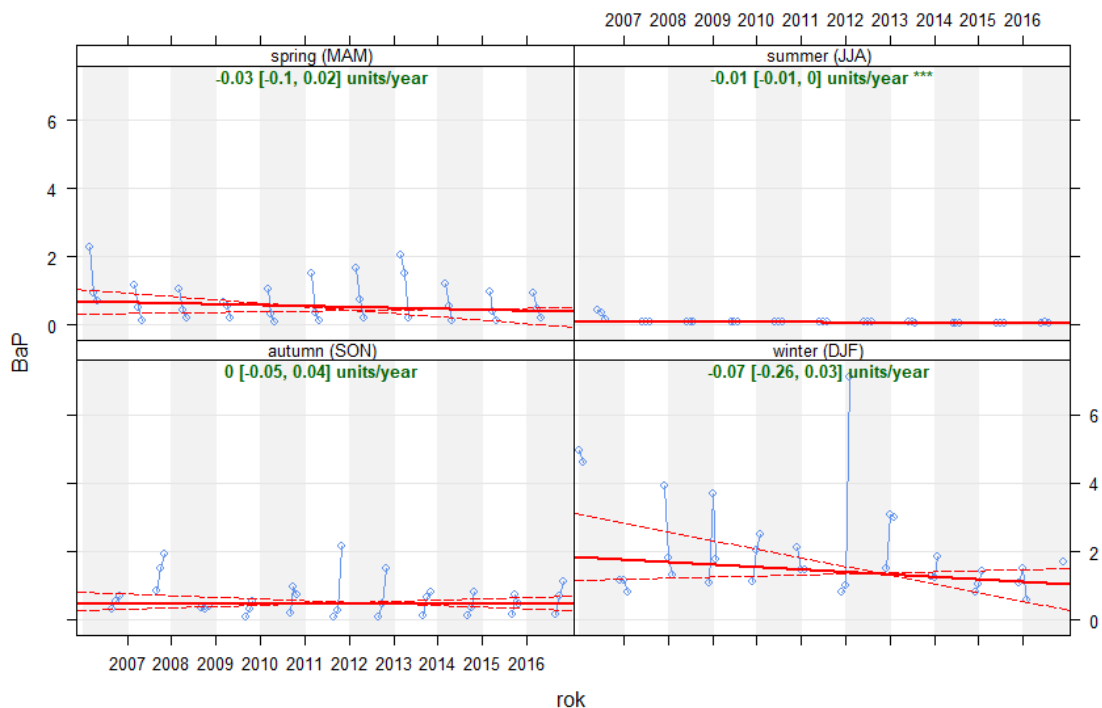
Příloha 1: Celková nejistota metody měření koncentrací jednotlivých PAH

2017	Nejistota odběru. zpracování a stanovení (%)	Nejistota zpracování a stanovení (%)	Nejistota stanovení (%)	Rozšířená nejistota (%)
A	6,57	1,84	5,53	17,6
Ac	14,23	0,64	1,80	28,7
Acl	12,94	1,42	0,93	26,1
BaA	7,55	6,24	2,72	20,3
BaP	9,05	5,26	4,57	22,8
BbF	7,05	11,95	2,56	28,2
BghiPrl	7,35	6,08	2,47	19,7
BjF	7,30	10,64	3,52	26,7
BkF	10,25	6,38	3,55	25,2
COR	9,80	8,05	6,32	28,3
Cry	7,90	6,51	3,28	21,5
DBahA	10,90	4,58	6,69	27,2
FEN	9,58	7,35	1,13	24,3
Fl	13,28	0,73	1,5	26,8
FLU	9,20	10,58	1,37	28,2
I123cdPrl	9,75	8,78	3,24	27,0
N	15,87	6,05	0,80	34,0
PYR	5,14	10,68	0,87	23,8

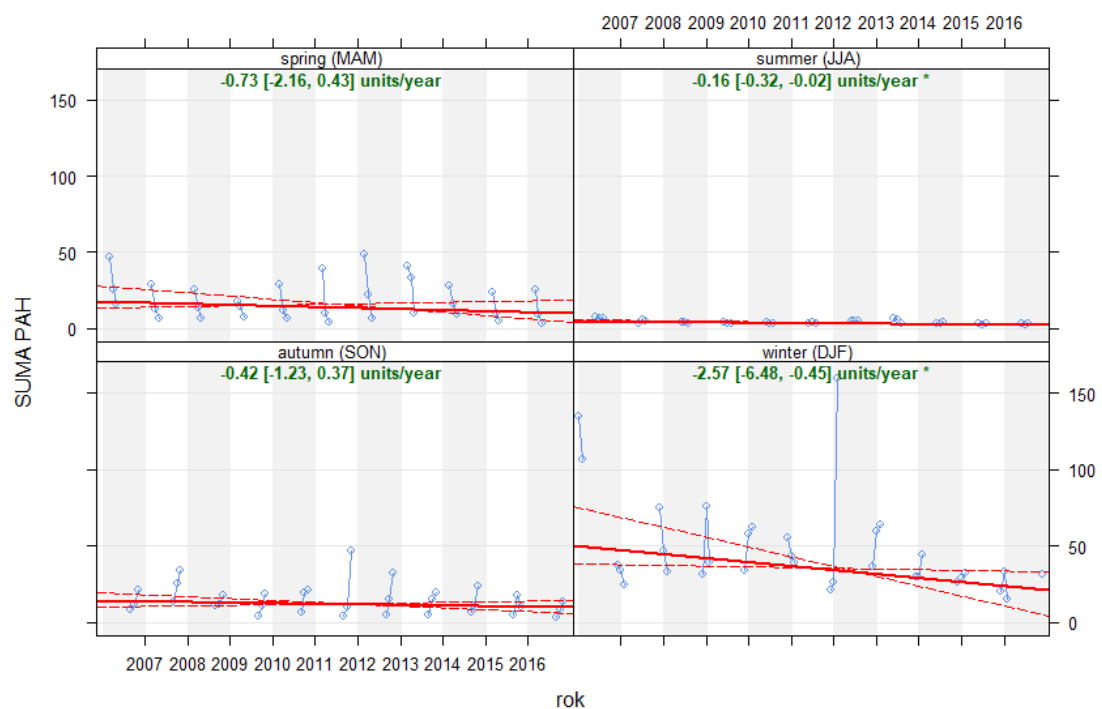
Příloha 2: Ověření normality pomocí quantil-quantil grafu pro BaP



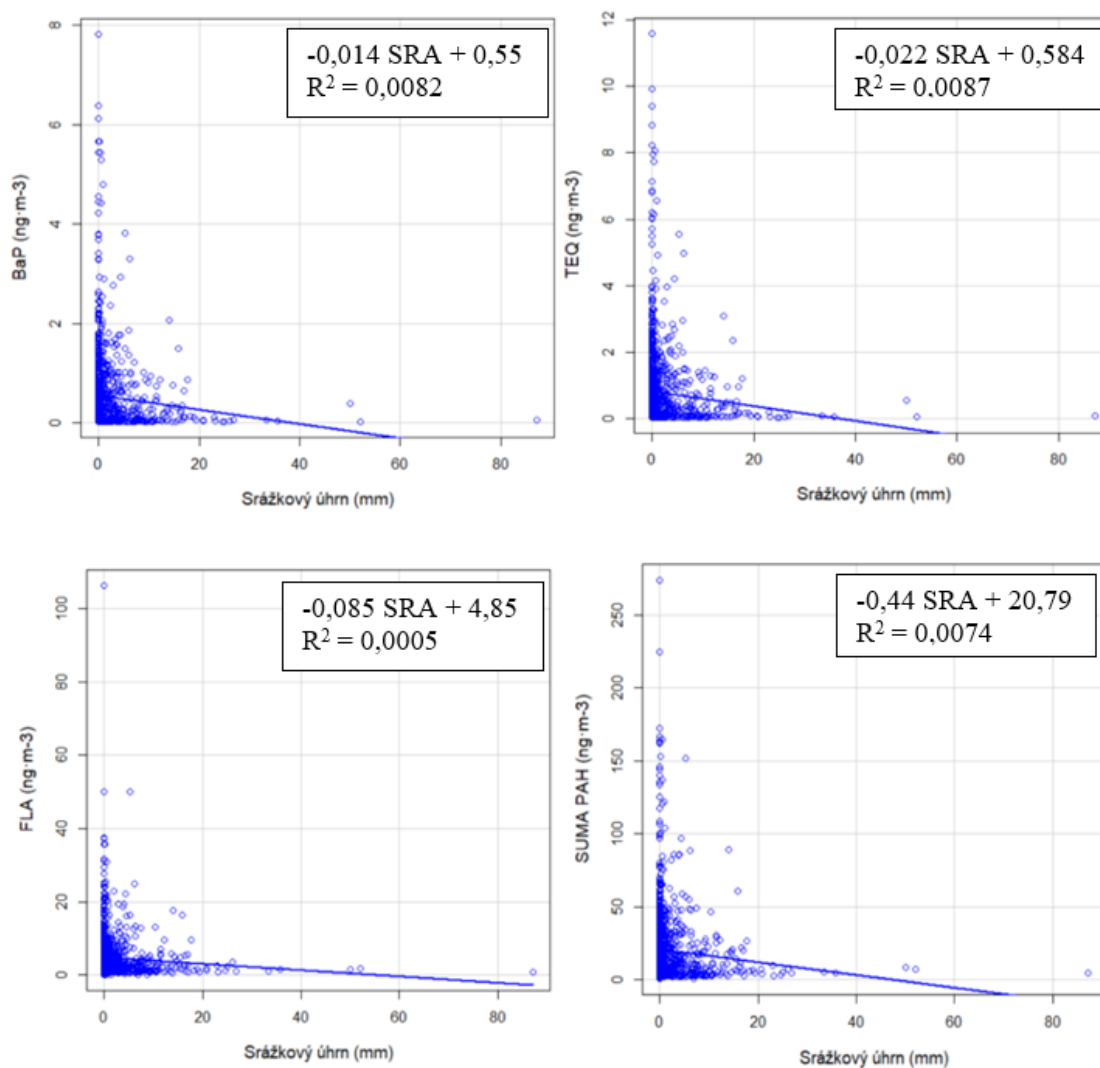
Příloha 3: Hodnocení trendů Teilsenovou metodou pro *Benzo(a)Pyren (BaP)* v jednotlivých ročních obdobích.



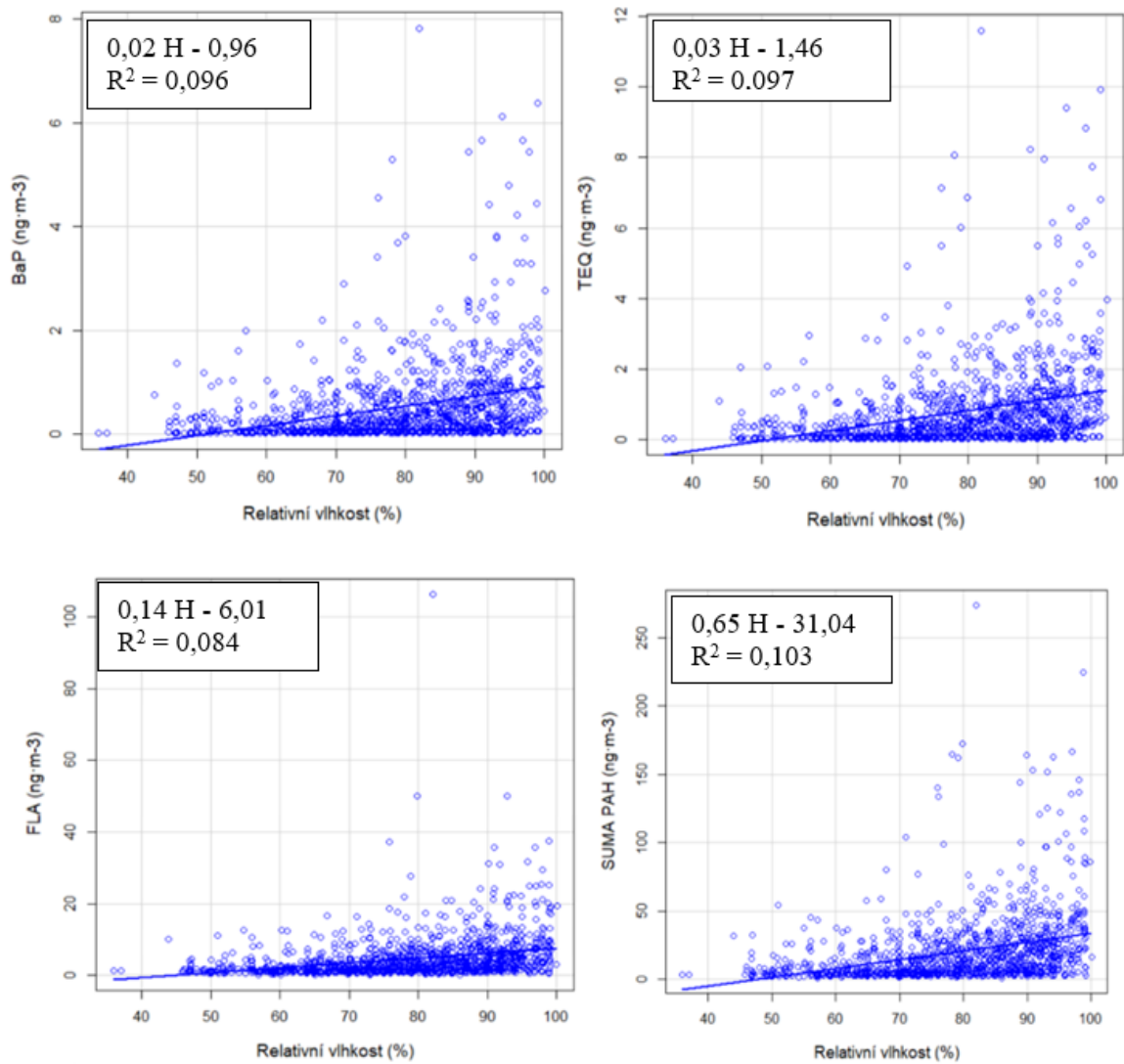
Příloha 4: Hodnocení trendů Teilsenovou metodou pro *sumu PAH (SUMA)* v jednotlivých ročních obdobích.



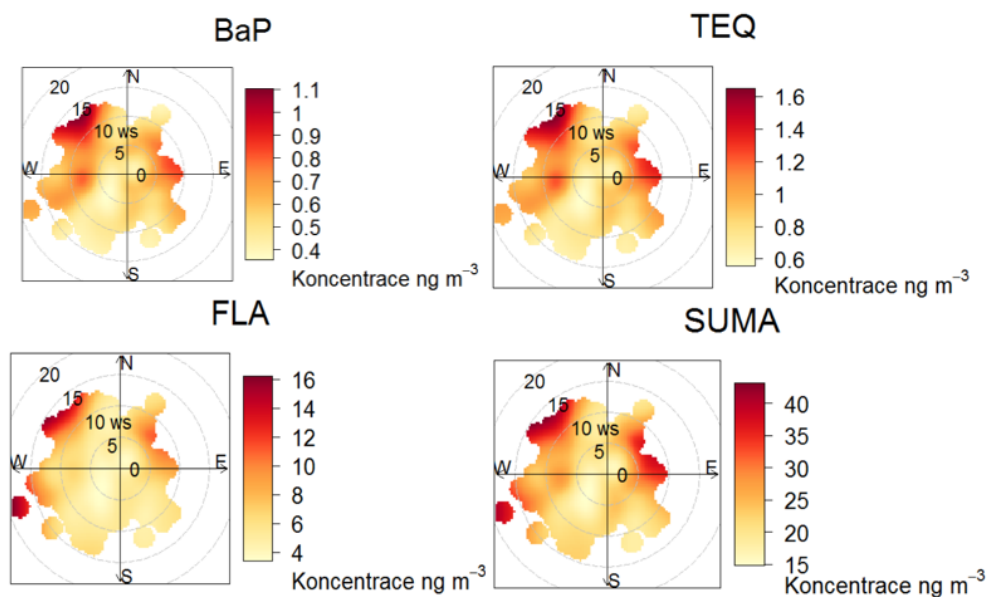
Příloha 5: Závislost koncentrací *Benzo(a)Pyrenu* (vlevo nahoře), *Toxikologického ekvivalentu* (vpravo nahoře), *Fluoranthenu* (vlevo dole) a *SUMY PAH* (vpravo dole) na intenzitě srážek (SRA)



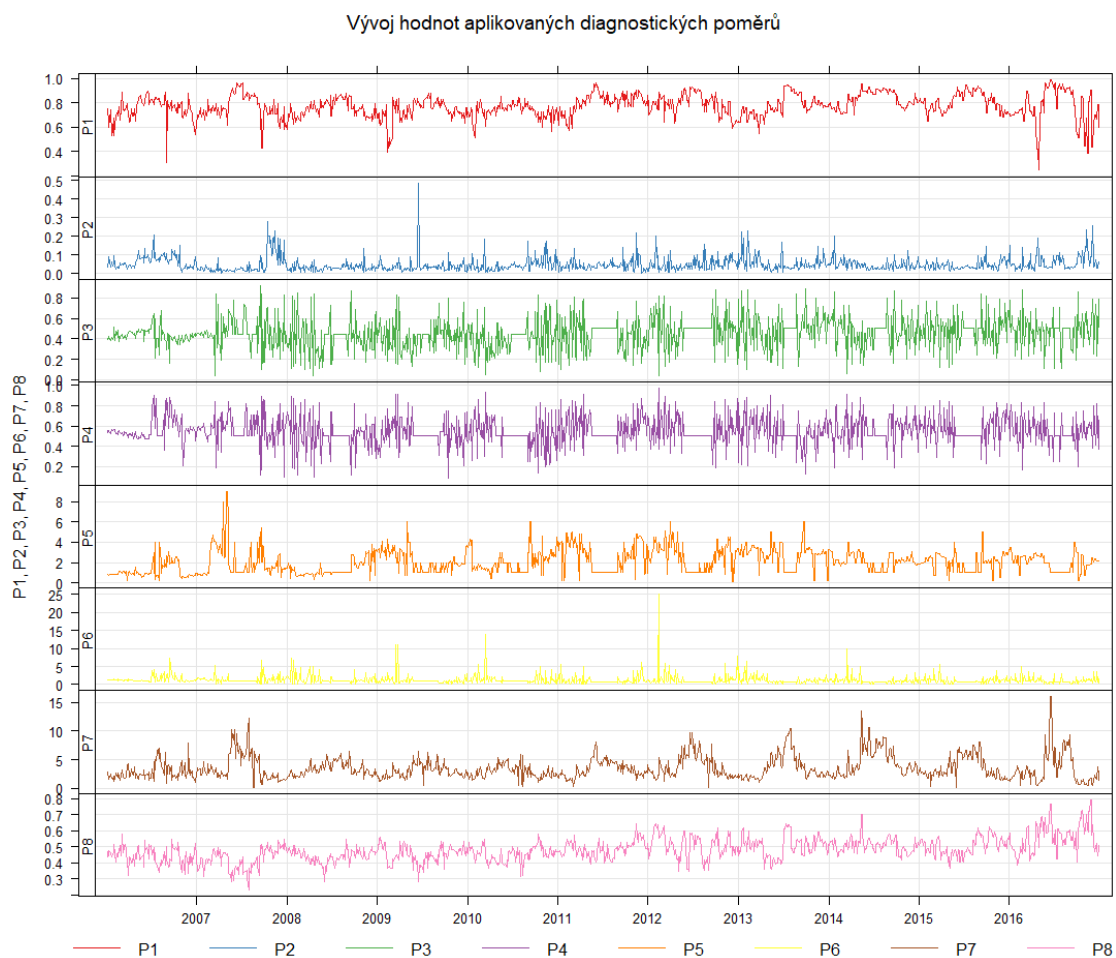
Příloha 6: Závislost koncentrací *Benzo(a)Pyrenu* (vlevo nahoře), *Toxikologického ekvivalentu* (vpravo nahoře), *Fluoranthenu* (vlevo dole) a *SUMY PAH* (vpravo dole) na vlhkosti vzduchu (H)



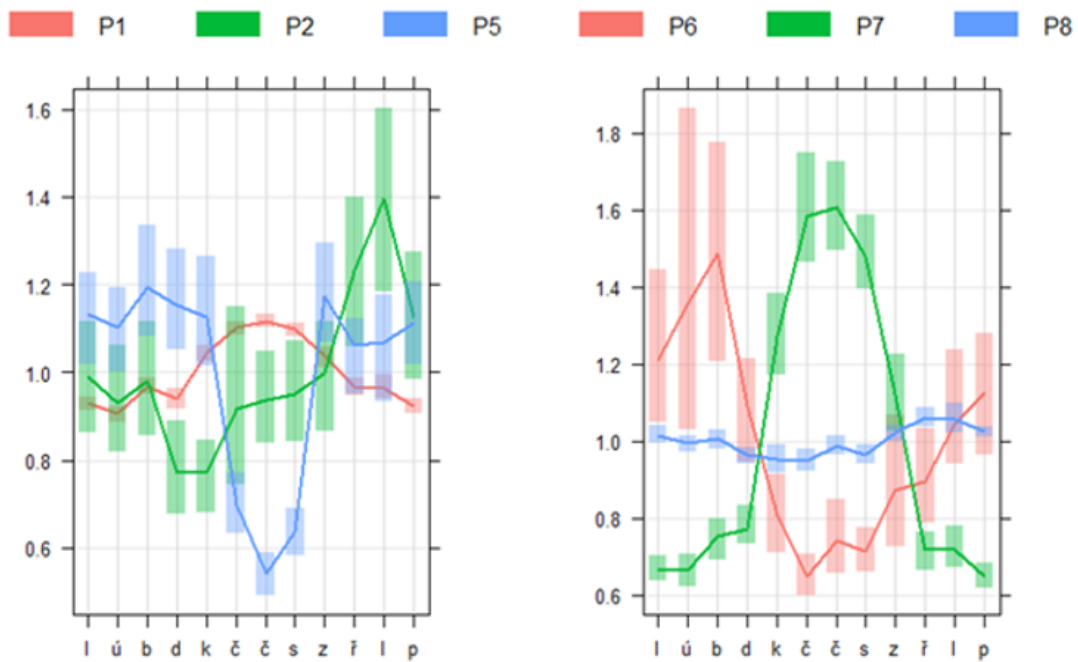
Příloha 7: Závislost koncentrací BaP (vlevo nahoře), TEQ (vpravo nahoře), FLA (vlevo dole) a SUMY PAH (vpravo dole) na rychlosti a směru větru



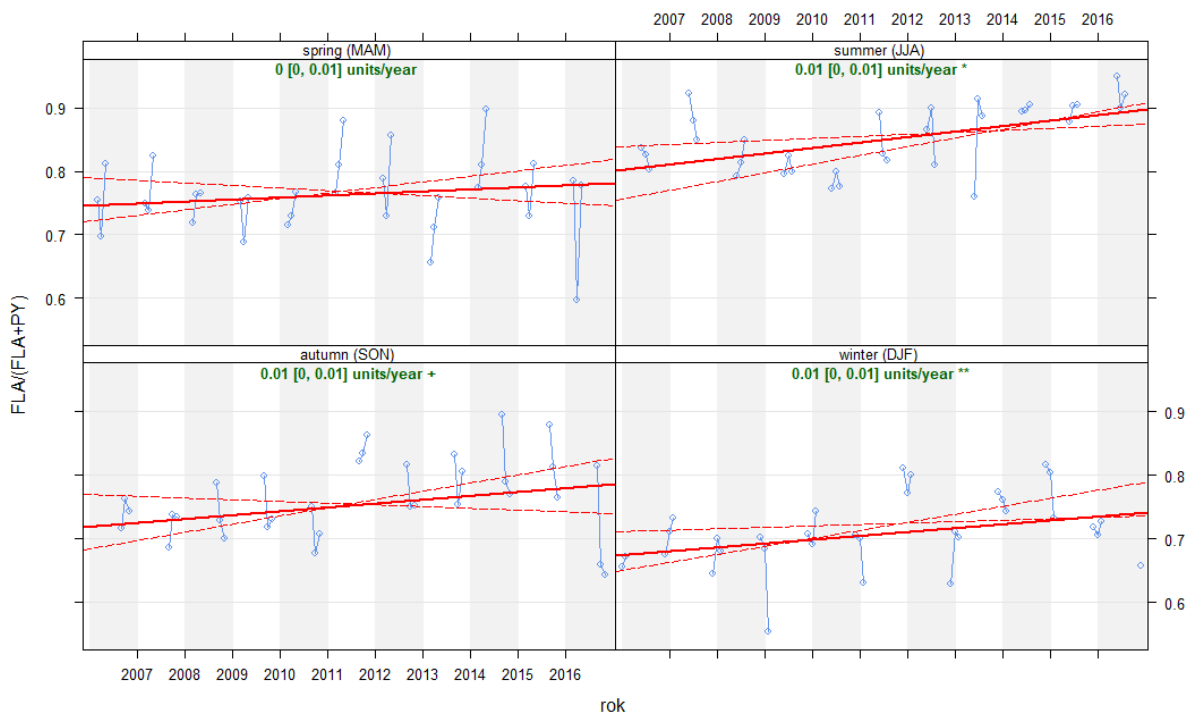
Příloha 8: Vývoj hodnot osmi diagnostických poměrů P1 FLA/(FLA+PY), P2 ANT/(ANT+FEN), P3 BaA/(BaA+CHRY), P4 IP/(IP+BghiP), P5 BbF/BkF, P6 BaP/BghiP, P7 LMW/HMW, P8 SPAL/SUMA



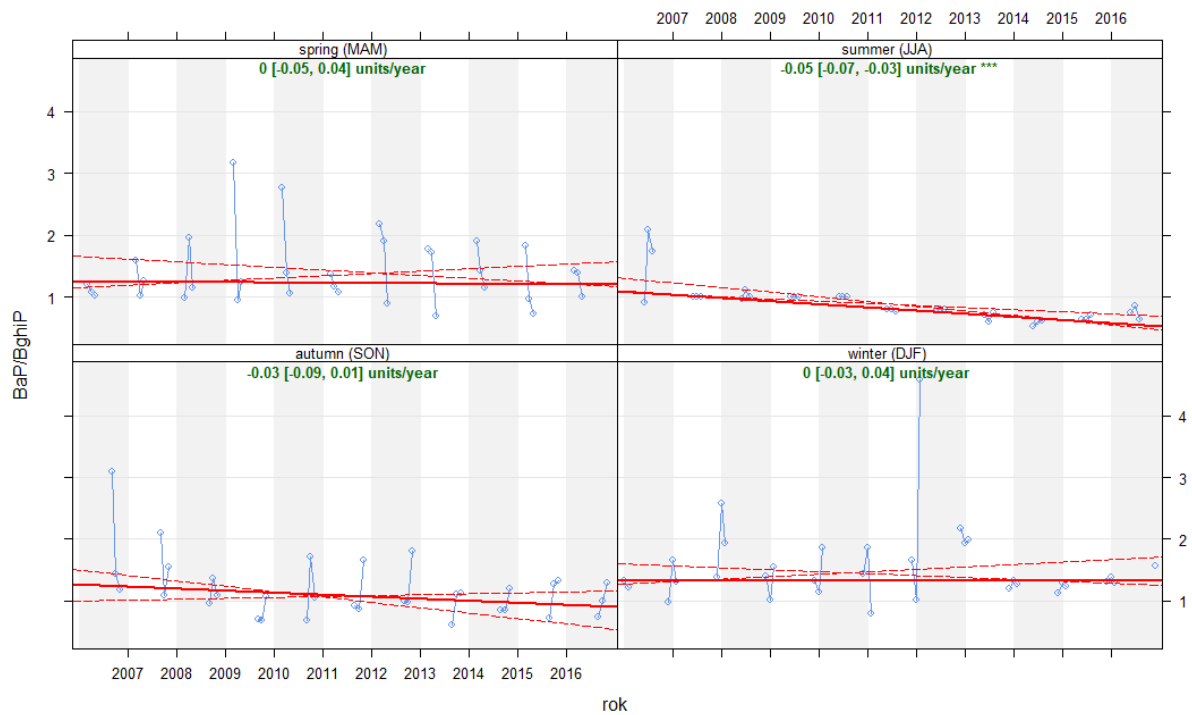
Příloha 9: Standardizované průměrné měsíční koncentrace vybraných diagnostických poměrů P1, P2 a P5-vlevo, resp. P6, P7 a P8-vpravo (hodnoty na křivce) spolu s 95 % intervalem spolehlivosti pro průměr (hodnota vyznačená obdélníkem)



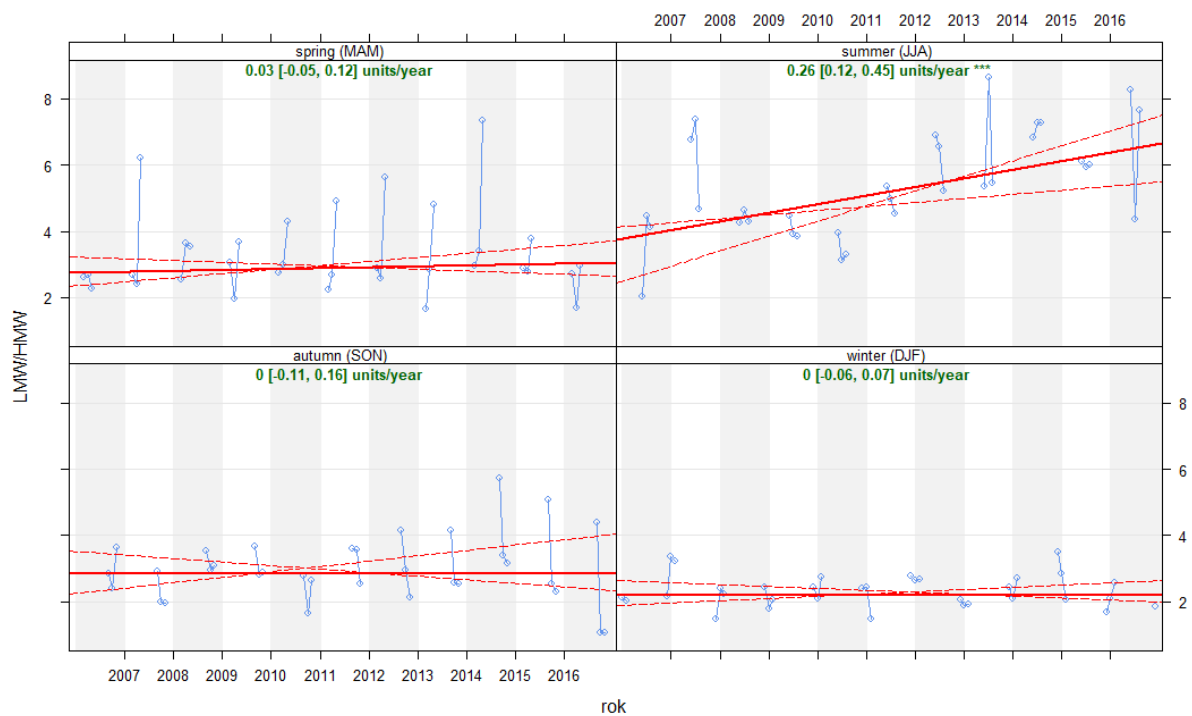
Příloha 10: Trendy ve výsledných hodnotách pro poměr $FLA/(FLA+PY)$ v jednotlivých ročních obdobích.



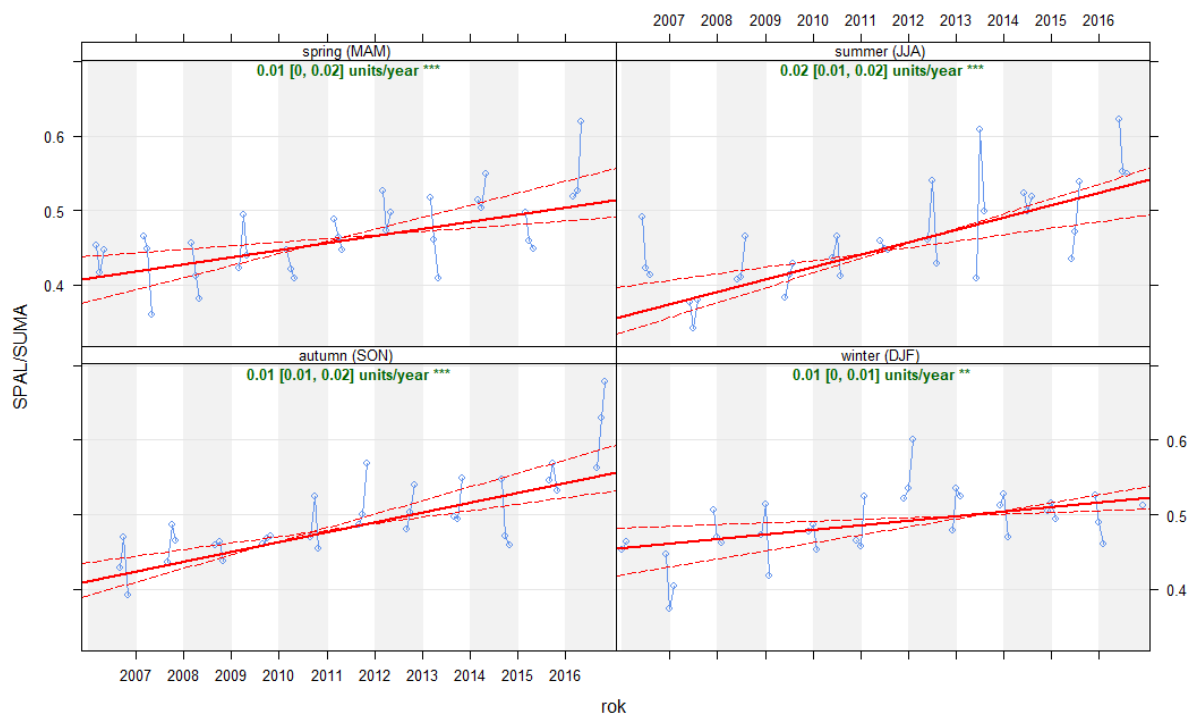
Příloha 11: Trendy ve výsledných hodnotách pro poměr BaP/BghiP v jednotlivých ročních obdobích.



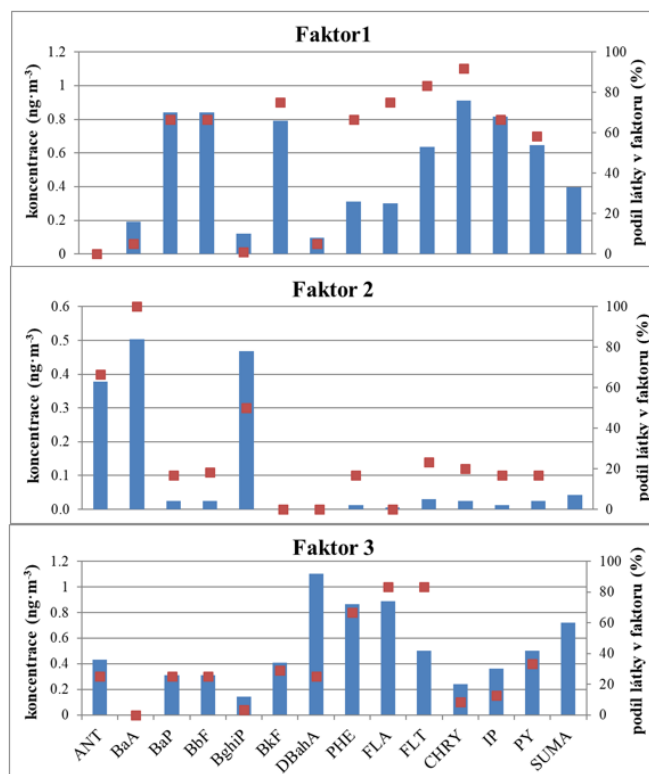
Příloha 12: Trendy ve výsledných hodnotách pro poměr LMW/HMW v jednotlivých ročních obdobích.



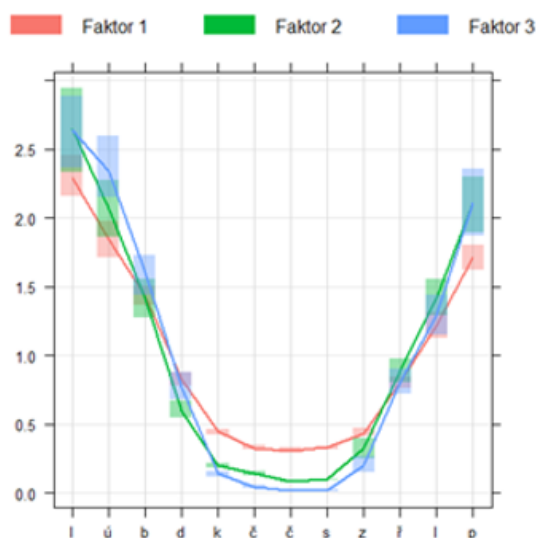
Příloha 13: Trendy ve výsledných hodnotách pro poměr SPAL/SUMA PAH v jednotlivých ročních obdobích.



Příloha 14: Podíl jednotlivých PAH na zjištěných faktorech PMF (osa vpravo, podíl je reprezentován obdélníkem) a jejich koncentrace (osa vlevo, koncentrace jsou reprezentovány bodem). Faktor 1 patrně ukazuje na spalování zemního plynu, reps. lehkého topného oleje, faktor 2 na „směsné emise“ a faktor 3 na lokální vytápění).



Příloha 15: Normalizované hodnoty průměrných ročních chodů faktorů PMF (hodnoty na křivce) spolu s 95 % intervalem spolehlivosti pro průměr (hodnota vyznačená obdélníkem)



Příloha 16: Trendy ve výsledných hodnotách pro Faktor 1 (spalování zemního plynu, resp. lehkého topného oleje nebo biomasy, popřípadě vytěkání) a Faktor 2 („směsné emise“) výsledků PMF pro letní období hodnocený Teilsenovou metodou

