



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL
PROTECTION

SLEDOVÁNÍ KVALITY OVZDUŠÍ V OSTRAVSKÉ PRŮMYSLOVÉ AGLOMERACI

MONITORING OF AIR QUALITY IN THE OSTRAVA INDUSTRIAL AGGLOMERATION

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Mgr. Blanka Krejčí

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

BRNO 2019

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí Akademický rok: 2018/19
Studentka: Mgr. Blanka Krejčí
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie životního prostředí
Vedoucí práce: prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

Název dizertační práce:

Sledování kvality ovzduší v ostravské průmyslové aglomeraci

Zadání dizertační práce:

1. Studium možných příčin dlouhodobého výskytu alarmujících nadlimitních koncentrací znečišťujících látek v okolí velkého průmyslového zdroje na Ostravsku, a to zvláště monitorováním suspendovaných částic jemné frakce a na ně vázaných polycyklických aromatických uhlovodíků s důrazem na podrobné charakteristiky koncentrací benzo[a]pyrenu.
2. Určení, zda je zde průmyslové znečištění dominantní příčinou situace, případně jaké další typy zdrojů nebo další faktory k situaci přispívají.
3. Charakterizace přeshraničního transportu znečištění mezi Českou a Polskou republikou na úrovni zemského povrchu v oblasti severovýchodní Moravy a Slezska se zaměřením na koncentrace suspendovaných částic.
4. Interpretace získaných výsledků s cílem poskytnout kvalifikovaný podklad pro rozhodování a návrhy opatření orgánů zabývajících se řízením kvality ovzduší v ČR.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2019:

Mgr. Blanka Krejčí
student(ka)

prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předložená dizertační práce se zabývá hodnocením kvality ovzduší v ostravské průmyslové oblasti zejména s ohledem na vysoké koncentrace suspendovaných částic a na ně sorbovaných polycyklických aromatických uhlovodíků, jejichž nadlimitní koncentrace jsou hlavní příčinou negativních účinků na zdraví lidí i ostatních organismů v jednom z nejvýraznějších evropských „hot-spot“ regionů, v ostravské průmyslové aglomeraci.

První část práce je věnována hodnocení koncentrací znečišťujících látek a příspěvků identifikovaných typů zdrojů znečišťování ovzduší v širší oblasti působení velkého průmyslového zdroje na Ostravsku. Bylo potvrzeno, že koncentrace všech znečišťujících látek zde vykazují velmi výrazné mezisezonní rozdíly mezi teplou a chladnou částí roku. Naměřené koncentrace PAHs v chladné sezoně byly 3 až 5násobně vyšší než v teplé části roku. Méně výrazné rozdíly v koncentrační úrovni byly patrné mezi denními a nočními vzorky. Imisní zátěž byla nejvyšší na lokalitě Radvanice, oproti Vratimovu a pozadové lokalitě Poruba. Znečištění suspendovanými částicemi pocházejícími z emisí průmyslového komplexu v celoročním měřítku k výslednému imisnímu obrazu na lokalitě významně přispívá, není ale výhradním zdrojem. Dalšími identifikovanými zdroji jsou příspěvky ke koncentracím $PM_{2,5}$ z regionálních zdrojů a zdrojů provozovaných sezonně (lokální topeniště).

Druhou část práce tvoří posouzení charakteru a zákonitostí přenosu vzdušných mas v přízemní vrstvě troposféry v oblasti česko-polského pomezí v zájmové oblasti, jelikož regionální a dálkový přenos znečištění zde hraje významnou roli projevující se ve výsledné snížené kvalitě ovzduší. Příspěvek přeshraničních zdrojů znečišťování tvoří zvláště v období zimních smogových situací podstatnou složku často alarmujících koncentrací atmosférických polutantů. Bylo prokázáno, že při severovýchodním ustáleném proudění převládá přesun vyšších koncentrací suspendovaných částic z Polska do Česka. Oproti tomu při opačném převládajícím směru ustáleného proudění se koncentrace částic na polské straně území razantně nezvyšují. Nejméně v polovině roku se vyskytují situace s proměnlivým směrem větru, případně nízkými rychlostmi proudění, za kterých se v celé oblasti na obou stranách hranice vyskytují maximální koncentrace částic, a tudíž i na ně sorbovaných zdravotně nejzávažnějších polyaromatů.

KLÍČOVÁ SLOVA

kvalita ovzduší, česko-polské příhraničí, ostravská průmyslová aglomerace, jemné suspendované částice, výroba oceli, lokální vytápění, přeshraniční přenos znečištění ovzduší

ABSTRACT

Presented thesis deals with the evaluation of air quality in Ostrava industrial area, especially with regard to highly concentrated suspended particles and polyaromatic hydrocarbons sorbed on them. Their above-limit concentrations are the main cause of negative effects on the health of humans and other organisms in one of the most outstanding European "hot- spot" regions, in the industrial agglomeration of Ostrava.

The first part of the work is devoted to the evaluation of pollutant concentrations and contributions of identified types of air pollution sources in the wider influence area of a large industrial source in the Ostrava region. It was confirmed the concentrations of all pollutants show very significant inter-seasonal differences between the warm and cold parts of the year. The measured concentrations of PAHs in the cold season were 3 to 5 times higher than in the warm season. Less pronounced differences in concentration levels were seen between day and night samples. The air-pollution load was highest at the Radvanice site, compared to Vratimov and the background area of Poruba. The pollution caused by suspended particles originating from the emissions of the industrial complex in the annual scale contributes significantly to the resulting air quality image on the site, but is not an exclusive source. Other identified sources of the contributions to the PM_{2.5} concentrations are regional sources and operating seasonally sources (local heating).

The second part of the thesis is an assessment of the character and regularities of air mass transmission in the ground-level layer of the troposphere in the Czech-Polish border area, as regional and long-range pollution transport plays a significant role, manifested in the resulting reduced air quality. The contribution of cross-border pollution sources is an important component of often alarming concentrations of atmospheric pollutants, especially during winter smog situations. It was shown within the northeast steady flow is dominated by the shift of higher concentrations of suspended particles from Poland to the Czech Republic. On the other hand, with the opposite prevailing direction of steady flow, particle concentrations on the Polish side of the territory are not increasing dramatically. At least half the year there are situations with variable wind direction, or low flow velocities during which the entire area on both sides of the border there are maximum concentrations of particles, including sorbed polyaromatics with the most serious health effects.

KEY WORDS

air quality, Czech-Polish border, Ostrava industrial agglomeration, Fine particulate matter, steel manufacturing, home heating, transboundary air pollution transport

KREJČÍ, Blanka. *Sledování kvality ovzduší v ostravské průmyslové aglomeraci*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/121425>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Josef Čáslavský.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

Blanka Krejčí

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří svými návrhy či připomínkami přispěli k vypracování této dizertační práce. Zejména děkuji vedoucímu práce prof. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za odborné vedení, velkou trpělivost, ochotu a pomoc při řešení práce i v průběhu celého doktorského studia. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Zdeňkovi Blažkovi a Mgr. Liborovi Černikovskému i ostatním kolegům z Českého hydrometeorologického ústavu za cenné odborné rady a pomoc. Za spolupráci, poskytnutí dílčích výsledků a informací pro dizertační práci děkuji Ing. Lucii Hellebrandové ze Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě a dr. Leszkovi Ośródkovi se spolupracovníky z katovického Institutu meteorologie i gospodarki wodnej-PIB. V neposlední řadě děkuji své rodině za shovívavost a dlouhodobou podporu.

Část výzkumu byla podpořena z projektu „Informační systém kvality ovzduší v oblasti Polsko-Českého pohraničí ve Slezském a Moravskoslezském regionu“ (www.air-silesia.eu) v rámci Operačního programu přeshraniční spolupráce Česká republika-Polská republika 2007–2013 (OPPS ČR-PR 2007–2013) a část proběhla za spolupráce U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, USA s ostravskou pobočkou Českého hydrometeorologického ústavu.

OBSAH

ABSTRAKT.....	2
KLÍČOVÁ SLOVA.....	2
ABSTRACT.....	3
KEY WORDS.....	3
PROHLÁŠENÍ.....	4
PODĚKOVÁNÍ.....	4
OBSAH.....	5
ÚVOD.....	6
SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	8
1. Kvalita ovzduší v zájmové oblasti.....	8
1.1. Emisní a imisní oblastní specifikace.....	8
1.2. Vliv meteorologických podmínek na kvalitu ovzduší.....	14
2. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs).....	18
2.1. Vznik PAHs.....	23
2.2. Procesy degradace PAHs.....	24
2.3. Identifikace zdrojů PAHs.....	24
2.4. Skupiny derivátů PAHs.....	25
2.5. Sezonní a časová variabilita PAHs v různých geografických oblastech.....	29
2.6. Koncentrace PAHs v minulosti.....	30
2.7. Biologické a zdravotní účinky PAHs.....	30
2.8. Metody vzorkování PAHs.....	32
2.9. Metody analýzy PAHs.....	36
2.10. Legislativa v ochraně kvality ovzduší ve vztahu k PAHs.....	38
CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE.....	40
3. MĚŘENÍ PM _{2,5} A PAHs V RÁMCI IDENTIFIKACE ZDROJŮ ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ NA OSTRAVSKU.....	41
3.1. Materiál a metody.....	41
3.2. Výsledky a diskuse.....	47
3.3. Závěry.....	60
4. ODHAD PŘENOSU ZNEČIŠTĚNÍ PŘES ČESKO-POLSKOU HRANICI V OBLASTI SEVEROVÝCHODNÍ MORAVY A SLEZSKA SE ZAMĚŘENÍM NA KONCENTRACE SUSPENDOVANÝCH ČÁSTIC JAKOŽTO NOSITELŮ PAHs.....	62
4.1. Metodika a výběr dat.....	62
4.2. Výsledky a diskuse.....	66
4.3. Závěry.....	72
ZÁVĚREČNÉ SHRNU TÍ.....	73
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	76
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	94
ŽIVOTOPIS.....	96
ODBORNÁ ČINNOST V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA.....	97
1. Články v impaktovaných časopisech (Přílohy).....	97
2. Ostatní publikace.....	97
3. Vybrané přednášky.....	100
4. Postery.....	102
PŘÍLOHY.....	103
1. Publikace 1 v impaktovaném časopise.....	2
2. Publikace 2 v impaktovaném časopise.....	8

ÚVOD

Ostravská průmyslová aglomerace je hospodářským jádrem Moravskoslezského kraje. V širším pojetí se jedná o oblast okresů Opava, Ostrava-město, Karviná, Nový Jičín a Frýdek-Místek. Rozlohou tvoří přibližně pětinu území celé hornoslezské (uhelné) pánve, jejíž větší část se nachází v Polsku. V české části oblasti je velmi vysoká hustota obyvatelstva, přibližně milion obyvatel zde žije převážně ve městech. Její největší rozvoj od 2. poloviny 18. století souvisel s nerostným bohatstvím, kromě hutnictví a chemického průmyslu zde byla klíčovým oborem těžba černého uhlí. K rozsáhlému útlumu průmyslu v kombinaci s ukončením těžby uhlí došlo až v posledním desetiletí 20. století a v oblasti stále probíhají transformační procesy. V celé oblasti ostravské aglomerace i v jejím okolí je dlouhodobě značně znečištěné životní prostředí, zvláště ovzduší. I přes rozsáhlé investice do nápravy škod na životním prostředí, které jsou součástí probíhající konverze, restrukturalizace a revitalizace oblasti, a přes systematické zlepšení kvality ovzduší od poloviny 90. let je tato oblast stále postižena nadlimitními koncentracemi znečišťujících látek v ovzduší, které se projevují zvýšenými zdravotními riziky pro obyvatelstvo. V oblasti je dosud kumulován velký počet průmyslových i komunálních zdrojů a je zde rovněž velmi hustá silniční síť [1]. Pro imisní situaci jsou významné i zdroje emisí nalézající se zeměpisně mimo oblast ostravské aglomerace, nacházející se v Katovické konurbaci v Polské republice, které se podílejí na přenosu znečištění ovzduší na střední a velké vzdálenosti. Přenos znečištění je ovšem vzájemný. Spektrum sledovaných škodlivin v ovzduší se v čase, počínaje koncem 60. let 20. století, měnilo v souladu s vývojem legislativy. Požadavky na ochranu ovzduší jsou po sladění zákonných norem s hodnotami platnými v Evropské unii ve většině případů přísnější, než byly před přistoupením ČR k EU.

Intenzitu a způsob rozptylu znečišťujících látek určují převážně meteorologické podmínky. Aglomerace leží v teplé klimatické oblasti, na jihozápadě je ohraničena Moravskou branou, je protékána řekou Odrou a jejími přítoky v nížinné rovině Ostravské pánve. Vyznačuje se specifickými klimatickými podmínkami, dochází zde k častému výskytu inverzního charakteru počasí se stabilní atmosférou, a tedy zhoršenými rozptylovými podmínkami, které rovněž významně přispívají ke zvýšeným koncentracím znečišťujících látek v ovzduší, zvláště v zimním období. K nejčastějšímu výskytu smogových epizod s nadlimitními prahovými koncentracemi suspendovaných částic PM_{10} v rámci celé přeshraniční oblasti dochází v údolních oblastech Olše a Odry s těžištěm výskytu od prosince do února. Lokální epizody tohoto typu se mohou vyskytnout v období od října do dubna. Rozsáhlé oblastní epizody jsou přibližně ve třech čtvrtinách případů spojeny s výskytem anticyklonálních typů meteorologické cirkulace [2].

Aerosolové částice ve vnějším ovzduší mají potenciál ovlivňovat klima, meteorologické prvky jako např. dohlednost, ale i zdraví živých organismů. Pro lepší porozumění jejich vzniku a chování v prostředí je nezbytné popsat co nejpodrobněji jejich vlastnosti, jako jsou chemické složení, početní a velikostní distribuci atd., ideálně s podrobnějším časovým rozlišením. Na částice aerosolu je vázána celá řada organických sloučenin, anorganických iontů a kovů, které mohou způsobovat závažné zdravotní problémy. Pro celý region hornoslezské pánve je mimořádně závažná problematika znečištění ovzduší suspendovanými částicemi, které spolu se sorbovanými polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAHs) v současnosti představují největší problém z hlediska vlivu znečištění ovzduší na lidské zdraví. Dlouhodobě vysoce nadlimitní koncentrace benzo[*a*]pyrenu (BaP) (jako indikátoru kontaminace prostředí karcinogenní organickou látkou) i dalších polyaromátů jsou zdravotním rizikem rovněž v sousedství aglomerace, kterou pro účely posuzování a řízení kvality ovzduší vymezuje Zákon č. 201/2012 Sb. [188] jako území okresů Ostrava/Karviná/Frýdek-Místek. V takto definované aglomeraci je celospolečensky akceptovatelná úroveň karcinogenního rizika benzo[*a*]pyrenu,

daná imisním limitem, překračována násobně [3]. V sousedním regionu Slezského vojvodství v Polské republice jsou měřené koncentrace PAHs ještě vyšší [2].

Ambicí předkládané dizertační práce je přispět k hlubšímu poznání příčin a možností zlepšení neuspokojivé imisní situace v regionu. Vzhledem k šíři a komplexnosti problematiky je zvoleným přístupem jednak samotné mapování příspěvků identifikovaných typů zdrojů znečišťování ovzduší na Ostravsku, konkrétně koncentrací jemných částic $PM_{2,5}$, a zvláště na ně vázaných polyaromatických uhlovodíků s důrazem na koncentrace benzo[*a*]pyrenu. Zatímco se dosavadní studie zaměřovaly převážně na hodnocení koncentrací jemných částic vzhledem k jednotlivým imisním limitům, souhrnné hodnocení koncentrací polyaromatických uhlovodíků v širším pojetí je přínosem této práce. V rámci studie zdrojů znečišťování ovzduší v širší oblasti působení velkého průmyslového zdroje na Ostravsku byly poprvé dlouhodobě prováděny 12hodinové odběry polyaromátů, což umožňuje nejen porovnat složení znečištění vyskytujícího se v denních a v nočních hodinách, ale také podrobně popsat časovou variabilitu koncentrací látek obsažených v $PM_{2,5}$ v teplé a chladné části roku a porovnat tak rozdíly s ohledem na odlišný emisní profil zdrojů v těchto dvou obdobích.

Jelikož se právě v oblasti ostravské aglomerace a jejího širšího okolí nachází v rámci ČR těžišť znečištění vysoce nadlimitními koncentracemi benzo[*a*]pyrenu, které souvisí i s emisemi škodlivin z území Polské republiky, druhá fáze práce se zabývá popisem charakteru a zákonitostí přenosu vzdušných mas v přízemní vrstvě troposféry v oblasti česko-polského pomezí v zájmové oblasti.

SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1. Kvalita ovzduší v zájmové oblasti

V podkapitole jsou shrnuty poznatky o nejdůležitějších aspektech, parametrech a východiscích, souvisejících se specifiky nadlimitní imisní zátěže v oblasti hornoslezské pánve, zvláště na české straně území, v ostravské průmyslové oblasti a v přílehlém pohraničním regionu.

1.1. Emisní a imisní oblastní specifikace

Kategorie zdrojů emisí mají v zájmové oblasti odlišné zastoupení, než je tomu v ostatních částech ČR. U zdrojů primárních emisí tuhých znečišťujících látek stále hrají významnou roli emise velkých průmyslových podniků; nezanedbatelný podíl mají též obtížně vyčíslitelné fugitivní emise. Zásadní podíl na imisním zatížení celé aglomerace mají emise z vytápění domácností, a to nejen z českých, ale také z polských, zejména v příhraniční oblasti (tab. 1). Ačkoliv u benzo[*a*]pyrenu i v této části republiky naprosto převažuje podíl emisí pocházejících z lokálního vytápění, na jejich nezanedbatelném množství se zde významněji podílí, na rozdíl od ostatních hodnocených území, i emise z průmyslových podniků na výrobu koksů a železa [3]. Potenciální rizika jsou v celé oblasti hornoslezské pánve spojena také s přepracováváním (nejen tepelně aktivních) průmyslových odvalů [4].

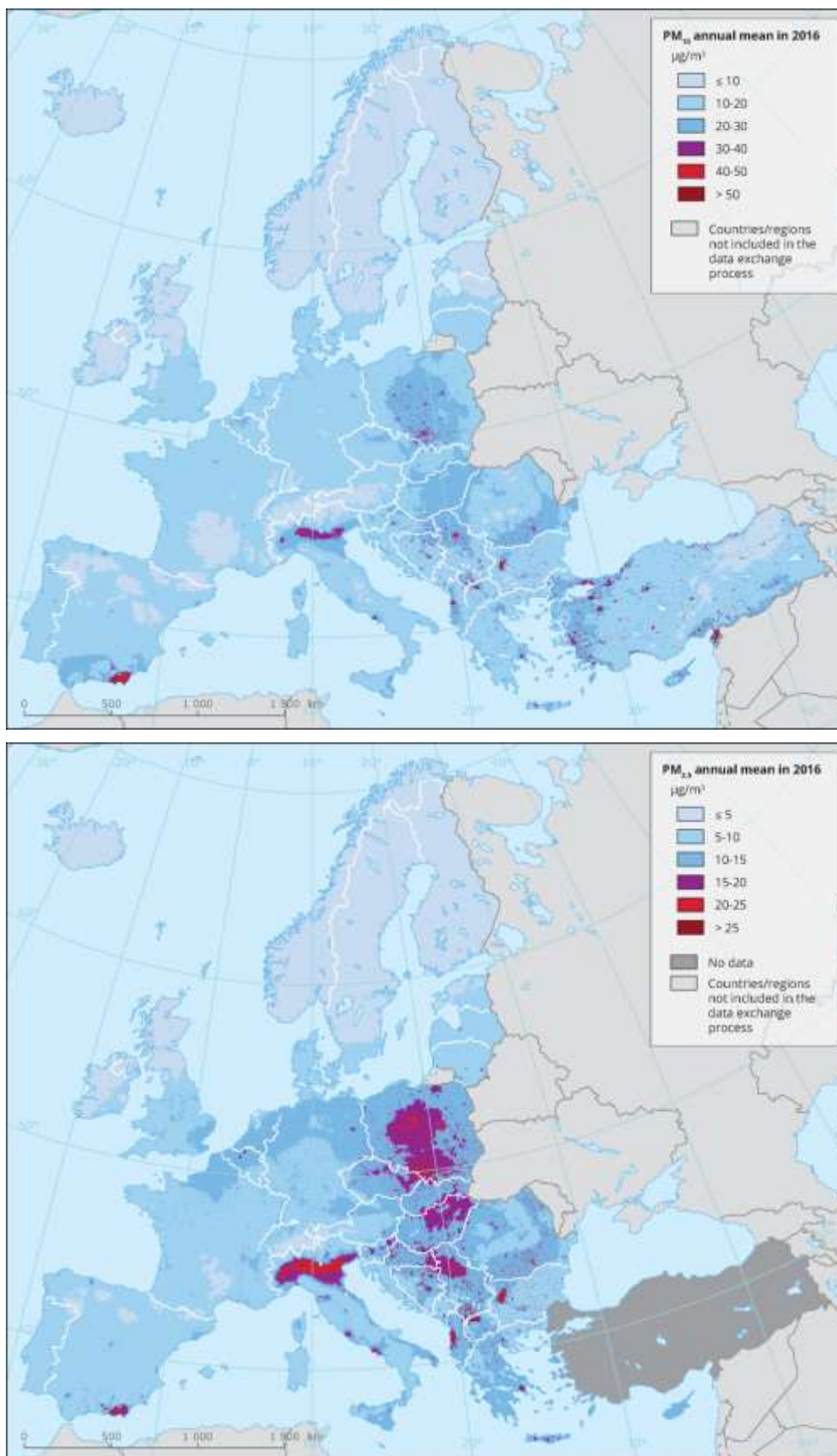
Tab. 1 Emise PM₁₀ v zájmové oblasti projektu „Informační systém kvality ovzduší v oblasti Polsko-Českého pohraničí ve Slezském a Moravskoslezském regionu“ (www.air-silesia.eu) v rámci Operačního programu přeshraniční spolupráce Česká republika-Polská republika 2007–2013 (OPPS ČR-PR 2007–2013) [5]

Skupina zdrojů	Emise PM ₁₀ [t/rok] 2006		Emise PM ₁₀ [t/rok] 2010	
	Česká strana	Polská strana	Česká strana	Polská strana
Průmyslové zdroje v oblasti	3667	6684	2092	4239
Průmyslové zdroje mimo oblast	490	7939	223	9161
Lokální topeniště	1695	8829	1589	8610
Doprava	1134	1083	911	961

Výsledkem specifického emisního profilu zájmové oblasti, ale také výrazného vzájemného přes-hraničního a mezi-oblastního transportu znečišťujících látek a jejich prekursorů jsou nadlimitní imisní koncentrace některých polutantů. Pro celý region hornoslezské pánve je za nejzávažnější považována problematika znečištění ovzduší suspendovanými částicemi, které spolu se sorbovanými polycyklickými aromatickými uhlovodíky představují nejvyšší rizika pro zdraví obyvatel [3].

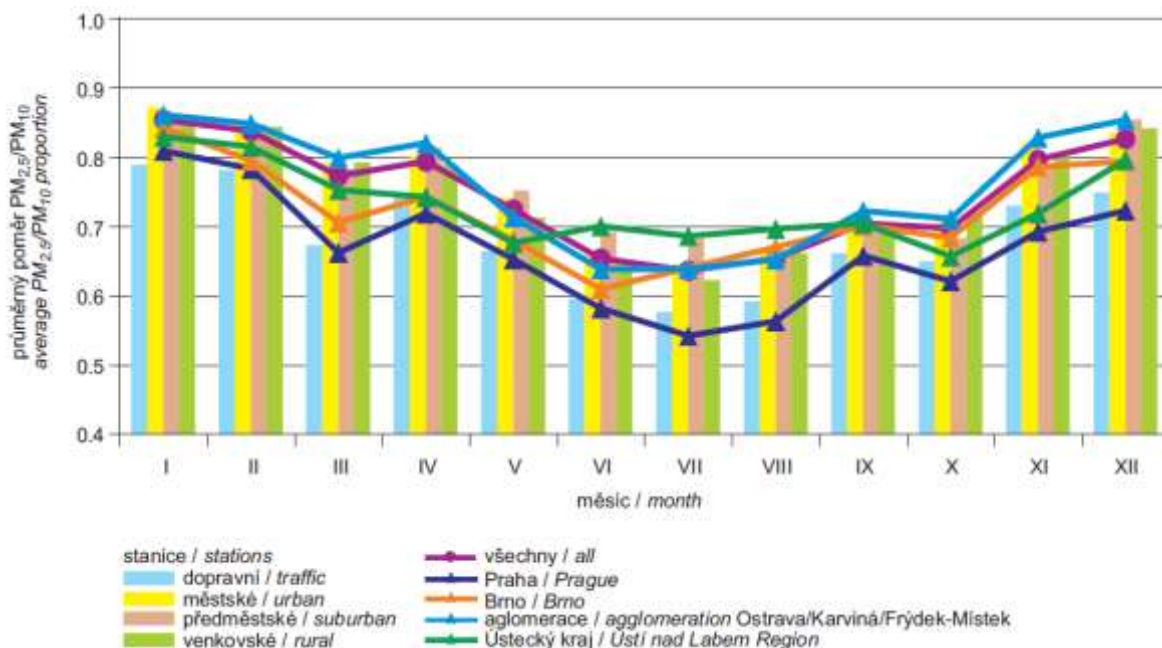
Negativní účinky vdechovaných částic na lidské zdraví se liší v závislosti na průměru částic, na jejich složení a původu [6]. V zájmové oblasti jsou trvale překračovány limitní koncentrace suspendovaných částic obou legislativně hodnocených frakcí suspendovaných částic, PM₁₀ i PM_{2,5}.¹ Těžiště znečištění částicemi v celé oblasti hornoslezské pánve ovšem leží na polské straně území (obr. 1) [7].

¹ Suspendované částice jsou částice, které v důsledku zanedbatelné pádové rychlosti přetrvávají dlouhou dobu v atmosféře. Suspendované částice PM₁₀/PM_{2,5} jsou částice, které projdou velikostně-selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 10/2,5 μm odlučovací účinnost 50 % [3].



Obr. 1 Koncentrační interpolované mapy průměrných ročních koncentrací suspendovaných částic v Evropě, rok 2016 [4]

Je třeba zdůraznit, že koncentrace suspendovaných částic i na venkovských či pozadových² stanicích jsou v aglomeraci Ostrava/Karviná/Frýdek-Místek výrazně vyšší než na obdobně klasifikovaných stanicích v ostatních částech ČR [3]. Částice menší než 2,5 µm mohou pronikat až do plicních sklípků a do krevního řečiště. Největší podíl částic se ukládá v plicích při velikosti mezi 1 až 2 µm. Účinky suspendovaných částic jsou ovlivněny jejich složením, další znečišťující látky mohou být sorbovány na jejich povrchu. Podíl těchto jemných částic je v aglomeraci dlouhodobě vyšší než v ostatních oblastech ČR [3], a to zejména v chladných obdobích roku (obr. 2).

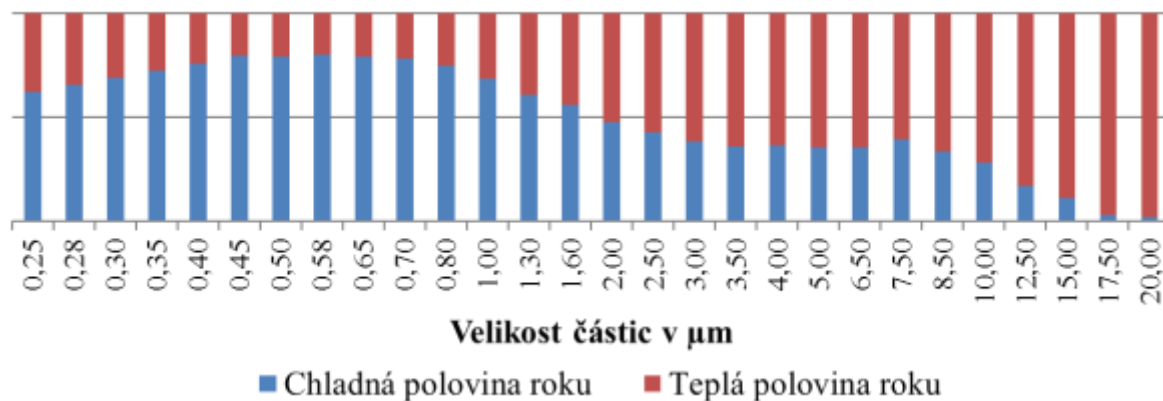


Obr. 2 Průměrné měsíční poměry PM_{2,5}/PM₁₀, 2017 [3]

Imisní zátěž způsobená částicemi (a tedy i na ně sorbovanými látkami) má výrazný sezonní chod. K nejčastějšímu výskytu smogových epizod s nadlimitními prahovými koncentracemi PM₁₀ dochází v nejméně chladných měsících roku, od prosince do února. V oblasti ostravské aglomerace a jejím okolí se však vysoké a nadlimitní krátkodobé koncentrace PM₁₀, na rozdíl od dalších částí ČR, mohou vyskytnout i v ostatních měsících roku.

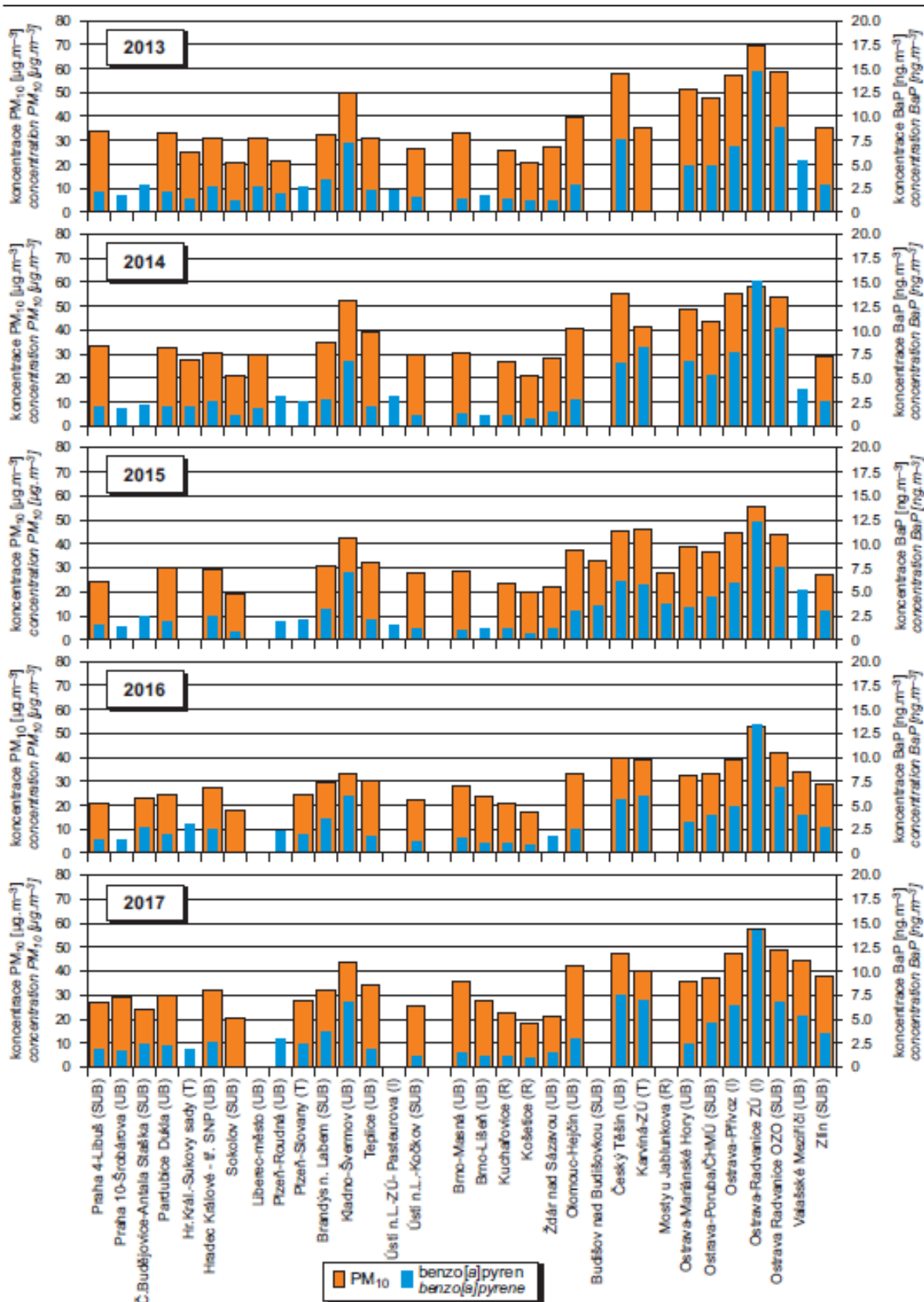
Počet menších jemných částic do 1 µm (převážně sekundární aerosol) je výrazně vyšší v chladné polovině roku, ve shodě s vyššími koncentracemi plynných prekursorů SO₂ a NO_x na Ostravsku v této části roku. Dlouhodobé sledování velikostního spektra jemných a hrubých aerosolových částic v Ostravě-Fifejdách (obr. 3) navíc dokresluje významný nárůst podílu částic do velikosti 1 µm ve smogově nejnepríznivějších situacích [8].

² Dle Vyhlášky č. 330/2012 Sb. 2012 o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích [189] se jedná o lokalitu, kde je patrná úroveň znečištění reprezentativní pro danou oblast bez jednoznačného vlivu některého zdroje.



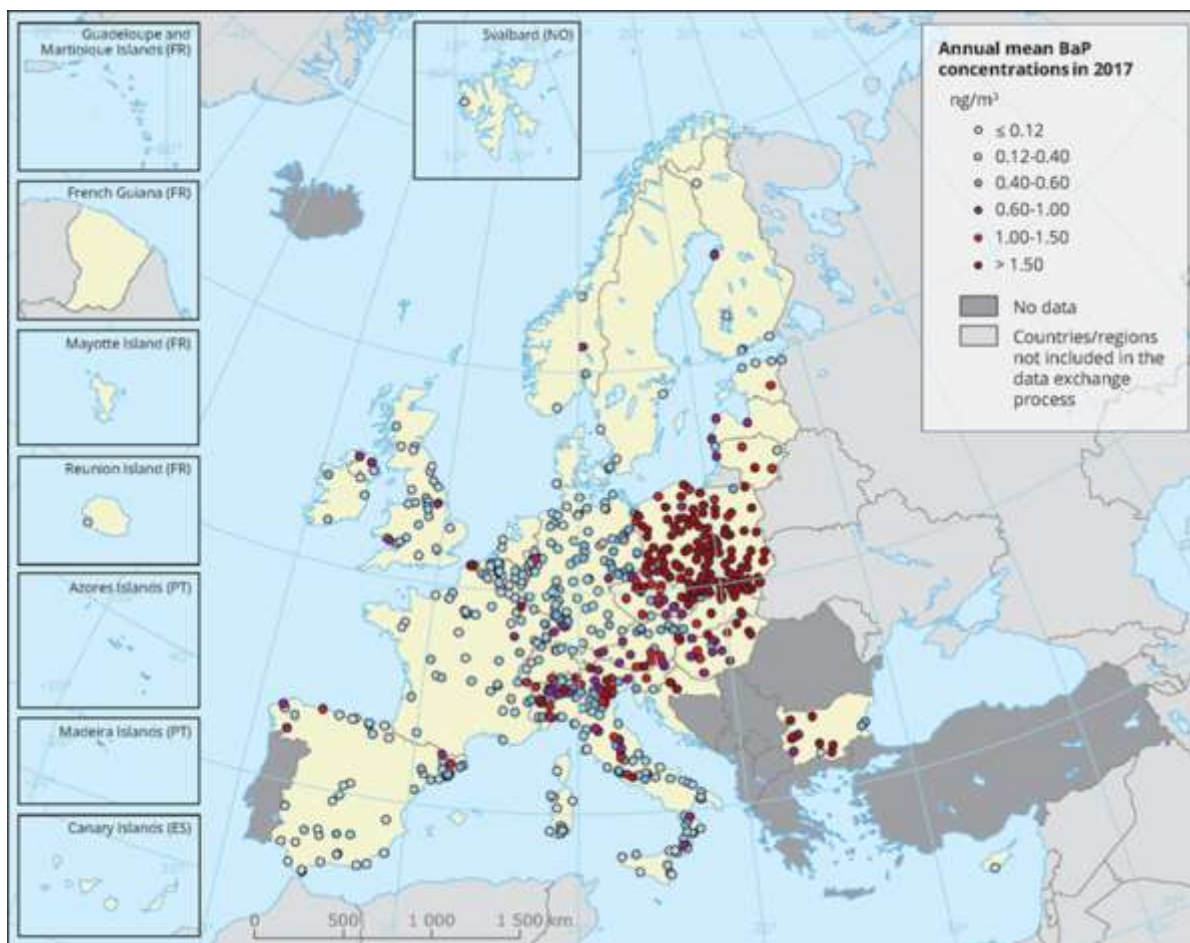
Obr. 3 Poměr průměrného počtu částic mezi chladnou a teplou polovinou roku v Ostravě-Fifejdech, 2008–2015 [8]

V současnosti jsou v zájmové oblasti nejvýraznějším zdravotním rizikem dlouhodobě vysoce nadlimitní koncentrace benzo[*a*]pyrenu jako indikátoru kontaminace prostředí karcinogenní organickou látkou. Celospolečensky akceptovatelná úroveň karcinogenního rizika benzo[*a*]pyrenu (nikoliv bezpečný práh), vyjádřená platným ročním imisním limitem pro ochranu zdraví lidí ve výši $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, je trvale překračována na všech stanicích stacionárního imisního monitoringu v celé oblasti hornoslezské pánve (na české i polské části území) ve všech letech [3], [9], a to na rozdíl od ostatních osídlených oblastí ČR, vícenásobně (obr. 4).



Obr. 4 Průměrná koncentrace benzo[a]pyrenu a částic PM₁₀ na jednotlivých lokalitách ČR v zimních měsících (leden, únor, prosinec), 2013–2017 [3]

Na evropské úrovni patří k nejvíce benzo[*a*]pyrenem znečištěným místům prakticky celá oblast Polské republiky (obr. 5). Násobně nadlimitní koncentrace této znečišťující látky v oblasti jižního Polska se vyskytují v celé oblasti hornoslezské pánve a tvoří alarmující imisní zátěž i na navazující části českého území, zvláště v oblasti Ostravské pánve.

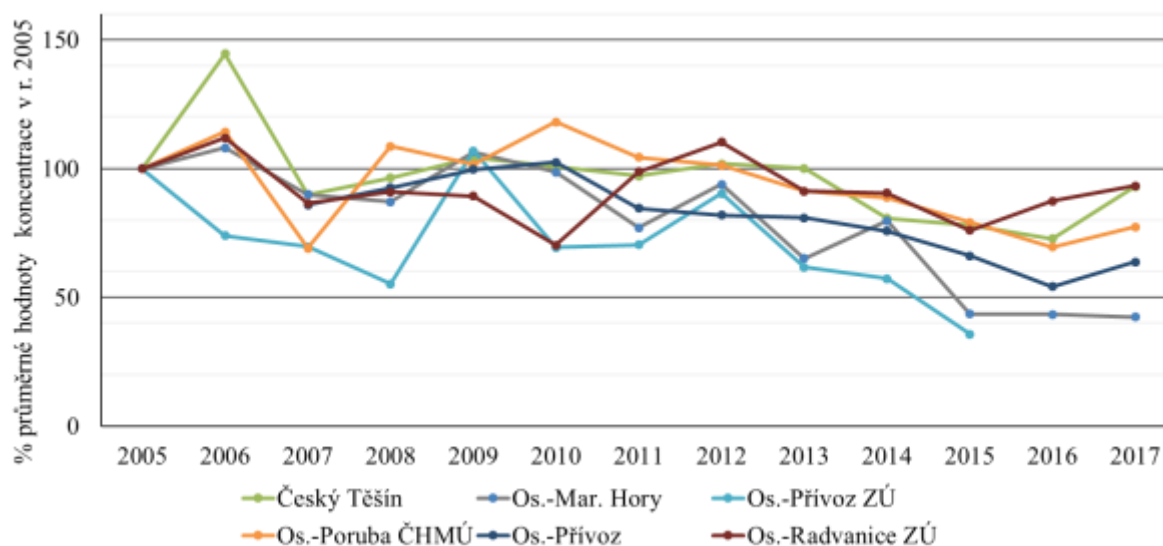


Pozn.: pozorované koncentrace BaP v roce 2017. Tečky v první barevné kategorii odpovídají koncentracím pod odhadovanou referenční hodnotou dle WHO ($0,12 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Tečky v poslední barevné kategorii odpovídají koncentracím přesahujícím cílovou hodnotu $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ dle směrnice o kvalitě vnějšího ovzduší z r. 2004. Do mapy jsou zahrnuty pouze stanice, které vykazují více než 14 % platných dat (z denních, týdenních nebo měsíčních měření).

Obr. 5 Průměrné koncentrace BaP v Evropě v roce 2017 [10]

Vysvětlením uvedených skutečností může být významný přeshraniční přenos znečištěného ovzduší ze Slezského vojvodství do oblasti Ostravské pánve. V Polsku je přibližně 60 % domácností vytápěno tuhými palivy, zvláště černým uhlím, jehož spalování produkuje vyšší množství emisí BaP než jiná paliva. Jen ve Slezském vojvodství je přibližně stejný počet domácností vytápějících tuhými palivy jako v celé ČR [11].

Vzhledem k analytickým možnostem a finanční náročnosti nepřetržitého imisního monitoringu polyaromatických uhlovodíků jsou dlouhodobější výsledky měření benzo[*a*]pyrenu i dalších PAHs k dispozici zatím pouze z omezeného počtu lokalit, a to hlavně na české části zájmového území. Trend průměrných ročních koncentrací BaP od roku 2005 (obr. 6) je možno hodnotit jako klesající, statisticky významný pokles byl však vyhodnocen pouze v Ostravě-Mariánských Horách, Ostravě-Prívozu (lokalita s průmyslovou charakteristikou) a v Ostravě-Porubě/ČHMÚ na městské pozadové lokalitě [12].



Obr. 6 Trend imisních charakteristik ročních průměrných koncentrací BaP (index, rok 2005 = 100) na vybraných lokalitách v Ostravě a v Českém Těšíně, 2005–2017 [12]

Zatímco v ČR došlo k poklesu emisí PAHs ve srovnání s rokem 1990 o téměř 100 procent, v Polsku se jedná o pokles jen o jednotky procent [13] a množství vypouštěných emisí uhlovodíků na území Polska patří mezi nejvyšší v rámci EU [9].

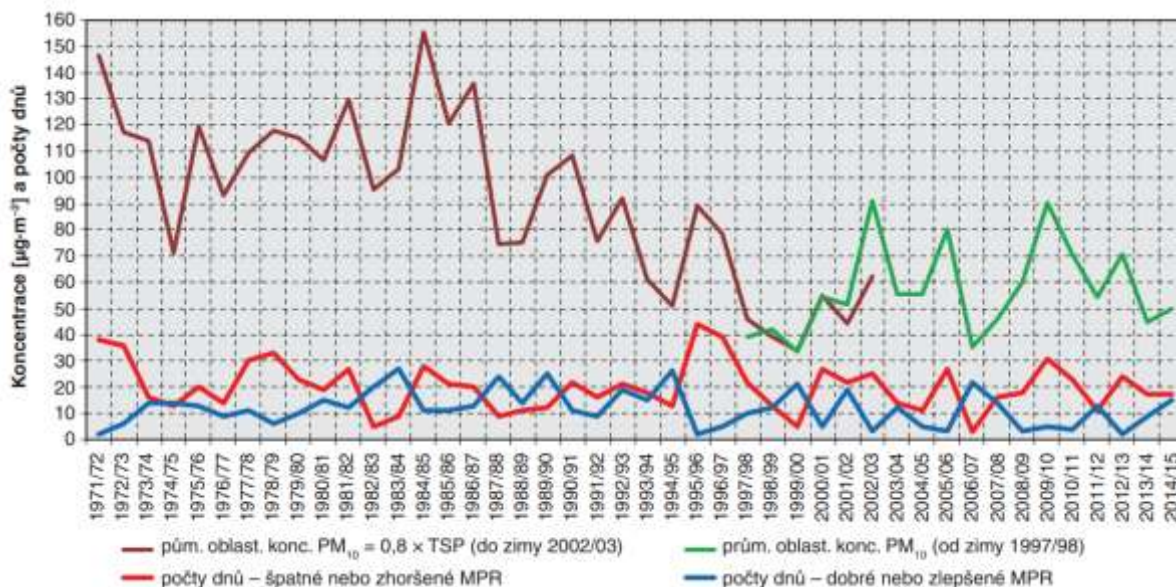
Nad rámec měření ve stacionární síti imisního monitoringu, kde probíhají téměř výhradně odběry a stanovení PAHs v pevné fázi, existuje v oblasti severní Moravy a Slezska poměrně málo přímých měření PAHs v plynné fázi. Od roku 2009 proto probíhají v Moravskoslezském kraji každoročně na dvou vybraných mimoměstských pozadových lokalitách měření manuálními vzorkovači suspendovaných částic, dotovaná z rozpočtu Moravskoslezského kraje. Cílem měření je doplnění konkrétních informací o úrovni znečištění. Výsledky měření napomáhají také ke zpřesňování imisních map ročního hodnocení kvality ovzduší, nejvýrazněji v případě mapy koncentrací benzo[*a*]pyrenu, u něhož je stacionárních měření omezený počet a výsledná mapa má vyšší nejistotu [3]. V rámci tohoto monitoringu je v šestidenním cyklu prováděno stanovení polyaromatických uhlovodíků v suspendovaných částicích PM₁₀, a to včetně stanovení lehkých polyaromátů fluorenu, fenantrenu, fluoranthenu a pyrenu, zachycených na polyurethanový filtr, které nejsou rutinně analyzovány ve Státní síti imisního monitoringu. Naměřené průměrné roční koncentrace benzo[*a*]pyrenu překročily limitní hodnotu 1 ng.m⁻³ v letech 2009–2017 na všech hodnocených krajských lokalitách s výjimkou venkovských pozadových horských lokalit na Červené hoře v Nížkém Jeseníku na hranici Olomouckého kraje a na Bílém Kříži v Moravskoslezských Beskydech [14]. Vzhledem k závažnosti znečištění ovzduší polyaromatickými uhlovodíky v posuzovaném regionu bude jejich problematika podrobněji popsána v samostatných podkapitolách.

1.2. Vliv meteorologických podmínek na kvalitu ovzduší

Výslednou kvalitu vnějšího ovzduší zásadním způsobem ovlivňují meteorologické podmínky, které determinují podmínky rozptylu a šíření znečišťujících látek primárního i sekundárního původu v atmosféře. Za rozhodující meteorologické podmínky rozptylu jsou považovány směr a rychlost větru (proudění) a teplota vzduchu. Při vyšší rychlosti větru je rozptyl atmosférických polutantů intenzivnější a koncentrace znečišťujících látek jsou výsledně nižší. Ovšem při vysokých rychlostech větru může naopak docházet k resuspenzi, tj. znovuzvíření částic už jednou usazených na zemském povrchu. Vliv teploty vzduchu na znečištění ovzduší

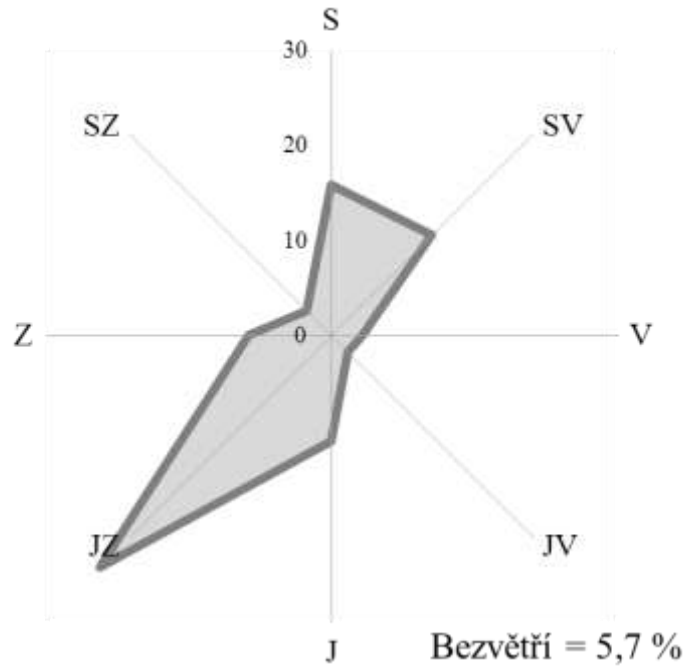
se projevuje dvojím způsobem. Změny teploty vzduchu s výškou, tzv. vertikální teplotní zvrstvení, podmiňují vertikální stabilitu ovzduší a tím i vertikální šíření a rozptyl znečišťujících látek v atmosféře. Čím je teplotní zvrstvení stabilnější (teplota vzduchu se zvětšující se výškou nad zemí klesá pomaleji, nemění se, nebo dokonce stoupá), tím hůře se znečišťující látky vertikálně rozptylují. Nejméně příznivou situací je tzv. teplotní inverze, při které je teplota ve vyšší hladině atmosféry vyšší než v nižší hladině. Teplota vzduchu rovněž může nepřímo ovlivňovat množství emisí. Při nižších teplotách se zintenzivňuje vytápění a množství emisí se zvyšuje. Nezanedbatelný vliv na míru znečištění ovzduší mají ovšem i atmosférické srážky, které často snižují imisní úroveň vymýváním znečišťujících látek z ovzduší [2].

Na celkové hodnoty ročních průměrných koncentrací nejvýznamnějších polutantů ve vnějším ovzduší má vliv vysoká meziroční proměnlivost koncentrací škodlivin, která závisí na meteorologických podmínkách zejména v chladné polovině roku (výjimkou je oxidační typ smogu, jehož indikátorem jsou legislativně sledované koncentrace přízemního ozonu s maximálními koncentracemi dosahovanými v teplé části roku). Imisní charakter chladných období (měsíce chladné poloviny roku, říjen až březen) je dominantně určován charakterem rozptylových podmínek a meteorologických prvků zimního období (nejčastěji prosinec až únor) (obr. 7). Proto jsou hodnocení meteorologických parametrů a znečištění ovzduší z velké části zaměřena na tuto část roku.



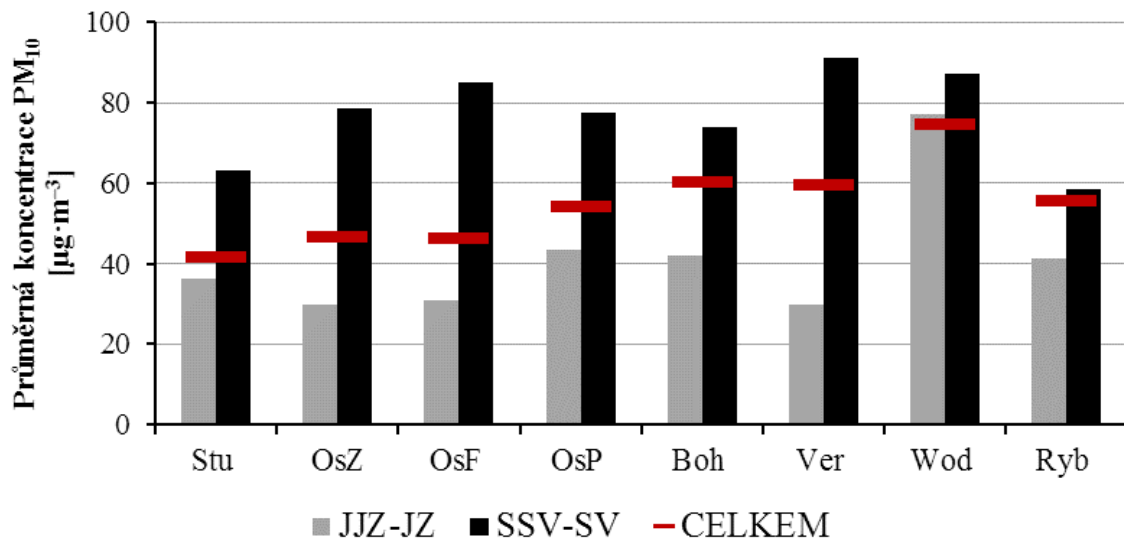
Obr. 7 Průměrné koncentrace PM₁₀ na Ostravsku v zimních obdobích a sezonní počty dnů s denními typy meteorologických podmínek rozptylu [15]

Pro severovýchodní Moravu je typické proudění vzduchu převážně z jihozápadních směrů, které souvisí s orografickým vlivem orientace Moravské brány (obr. 8). Tento vliv na převažující směry proudění se projevuje i v přilehlých částech Slezského vojvodství v Polsku [16].



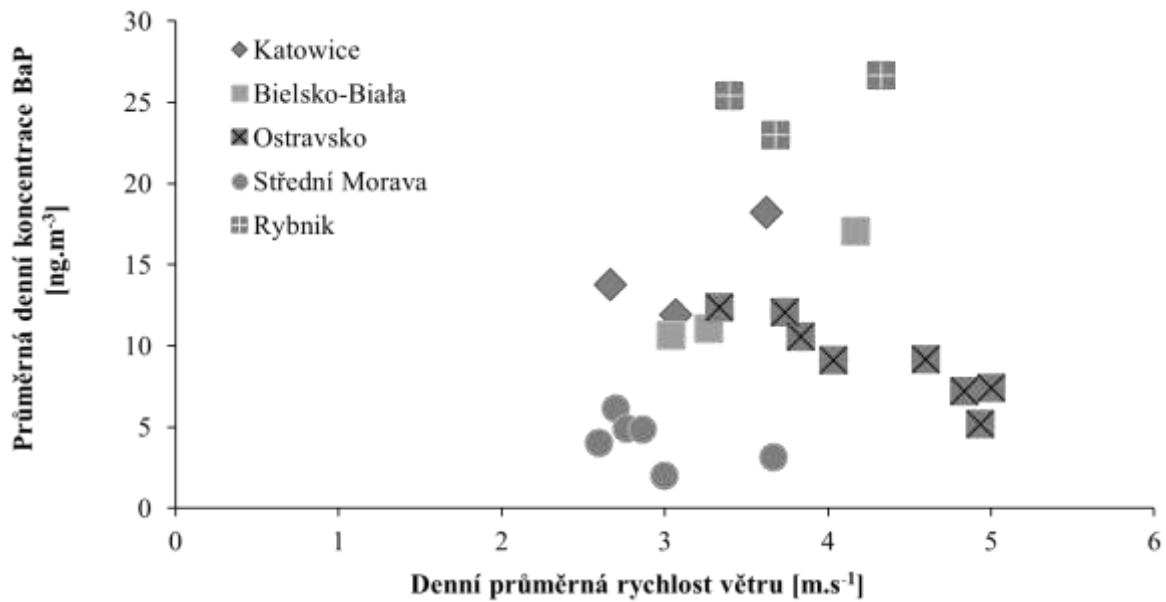
Obr. 8 Směr větru v % (větrná růžice) Ostrava-Mošnov 2004–2013

Na základě dlouhodobých hodnocení imisně-meteorologických podmínek v oblasti Ize v rámci hrubého zjednodušení ovšem odhadovat, že při převážně dobrých rozptylových podmínkách (častějších při jihozápadním proudění) jsou škodliviny v nižších vrstvách troposféry většinou přenášeny z regionu Moravskoslezského kraje do regionu Slezského vojvodství, zatímco při převážně zhoršených rozptylových podmínkách (typicky při situacích se slabým severovýchodním prouděním) tomu bývá naopak (obr. 9). Takto lze hodnotit přibližně polovinu dnů kalendářního roku s relativně ustáleným prouděním v převládajících směrech[16].



Obr. 9 Průměrné koncentrace PM_{10} v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v termínech s trváním uvedeného směru proudění déle než dvě hodiny v chladné polovině roku v profilu Studénka–Rybník, 2009–2012 (Wod, Ryb lokality v Polsku, ostatní lokality na českém území)[16].

Obdobné meteorologické podmínky se v různých oblastech Moravy a Slezska nevyznačují podobně vysokou úrovní znečištění ovzduší, jak lze sledovat například při porovnání zimních rychlostí proudění a koncentrací BaP v rámci oblastí ostravské průmyslové aglomerace, přílehlé části Slezského vojvodství v Polsku a některých dalších moravských regionů (obr. 10).

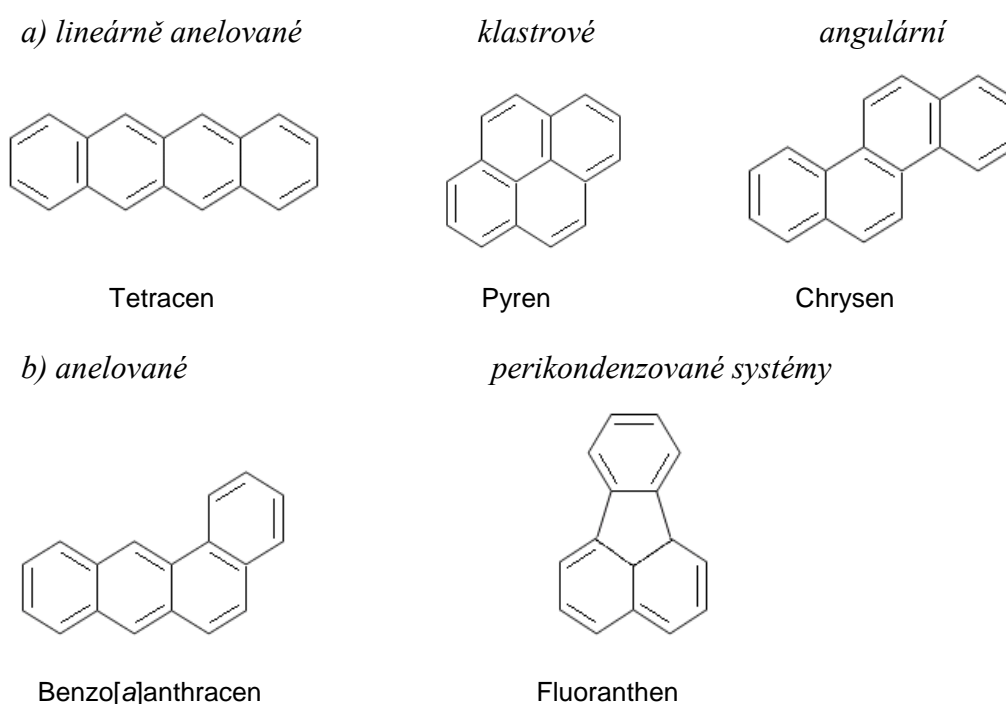


Obr. 10 Závislost koncentrací BaP v zimním období (prosinec až únor) na rychlosti větru na severní a střední Moravě a v polském příhraničí 2011–2014 [17]

2. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs, PAU, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, polykondenzované aromatické uhlovodíky, polycyklické vícejaderné aromatické uhlovodíky, polyaromáty) jsou velkou skupinou organických sloučenin se dvěma nebo více kondenzovanými aromatickými jádry v molekule, skládající se pouze z uhlíku a vodíku, bez přítomnosti heteroatomů. Obvykle se vyskytují ve složitých směsích. PAHs tvořené méně než pěti aromatickými jádry jsou označovány jako "lehké", polyaromatické uhlovodíky tvořené pěti a více aromatickými cykly se označují jako "těžké" (jsou stabilnější a toxičtější) [18].

Při klasifikaci PAHs podle typu uspořádání kondenzovaných benzenových jader v molekule se látky dělí na lineárně anelované, klastrově uspořádané (minimálně jedno jádro je obklopeno alespoň třemi jinými kondenzovanými jádry) a angulárně uspořádané. Uspořádání jader určuje stabilitu PAHs [19]. V lineárním uspořádání je stabilita PAHs obecně nejmenší, v klastrovém vzrůstá a dosahuje maxima v angulárním uspořádání (obr. 11).

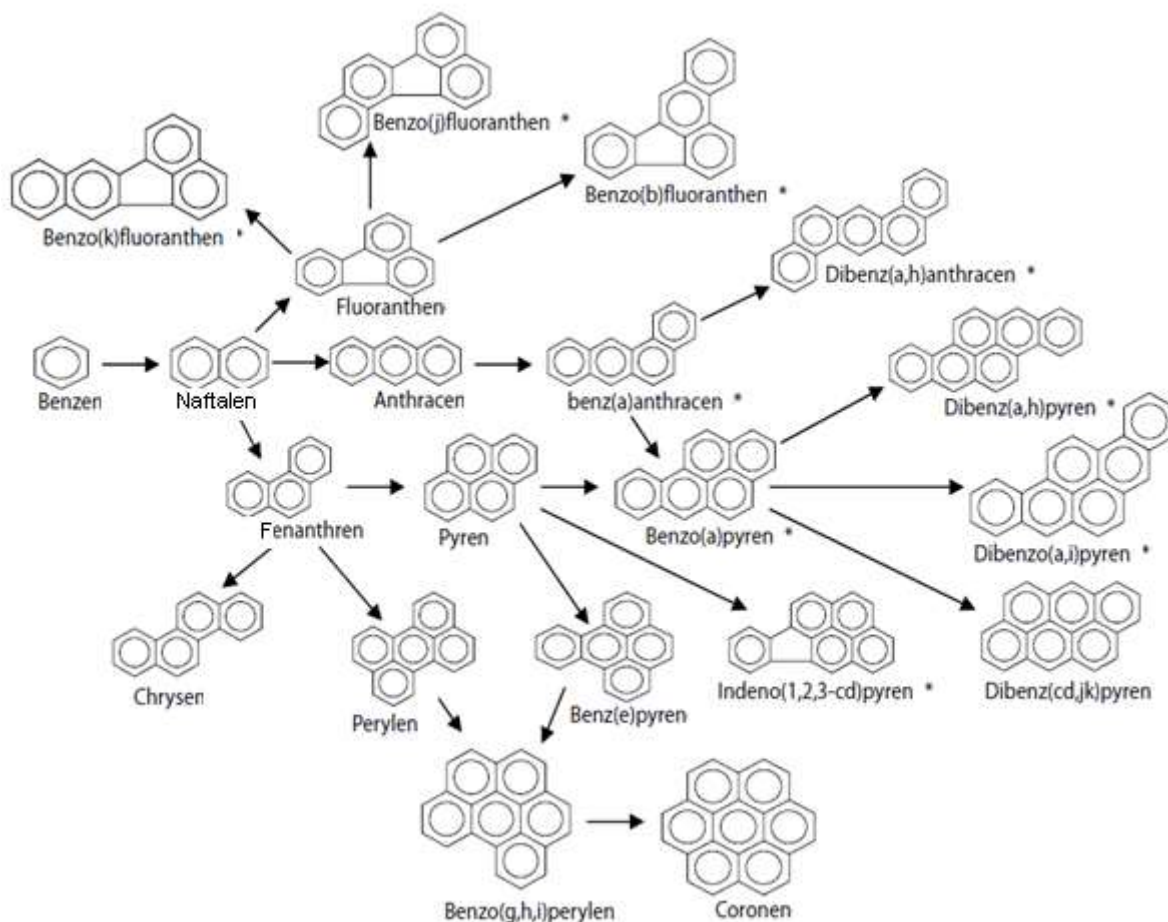


Obr. 11 Klasifikace PAHs podle struktury a) podle uspořádání kondenzovaných benzenových jader v molekule, b) podle způsobů kondenzace – uspořádání terciárních uhlíků [20], [21]

Do životního prostředí se PAHs dostávají jak z přírodních, tak z antropogenních zdrojů, přičemž tento druhý způsob dnes zcela převyšuje přirozený vznik PAHs. Specifické vlastnosti PAHs jako jsou jejich semivolatilita, malá rozpustnost, schopnost působit mutageně případně karcinogenně i fakt, že mohou být snadno transportovány na velké vzdálenosti v atmosféře a reagovat v přítomnosti slunečního záření s O_3 a NO_x , z nich činí závažné atmosférické polutanty již při obecně nízkých koncentracích v ovzduší [22]. Možnost dálkového atmosférického transportu PAHs je příčinou kontaminace prakticky všech složek životního prostředí (obr. 12) [23].

U PAHs může docházet k bioakumulaci v živých organismech. Jsou to rovněž látky ohrožující rozmnožování (reprotoxické) a teratogenní (poškozující plod). Jsou považovány za typické představitele perzistentních organických polutantů (POPs). PAHs byly rovněž klasifikovány jako toxické persistentní látky (TPS) [24], (tab. 2). Podle některých klasifikací spadají částečně také do skupiny těkavých organických sloučenin (VOCs) [25]. Jedná se o skupinu

semivolatilních [22], středně až vysoce lipofilních polutantů široce rozšířených ve všech složkách prostředí. Nejčastěji jsou sledovány PAHs v rozsahu molekulových hmotností od 128 až po 278 [20].

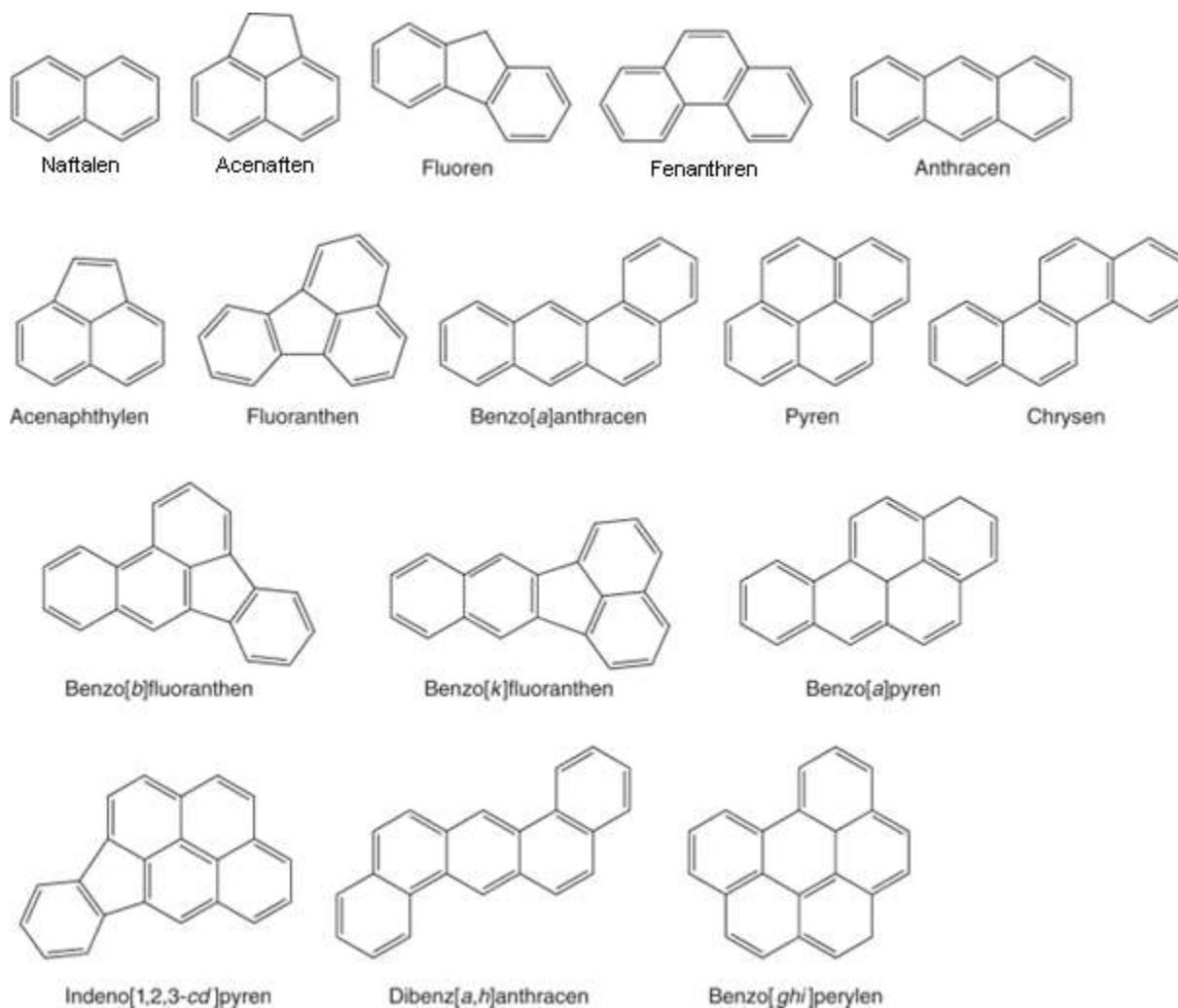


Obr. 12 Vzájemné strukturální příbuzenské vztahy PAHs v životním prostředí. Strukturální formy a izomery označeny * [20]

16 PAHs (obr. 13) bylo zahrnuto do seznamu prioritních polutantů Agentury ochrany životního prostředí Spojených států amerických [26] vzhledem k jejich negativním dopadům na životní prostředí: naftalen, acenaftalen, acenaften, fluoren, fenanthren, anthracen, fluoranthren, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*a*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen, indeno[1,2,3-*c,d*]pyren a benzo[*ghi*]perylene. Agentura Spojených států pro sledování toxických látek a registr nemocí [27] považuje za prioritní 17 PAHs – navíc proti US EPA prioritním sloučeninám uvádí benzo[*j*]fluoranthren:

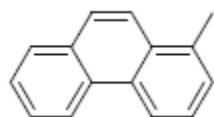
PAHs	Rozdělení částice/plynná fáze
Acenaften	plynná fáze
Acenaftalen	plynná fáze
Anthracen	částice, plynná fáze
Fenanthren	částice, plynná fáze
Pyren	částice, plynná fáze
Benzo[<i>a</i>]anthracen	částice
Chrysen	částice
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	částice
Benzo[<i>j</i>]fluoranthren	částice

Benzo[<i>k</i>]fluoranthen	částice
Benzo[<i>a</i>]pyren	částice
Benzo[<i>e</i>]pyren	částice
Fluoranthen	částice, plynná fáze
Fluoren	plynná fáze
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	částice
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	částice
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyren	částice

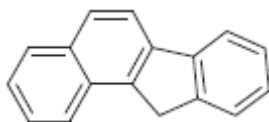


Obr. 13 Struktury PAHs uvedených v seznamu prioritních polutantů US EPA [26].

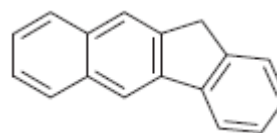
Světová zdravotnická organizace (WHO) přidala k 16 PAHs US EPA 17 dalších PAHs (obr. 14), celkem tak podléhá regulaci 33 PAHs – 31 mateřských PAHs plus dva alkylderiváty [28].



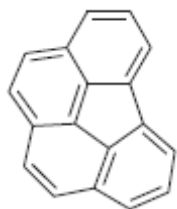
1-Methylfenanthren



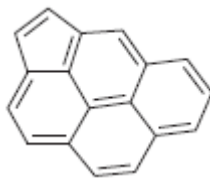
Benzo[a]fluoren



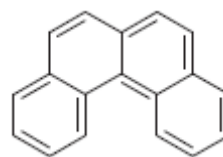
Benzo[b]fluoren



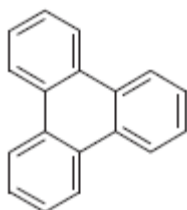
Benzo[ghi]fluoranthren



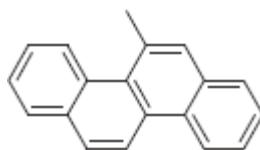
Cyklopenta[cd]pyren



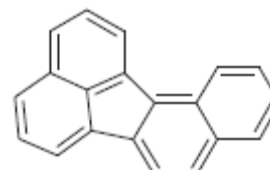
Benzo[c]fenanthren



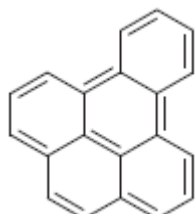
Trifenylen



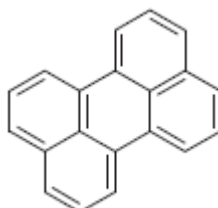
5-Methylchrysen



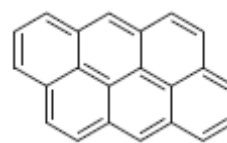
Benzo[j]fluoranthren



Benzo[e]pyren



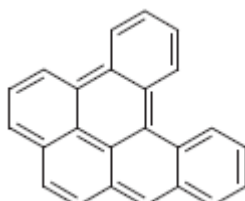
Perylen



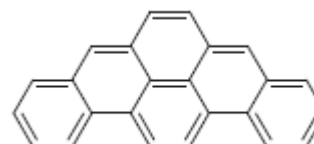
Anthanthren



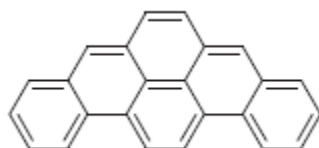
Coronen



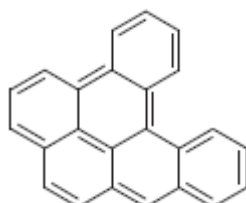
Dibenzo[a,e]pyren



Dibenzo[a,h]pyren



Dibenzo[a,i]pyren



Dibenzo[a,l]pyren

Obr. 14 Struktury PAHs uvedených WHO [28], podle [29]

Tab. 2 Vybrané PAHs s vykazovanými účinky ve studiích týkajících se životního prostředí a zdraví [30]

WHO EHC ^{a)}	GENO ^{a,b)}	CARC ^{a,b)}	US EPA ^{c)}	U. S. ATSDR ^{d)}	IARC ^{e)}	Borneff ^{f)}	UNECE POPS ^{g)}	ISO 17993 ^{g)}
acenaften	(?)	(?)	X	X				X
acenaftylen	(?)	chybí data	X	X				
anthren	(+)	+						
anthracen	–	–	X	X				X
benzo[<i>a</i>]anthracen	+	+	X	X	X (2A)			X
benzo[<i>b</i>]fluoranthen	+	+	X	X	X (2B)	X	X	X
benzo[<i>j</i>]fluoranthen	+	+		X	X (2B)			
benzo[<i>ghi</i>]fluoranthen	(+)	(–)						X
benzo[<i>k</i>]fluoranthen	+	+	X	X	X (2B)	X	X	X
benzo[<i>a</i>]fluoren	(?)	(?)						
benzo[<i>b</i>]fluoren	(?)	(?)						
benzo[<i>ghi</i>]perylene	+		X	X		X		
benzo[<i>c</i>]fenanthren	(+)	+						
benzo[<i>a</i>]pyren	+	+	X	X	X (2A)	X	X	X
benzo[<i>e</i>]pyren	+	?	X*	X				
chrysen	+	+	X	X				X
coronen	(+)	(?)	X*					
cyklopenta[<i>cd</i>]pyren	+	+						
dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	+	+	X	X	X (2A)			X
dibenzo[<i>a,e</i>]pyren	+	+			X (2B)			
dibenzo[<i>a,h</i>]pyren	(+)	+			X (2B)			
dibenzo[<i>a,i</i>]pyren	+	+			X (2B)			
dibenzo[<i>a,l</i>]pyren	(+)	+			X (2B)			
fenanthren	(?)	(?)	X	X				X
fluoranthen	+	(+)	X	X		X		X
fluoren	–	–	X	X				X
indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	+	+	X	X		X	X	X
5-methylchrysen	+	+						
1- methylfenanthren	+	(–)						
naftalen	–	(?)	X					X
perylene	+	(–)						
pyren	(?)	(?)	X	X				X
trifenylen	+	(–)						

a) [28]

b) GENO= genotoxicita; CARC= karcinogenita; + pozitivní; – negativní; ? sporné; závorky – výsledek odvozen z malé databáze [28]

c) US Environmental Protection Agency (US EPA) Method 610 PAHs [31]; PAHs označené hvězdičkou (*) zahrnutý v metodě TO-13A [32] pro PAHs v ovzduší [33]

d) Americká agentura pro toxické látky a registr nemocí (ATSDR): Toxikologické profily PAHs [27]

e) Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC): identifikováno jako pravděpodobný (2A), nebo možný (2B) lidský karcinogen – podskupina z přehledu [34]

f) [35]

g) Mezinárodní organizace pro normalizaci [36]: Metoda 17993:2002 Water quality – Determination of 15 PAH in water by HPLC-FL after liquid-liquid extraction.

Čisté sloučeniny PAHs jsou bezbarvé, bílé nebo nažloutlé krystalické pevné látky. Jsou velmi málo rozpustné ve vodě, ale snadno se rozpouštějí v tucích a olejích. V životním prostředí podléhají procesům vypařování, fotooxidaci, chemické oxidaci, adsorpci na půdní částice, vyplavování a mikrobiálnímu rozkladu [37].

V atmosféře tvoří polyaromatické uhlovodíky častou součástí organických látek, které se zde nacházejí v plynné fázi nebo vázané (kondenzované) na částice [38] PM – particulate matter – suspendované částice, dříve též nepřesně „prašný aerosol“, „polétavý prach“. Rozdělení PAHs na fáze plyn/částice závisí na molekulové hmotnosti sloučenin a na meteorologických

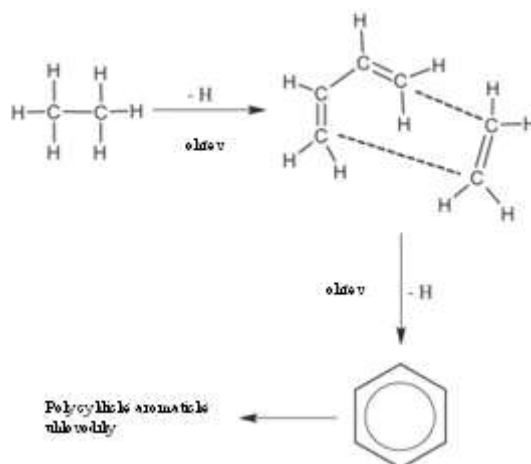
podmínkách – teplotě, vlhkosti a srážkách [39], [40]. Nízkomolekulární PAHs se častěji ve větší míře nacházejí v plynné fázi (sloučeniny se dvěma nebo třemi aromatickými jádry), zatímco PAHs s vyšší molekulovou hmotností (se třemi a více jádry), jejichž podíl tvoří za průměrných teplot v atmosféře 70–90 %, jsou naopak častěji vázány na částice [40], [41], [42], [43], [43], [44], [45].

Z tohoto důvodu je třeba pro efektivní řízení kvality ovzduší analyzovat množství, rozšíření a potenciální zdroje PAHs ve vnějším ovzduší jak ve formě aerosolů, tak zároveň i plynů. Většina PAHs vázaných na částice je asociována s jemnou frakcí suspendovaných částic. Největší podíl PAHs je v atmosféře vázán na povrch respirabilní frakce částic o průměru do jednoho až dvou mikrometrů [47], [47], konkrétně ve studii 22 rizikových PAHs je uváděn podíl PAHs vázaných na částice o velikosti 0,43–1,1 μm v rozmezí 57–70 % celkové koncentrace [49], přičemž samotný podíl PAHs na nejjemnějších částicích velikosti < 0,49 μm se může pohybovat okolo 60 % [50]. Jen malá část PAHs, maximálně do 10 %, je vázána na částice hrubé frakce nad 10 μm [51], [52], [53].

Expozice člověka vnějšmu ovzduší představuje pouze část celkové lidské inhalační expozice. Například v mírném podnebném pásmu lidé tráví v průměru 80–90 % života v interiéru [55]. Pro hodnocení celkové inhalační expozice je proto nezbytné i hodnocení významu příspěvku vnitřního prostředí [56].

2.1. Vznik PAHs

Mechanismus vzniku PAHs zahrnuje dva kroky: pyrolýzu a pyrosyntézu (obr. 15). Při teplotách nad 700 °C dochází k pyrolýze organické hmoty (zvláště za podmínek nedokonalého spalování, za omezeného přístupu kyslíku) a vznikají nestabilní prekurzory PAHs, fragmenty nebo radikály. Ty se pak ve fázi pyrosyntézy rekombinují při teplotách 500–800 °C na poměrně stabilní aromatické uhlovodíky [21]. Volné radikály se spojí v acetylen, který dále kondenzuje s aromatickými kruhovými strukturami, jež jsou odolné vůči tepelné degradaci. Obrázek 15 znázorňuje vytváření těchto cyklů počínaje ethanem. Podle poměru C/H a molekulární struktury paliva se mění tendence uhlovodíků tvořit polycyklickou strukturu pyrosyntézou v řadě aromáty > cykloalkeny > alkeny > parafíny [57].



Obr. 15 Pyrosyntéza PAHs začínající ethanem [57]

PAHs vznikají nedokonalým spalováním organické hmoty. Nejvýznamnějšími zdroji PAHs jsou emise z benzínových a dieselových motorů, spalovny odpadů, lokální zdroje vytápění (spalování různých druhů paliv, např. uhlí, dřevo, olej), průmyslové procesy (koksárenství,

rafinerie ropy, zplyňování a zkapalňování uhlí, výroba hliníku a cementu), vypařování ze znečištěných půd [58].

Spalovací procesy, při nichž dochází k emisi PAHs, najdeme také v zemědělství – pálení rostlinných zbytků, např. rýže, pšenice, fazolí, cukrové třtiny [60], při spalování dřeva a dřevěného uhlí [61], [79], při lesních požárech včetně hořících půd, v otevřených topeništích spalováním fosilních paliv, odpadů, při rekreačních aktivitách jako jsou např. kouření tabáku [64], pálení svíček [65], provozování sportovních a dalších aktivit v halách [66], grilování [67] a při požárech [62]. Podíl lehkých a těžkých, stejně tak jako genotoxických PAHs ovlivňují podmínky hoření.

Mezi přírodní zdroje PAHs jsou zahrnovány vulkanická činnost, lesní a stepní požáry a jen ve velmi malé míře biosyntéza prostřednictvím terestrické vegetace nebo aktivity mikroorganismů [68], [69]. Existují rovněž kosmické zdroje PAHs, jsou jimi uhlíkaté chondrity, které vznikají v hlavním pásu planetek [72].

Emisní faktory – předpokládané množství emisí PAHs z různých zdrojů – podle hlavních kategorií emisí (domácí, mobilní, průmyslové, zemědělské a přírodní) jsou přehledně uvedeny v [57]. Mezi PAHs vyráběné pro komerční využití patří naftalen, fluoren, anthracen, fenantren, fluoranthen, pyren [57].

Pro identifikaci původu PAHs v deponovaných částicích, sedimentech, půdách apod. lze antropogenní zdroje PAHs dělit na pyrogenní, které vznikají při spalování fosilních paliv a biomasy jako vedlejší produkty, a na zdroje petrogenní (spalovací), pocházející ze spalování ropných produktů, včetně kerosinu, benzínu, motorové nafty, mazacích olejů [70], [71].

2.2. Procesy degradace PAHs

Reakce s hydroxylovými radikály ($\bullet\text{OH}$) ve dne a nitrátovými radikály ($\bullet\text{NO}_3$) v noci jsou nejdůležitější abiotickou cestou degradace a odstranění PAHs z troposféry [73], [74]. Obecně mezi procesy degradace chemických látek v ovzduší pro sloučeniny v plynné fázi i vázané na částicích patří fotolýza, reakce s ozonem, reakce s kyselinami – HNO_3 a H_2SO_4 vznikajícími z NO_x a SO_x [75].

Fotodegradace je klíčovým procesem určujícím dobu setrvání a osud PAHs vázaných na částicích, a to jak v atmosféře, tak i následně po depozici [76]. Adsorpce PAHs na vysoce porézní uhlík, částice jako saze nebo popílek, může polyaromátům poskytnout určitou ochranu před fotooxidací.

Fyzikálními procesy úbytku PAHs z atmosféry jsou mokrá depozice (kapalně i pevně srážky) i depozice suchá (pevné částice) na kapalně a pevně povrchy [77], na nichž následně může docházet k mikrobiální biodegradaci PAHs [78]. Procesy spojené s depozicí závisí hlavně na velikosti částic a na meteorologických podmínkách [79].

2.3. Identifikace zdrojů PAHs

Pro identifikaci zdrojů slouží specifické PAHs, navržené jako indikátory pro určité procesy, které uvolňují PAHs do životního prostředí, tvořící tzv. podpisy zdrojů. Pro určení příspěvku jednotlivých zdrojů jsou využívány koncentrační profily a poměry PAHs [80].

Přestože jsou PAHs emitovány z mnoha různých zdrojů, některé PAHs v emisích určitých zdrojů převažují, což umožňuje definovat diagnostické poměry vybraných PAHs a vede k jejich častému použití při identifikaci zdrojů emisí aerosolů [82], [83], [2]. Tato hodnocení diagnostických poměrů však nemusí být vždy přesná a jednoznačná, je třeba je používat

s opatrností. Poměry mohou být zkresleny např. kvůli reaktivitě některých PAHs s ostatními atmosférickými polutanty [71], [85], [84].

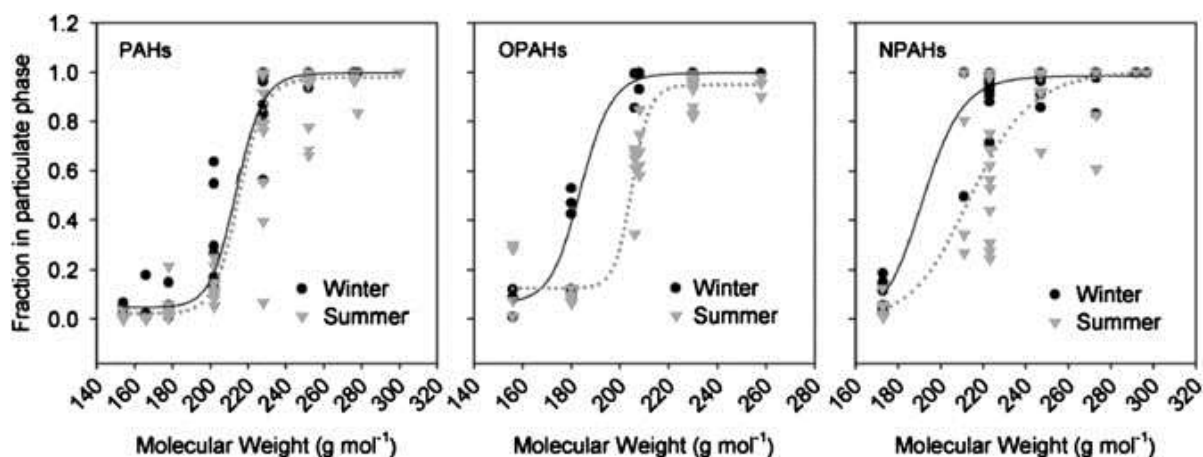
Nejstarší a nejrozšířenější vícerozměrnou statistickou technikou v oblasti věd o atmosféře je analýza hlavních komponent (PCA). Zjednodušuje interpretaci komplexních systémů a transformuje původní sadu proměnných do menšího souboru lineárních kombinací, který odpovídá za většinu z rozptylu původního souboru. Primární funkcí této analýzy je snížení počtu proměnných při co nejlepším zachování původní informace. Proměnné s podobnými vlastnostmi jsou seskupeny do faktorů. Tyto faktory lze interpretovat buď jako zdroje emisí, nebo chemické interakce. V praxi však mnoho z těchto faktorů ukazuje na více než jednu možnou příčinu [57].

2.4. Skupiny derivátů PAHs

Po uvolnění do životního prostředí se PAHs rozptýlí do vzduchu, vody, půdy nebo sedimentu, kde dochází k jejich chemickým a fotochemickým transformacím, kterými se tvoří produkty víceméně inertnější než jejich mateřské PAHs. Během výskytu v atmosféře mohou PAHs reagovat s dalšími znečišťujícími látkami nebo atmosférickými plyny (NO_x , SO_x , OH, O_3), nebo může docházet k jejich fotolýze. Tyto reakce způsobují degradaci PAHs v atmosféře, přičemž se vytváří mutagennější nebo toxičtější sloučeniny, například dusíkaté nebo kyslíkaté deriváty PAHs; tyto reakce vykazují sezonní variace (obr. 16). V létě pravděpodobně převládají fotochemické reakce s kyslíkem a sekundárními polutanty jako jsou ozon, hydroxylové radikály a hydroperoxyl, v zimě dochází k reakcím s oxidy dusíku [86], [87], [88]. V environmentálních směsích byla identifikována řada derivátů PAHs, z nichž mezi nejvýznamnější patří skupina nitro-, oxy-, hydroxy- a alkyl- PAHs a od nich odvozených „směsných“ derivátů PAHs, které obsahují více druhů funkčních skupin v jedné molekule.

Osud derivátů polycyklických aromatických uhlovodíků závisí především na jejich fyzikálních, chemických a environmentálních vlastnostech, které vycházejí z vlastností jejich mateřských sloučenin, jsou však přítomností funkční skupiny mírně pozměněny. Nejméně výraznou změnou z hlediska osudu molekuly v prostředí je zavedení alkylové skupiny, ačkoliv i ta je schopna pozměnit rozložení elektronové hustoty v molekule a změnit tak její reaktivitu nebo toxické účinky. Více se ve fyzikálně-chemických parametrech od svých mateřských sloučenin liší deriváty obsahující polární funkční skupinu ($-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $=\text{O}$), která výrazně ovlivňuje vlastnosti i environmentální chování dané molekuly, jako např. mobilitu, persistenci, atd.

Jedněmi z nejdůležitějších údajů pro předpověď osudu a distribuce látky v prostředí jsou její rozdělovací koeficienty, především rozdělovací koeficient n-oktanol/voda (K_{ow}), který udává, kolikrát je látka rozpustnější v organickém rozpouštědle než ve vodě, a popisuje tak tendenci jednotlivých látek přecházet do organické (lipofilní) fáze a kumulovat se v živých organismech. Hodnoty K_{ow} derivátů polycyklických aromatických uhlovodíků vycházejí z hodnot K_{ow} pro PAHs ($3,3 < \log K_{ow} < 7$), zavedením polární skupiny se hodnota $\log K_{ow}$ zmenší, přibližně o hodnotu 0,5. Zavedením alkylové skupiny se hodnota $\log K_{ow}$ prakticky nezmění, popř. se nepatrně navýší [89].



Obr. 16 Poměrný výskyt partikulární frakce PAHs, oxy-PAHs a nitro-PAHs v závislosti na molekulové hmotnosti v průběhu zimních a letních měřicích kampaní [90]

2.4.1. Kyslíkaté deriváty polyaromatických uhlovodíků

PAHs vyskytující se v plynné fázi mohou reagovat s hydroxylovým radikálem, NO_3 radikálem nebo ozonem (ale i jinými oxidanty, např. se singletovým kyslíkem, peroxidy či peroxyradikály) za vzniku oxy- nebo hydroxy-PAHs. Kyslíkaté polyaromatické uhlovodíky (OPAHs) mohou být definovány jako oxidační produkty PAHs obsahující jednu nebo více karbonylových skupin svázaných se strukturou aromatického jádra. Sdílejí mnoho fyzikálních a chemických vlastností PAHs a pocházejí z obdobných zdrojů, jak přírodních, tak antropogenních. Ovšem kromě vzniku při nedokonalém spalování se mohou tvořit též procesy fotooxidace nebo chemické oxidace z PAHs (radikály $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_3$, ozonem) nebo biologickou transformací v organismu metabolickou přeměnou mateřských PAHs působením cytochromu P450. Zdravotní účinky OPAHs, zvláště chinonů, byly obsahem řady studií [91], [92], [93].

OPAHs jsou typicky charakterizovány vyšší molekulovou hmotností a nižším tlakem par ve srovnání s jejich mateřskými PAHs [94]. Řádově jejich množství odpovídá výskytu mateřských PAHs. Mají větší tendenci vázat se na částice než jejich mateřské PAHs.

Mechanismy jejich toxického účinku jsou komplexní, často jsou toxičtější než jejich mateřské PAHs, neboť mají přímý mutagenní potenciál, na rozdíl od PAHs, které vyžadují nejprve enzymatickou aktivaci [93]. Oxidačně-redukční cyklus chinonů může vést kvůli produkci superoxidových radikálových aniontů $\text{O}_2^{\cdot-}$, hydroxilových radikálů OH^{\cdot} a jejich derivátů, jako např. peroxidu vodíku (Reactive oxygen species, ROS), k silnému oxidačnímu stresu v buňkách [91], [92].

Jejich další důležitou vlastností je persistence v prostředí. Proto se jejich výzkum stává klíčovou součástí při hodnocení částic, ačkoliv množství studií zaměřených na jejich výzkum je omezené. Poměr OPAHs/mateřské PAHs je v létě asi 20krát vyšší [92]. OPAHs patří k polycyklickým aromatickým uhlovodíkům, které mají nejdelší dobu životnosti v prostředí, mohou být konečnými produkty degradace ostatních PAHs [91].

2.4.2. Hydroxyderiváty polycyklických aromatických uhlovodíků

Hydroxy-PAHs (OHPAHs) jsou obecně méně volatilní než mateřské PAHs a v atmosféře mají tendenci se více vázat na částice [95]. Často jsou využívány jako biologické indikátory k určování expozice člověka PAHs [96], [97]. Jsou obecně cytotoxičtější než jejich odpovídající PAHs, protože mohou tvořit adukty s DNA [98].

OHPAHs se do ovzduší dostávají jednak v důsledku přímých emisí ze spalovacích zdrojů a naftových motorů [87] a jednak prostřednictvím fotooxidace mateřských PAHs či připojením hydroxylového radikálu na PAHs nebo NPAHs [98]. Koncentrace OHPAHs v prostředí jsou zpravidla až o tři řády nižší než koncentrace mateřských PAHs [99]. Množství studií provedených na OHPAHs je omezené, navzdory tomu, že tyto láky jsou identifikovány ve vzorcích vnějšího ovzduší [100], [101], [99].

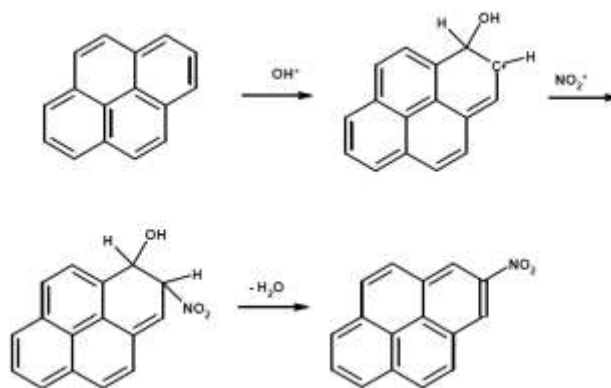
2.4.3. Nitrované polyaromatické uhlovodíky

Nitrované polyaromatické uhlovodíky (NPAHs) byly poprvé detekovány na atmosférických částicích v 70. letech minulého století [88]. Jejich koncentrace v atmosféře se obvykle pohybuje v řádech několika pikogramů na metr krychlový [90], [102]. Ačkoliv se jedná o výrazně nižší hodnoty v porovnání s jejich mateřskými PAHs, jejich přímá mutagenní a karcinogenní aktivita a míra persistence jsou větší než u jejich mateřských PAHs a představují významná rizika pro zdraví [103], [104].

Fyzikálně-chemické vlastnosti NPAHs jsou velmi podobné vlastnostem jejich mateřských látek, jedná se o látky semivolatilní a lipofilní. S rostoucí molekulovou hmotností se zvyšuje bod tání, bod varu, lipofilita (rozdělovací koeficient n-oktanol/voda – K_{ow}) a naopak klesá tenze par a rozpustnost ve vodě. Sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností jsou v prostředí méně pohyblivé. S vysokými hodnotami rozdělovacího koeficientu oktanol/voda je spojena schopnost kumulace látky v sedimentech či v tukové složce biologických matric. Reakční produkty PAHs jsou vždy polárnějšího charakteru a méně těžké než mateřské PAHs, budou tedy spíše vázány na pevné částice [122]. NPAHs vázané na částice v atmosféře pocházejí ze dvou základních typů zdrojů:

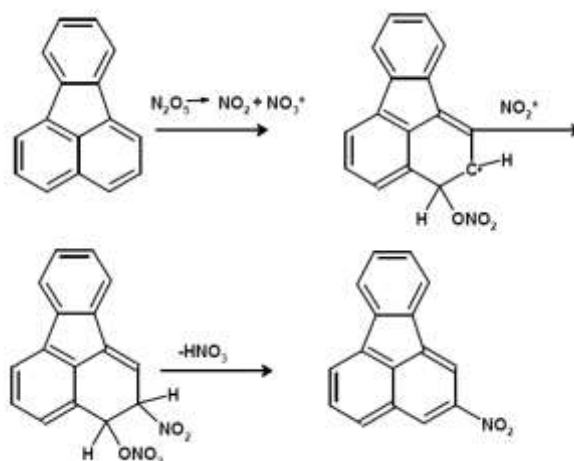
- z primárních zdrojů: ze spalovacích procesů (např. z emisí dieselových motorů, ve spalínách, v cigaretovém kouři). NPAHs vznikají z emisí vysokoteplotní elektrofilní nitrací PAHs prostřednictvím NO_2 během spalovacího procesu [105];
- ze sekundárních zdrojů, nitrací mateřských PAHs v atmosféře (transformací PAHs na NPAHs) jako produkty radikálově iniciovaných reakcí rodičovských PAHs s atmosférickými oxidanty, a to v plynné fázi i heterogenními reakcemi na povrchu pevné fáze [25], [102], [104], [106].

Reakce mateřských PAHs v plynné fázi jsou iniciovány OH radikály ve dne a NO_3 radikály v přítomnosti NO_x v noci s následným dělením, případně depozicí na pevné částice [124], [87], [105]. Nitrace mateřských PAHs v atmosféře může probíhat několika mechanismy [104]. Reakce během dne v plynné fázi probíhá tak, že OH radikál reaguje s molekulou PAHs za vzniku vody a radikálu lokalizovaného na uhlíkovém skeletu, který následně reaguje s NO_2 radikálem za odstoupení vody (Obr. 17).



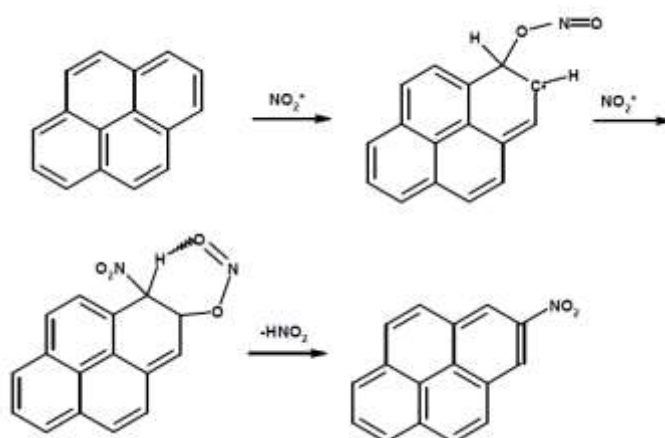
Obr. 17 Reakce mateřských PAHs během dne v plynné fázi [89]

Reakce během noci v plynné fázi jsou adice NO_3 radikálu na molekulu PAHs následovaná reakcí s radikálem NO_2 za odstoupení molekuly kyseliny dusičné; pro většinu látek je toto hlavní mechanismus přeměny PAHs na nitro-deriváty v atmosféře (Obr. 18) [123].



Obr. 18 Reakce mateřských PAHs během noci v plynné fázi [89]

Heterogenní reakce probíhají na povrchu pevných částic se sorbovanými PAHs, které podléhají reakci s nitračními činidly (Obr. 19).



Obr. 19 Heterogenní nitrace PAHs na povrchu částic [107]

Při degračních procesech NPAHs hraje velmi důležitou roli fotolýza. Molekula látky absorbuje záření o určité vlnové délce a následně přechází ze základního stavu do excitovaného

stavu se zvýšenou reaktivitou. V procesu se uplatňuje také singletový kyslík (vzniklý přenosem energie z excitované molekuly na molekulu kyslíku), který může iniciovat vznik oxidačních fotoproduktů. Rychlost fotolýzy NPAHs závisí na intenzitě záření, ale také na tom, zda jsou látky přítomny v plynné formě, v rozpouštědle (a jakého typu) nebo sorbované na částicích. Zatímco se doba života NPAHs v plynné fázi pohybuje v řádu hodin, odolnost zejména vysokomolekulárních NPAHs je dána mj. silnou adsorpcí na organický materiál, nízkou rozpustností, velkou molekulovou hmotností a polárním charakterem nitroskupiny [108].

Mezi nejčastější NPAHs v plynné fázi patří 1-nitronaftalen, 2-nitronaftalen a 9-nitrofenanthren. Na částicích lze nalézt nejčastěji NPAHs s molekulovou hmotností 247 g/mol (deriváty fluoranthenu a pyrenu) a také 9-nitroanthracen [106], [109]. Průmyslově jsou vyráběny např. 1-nitronaftalen, 2-nitronaftalen, 1,5- a 1,8-dinitronaftalen [108].

Screeningové měření PAHs a lehkých NPAHs v Evropě ukázalo už v letech 1999–2000 desetinásobně vyšší koncentrace těchto látek v zemích střední a východní Evropy, včetně České Republiky, než v nejčistších monitorovaných lokalitách Evropy (Švédsko, Rakousko) [110].

2.4.4. Alkylderiváty polycyklických aromatických uhlovodíků

Alkylderiváty PAHs se vyskytují společně s PAHs, a to hlavně v ropě a ropných produktech (dehet, benzín). Ropa obsahuje dokonce velké množství alkylderivátů proti poměrně malému množství nesubstituovaných polyaromátů. Alkylované deriváty PAHs vznikají stejně jako další PAHs nedokonalým spalováním organického materiálu, ale při nižších teplotách (cca 100–150 °C) než mateřské PAHs (např. fenanthren 600–1500 °C) [111], i když jisté malé množství vzniká i při vyšších teplotách [112]. Do ovzduší jsou emitovány také jako součást nespáleného paliva z motorů. Motorová nafta může obsahovat až 30 % alkylovaného fenanthrenu a podíl nespálené nafty emitované motory může dosáhnout až 1,2 % [113], [114]. Alkylderiváty (např. methylderiváty chryseny) se v lidském organismu často chovají stejně jako mateřské PAHs [115].

Přes poměrně snadnou analýzu těchto látek nebyly zatím systematicky jako skupina příliš v prostředí stanovovány, spíše se jednalo o jednotlivé sloučeniny používané jako indikátory. Poměr mezi mateřskými PAHs a jejich alkylovanými deriváty je používán pro určení petrogenního či pyrogenního původu kontaminace životního prostředí. Při pyrogenním původu polutantů jsou alkylované PAHs zastoupeny v menším množství než mateřské PAHs, jsou termodynamicky méně stabilní [82], [111]. Při určování zdrojů kontaminace se používá například poměr 2-/1-methylfenanthrenu [111]. 1,7-dimethylfenanthren je stejně jako reten indikátorem spalin vznikajících při hoření (především měkkého) dřeva [112] a také hnědého uhlí – lignitu [111].

Degradace alkylnaftalenů v atmosféře probíhá zejména reakcí s OH radikály, probíhající ve dne. Doba života se pohybuje v řádu hodin (okolo 2 hodin pro dimethylnaftaleny, 3–4 hodiny pro methylnaftaleny a ethylnaftaleny). Alkylované PAHs jsou zřejmě fotolabilnější než mateřské PAHs [125].

2.5. Sezonní a časová variabilita PAHs v různých geografických oblastech

Množství a druhy přítomných PAHs v městských a venkovských oblastech vykazují sezonní kolísání s obecně vyššími koncentracemi zjišťovanými v zimě [126], [127]. Vyšší koncentrace PAHs v ovzduší v zimním období jsou způsobeny snížením vertikální disperze v důsledku teplotní inverze, nižší hladinou výšky směšovací vrstvy a snížením intenzity atmosférických

reakcí, zvýšenou sorpcí na částice při nižší teplotě (v důsledku sníženého tlaku par a změn teploty [40], a dále zvýšením emisí z vytápění [116].

2.6. Koncentrace PAHs v minulosti

PAHs jsou používány jako indikátory znečištění pocházejícího ze spalování fosilních paliv v průběhu minulého století. Ačkoli chemická distribuce PAHs v sedimentech nebo na atmosférických částicích obecně svědčí o jejich zdrojích, existuje několik faktorů, které mohou omezit použití PAHs jako ukazatele projevů spalování v minulosti. Proto stále probíhá zdokonalování technik identifikace původu vzorků [117].

V roce 1990 se typické roční průměrné koncentrace benzo[*a*]pyrenu ve venkovských pozadových oblastech pohybovaly mezi 0,1 a 1 ng.m⁻³, v městských oblastech obvykle mezi 0,5 a 3 ng.m⁻³. Hodnoty až 30 ng.m⁻³ byly měřeny v bezprostřední blízkosti koksoven [129]. Během desetiletí emise PAHs poklesly v Evropě o desítky procent, ale dosažení souladu výsledné kvality ovzduší přinejmenším s evropskou imisní normou pro koncentrace benzo[*a*]pyrenu je v mnoha městských a průmyslových centrech stále výzvou [130], [57].

2.7. Biologické a zdravotní účinky PAHs

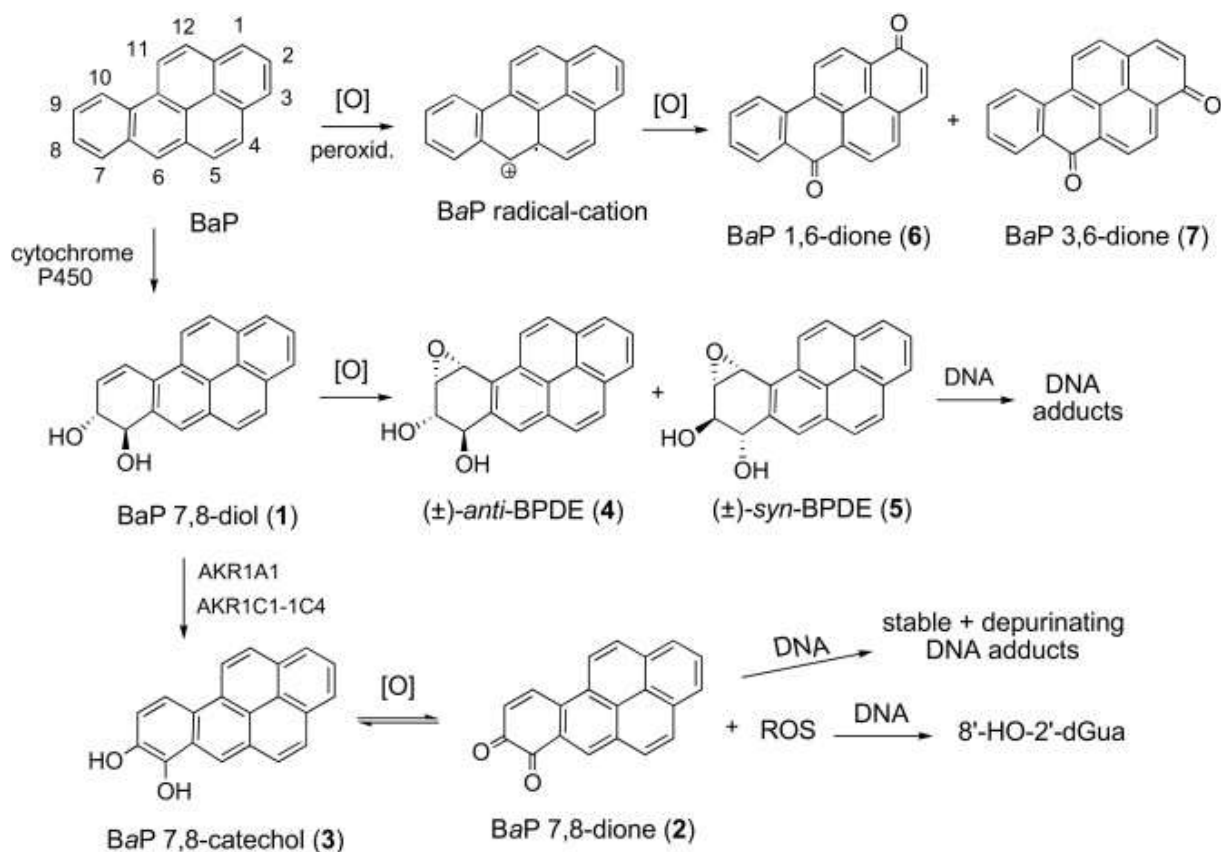
Některé PAHs vykazují negativní vlivy na živé organismy. Mohou způsobovat rakovinu, poruchy reprodukce a mutace u živočichů. Mnoho látek ze skupiny PAHs představuje závažné zdravotní riziko pro člověka [131].

Zatímco akutní toxicita PAHs klesá se zvyšující se molekulovou hmotností [57], karcinogenní vlastnosti PAHs jsou spojeny s rostoucí velikostí molekuly (látky obsahující čtyři nebo více benzenových jader bývají zvláště karcinogenní [118]) a s jejich metabolickou transformací v reaktivní látky. Nejčastěji se takto projevují PAHs vázané na částice. Částice o velikosti do 2,5 μm (PM_{2,5}) s relativně velkým aktivním povrchem mohou vstupovat hluboko do dýchacího traktu člověka, představují tedy vysoké zdravotní riziko. Pronikají ve větší míře do organismu kvůli hromadění těchto částic v dýchací zóně člověka. V dospělé populaci se tak například při dlouhodobé expozici částicím, včetně PAHs, podle studie [119] ve vzduchu znečištěných měst zvyšuje riziko úmrtí na rakovinu plic o 8 %. PAHs, označované jako karcinogenní, bývají sorbovány nejvíce na částicích menších než 0,17 μm, přičemž submikronové částice mohou vázat 80–90 % karcinogenních PAHs a představovat 70–80 % celkové genotoxicity [132].

IARC (International Agency for Research on Cancer) [133] hodnotí 12 sloučenin PAHs jako karcinogenní:

- 2A – pravděpodobně karcinogenní pro lidi (benzo[*a*]anthracen, benzo[*a*]pyren, dibenzo[*ah*]anthracen);
- 2B – možná karcinogenní pro lidi (benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*j*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, dibenzo[*a,e*]pyren, dibenzo[*a,h*]pyren, dibenzo[*a,i*]pyren, dibenzo[*a,l*]pyren, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, 5-metylchrysen);
- 3 – neklasifikovatelné jako lidský karcinogen (v této skupině uvádí IARC dalších 20 sloučenin).

V evropské studii byl podíl populace zasažené rakovinou plic, připadající na znečištění ovzduší související jednak s dopravou a za druhé s pasivním kouřením (ETS, environmental tobacco smoke) u skupin celoživotních nekuřáků a bývalých kuřáků odhadnut na 5–7 %, respektive na 16–24 % [120], [121]. Nejznámější z karcinogenních PAHs je benzo[*a*]pyren, který se aktivuje pomocí tří cest (obr. 20).



Obr. 20 Cesty enzymatické aktivace benzo[*a*]pyrenu (BaP) [134]

Přestože je benzo[*a*]pyren považován za užitečný ukazatel rizika PAHs pro člověka [45], jiná studie [49] ukázala, že tato sloučenina přispěla pouze cca 40 % k celkovému riziku rakoviny z 22 hodnocených PAHs. Šest PAHs (dibenzo[*a,h*]anthracen, benzo[*b*]fluoranthen, indeno[1,2,3-*cd*]perylene, dibenzo[*a,h*]pyren, dibenzo[*a,e*]pyren a benzo[*a*]pyren) přispělo 93 % z celkového rizika. Proto by těchto šest PAHs, včetně vysokomolekulárních, mělo být lepším ukazatelem rizika než samotný benzo[*a*]pyren.

Další studie prokázaly, že některé metabolity PAHs (detekovány například jako biomarkery v lidské moči) jsou schopny interakce s DNA, a proto jsou genotoxické. Po vstupu do lidského těla a biotransformaci jsou PAHs vylučovány ve formě hydroxylovaných metabolitů v moči nebo stolici. Biomarkery mohou poskytovat integrovaný obraz expozice vdechováním, přijímáním potravy a pokožkou, zohledňují rozdíly v absorpci, metabolismu a vylučování v těle. Metabolity těchto sloučenin v moči se proto používají jako preferované biomarkery pro odhad expozice PAHs. Expozicí PAHs je více ohrožena dětská populace.

PAHs způsobují maligní změny a poškození dědičných vlastností u člověka (chromozomální aberace apod.). Expozice PAHs může být spojena s indukcí a bioaktivací cytochromu P450 (CYP). Touto cestou dochází ke vzniku reaktivních metabolitů, jež produkují DNA adukty, což vede k mutacím DNA, změně profilů genové exprese a tumorigenezi [135], [136]. Vznik aduktů je výsledkem kovalentní vazby mezi reaktivními elektrofilními látkami a nukleofilními místy v DNA a proteinech. Schopnost chemické látky navázat se na DNA, přímo nebo po metabolické aktivaci, je považována za důkaz jejího mutagenního a karcinogenního potenciálu. Mutagenní účinky PAHs jsou dále popisovány například v [139], [103]. Silná pracovní expozice směsí PAHs přináší značné riziko onemocnění plic, kůže nebo rakoviny močového měchýře [24], [108], [133].

2.8. Metody vzorkování PAHs

V případě rutinních měření v národních monitorovacích sítích se vychází z definice prioritních znečišťujících látek, které mají být sledovány, ze stanovení mezních hodnot a dokumentování standardů měření. Je nezbytné využívat referenčních a návazných (ekvivalentních) metod měření, přičemž analytické nástroje musí být dostatečně citlivé a schopné poskytnout kvantitativní výsledky vzhledem k doporučeným dobám průměrování a na úrovni mezních hodnot, které jsou nízké úrovně (ppb nebo $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

Aby bylo možno doložit kvalitu měření prováděných prostřednictvím monitorovacích sítí, mělo by měření být prováděno podle standardních operačních postupů (SOP), podle odpovídajících měřicích metod a s uplatněním QA/QC postupů. Typická instrumentace a měřicí metody uvedené v mezinárodních, evropských a amerických standardech jsou shrnuty v referenčních metodách pro monitorování vnějšího ovzduší uvedených v [140]. Přehled řady metod pro monitorování životního prostředí a testování kvality vnitřního ovzduší publikovala US Environmental Protection Agency (US EPA). Mnoho z nich se uplatňuje v hodnocení expozice [32].

Bylo vyvinuto mnoho různých strategií odběru vzorků a sorpčních médií se zaměřením na specifické aplikace. Bez ohledu na to, který postup odběru vzorků je zvolen, následuje téměř vždy analýza zahrnující buď extrakci rozpouštědlem, nebo termální desorpci (TD) před analýzou GC (/MS). Celkový přínos monitorovací metody je silně závislý na vhodném výběru (kombinaci) metody odběru vzorku a analytických parametrů [33].

2.8.1. Aktivní vzorkování (suspendovaných) částic

Částice organické hmoty tvoří souhrn stovek jednotlivých sloučenin zahrnující širokou škálu chemických a termodynamických vlastností [141] (tab. 3). Odběr organických částic komplikuje přítomnost kondenzujících, vícefázových nebo semivolatilních sloučenin (tj. látek, které mohou při atmosférických podmínkách existovat v obou fázích plyn/částice). Navíc, žádná analytická technika v současné době není schopna analyzovat celý rozsah organických látek přítomných v prostředí [142].

Tab. 3 Organické složky atmosférických částic. Třídy organických sloučenin, které byly měřené v atmosférických částicích nebo o kterých se na základě termodynamických vlastností a měření v jiných médiích předpokládá, že mohou být přítomny v atmosférických částicích podle [79], [142]

Ner rozpustné ve vodě	Rozpustné ve vodě
n-alkany	dikarboxylové kyseliny
n-alkanové kyseliny	glyoxal
diterpenové kyseliny	ketokyseliny
aromatické polykarboxylové kyseliny	polyoly
polycyklické aromatické uhlovodíky	hydroxylaminy
polycyklické aromatické ketony	aminokyseliny
polycyklické aromatické chinony	nitrofenol

Organické částice jsou jednak emitovány ve formě částic (primární vznik), a jednak vznikají v atmosféře prostřednictvím fotochemických reakcí. Málo těkavé produkty z oxidace plynné fáze reaktivních organických plynů (ROGs) kondenzují nebo se adsorbují na povrchy částic. To vede k doplnění hmoty atmosférických částic – tzv. sekundární tvorbě aerosolu. Za určitých

okolností mohou atmosférické reakční produkty nukleovat z původně plynných látek a tvořit tak nové částice. K tvorbě sekundárních organických částic přispívají jak biogenní, tak i antropogenní zdroje [143], [144].

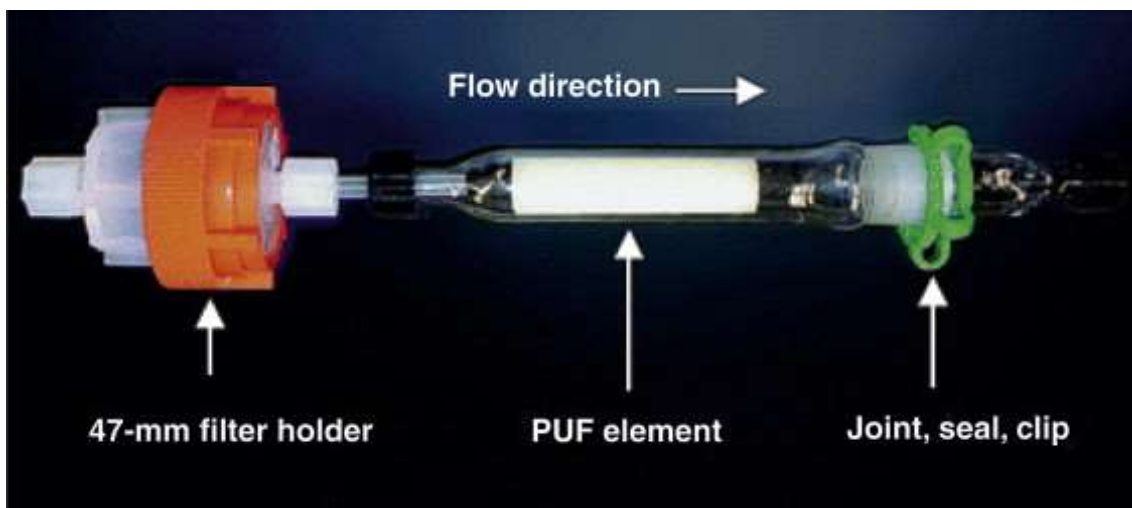
Experimenty ve „smogové“ komoře [145] ukazují, že některé biogenní plyny mají tendenci produkovat více organických PM na jednotku hmotnosti oxidovaných ROGs než aromatické a jiné antropogenně emitované organické plyny např.[146]. To naznačuje, že biogenní emise ROGs mohou významně přispět k organickým PM. Přehled metod vzorkování částic je uveden např. v [141].

2.8.2. Záchyt na filtry

K aktivnímu vzorkování PAHs lze použít roztoků v impingerech (zařízeních sloužících v tomto případě k záchytu částic – skleněná nádobka s tryskou, kde se odlučování tuhé fáze odehrává sedimentací nárazem, impakcí) nebo kryogenních pastí (zařízení používané ke kryofokusaci, ochlazované kryogenním plynem, zachycuje PAHs i z plynné fáze). Vzhledem k nižším nákladům a vyššímu objemu vzorku je ovšem v praxi nejběžnější záchyt částic na filtry. Vzorky jsou v tomto případě odebírány spojitou filtrací venkovního ovzduší regulovanou konstantní rychlostí na filtry z křemenných vláken, které jsou jednak vhodné pro tepelné uhlíkové analýzy se zahřátím vzorku k 800 °C a jednak jsou snadno dostupné a dobře se čistí. Nicméně tyto filtry mají velký specifický povrch, na kterém může docházet k adsorpci plynů (např. v závislosti na navážce a složení hmoty na filtru). Řada dalších typů filtrů (např. pružné teflonové membránové filtry) mají mnohem menší exponované plochy povrchu, přičemž mají mnohem menší adsorpci, ovšem tyto filtry nemohou být analyzovány tepelně. Existují též teflonem potažené filtry z křemenných vláken, ale účinnost této povrchové úpravy na snížení adsorpce není známa a teflonový povlak se rozpouští při teplotách mnohem nižších, než jsou hodnoty dosahované během tepelné uhlíkové analýzy. Pro teflonem potažené filtry ze skleněných vláken se uvádí, že zatímco je malý rozdíl mezi filtry ze skleněných vláken potažených a nepotažených teflonem pro nepolární organické sloučeniny, koncentrace polárních organických sloučenin byly vyšší na pokrytých filtrech [142].

Pro reprezentativní měření jsou nejčastěji vzorky PAHs odebírány v konfiguraci filtr/pevný adsorbent (např. polyurethanová pěna – PUF, obr. 21, 22) ve směru od filtru s využitím vysokoobjemového nebo nízkoobjemového vzorkovače (high/low volume samplers, HVS, LVS) [147]. Vysokoobjemové vzorkovače pracují při průtocích okolo 200 l.min⁻¹, po dobu cca 24 hodin dojde k prosátí více než 300 m³ vnějšího nebo vnitřního ovzduší [57], [148], [149], [150], [151]. Při nízkoobjemovém vzorkování [56], [152], [153] se používají průtoky několika l.min⁻¹ při 12–24 hodinovém cyklu [155].

Pro záchyt a následnou analýzu PAHs na částicích jsou používány filtry ze skleněných vláken – GFF [156] nebo filtry z křemenných vláken – QFF. Nejpoužívanějším adsorbentem pro odběry PAHs v plynné fázi je polyurethanová pěna [56], [156], [157]. Používají se také sorbenty na bázi polystyren-divinylbenzenové pryskyřice (Amberlite XAD-2) umístěné buď samostatně, nebo mezi dvě vrstvy PUF. Zde dochází k záchytu nejlehčích polyaromatických uhlovodíků s 2 a 3 aromatickými jádry jako jsou naftalen, acenaftylen, acenaften a fluoren, jejichž záchyt není na polyurethanovém filtru kvantitativní. Koncentrace PAHs v pracovním prostředí jsou někdy o 2–3 řády vyšší (μg.m⁻³) než v nepracovním prostředí (pg.m⁻³) [155]. Pro kontrolu laboratorního zpracování se obvykle doporučuje použití náhradních standardů přímo dávkovaných na sorbent před vzorkováním. Nejlepší náhradní standardy pro MS detekci jsou izotopicky označené sloučeniny, například deuterované [56], [149]. S odběrem v konfiguraci filtr/PUF je spojen výskyt možných artefaktů, pojednán je v [142].



Obr. 21 Vzorkovač s filtrem a s patronou obsahující polyurethanovou pěnou (PUF) [181]



Obr. 22 Vzorkovač pro měření PAHs v měřicí síti imisního monitoringu ČHMÚ (B. Krejčí)

Chyby vzorkování, týkající se interakcí semivolatilních a volatilních organických látek se substrátem filtru, vznikají dvěma způsoby: jednak vypařováním organických látek sorbovaných na částicích vzorku (tj. vznik negativních artefaktů nebo únik látky, např. [159]) a jednak adsorpcí organických látek z plynné fáze na filtr (tj. vznik kladných artefaktů) během, případně po odběru vzorku. K chybám ve vzorkování také dochází při odrazu částice od sběrného

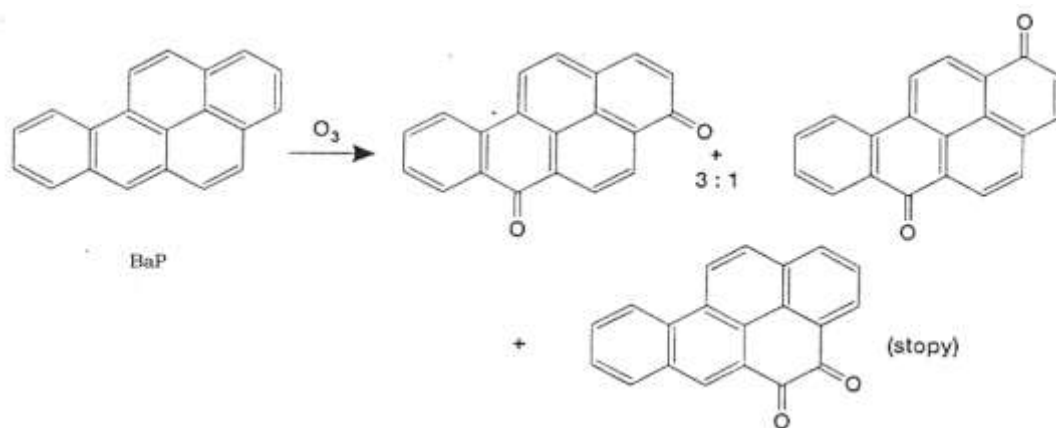
substrátu v impaktoru při odběru [141], [160], což vede k nesprávné velikostní klasifikaci částic. Odhadnutý příspěvek artefaktů v naměřené hmotě organických látek se pohybuje v rozsahu od -80 % pro odchylky vyvolané vypařováním až po +50 % pro zkreslení způsobené adsorpcí. Protože procesy vypařování a adsorpce jsou neodmyslitelně spojeny, je velmi obtížné navrhnout experimenty schopné objasnit relativní velikost těchto pozitivních a negativních chyb [142].

Během odběru částic dochází k chemické degradaci PAHs prostřednictvím oxidačních činidel, jako jsou oxidy dusíku ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), hydroxylový radikál ($\bullet\text{OH}$), halogeny, kyselina dusičná (HNO_3), peroxid vodíku (H_2O_2), a ozon (O_3) [161].

2.8.3. *Techniky s použitím denuderu*

Při odběru na filtr/PUF je diskutován vznik artefaktů sorpcí organických plynů na filtrační médium (např. křemenné vlákno, skleněné vlákno nebo teflon). Pro minimalizaci těchto ztrát jsou používány techniky prosávání organických látek v plynné fázi přes prstencový denuder předcházející filtru. Tato technika narušuje rovnováhu plyn/částice při odběru, pravděpodobně zahájením ztrát hmoty částic odpařováním. Ty jsou zachyceny na druhém aerosolovém sorbentu za filtrem. Distribuci částic dále zkresluje strhávání malých částic denuderem [162]. Systémy s denuderem se nejčastěji používají pro měření specifických kategorií organických látek, např. polycyklických aromatických uhlovodíků a pesticidů [142].

Atmosférické koncentrace PAHs naměřené pomocí konvenčních vzorkovačů, které nejsou vybaveny denuderem k záchytu ozonu, mohou být podceněny o více než 200 %. To se projevilo zvláště tehdy, pokud byly vzorky odebrány v blízkosti bodového zdroje částic PAHs a pro sloučeniny jako je BaP [57]. Rozklad vlivem ozonu (obr. 23) lze podstatně omezit zařazením odlučovače ozonu (denuderu) do systému. Na základě provedených srovnávacích měření je možné používat denuder (též ozonový scrubber) při záchytu PAHs na filtr jen v určitých částech roku. Problematiku snížení vlivu oxidantů (degradace) zahrnuje norma CEN/TC 264/WG 21 [174].



Obr. 23 Schéma ozonace benzo[a]pyrenu [175]

2.8.4. *Pasivní vzorkování PAHs*

Při pasivním vzorkování PAHs se používají různé konstrukce pasivních vzorkovačů, které jsou založeny především na metodách mikroextrakce tuhou fází (SPME – Solid Phase Micro-Extraction) a PUF materiálech, případně na bázi semipermeabilních membrán (SPDMs – Semi-Permeable Membrane Devices). Harner a Bartkow se spoluautory [171] zdůraznili výhody

a trendy v použití pasivních vzorkovačů ovzduší pro POPs v souladu se zaváděnými požadavky národní a mezinárodní kontroly při výrobě a používání perzistentních organických znečišťujících látek. V práci [172] je uveden přehled řady pasivních vzorkovacích zařízení pracujících na základě různých mechanismů. O sledování semivolatilních organických sloučenin v ovzduší pasivními dozimetry je stále větší zájem, hlavně při dlouhodobém monitoringu a screeningu venkovního prostředí [155]. Je však třeba vzít v úvahu, že u sloučenin, jako jsou fotosenzitivní PAHs, může docházet k fotodegradaci vlivem odraženého světla i za kontrolovaných světelných expozičních podmínek [163]. Zatímco použití vzorkovačů s vlákny SPME je jednoduchou a cenově výhodnou alternativou pro pasivní vzorkování sloučenin jako VOCs, v případě polycyklických aromatických uhlovodíků brání jejich nízký tlak par a jejich vysoká sorpční schopnost přípravě plynných standardů. Proto byla aplikace SPME zatím využívána omezeně, např. k identifikaci PAHs ve výfukových plynech vznětového motoru [164] nebo měření ve statickém režimu kalibrace [165], případně k odhadu rozdělovacích koeficientů $\log K$ (vzduch/PDMS) pro PAHs na základě použití lineárního vztahu mezi $\log K$ a lineárními teplotně programovanými retenčními indexy látek bez nutnosti kalibrace [166]. V tomto posledním případě byly zavedené distribuční koeficienty použity pro orientační kvantifikaci nízkomolekulárních PAHs ve vnitřních i venkovních vzorcích vzduchu.

2.9. Metody analýzy PAHs

Koncentrace PAHs ve vnějším ovzduší se po předchozím odběru vzorku, extrakci zachycených částic nebo exponovaného adsorbentu, vyčištění extraktu a zakoncentrování nejčastěji stanoví plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí. Výsledné množství PAHs ve vzorku je vztaženo na množství prosátého vzduchu. Reálné vzorky vnějšího ovzduší jsou velmi složité a často obsahují mnoho různých skupin sloučenin v různém množství, což vede často k obtížné porovnatelnosti studií polyaromátů kvůli rozdílům při v analýze [154]. Příprava vzorku pro analýzu PAHs je považována za kritickou, časově nejnáročnější část analytického postupu a nejčastější zdroj možných chyb [176]. Odebrané vzorky jsou před započítáním analýzy chráněny před světlem a přechovávány za nízkých teplot, a to pouze po omezenou dobu.

PAHs z plynné fáze vzorku ovzduší lze získat ze sorbentů s použitím některé z extrakčních technik. Vzorky PAHs zachycených na filtrech z fáze aerosolů nebo částic jsou obvykle extrahovány a analyzovány odděleně, i když v některých případech jsou extrakty z pevných a plynných fází při analýze kombinovány (obr. 24).

Pro kontrolu návratnosti – kvantifikaci možných ztrát během přípravy vzorku ke stanovení jsou používány standardy výtěžnosti (recovery standards, RS), přidávané na začátku přípravy vzorku [176][176]. Dále se ke kvantifikaci analýzy používá vnitřních standardů (internal standards IS), tedy přídavek sloučenin o známé koncentraci přidávaných po poslední fázi čištění vzorku, k vyčištěnému extraktu před nástřikem do chromatografu. Používají se zejména deuterované analogy stanovovaných látek [155]. Vnitřní standardy značené ^{13}C jsou používány zřídka kvůli vysokým nákladům [167].

Nejrozšířenější technikou pro extrakci PAHs zachycených na filtrech a sorbentech je Soxhletova extrakce. Technika je ovšem časově náročná a rovněž spotřeba rozpouštědel je vysoká. Pro co nejlepší nastavení polarity a kvantitativní využití PAHs byly vyzkoušeny různé směsi rozpouštědel [156], [168], [169], např. 10 % diethylether v hexanu. Mezi nejčastěji používaná extrakční činidla dále patří toluen, dichloromethan nebo směs hexanu s acetonem v poměru 1:1. Dobré výtěžnosti byly rovněž získány na základě kombinace dvou Soxhletových extrakcí se změnou rozpouštědla [149]. K urychlení přenosu hmoty při extrakci rozpouštědlem se běžně používá ultrazvuk [152], [153]. Pro extrakci z XAD-2 nebo PUF byla použita tlaková kapalinová extrakce PLE (Pressurized Liquid Extraction) [90], [170]. Pro extrakci PAHs

z pasivního vzorkovače na bázi polopropustné membrány (SPMD) je používána dialýza [177]. Dalšími možnými extrakčními procedurami jsou superkritická fluidní extrakce (SFE) [178] nebo mikrovlnná extrakce (MAE) [179], [176]. Pro provozní využití jsou testovány metody s využitím termální desorpce. Většinou však zatím není možné hodnotit spolehlivost metod bez použití toxických organických rozpouštědel vůči konvenčním metodám na bázi rozpouštědla kvůli nedostatečnému množství datových souborů [29].

Téměř všechny postupy popsané pro analýzu PAHs zahrnují finální chromatografickou separaci sloučenin, které předchází frakcionace extraktů pomocí sloupcové chromatografie na oxidu hlinitém, silikagelu, anebo kombinaci obou sorbentů [56], [90], [149], [176]. Využívána je i extrakce tuhou fází (SPE, Solid Phase Extraction) a gelová permeační chromatografie (Gel Permeation Chromatography – GPC) [176]. Dále pak navazuje zakoncentrování frakce obsahující PAHs.

Počáteční metodou stanovení PAHs byla vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) s fluorescenční detekcí používaná vzhledem k fluorescenčním vlastnostem PAHs [167]. Při použití HPLC techniky pro analýzu PAHs v ovzduší v současnosti se jedná o stanovení s fluorescenční detekcí [152], [153], ale může být použita rovněž UV detekce [180] s případnou registrací UV spekter pomocí detektorů s diodovým polem (photodiode-array, PDA, DAD) a elektrochemická detekce (ECD) [176]. Pomocí HPLC se stanovují především substituované PAHs [154].

V posledních více než deseti letech se stanovení PAHs v ovzduší a na částicích provádí převážně pomocí plynové chromatografie (GC). Popularita kapilární GC pro stanovení PAHs je založena na vhodné kombinaci citelně vyšší účinnosti ve srovnání s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií HPLC [181]. Konvenční metody GC s použitím 5% fenyl substituované methylpolysiloxanové kapilární kolony o rozměrech 30 m × 0,25 mm vnitřního průměru a 0,25 μm tloušťkou vrstvy stacionární fáze mají dostatečně nízké meze detekce, umožňují separaci většiny zájmových sloučenin PAHs v ovzduší i na částicích [182]. Rychlé GC metody s krátkou kolonou s širokým průměrem ve spojení s deaktivovanou kapilárou na vstupu (porovnání s konvenčními metodami je uvedeno v [57]) umožnily trojnásobně snížit separační čas se zachováním chromatografického rozlišení u PAHs s nízkou molekulární hmotností, převládajících v plynné fázi v ovzduší. Vstupní programovatelná teplota injektoru umožňuje dávkování vyšších objemů extraktů, a tím zlepšení mezí detekce o 1–2 řády [155], [155].

Obecnou detekční technikou je hmotnostní spektrometrie (MS), obvykle s elektronovou ionizací (EI) v režimu sledování zvolených iontů (Selected Ion Monitoring – SIM) pro snížení mezí detekce [149], [156], [157], [168]. Pro analýzu nitroderivátů a oxoderivátů PAHs ve venkovním ovzduší se používá i chemická ionizace v modu detekce pozitivních iontů (PCI) [173], i negativních iontů (NCI) [90], [154]. Méně často byla používána s plameno ionizačním detektorem (FID) [183], [184] a s detekcí elektronového záchytu (ECD) [178]. GC/MS je často přesnější než konvenční univerzální detekční metody jako např. GC-FID, protože interference ze společně eluovaných sloučenin jsou minimalizovány selektivitou SIM modu [29].

Vzhledem k tomu, že PAHs jsou přítomny v ovzduší ve velmi nízkých koncentracích (v koncentracích maximálně $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), nejdůležitějším parametrem pro základní zajištění kvality (QA) při analýze je detekční limit (LOD), často vyjádřený absolutní hmotností (např. v ng) případně hmotností na jednotku objemu (např. $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Hodnoty detekčního limitu se pro PAHs na částicích pohybují v rozsahu od ng po sub-ng úroveň. Evropská norma EN 15549:2008 pro stanovení benzo[*a*]pyrenu ve venkovním ovzduší [185] uvádí cílovou rozšířenou relativní nejistotu měření 50 %, přičemž jen asi jedna desetina z ní připadá na odběr vzorku [29]. Přehled metod zaměřených na využití plynové chromatografie při stanovení PAHs v ovzduší jak

v plynné fázi, tak i na částicích, s ohledem na jejich univerzální použití a výběr metod s vynikající separací, rozlišením a citlivostí pro všechny používané kombinace detekčních a odběrových metod je uveden v [29].

Jiná než chromatografická technika byla použita např. pro environmentální studii částic v práci [186]. Jednalo se o spektrofluorimetrickou techniku synchronní fluorescence při různých intervalech vlnových délek (vzhledem k rozdílu v chemické struktuře každý PAH poskytuje specifické charakteristické spektrum pro každý interval vlnové délky $\Delta\lambda$) při identifikaci PAHs z ovzduší v městském prostředí Dillí. Při stanovení PAHs byly také použity některé biologické metody. Byl vyvinut citlivý enzymatický imunitní test (ELISA) pro detekci vícesložkových PAHs [187].

Výsledné množství analytu ve vzorku je při konečném výpočtu koncentrace v ovzduší vztaženo na množství prosátého vzduchu přepočteného na standardní podmínky [32].



Obr. 24 Extraktor Büchi pro analýzu PAHs v imisním monitoringu ČHMÚ na pobočce Ústí nad Labem (Archiv ČHMÚ)

2.10. Legislativa v ochraně kvality ovzduší ve vztahu k PAHs

Podle Zákona o ochraně ovzduší [188] je pro celkový obsah benzo[*a*]pyrenu v částicích PM₁₀ stanoven roční imisní limit pro ochranu zdraví lidí ve výši 1 ng.m⁻³. Veřejnost musí být příslušnými orgány ochrany ovzduší informována o překročení zákonem stanovených imisních limitů a jeho účincích na zdraví lidí nebo na ekosystémy a vegetaci, jak stanoví Vyhláška č. 330/2012 Sb. 2012 [189] o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. Společně se stacionárním měřením benzo[*a*]pyren se alespoň na jedné měřicí lokalitě v každé zóně nebo

aglomeraci provádí stacionární měření benzo[*a*]anthracenu, benzo[*b*]fluoranthenu, benzo[*j*]fluoranthenu, benzo[*k*]fluoranthenu, indeno[1,2,3-*cd*]pyrenu a dibenzo[*a,h*]anthracenu.

Česká legislativa se opírá o Směrnici Evropského parlamentu a Rady 2004/107/ES [190] o obsahu arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší. „Členské státy přijmou veškerá nezbytná opatření nevyžadující nepřiměřené výdaje k zajištění toho, aby od 31. prosince 2012 koncentrace arsenu, kadmia, niklu a benzo[*a*]pyrenu použitého jako referenční látka pro riziko karcinogenity polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší posouzené v souladu s článkem 4 nepřekračovaly cílové hodnoty.“ Cílová hodnota pro benzo[*a*]pyren je 1 ng.m^{-3} pro celkový obsah v částicích frakce PM_{10} průměrovaný za kalendářní rok. Legislativa rovněž respektuje Směrnici „CAFE“ – Prováděcí rozhodnutí Komise ze dne 12. prosince 2011, kterým se stanovují pravidla pro směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/107/ES [190] a 2008/50/ES [191], pokud jde o vzájemnou výměnu informací a podávání zpráv o kvalitě vnějšího ovzduší 2011/850/EU [192], která vyjmenovává sledované škodliviny PAHs v PM_{10} i v depozici, které členské země EU mají povinnost sledovat. Evropská agentura pro životní prostředí vede seznam zahrnující další znečišťující látky, o nichž si členské státy mají vzájemně vyměňovat údaje, jsou-li dostupné, a tento seznam je k dispozici na portálu Evropské agentury pro životní prostředí – European Environment Agency [193].

Doporučující hodnoty dle WHO by měly být považovány za přijatelný a dosažitelný cíl, jak minimalizovat negativní účinky znečišťujících látek na zdraví. Pro karcinogenní látky v tomto pojetí neexistuje bezpečná úroveň. S ohledem na hodnotu akceptovatelného environmentálního rizika odhaduje WHO pro BaP referenční úroveň průměrné roční koncentrace na $0,12 \text{ ng.m}^{-3}$ [194].

Z hlediska vypouštěných emisí zjišťuje provozovatel u stacionárních zdrojů podle Přílohy č. 4 k Zákonu o ochraně ovzduší [188] úroveň znečišťování (u látek, pro které nejsou stanoveny specifické emisní limity) jednorázovým měřením emisí pro benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*a*]pyren, indenol[1,2,3-*c,d*]pyren, benzo[*k*]fluoranthen.

Polyaromatické uhlovodíky podléhají Protokolu o POPs k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice státu (CLRTAP – Convention on Long-range Transboundary Air Pollution UNECE 2013) a Stockholmské úmluvě o persistentních organických polutantech (Stockholm Convention on persistent organic pollutants 2013), jakožto globální environmentální smlouvě, jejímž cílem je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před škodlivými vlivy persistentních organických polutantů.

CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cíle dizertační práce lze shrnout do následujících bodů:

- zkoumat možné příčiny dlouhodobého výskytu alarmujících nadlimitních koncentrací znečišťujících látek v okolí velkého průmyslového zdroje na Ostravsku, a to zvláště monitorováním suspendovaných částic jemné frakce a na ně vázaných polyaromátů, s důrazem na podrobné charakteristiky koncentrací benzo[*a*]pyrenu, které zde dosahují republikových maxim. Zatímco se dosavadní studie zaměřovaly převážně na hodnocení koncentrací jemných částic vzhledem k jednotlivým imisním limitům, souhrnné hodnocení koncentrací polyaromatických uhlovodíků v širším pojetí bude přínosem předkládané práce. Koncentrace polyaromátů budou poprvé sledovány dlouhodobě v 12hodinových intervalech, což umožní nejen porovnat složení znečištění vyskytujícího se v denních a v nočních hodinách, ale také podrobněji popsat časovou variabilitu koncentrací látek obsažených v PM_{2,5} v teplé a chladné části roku a porovnat tak rozdíly s ohledem na odlišný emisní profil zdrojů v těchto dvou obdobích. Cílem této práce je nejen získávání výsledků monitorování, ale také zpracování výstupů (příprava a verifikace naměřených dat pro finální datové soubory vstupující do procesu modelování), hledání adekvátních, nejen statistických postupů, obsahujících nástroje k jasnější interpretaci výsledků a odhalování jevů v datech, které by mohly vést ke zkreslení výsledků.
- V souvislosti s nadlimitní koncentrací benzo[*a*]pyrenu na Ostravsku hledat odpovědi na otázku, zda je zde průmyslové znečištění dominantní příčinou neuspokojivé situace, případně jaké další typy zdrojů či faktory k situaci přispívají. V oblasti severovýchodní Moravy a Slezska proto také charakterizovat přenos znečištění mezi Českou a Polskou republikou na úrovni zemského povrchu, se zaměřením na koncentrace suspendovaných částic.
- Zhodnocením výsledků poskytnout kvalifikovaný podklad pro rozhodování a návrhy opatření orgánů zabývajících se řízením kvality ovzduší v ČR tak, aby výsledky práce bylo možno využít tvůrci politik ke zlepšování kvality ovzduší a snížení souvisejících zdravotních rizik v imisně nejzatíženější oblasti ČR.

3. MĚŘENÍ PM_{2,5} A PAHs V RÁMCI IDENTIFIKACE ZDROJŮ ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ NA OSTRAVSKU

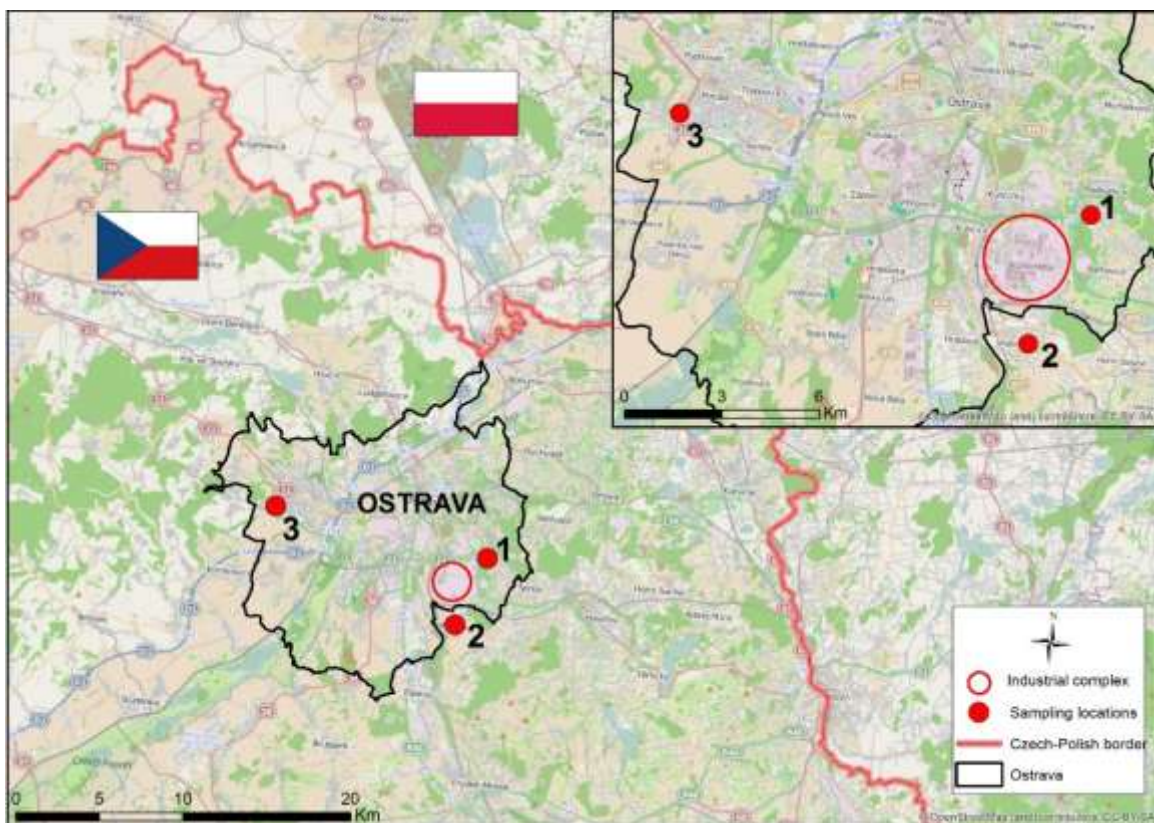
S cílem doplnit a upřesnit výsledky, které vyplynuly z dílčích studií prováděných v oblastech s výjimečně komplikovaným emisním profilem, jako je okolí velkého průmyslového zdroje na Ostravsku, byl v roce 2012 ve spolupráci U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, USA s ostravskou pobočkou Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) prováděn pilotní výzkumný projekt k ověření využitelnosti pokročilejších modelů multivariačních receptorů pro identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší jemnými částicemi PM_{2,5} na Ostravsku. Nejdůležitější poznatky vyplývající z provedených měření byly publikovány v [195].

Vzhledem k důležitosti problematiky PAHs - s ohledem na jejich negativní účinky na živé organismy - se první část dizertační práce zaměřuje převážně na prezentaci výsledků, týkajících se zjištěných koncentrací polyaromatických uhlovodíků a suspendovaných částic PM_{2,5}.

3.1 Materiál a metody

3.1.1. Lokality

V Ostravě-Radvanicích (na lokalitě ležící v závětrí převládajících větrů směrem od průmyslového hutního komplexu), ve Vratimově (na návětrí stejného průmyslového komplexu) a v Ostravě-Porubě na městské pozad'ové lokalitě ČHMÚ (rezidenční část Ostravy bez přímého vlivu průmyslových zdrojů) byly v teplé a chladné části roku 2012, celkem po dobu téměř 100 dnů, odebrány vzorky ovzduší, které byly analyzovány v laboratořích v České republice a USA. Oblast prováděného výzkumu (obr. 25) byla vybrána na základě dlouhodobě alarmujících koncentrací suspendovaných částic a zvláště BaP, měřených na lokalitách stacionárního imisního monitoringu provozovaných Zdravotním ústavem se sídlem v Ostravě, podporovaných městem Ostrava v závětrí hutního komplexu v Ostravě-Radvanicích. Zde, na rozdíl od ostatních lokalit ostravské průmyslové oblasti, koncentrace škodlivin dlouhodobě spíše stagnují a nevykazují obdobně klesající trendy jako na velké části ostatních lokalit (obr. 6) [3]. V rámci řady provedených odběrů a stanovení v obou částech intenzivní kampaně bylo možné podrobně analyzovat složení aerosolových částic PM_{2,5} v této části ostravské průmyslové oblasti. Smyslem provedených měření a hodnocení bylo doplnit a upřesnit výsledky, které vyplynuly z ostatních dílčích studií prováděných v této oblasti [196], [197], [198] s neobyčejně komplikovaným emisním profilem.



Obr. 25 Oblast Ostravy s vyznačením odběrných míst: 1) Radvanice, 2) Vratimov, 3) Poruba. Vzdálenosti: 1–2 cca 4,4 km, 1–3 a 2–3 cca 13 km. Červenou kružnicí označen areál průmyslového hutního komplexu (V. Volná) [195]



Obr. 26 Měření v odběrové kampani v teplé části roku na lokalitě Vratimov (P. Smolík)



Obr. 27 Měření manuálními vzorkovači v odběrové kampani v teplé části roku na lokalitě Radvanice (P. Smolík)



Obr. 28 Měření manuálními vzorkovači v odběrové kampani v teplé části roku na lokalitě Poruba (B. Krejčí)

3.1.2. Vzorkování a analýzy

Měření byla prováděna na třech výše popsaných lokalitách (Radvanice, Vratimov, Poruba, obr. 26–28) v období dvou sedmitýdenních kampaní v roce 2012. První kampaň proběhla v teplé roční sezoně během pozdního jara až začátkem léta (14. 5. 2012–1. 7. 2012) a druhá v chladné sezoně, v pozdním podzimu (17. 10. 2012–6. 12. 2012). Cílem bylo podchytit imisní situaci teplé i chladné části kalendářního roku. Prováděny byly 12hodinové odběry se začátky v 8 a 20 h středoevropského letního času (vzorky byly označovány jako „den“ vs. „noc“), celkem bylo k dispozici pro jednu lokalitu a kampaň vždy přibližně 100 ks analyzovaných vzorků.

Měření byla zajištěna podle pravidel Imisního monitoringu ČHMÚ, který je zkušební laboratoří č. L 1460, akreditovanou ČIA, o. p. s., číslo osvědčení 310/2011, pro zkoušky a odběry uvedené v Příloze Osvědčení o akreditaci. Postup zvoleného vzorkování a analýz tak respektoval standardní operační postupy uplatňované ve stacionární měřicí síti ČHMÚ. Vzorky částic PM_{2,5} byly odebírány na filtry (pro gravimetrické stanovení hmotnostní koncentrace a analýzy prvků byly použity 47 mm teflonové filtry) referenčními vzorkovači Leckel SEQ 47/50, Leckel MVS6 (odběry pro pozdější zamýšlené stanovení VOCs na 47 mm teflonových filtrech) a Thermo ESM Andersen Instruments GmbH, FH-95K (odběry na 47 mm křemenné filtry + PUF 50 x 100 mm pro záchyt PAHs v plynné fázi). Pro odběry byla v případě manuálních měření použita jedna šarže filtrů, hodnoceny byly kontrolní blanky a polní blanky, paralelní odběry (cca 10 % vzorků), proběhlo dvojí vážení filtrů před i po expozici. Odběry na filtry byly prováděny pro stanovení obsahu polycyklických aromatických uhlovodíků (provedeno plynovou chromatografií s hmotnostně selektivní detekcí (GS-MS) v laboratoři ČHMÚ v Ústí nad Labem, kovů a dalších látek jako např. fosforu, křemíku, vápníku (kovy a další prvky byly stanoveny rentgenovou fluorescencí (ED-XRF) v laboratořích US EPA), organického a elementárního uhlíku (OC/EC) (stanoveny tepelným rozkladem (HD FID) v Centrálních laboratořích imisí ČHMÚ v Praze) společně s morfologickou strukturou částic (pro upřesnění identifikací „podpisů“ zdrojů při PMF modelování proběhla i analýza částic z následně rozmístěných „pasivních vzorkovačů“, tvořených konzolami pro analýzu elektronovou mikroskopií s dešťovými kryty, určených pro záchyt PM bez rozlišení frakce, které byly v průběhu dalších tří sezon po kampaňových odběrech, do poloviny roku 2014, rozmístěny na dodatečně vybraných doplňkových lokalitách nejen v okolí průmyslového zdroje, ale v celé širší zájmové oblasti Ostravska; morfologická struktura takto zachycených částic byla analyzována elektronovým mikroskopem v laboratořích US EPA), tab. 4. Vzorky PAHs byly uloženy a transportovány v mrazničce. Kontinuální automatické měření plynných polutantů a částic (vyhodnocení bylo následně provedeno pro SO₂ a PM₁₀) a doprovodných meteorologických veličin probíhalo mobilními měřicími vozy ČHMÚ, vybavenými analyzátoři s referenčními a ekvivalentními metodami [191] a v kontejneru stacionární stanice imisního monitoringu v Ostravě-Porubě/ČHMÚ (podrobnosti o měření např. v [3]). K dispozici byly rovněž výsledky z dalších tří stálých meteorologických stanic v regionu.

Tab. 4 Přehled vybavení, metod odběrů a stanovení (^aP = Poruba, V = Vratimov, R = Radvanice)

Měřené parametry	Analytické/měřicí metody	Typ přístroje/model (společnost/lokace)	Čas průměrování	Lokality ^a
PM _{2,5} hmotnostní koncentrace - prvky - black carbon	gravimetrie ED-XRF transmisní elektronová mikroskopie	MX5 microbalance (Mettler Toledo, Switzerland, EU) Epsilon5 EDXRF (PANalytical, Almelo, The Netherlands) OT-21 dual wavelength transmissometer (Magee Scientific, Berkeley, CA, USA)	12h	P, V, R
Elementární a organický uhlík	termo-optická metoda	Sunset Laboratory (US)	12h	P, V, R
PAHs	GC-MS	Agilent 7890A GC with MSD (Agilent 5975, Ústí Nad Labem, CZ)	12h	P, V, R
Velikost a tvar částic, morfologie	SEM-EDX, skenovací elektronová mikroskopie s elektronově disperzním spektrometrem	R.J. Lee Group, etc.	14 dní v P, V, R; 8 dní na průmyslových lokalitách, 21 dní na ostatních lokalitách	P, V, R; 1 dopravní, 2 požadové, 1 lok. topeniště, 8 průmyslových
PM ₁₀	radiometrie	Thermo ESM Andersen FH 62 I-R (ESM Andersen Instruments GmbH, Erlangen, Germany)	10min, 1h	V, R
SO ₂	UV fluorescence	TEI model M43 (Thermo Environmental Instruments, Franklin, MA, USA)	10min, 1h	P, V, R
NO _x , NO ₂ , NO	chemiluminescence	TEI model M42 (Thermo Environmental Instruments, Franklin, MA, USA)	10min, 1h	V, R
CO	infračervená korelační absorpční spektrometrie	TEI model M48 (Thermo Environmental Instruments, Franklin, MA, USA)	10min, 1h	V, R
O ₃	UV absorpční fotometrie	TEI model M49 (Thermo Environmental Instruments, Franklin, MA, USA)	10min, 1h	V, R
Benzen, toluen	plynová chromatografie s fotoionizační detekcí	VOC71M gas analyzer (Environment S.A., Poissy Cedex, France)	1h	V, R
Směr a rychlost větru	ultrasonická anemometrie	WindSonic (Gill Instruments Ltd, Lymington, Hampshire, UK)	10min, 1h	V, R
Globální záření	metoda teplotní difference	SG 420 (TM Tlust'ák, Praha, CZ)	10min, 1h	V, R
Relativní vlhkost	kapacitní čidlo	NH 421 (Comet System, Rožnov pod Radhoštěm, CZ)	10min, 1h	V, R
Teplota vzduchu	odporová metoda	NH 421 (Comet System, Rožnov pod Radhoštěm, CZ)	10min, 1h	V, R

3.1.3. *Analýza PAHs*

V laboratořích ČHMÚ proběhly analýzy polyurethanových filtrů (50 x 100 mm) a zbylých částí křemenných filtrů o průměru 47 mm (z navzorkovaných filtrů byly odebrány výseky pro EC/OC analýzu) pro 14 PAHs metodou plynové chromatografie-hmotnostní spektrometrie (GC/MS). Kontrolní vzorky byly pro kontrolu procesu vzorkování spikovány deuterovanými standardy výtěžnosti (D10-fluoranten, D12-benzo[*a*]pyren) na vzorkovací materiál.

Křemenné filtry byly extrahovány dichlormethanem za použití extrakčního přístroje Büchi B811. PUF byly extrahovány hexanem za použití přístroje Büchi B811 LVS (větší objem vzorku). Extrakty PUF i filtru se spojovaly a zakoncentrovaly se na automatickém koncentrátoru (Zymark Turbovap II) až do objemu 1 ml. Poté probíhalo čištění sloupcovou chromatografií na silikagelu. Frakce PAHs byly dále koncentrovány (Zymark Turbovap II) až do objemu 500 µl a upraveny do 1 ml hexanem. Separace PAHs byla provedena pomocí kapilární kolony DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Ke kvantifikaci pro kontrolu návratnosti při zpracování vzorků v laboratoři byla použita metoda interních standardů (D10-Fluoren, D10-Pyren).

3.1.4. *Metody vyhodnocení dat*

Naměřené hodnoty koncentrací jednotlivých polyaromátů a dalších veličin byly hodnoceny po jednotlivých lokalitách, pro jednotlivá období, denní a noční dobu, v závislosti na směru větru a rozptylových podmínkách, nejčastěji pomocí grafického znázornění. Základní statistická analýza byla provedena s využitím analytického doplňku aplikace MS Excel 2013 s Analysis ToolPack Add-In. Odlehlé hodnoty byly ze zpracování vyloučeny. Popis výpočtu a interpretace škodlivostních růžic je uveden v kap. 4.1.

S využitím naměřených hodinových měření směru a rychlosti větru v Radvanicích byla vytvořena klasifikace 12hodinových odběrových period vzhledem k převládajícímu směru proudění během hodnoceného časového úseku v sektorech nejčastějších dlouhodobě převládajících směrů větru na Ostravsku (viz kap. 1.1., obr. 8). Konkrétní odběrový termín byl zařazen do některé ze dvou kategorií: severovýchod (SV, 315–135 stupňů) nebo jihozápad (JZ, 135–315 stupňů) za předpokladu, že alespoň po dobu 8 hodin foukal vítr z některého ze směrů zařazených do příslušného sektoru. V opačném případě byl směr větru v termínu označen jako proměnlivý a příslušné hodnoty z těchto termínů nebyly do následného hodnocení zařazeny.

Pro hodnocení příspěvků zdrojů byl využit jeden z pokročilejších modelů multivariačních receptorů, konkrétně model pozitivní maticové faktorizace, PMF 5.0 [199]. Model PMF, který je v současnosti jedním z nejpoužívanějších nástrojů pro identifikaci zdrojů znečišťování mezi receptorově orientovanými modely [200], [201], [202], s pomocí metod faktorové analýzy snižuje velký počet proměnných v složitých sadách analytických dat na kombinace druhů, zvaných typy zdrojů a příspěvky zdrojů. Typy zdrojů jsou identifikovány porovnáním s měřenými profily. Příspěvky zdrojů se používají k určení, jak moc každý z identifikovaných zdrojů přispěl k výsledku ve vzorku. Využívá experimentálně stanovených nejistot (reálných odhadů chyb) pro škálování maticových prvků, vážení dat. Při výpočetním postupu zavádí omezení, jimiž vylučuje negativní hodnoty příspěvků a skóre faktorů. Podrobný postup použitý při výsledném modelovém hodnocení zdrojů na Ostravsku je popsán v práci [204].

Receptorový model jako PMF 5.0 vyžaduje buď číselnou hodnotu, nebo hodnotu chybovou. Nejjednodušším řešením je nahradit všechny koncentrace uváděné pod určitou hranicí (detekčním limitem) náhradní hodnotou. Jedná se typicky o určitý zlomek detekčního limitu, např. $(1 / \sqrt{2}) \times$ detekční limit. Hodnoty naměřené v obou kampaních, které byly nižší než

hodnota detekčního limitu, proto byly nahrazeny hodnotou vypočítanou podle uvedeného vzorce.

3.2. Výsledky a diskuse

Provádění odběrů PM_{2,5} odpovídalo dřívějším poznatkům [205], [47], [48], že prakticky všechny PAHs jsou vázány na tuto jemnější frakci aerosolu. Aerosolové částice PM_{2,5} v sobě zahrnují i karcinogenní polyaromáty, které jsou ovšem v největším množství obsaženy v submikronových částicích [49]. Ty mohou podle [132] vázat až 80–90 % karcinogenních PAHs a odpovídají za 70–80 % celkové genotoxicity.

Odběry PAHs, sledovaných v této práci, byly poprvé v historii monitoringu na Ostravsku systematicky prováděny dlouhodobě v podrobnějším než 24hodinovém intervalu, který je s odběry každý 3. nebo 6. den běžný ve stacionární monitorovací síti. Díky prováděným denním 12hodinovým odběrům polyaromátů v chladné i teplé části roku 2012, se záchytem polyaromátů vyskytujících se jak v pevné, tak i v plynné fázi, proto bylo možné rozlišit a porovnat složení znečištění, vyskytujícího se ve dne a v nočních hodinách. 12h odběry tak umožnily zatím nejjemnější postižení časové variability koncentrací látek obsažených v PM_{2,5} na Ostravsku i v letním období. Dosud se studie [196] s podrobnějším časovým rozlišením soustředily pouze do chladné části roku, kdy jsou koncentrace většiny polutantů nejvyšší.

V případě krátkodobých intenzivních kampaní jsou výsledky závislé na momentálně panujících meteorologických rozptylových podmínkách, což sice může přinést poznatky o imisní zátěži, které je obyvatelstvo vystaveno během výjimečných epizod se znečištěním přesahujícím limitní hodnoty pro vyhlášení signálů smogového varovného a regulačního systému [197], [198], [206], ale nepopisuje situaci v lokalitě v daném období obvyklou. Zvolený rozsah provedených odběrových kampaní byl proto určen tak, aby bylo možno porovnat rozdíly mezi znečištěním ovzduší převládajícím v teplé a chladné části roku. Předpokladem byl odlišný emisní profil zdrojů v těchto dvou obdobích, kdy by se měl výrazně projevit vliv sezonnosti lokálního vytápění. Na rozdíl od dílčích studií provedených v regionu (např. [196]) bylo proto snahou minimalizovat vliv smogových situací, vyznačujících se stabilními atmosférickými podmínkami se slabým prouděním větru proměnlivých směrů. Vzhledem k tomu, že pro BaP je stanoven roční imisní limit a v posuzované oblasti je vysokých hodnot nad 1 ng.m⁻³ dosahováno v průběhu celého roku, bylo třeba se zaměřit i na podchycení vlivu zdrojů s celoročním provozem [207].

Tab. 5 Průměr, standardní odchylka a maximální koncentrace stanovovaných látek [$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$] v sezonním přehledu [195]

Látka	Teplá sezona									Chladná sezona								
	Poruba (n=96) ^a			Vratimov (n=97)			Radvanice (n=97)			Poruba (n=98) ^b			Vratimov (n=99) ^c			Radvanice (n=99) ^d		
	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max
PM _{2,5}	15072	5407	36407	15820	5450	30276	17166	5491	32577	35590	22837	119527	40019	26198	117866	49083	25716	130530
Na	76	67	340	104	78	462	166	177	1033	112	130	821	126	121	618	256	190	964
Mg	37	28	125	51	32	166	61	42	199	36	39	177	31	43	183	100	83	353
Al	65	98	579	87	102	617	61	119	650	44	71	324	41	73	347	62	124	374
Si	178	200	1450	227	220	1359	218	200	1338	109	148	976	116	98	685	181	106	449
P	6	4	20	8	4	22	10	7	32	10	11	63	10	11	55	19	12	65
S	949	442	2408	1153	532	2663	1145	505	2959	1302	810	3696	1321	831	4339	1530	792	4336
Cl	18	28	219	31	45	380	142	303	2046	608	1053	7273	697	993	4671	1504	1135	6426
K	89	58	249	146	101	558	320	432	2612	290	196	846	325	201	1078	681	425	2467
Ca	56	55	340	86	80	426	131	117	684	37	50	287	50	60	522	206	212	913
Ti	4	5	37	5	6	36	5	6	37	2	3	14	2	2	14	3	2	9
Cr	1	1	6	1	1	5	2	3	12	1	1	9	2	3	28	8	11	55
Mn	6	6	41	12	10	56	29	42	250	7	9	47	14	26	260	104	135	538
Fe	132	141	933	296	254	1413	805	1150	6048	148	202	1298	345	668	5161	2766	3535	13279
Cu	6	4	30	8	5	36	12	10	63	8	5	26	8	7	47	18	11	58
Zn	34	40	261	60	51	329	175	294	1531	67	63	301	95	87	579	445	511	3030
As	2	2	9	2	2	12	3	2	11	3	3	11	4	3	18	5	4	26
Se	2	1	5	2	1	6	2	1	6	2	2	6	2	1	6	2	2	6
Br	2	2	6	3	2	7	4	3	21	8	8	52	9	8	41	13	7	48
Rb	1	1	4	1	1	4	2	3	18	1	1	6	1	1	7	4	4	19
Pb	10	8	36	16	12	70	34	40	245	18	17	95	22	20	91	79	80	448
Bi	4	2	9	3	2	8	4	2	11	2	2	7	2	2	7	4	4	20
BC	585	257	1181	656	261	1396	745	252	1551	1494	879	4446	1692	930	5375	2069	919	4517
UVPM	464	164	861	503	168	1002	574	157	1050	1162	717	3451	1351	736	3855	1571	701	4000
EC	544	292	1523	526	259	1444	680	264	1520	1649	1051	4797	1615	991	4378	1889	988	5013
OC	4903	1887	11024	4809	1813	10199	5277	2056	11511	13196	9664	45883	15905	11191	67947	16510	11088	49764
BaP	<1	<1	3	<1	2	12	2	3	14	6	6	28	7	6	26	12	6	31
ΣPAH	33	18	90	71	56	320	115	76	535	155	112	609	203	137	674	336	146	812

^aVyloučeno Poruba, 5/14/12, noc, Cu = 143 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

^bVyloučeno Poruba, 10/24/12, den, Si - 5199 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Ca = 2489 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Ti = 38 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

^cVyloučeno Vratimov, 10/20/12, noc, OC = 92,431 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 10/25/12, den, Ti = 54 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 10/26/12, den, OC = 70,027 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

^dVyloučeno Radvanice, 11/21/12, den, EC = 26,291 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, OC = 155,051 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 12/6/12 den, Bi = 74 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Z naměřených výsledků v obou kampaních byly nejvýraznější rozdíly v koncentracích mezi sezonami (tab. 5). Hmotnostní koncentrace PM_{2,5} byly v průměru více než dvojnásobné v chladné sezoně, než v teplé části roku, a to na všech třech lokalitách. Použitá metodika však neumožňovala zjistit, zda nebo do jaké míry jsou tyto rozdíly způsobeny spíše nižšími nočními teplotami, a tím nižší volatilitou částic, nebo projevy intenzivnějších spalovacích procesů

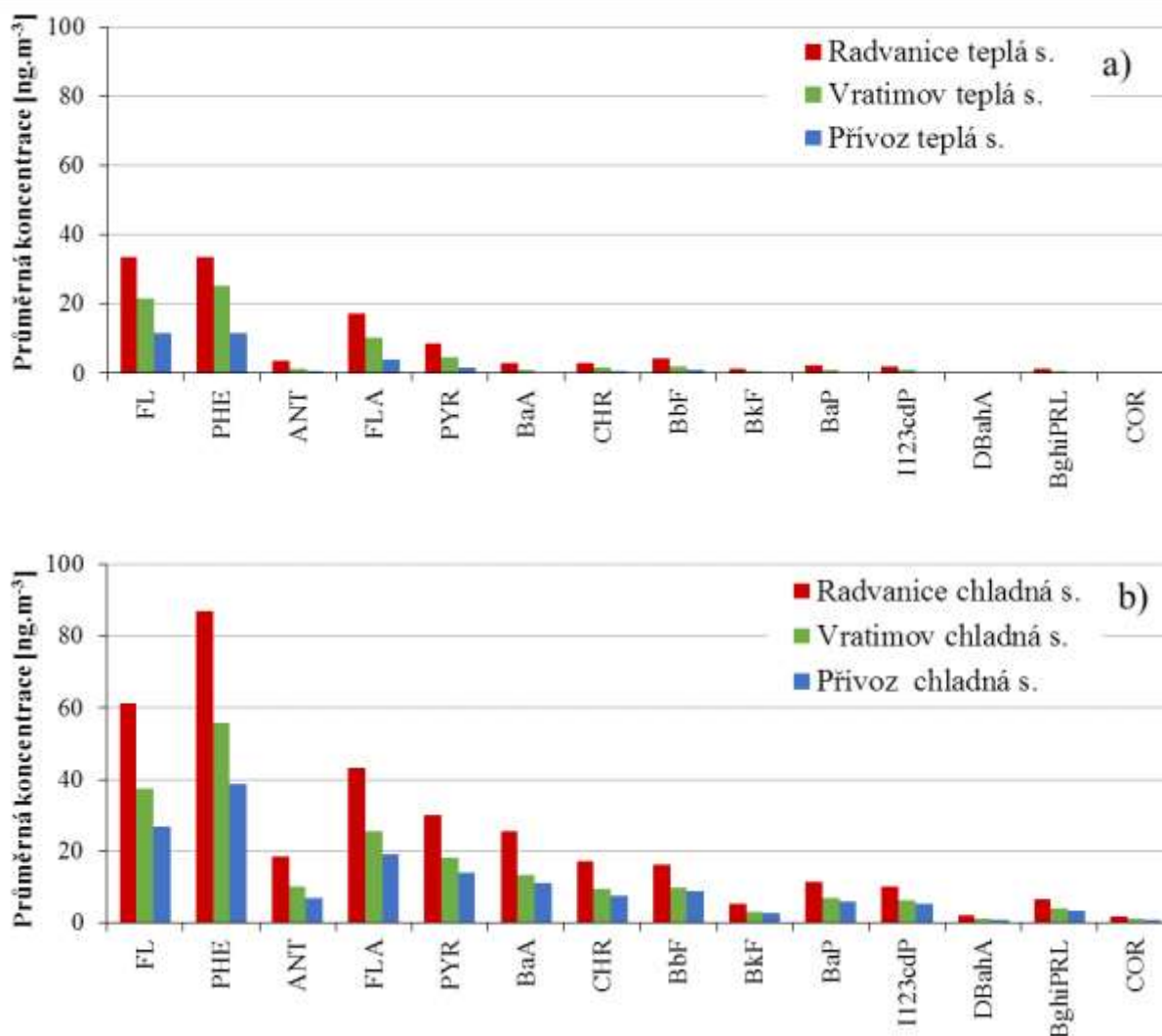
v lokálních topeništích v chladné části roku. Obdobná situace platila i pro koncentrace většiny ostatních stanovovaných látek. Ovšem koncentrace prvků zemské kůry byly vyšší v teplé než chladné sezoně.

Při srovnání koncentrační úrovně mezi lokalitami byly rozdíly menší než sezonní variabilita. Nejvyšší koncentrace jemných částic PM_{2,5} byly naměřeny na lokalitě Radvanice (maxima 49,1 µg.m⁻³ v chladné sezoně, 17,2 µg.m⁻³ v teplé sezoně) a nejnižší na lokalitě Poruba (maxima 35,6 µg.m⁻³ v chladné sezoně a 15,1 µg.m⁻³ v teplé sezoně). Rozdíly mezi lokalitami byly výraznější v kampani v chladné části roku.

V rámci hodnocení denní variability koncentrací byly koncentrace PM_{2,5} v noci mírně vyšší než ve dne, a to na všech lokalitách. Obdobně tomu bylo u sloučenin uhlíku a chloru [195].

3.2.1. Koncentrace PAHs

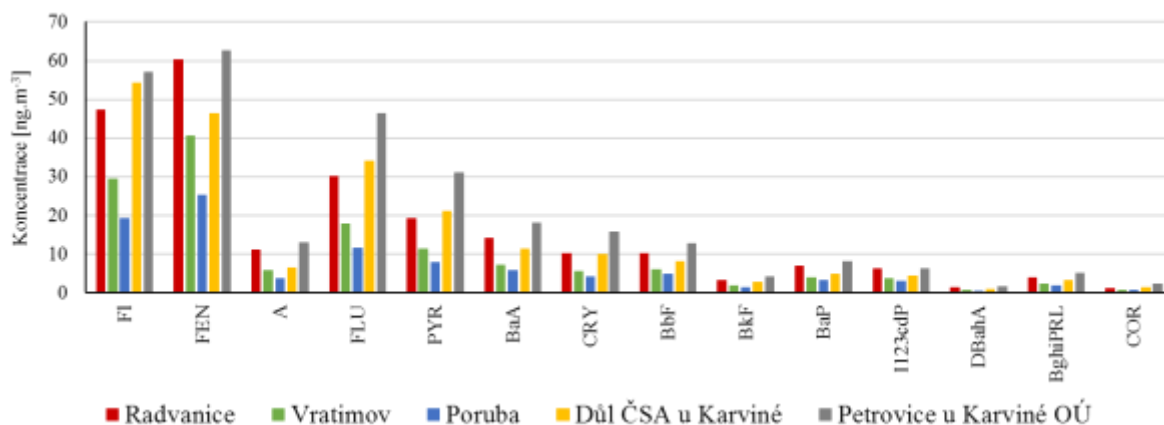
PAHs naměřené v této studii byly identifikovány jako prioritní sloučeniny [26], založené na jejich prevalenci v životním prostředí a jejich potenciálu škodlivých účinků [27]. Naměřené koncentrace PAHs v chladné sezoně byly na jednotlivých lokalitách 3 až 5násobně vyšší než v teplé sezoně. Nejvyšších koncentrací polyaromátů bylo dosahováno na lokalitě Radvanice (tab. 5, obr. 29 a), b)).



Obr. 29 Průměrné koncentrace PAHs v kampani a) teplá, b) chladná sezona

V lokalitě Radvanice byla suma koncentrace PAHs (průměr 336 ng.m⁻³) v chladné sezoně výrazně vyšší než v teplé (průměr 114 ng.m⁻³), stanoveno dvou párovým t-testem, kde $p < 0,0001$. Sezonní rozdíly lze částečně vysvětlit atmosférickými podmínkami v teplejších měsících roku, které podporují fotolýzu a disperzi všech PAHs, na rozdíl od podmínek chladnějších měsíců, kdy se projevují častější teplotní inverze, nižší výška směšovací vrstvy v atmosféře a omezená reaktivita atmosféry [40]. Není pravděpodobné, že by mezisezonní rozdíly měly být přisuzovány případnému vyššímu podílu plynné fáze během teplejších měsíců, protože vzorkování zahrnovalo odběry pevné i plynné fáze společně. Sumy koncentrací PAHs byly vyšší na lokalitách ve větší blízkosti průmyslovému komplexu, v Porubě byly naměřeny nejnižší koncentrace (94 ng.m⁻³ v průměru za obě odběrové kampaně) a nejvyšší koncentrace byly naměřeny v Radvanicích (226 ng.m⁻³). Tyto rozdíly mezi jednotlivými lokalitami byly statisticky významné pro $p < 0,0001$. Denní rozdíly v koncentracích sumy PAHs byly méně výrazné než sezonní nebo než rozdíly mezi lokalitami. V Radvanicích vycházely průměrné noční koncentrace (v průměru 250 ng.m⁻³) oproti průměru denních koncentrací 202 ng.m⁻³, rozdíl byl významný pro $p < 0,05$.

Jedinými dalšími dostupnými údaji o koncentracích PAHs i plynné fázi na území severní Moravy a Slezska v roce 2012 mimo ostravskou monitorovací kampaň, se kterými by bylo možno hodnoty z Ostravy alespoň částečně porovnávat, byla dvě měření dotovaná z rozpočtu Moravskoslezského kraje, která probíhala ve frakci PM₁₀, v šestidenním cyklu. Byla prováděna na v lokalitách Důl ČSA u Karviné a Petrovice u Karviné OÚ. Obě měřicí místa charakterizují pozadové oblasti v průmyslem ovlivněných částech území Moravskoslezského kraje, přiléhajících ke státní hranici s Polskou republikou, které jsou dlouhodobě nejvíce zasaženy nadlimitním znečištěním ovzduší, zejména suspendovanými částicemi. V teplém období roku byla průměrná hodnota většiny polyaromátů naměřených na dotovaných lokalitách, obdobně jako v Ostravě, výrazně nižší než v chladné části roku. Podíl činil u většiny stanovovaných PAHs v průměru přibližně 5 až 13 %. Pouze u fluoranthenu se jednalo o přibližně 30 % a u fenantrenu o 40% podíl na obou lokalitách. Na obr. 30 je výsledek grafického porovnání průměrných koncentrací PAHs na všech těchto lokalitách za rok 2012, přičemž je třeba mít na paměti, že v případě lokalit Radvanice, Vratimov a Poruba se jedná o průměr z měřicích kampaní letní i zimní sezony při stanovení polyaromátů v PM_{2,5} s denními 12hodinovými odběry, ale v případě lokalit provozovaných z dotace Moravskoslezského kraje na ostatních dvou lokalitách se jedná o výsledky celoročního monitoringu v PM₁₀ s odběry každý 6. den a jde tedy o srovnání orientační. Výsledky ovšem potvrzují skutečnost, že jak lokality v údolí Olše při hranici s Polskou republikou, tak i mnoha zdroji ovlivňovaná lokalita Ostrava-Radvanice tvořily v roce 2012 v rámci kraje skupinu stanic s nejvyšší, vzájemně srovnatelnou, úrovní znečištění PAHs.



Obr. 30 PAHs na Ostravsku a Karvinsku v roce 2012, průměrné hodnoty [ng.m⁻³]

3.2.2. Koncentrace benzo[a]pyrenu

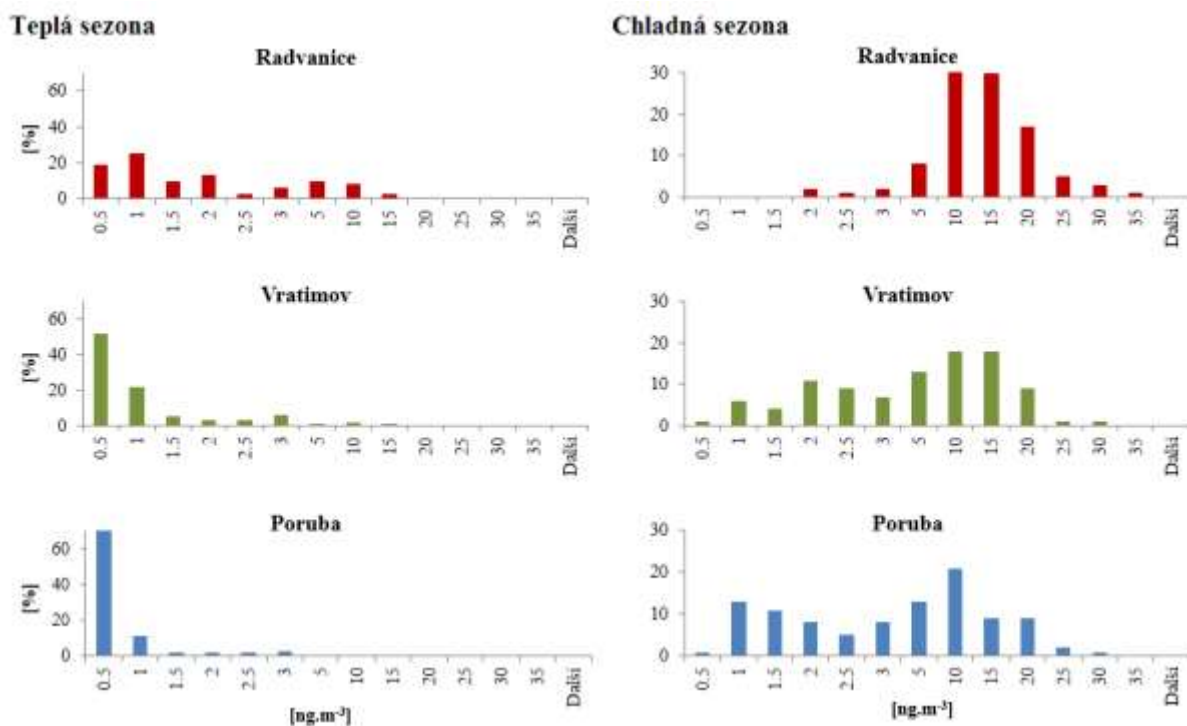
Vzhledem ke karcinogennímu potenciálu BaP [194], [133] byly zvlášť hodnoceny naměřené koncentrace této znečišťující látky v PM_{2,5} (tab. 6).

Tab. 6 Koncentrace BaP [ng.m⁻³], popisná statistika

Parametr	Radvanice	Vratimov	Poruba	Radvanice	Vratimov	Poruba
	Teplá sezona			Chladná sezona		
Stř. hodnota	2,2	0,9	0,4	11,6	6,9	6,1
Chyba stř. hodnoty	0,3	0,2	0,1	0,6	0,6	0,6
Medián	1,2	0,4	0,2	10,8	4,5	3,8
Směr. odchylka	2,6	1,6	0,6	6,1	5,9	6,0
Výběrový rozptyl	6,8	2,5	0,4	36,7	34,6	35,9
Minimum	0,1	0,1	0,1	1,6	0,4	0,4
Maximum	14,5	12,2	3,0	31,1	26,5	28,1
Počet	97	95	97	102	98	101
Hladina spolehlivosti (95 %)	0,53	0,32	0,12	1,19	1,18	1,18

Zásadní rozdíly v koncentračních úrovních BaP naměřených v teplé a chladné sezoně zachycují histogramy na obr. 31. Na všech třech lokalitách se v chladné sezoně zvyšoval podíl koncentrací vyšších než 1 ng.m⁻³, zatímco v teplé sezoně hodnoty do, případně včetně 1 ng.m⁻³ převládaly. Tvar histogramů v Radvanicích je odlišný od Vratimova i Poruby jak v teplé, tak i v chladné sezoně. Na této lokalitě byl pozorován výskyt velmi vysokých průměrných 12hodinových koncentrací až 15 ng.m⁻³ i v teplé sezoně. V chladné sezoně se na lokalitě téměř nevyskytovaly koncentrace nižší než 5 ng.m⁻³.

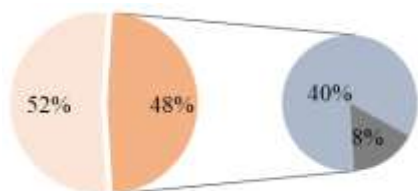
Obdobná zjištění, pokud se týče regionální sezonality znečištění ovzduší, vyplynula také z výsledků projektu Aktualizace a digitalizace databáze emisí REZZO I až IV za účelem zjištění podílů jednotlivých zdrojů na imisní situaci v Moravskoslezském kraji, CZ.1.02/2.1.00/11.13405, které se ovšem týkají širšího území celého kraje. V závěrech projektu je zdůrazněna možná role přeshraničního a mezi-regionálního přenosu znečištění zejména v letní sezoně, tvořeného blíže nespecifikovaným podílem sekundárně vzniklých částic.



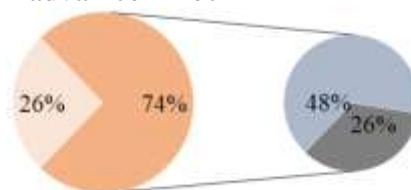
Obr. 31 Benzo[a]pyren, relativní četnost průměrných 12hodinových koncentrací různých koncentračních úrovní [ng.m⁻³] v sezonách

Mezi posuzovanými lokalitami navzájem a rovněž mezi chladnou a teplou částí roku je na všech lokalitách odlišný podíl 12hodinových koncentrací vyšších než 1 ng.m⁻³ (hodnota ročního imisního limitu), ale i hodnot vyšších než 3 ng.m⁻³ (trojnásobek hodnoty ročního imisního limitu, a zároveň nejnižší průměrná koncentrace naměřená na ostravské lokalitě, konkrétně v Ostravě-Porubě, v průměru za období 2004–2017, kdy jsou dostupná souvislá měření BaP). Použitý způsob zpracování (obr. 32 a) a b)) zdůrazňuje už dříve prezentovanou výjimečnost imisní zátěže vyskytující se na lokalitě Radvanice oproti Vratimovu a pozadové lokalitě Poruba. Dále je zřejmé, že zatímco v teplé sezoně se v noci oproti denním hodnotám podíl vzorků s koncentrací nad 3 ng.m⁻³ na lokalitách Radvanice a Vratimov jednoznačně zvyšuje (v Porubě se takto vysoké koncentrace v kampani v teplé části roku nevyskytly ani v noci), v chladné části roku není rozdíl podílů vzorků nad tuto mez mezi dnem a nocí velký, resp. jsou tyto podíly v obou částech dne téměř vyrovnané.

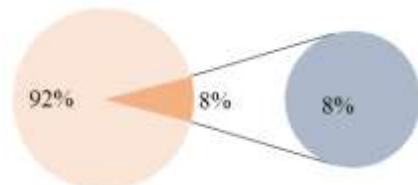
a) *Teplá sezona*
Radvanice – den



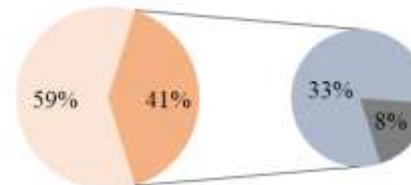
Radvanice – noc



Vratimov – den



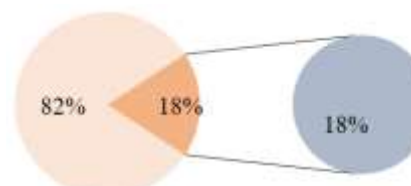
Vratimov – noc



Poruba – den



Poruba – noc

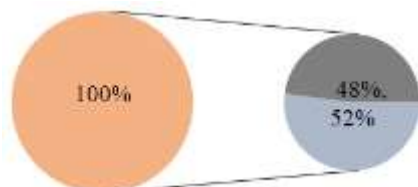


■ nad 1 ng.m-3 suma ■ pod 1 ng.m-3 suma
■ 1-3 ng.m-3 ■ nad 3 ng.m-3

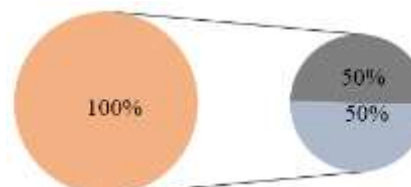
■ nad 1 ng.m-3 suma ■ pod 1 ng.m-3 suma
■ 1-3 ng.m-3 ■ nad 3 ng.m-3

b) *Chladná sezona*

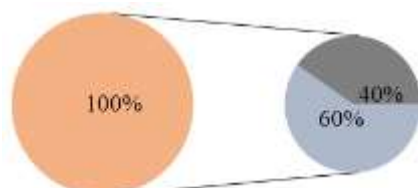
Radvanice – den



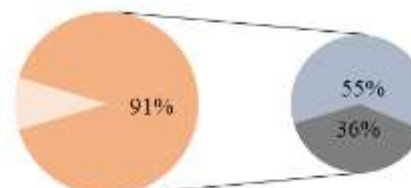
Radvanice – noc



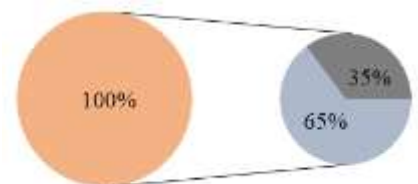
Vratimov – den



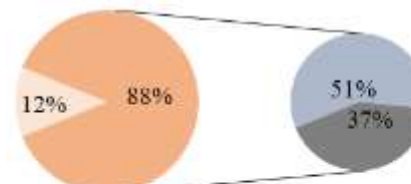
Vratimov – noc



Poruba – den



Poruba – noc

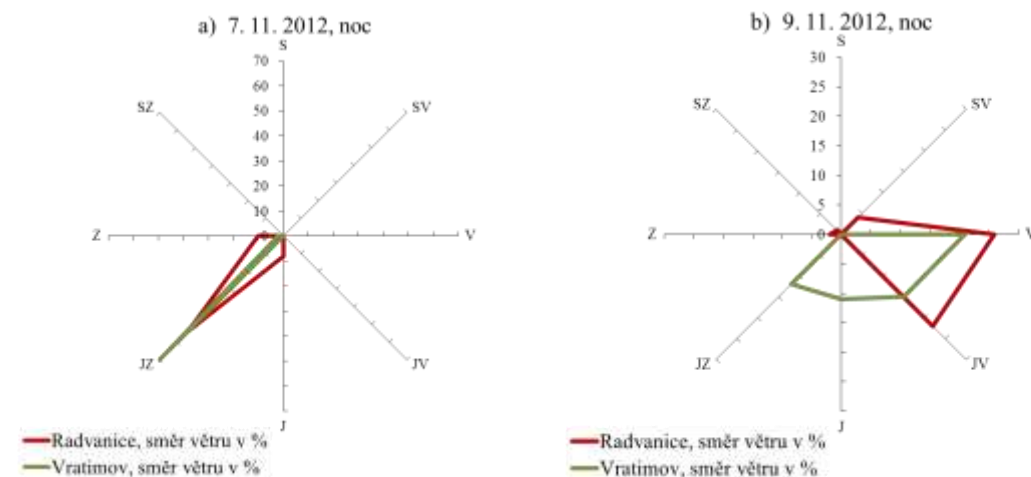


■ nad 1 ng.m-3 suma ■ pod 1 ng.m-3 suma
■ 1-3 ng.m-3 ■ nad 3 ng.m-3

■ nad 1 ng.m-3 suma ■ pod 1 ng.m-3 suma
■ 1-3 ng.m-3 ■ nad 3 ng.m-3

Obr. 32 % podíly koncentrací benzo[a]pyrenu nad uvedenou mez ve dne a v noci a) v teplé, b) v chladné sezoně [208]

Příspěvkem k diskusím o původu výjimečně vysokých koncentrací BaP, které se až do současnosti nepřestaly vyskytovat na lokalitě Ostrava-Radvanice ZÚ, mohou být ukázky naměřených kampaňových výsledků měření 12h vzorků na lokalitě Radvanice v porovnání s naměřenými hodnotami z Vratimova během zimní části měřicí kampaně, a to zvláště v nočních hodinách. V noci 7. 11. 2012 byla na lokalitě Radvanice naměřena koncentrace BaP $13,8 \text{ ng.m}^{-3}$, ovšem na lokalitě Vratimov hodnota $0,6 \text{ ng.m}^{-3}$. Srovnáním větrných růžic (obr. 33 a)) zjistíme, že na obou lokalitách zcela dominovalo JZ proudění větru, s rychlostmi $1\text{--}5 \text{ m.s}^{-1}$. Lokalita Radvanice se tak nacházela v přímém zásahu emisní vlečky z průmyslového komplexu, zatímco lokalita Vratimov na návětrí tohoto zdroje zasažena jeho emisemi nebyla. Odlíšná situace nastala například v noci 9. 11. 2012 při JV a V proudění nižších rychlostí větru, $0,5\text{--}2,0 \text{ m.s}^{-1}$ na obou lokalitách (obr. 33 b)), kdy byly výsledné koncentrace BaP velmi vysoké na obou lokalitách (Radvanice $14,2 \text{ ng.m}^{-3}$, Vratimov $11,8 \text{ ng.m}^{-3}$). V tomto případě lze původ znečištění připisovat spíše zdrojům lokálního vytápění. Potvrzují se tak dlouhodobě sledované výsledky i modelové výstupy [198], [209], které připisují extrémní výsledné průměrné roční koncentrace BaP v lokalitě Ostrava-Radvanice ZÚ [3] kombinaci příspěvků ze zdrojů průmyslových i lokálních, jejichž vliv se v této lokalitě sčítá.

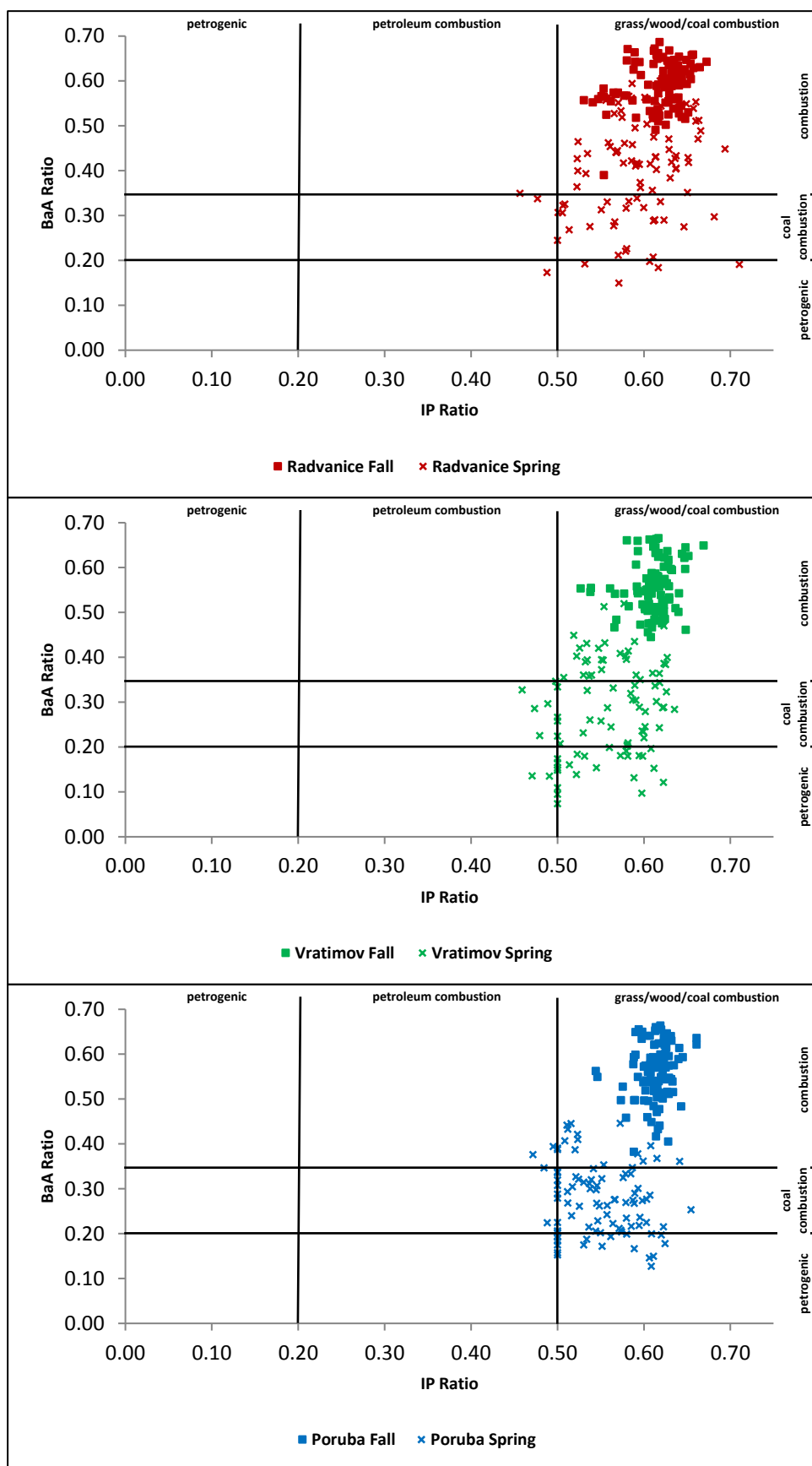


Obr. 33 Noční větrné růžice na lokalitách Radvanice a Vratimov, vybrané dny

3.2.3. Diagnostické poměry PAHs

Využitelnost některých PAHs jako markerů specifických zdrojů znečišťování má svá omezení v důsledku reaktivity PAHs s ostatními atmosférickými polutanty jako jsou např. ozon nebo oxidy dusíku [210]. Proto byly vyvinuty postupy s využitím diagnostických poměrů PAHs, které pomáhají odlišit mezi některými zdroji PAHs, typicky ropnými produkty, spalováním ropy a spalováním biomasy nebo uhlí [23], [71]. Vzhledem k tomu, že typy diagnostických poměrů a hodnoty uvedené v literatuře nejsou vždy srovnatelné mezi jednotlivými studii, je vhodné využívat specifických poměrů, zjištěných v konkrétním regionu.

Dvorská a kol., 2011 [211] hodnotili diagnostické poměry v ČR s využitím údajů shromážděných na místech ovlivněných dopravou a lokálním vytápěním v rezidenční čtvrti. Zatímco autoři dospěli k závěru, že užitečnost většiny diagnostických poměrů je omezená, identifikovali poměry BaA (benzo[a]anthracen/ benzo[a]anthracen + chrysen) a IP(indeno[1,2,3 c,d]pyren/(indeno[1,2,3 c,d]pyren + benzo[ghi]perylene) jako nejužitečnější pro rozlišování mezi těmito dvěma zdroji emisí PAHs. V práci [212] byly měřeny PAHs ve vzorcích aerosolu ze dvou měst České republiky v zimní i letní sezoně. S využitím diagnostických poměrů přiřadili autoři zimní emise PAHs primárně spalování uhlí a biomasy při vytápění domů, zatímco letní emise PAHs byly přiřazeny primárně emisím z vozidel.



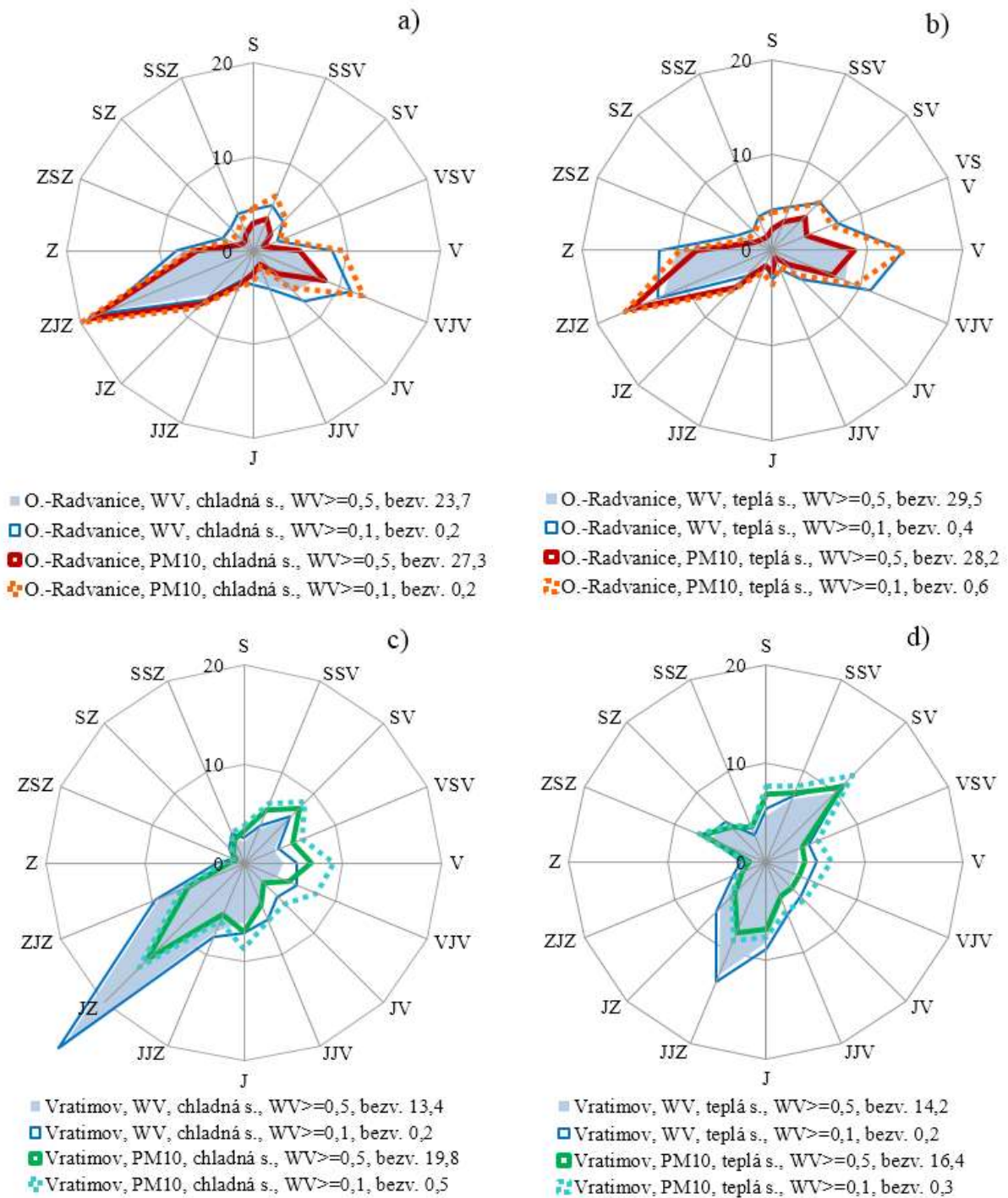
Obr. 34 Diagnostický poměr BaA (benzo[a]anthracen/ benzo[a]anthracen + chrysen) vztažený vůči diagnostickému poměru IP (indeno[1,2,3-cd]pyren/(indeno[1,2,3-cd]pyren + benzo[ghi]perylen)) pro jednotlivé lokality a sezony (Spring = teplá sezona, Fall = chladná sezona) [208]

Analýza poměrů PAHs, použitá při hodnocení výsledků zde prezentované monitorovací kampaně na Ostravsku, vycházela z poměrů BaA a IP, doporučených v [211]. Tyto diagnostické poměry zahrnují PAHs se 4–6 jádry, které se pravděpodobně vyskytují ve fázi částic. Obr. 34 uvádí tyto poměry v dvourozměrných grafech (vycházejících z [213], členěných podle lokalit a sezon. Zdroje, spojené s konkrétním rozsahem poměrů jsou vyznačeny podél os. Zobrazené výsledky diagnostických poměrů ve vzorcích chladné sezony (obr. 36) na všech lokalitách tvoří shluky v pravém horním kvadrantu grafů, což naznačuje, že emise pocházejí ze spalování uhlí a dřeva pro vytápění obytných budov. Autoři v [212] dospěli u zimních vzorků k obdobným rozsahům hodnot diagnostických poměrů indeno[1,2,3-*cd*]pyren / (indeno[1,2,3-*cd*]pyren + benzo[*ghi*]perylene) (IP; v průměru 0,55–0,62). Naproti tomu hodnoty diagnostických poměrů z teplé sezony jsou rozptýleny mezi více klasifikovaných diagnostických poměrů podél obou os, což naznačuje, že se jedná o směsi typů zdrojů. Variabilita poměrů v obou sezonách narůstala s blízkostí lokality vzhledem k průmyslovému komplexu (Radvanice > Vratimov > Poruba), což naznačuje vyšší počet zdrojů, které emisně ovlivňují lokalitu Radvanice. V teplé části roku se na lokalitě Poruba vyskytly shluky poměrů hlavně v rozsahu hodnot přiřazených emisím ze spalování uhlí pro výrobu energie. Rozložení poměrů BaA na ostatních dvou lokalitách vykazovalo posun směrem k hodnotám souvisejícím s markery obecných spalovacích procesů, což by snad mohlo indikovat mix zdrojů průmyslových spalovacích procesů navíc k regionálním emisím pocházejícím ze spalování uhlí.

3.2.4. Závislost koncentrací PM₁₀ na směru větru

Ze srovnání tzv. škodlivostních imisních růžic PM₁₀ (popis viz kap. 4.1.) s větrnými růžicemi, vytvořenými zvláště pro chladnou a teplou sezonu a pro dvě uvažované hodnoty bezvětří (hodnoty rychlosti větru buď do 0,1 nebo 0,5 m.s⁻¹) pro lokality v návětrí (Vratimov) a v závětrí (Radvanice) průmyslového zdroje (obr. 35) vyplývá, že zatímco na lokalitu v Radvanicích byl během měřicí kampaně v chladné sezoně transportován relativně vyšší příspěvek znečištění PM₁₀ ze severovýchodních směrů a příspěvky ze směru nejčtenějšího jihozápadního proudění víceméně odpovídaly větrné růžici, v teplé sezoně se z obou hlavních směrů převládajícího proudění (jihozápad a severovýchod) na lokalitu dostávaly vyšší příspěvky PM₁₀, než by odpovídalo větrné růžici. V této teplé části roku se tak v Radvanicích kombinovala zvýšená imisní zátěž z průmyslového zdroje i ze zdrojů komunálních, nacházejících se hlavně v severovýchodním sektoru vzhledem k lokalitě. Na lokalitu ve Vratimově bylo jednoznačně jak v teplé, tak i chladné sezoně transportováno relativně více škodlivin (vyšší imisní zátěž PM₁₀), než by odpovídalo větrné růžici, z východních až severovýchodních směrů, ve kterých se nachází potenciální zdroje emisí produkované v zástavbě s převahou lokálních zdrojů vytápění v ČR i v Polské republice.

Tvary větrných růžic jsou si pro obě zvolené varianty definice bezvětří ve všech případech podobné. Stanovením velmi nízké rychlosti větru pro bezvětří (do 0,1 m.s⁻¹) se výše popisované závislosti koncentrací na směru proudění zdůrazňují. To dokládá, že podstatnou složku příspěvku vyšších koncentrací PM₁₀, přicházejících na lokality, tvořily hodnoty naměřené při nízkých rychlostech proudění (do 0,5 m.s⁻¹).



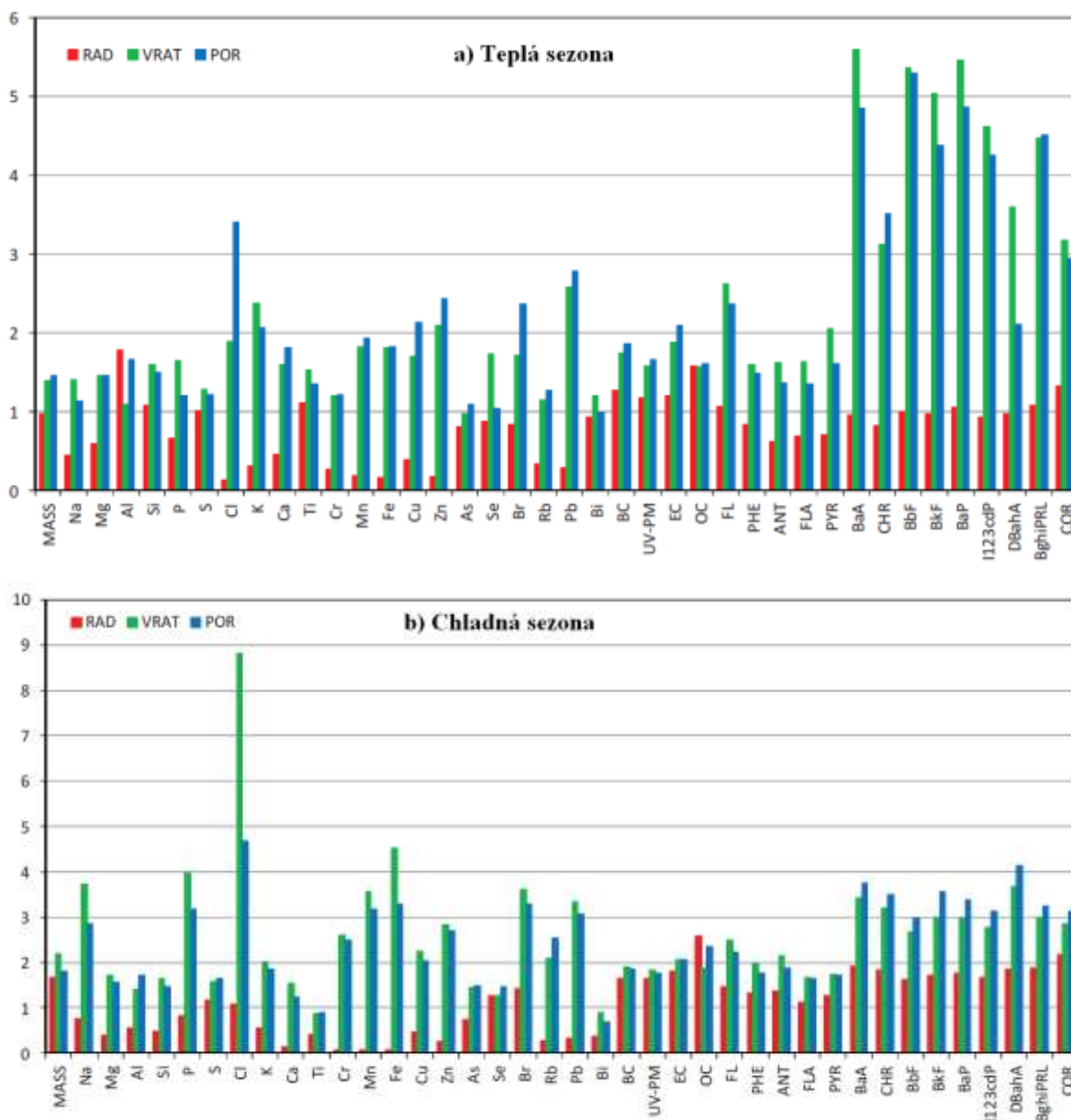
Obr. 35 Růžice imisního zatížení PM_{10} [%] v porovnání s větrnými růžicemi pro dvě úrovně rychlosti větru definující hranici bezvětrí [%]; větrné růžice pouze z termínů s platnou koncentrací škodliviny: a) Radvanice chladná sezona, b) Radvanice teplá sezona, c) Vratimov chladná sezona, d) Vratimov teplá sezona

Výsledky měření všech látek ze směrově zařaditelných 12hodinových odběrových termínů (metodika viz kap. 3.1.4.) byly rozděleny podle převládajícího směru proudění mezi sektory severovýchod a jihozápad. Graficky byly vyhodnoceny průměrné poměry koncentrací ze směrů, resp. sektorů severovýchod/jihozápad (SV/JZ) (obr. 36). Pokud byl poměr koncentrací SV/JZ menší než jedna, indikován byl převažující vliv zdrojů na lokalitu ze severovýchodního sektoru. Při poměru vyšším než jedna se jednalo o výraznější vliv zdrojů lokalizovaných v protilehlém jihozápadním sektoru.

Z výsledků vyplynulo, že v případě koncentrací PAHs v chladné sezoně převažovaly na všech třech lokalitách koncentrace ze sektoru SV, a to hlavně v případě benzo[*a*]anthracenu a těžších PAHs. Na lokalitách Poruba a Vratimov tomu tak bylo i v teplé sezoně. V teplé sezoně byl poměr SV/JZ pro těžké PAHs vyšší ve Vratimově než na lokalitě Poruba, zatímco v Radvanicích se jeho hodnota blížila jedné. Rozdíly mohou být částečně způsobeny rovněž větší četností stabilních rozptylových podmínek při severovýchodním proudění v oblasti [2].

V chladné sezoně byly průměrné poměry koncentrace BaP SV/JZ v Radvanicích 1,8, ve Vratimově 3,0 a v Porubě 3,4. V teplé sezoně se na lokalitách jednalo o hodnoty 1,1, 5,5 a 4,4. Na základě těchto výsledků můžeme vyvozovat, že významné zdroje BaP (jako zástupce těžkých PAHs) jsou lokalizovány jihozápadně od Radvanic a severovýchodně od Vratimova. Z výsledků ovšem rovněž vyplývá, že zdroje průmyslového komplexu ovlivňují koncentrace PAHs sice na všech třech lokalitách, ale že emise z této oblasti nebudou výhradním zdrojem PAHs pro lokalitu Radvanice, kde je příspěvek koncentrací z obou směrových sektorů relativně vyrovnaný. Je pravděpodobné, že zdrojem těchto těžkých PAHs, lokalizovaných severovýchodně od Radvanic, jejichž vliv je výraznější v chladné sezoně než v sezoně teplé, je domácí vytápění pevnými palivy. Vzhledem k výše popsaným geografickým poměrům oblasti se nejpravděpodobněji jedná o kombinaci českých i polských zdrojů znečišťování.

V průběhu teplé i chladné sezony byly koncentrace hmoty jemných částic na lokalitách Vratimov a Poruba vyšší u vzorků přiřazených převažujícímu SV proudění, přičemž se tato charakteristika výrazněji projevovala v chladné sezoně. V případě Radvanic se jednalo o převahu koncentrací SV v chladné sezoně, avšak v teplé sezoně se na této lokalitě směrovost příspěvků z obou protilehlých sektorů převažujícího proudění vyrovnávala. Tato pozorování naznačují zdroj nebo skupinu SV lokalizovaných zdrojů koncentrací jemných částic působících na všechny tři lokality v chladné sezoně. V teplé sezoně je vliv takto orientovaných zdrojů vyrovnanější vzhledem ke skupině zdrojů z oblasti průmyslového komplexu.



Obr. 36 Průměrné poměry koncentrací stanovovaných látek ze sektorů směru větru SV/JZ a) v teplé b) v chladné sezoně (POR = Poruba, VRAT = Vratimov, RAD = Radvanice) [195]

3.2.5. Modelová hodnocení

Jak vyplynulo z hodnocení popsanych v předchozích kapitolách, oblast přímo ovlivněná skupinou zdrojů ostravského hutního komplexu je specificky zatížena znečištěním ovzduší připisovaným nejen průmyslovým zdrojům, ale i zdrojům lokálního vytápění, případně dopravě a dálkovému transportu škodlivin. Podíly jednotlivých typů zdrojů však dosud byly u jednotlivých autorů studií zaměřených na tuto část Ostravska odhadovány s velkou nejistotou, mnohdy zpochybňovány v diskusích, nejednou i účelově zneužívány. Jednalo se o hodnocení kampaňových měření [207], [214], [197] nebo výsledky kontinuálního měření velikostní distribuce PM – v porovnání se zatíženou městskou oblastí Brna (konkrétně lokalitou Brno-Kotlářská) je zde vyšší zastoupení jemnější frakce částic s rozměry pod 2,5 μm, a to zvláště v zimním období [205].

Z výsledků modelování uskutečněných odběrových kampaní z roku 2012 prostřednictvím PMF modelu [204] vyplynulo, že znečištění suspendovanými částicemi pocházející z emisí průmyslového komplexu v celoročním měřítku k výslednému imisnímu obrazu na lokalitě významně přispívá. Průmysl zde ale není výhradním a pravděpodobně ani dominantním zdrojem. Dalšími identifikovanými zdroji jsou příspěvky ke koncentracím PM_{2,5} z regionálních zdrojů a zdrojů provozovaných sezonně. Zdroj nebo skupina zdrojů, které v chladné části roku významně přispívají ke koncentracím PM_{2,5} a PAHs leží severovýchodně od všech tří lokalit a tento příspěvek je srovnatelný s příspěvkem v teplé části roku z průmyslového komplexu. Pravděpodobně se jedná o projev emisí pocházející z lokálních topenišť, využívajících levná vysoce emisní paliva (dřevo, uhlí) a tento vliv může být i přeshraniční. Vliv přeshraničního přenosu znečištění je v oblasti tedy, ve shodě s dalšími studii [207], potřeba hodnotit podrobněji. Jedním z možných přístupů je hodnocení provedené v druhé výsledkové části této práce (kap. 4).

3.3. Závěry

Koncentrační úroveň na jednotlivých sledovaných lokalitách - v okolí průmyslového komplexu a v Ostravě-Porubě - byla odlišná, koncentrace většiny analyzovaných látek byly vyšší v Radvanicích než ve Vratimově a v Porubě, a to markantněji v chladné sezoně. Koncentrace PM_{2,5} byly nejvyšší v Radvanicích, nejnižší v Porubě. Rozdíly koncentrací PM_{2,5} mezi jednotlivými lokalitami během téže sezony byly menší než mezisezonní rozdíly. Koncentrace většiny prvků byly vyšší během dne než v noci, což částečně souviselo s většinou vyššími rychlostmi větru, které se vyskytovaly během dne.

Velmi výrazné byly mezisezonní rozdíly koncentrací PM_{2,5} i většiny ostatních stanovovaných látek. Na všech třech lokalitách byly v průměru více než dvojnásobné koncentrace v chladném období než v teplé sezoně. Odlišné byly sezonní koncentrace prvků zemské kůry. Ty byly vyšší v teplé části roku než v chladné části. Naměřené koncentrace PAHs v chladné sezoně byly na jednotlivých lokalitách 3 až 5násobně vyšší než v teplé sezoně. Nejvyšších koncentrací polyaromátů bylo dosahováno na lokalitě Radvanice. Koncentrační úroveň PAHs na této lokalitě byla srovnatelná s dalšími nejzatíženějšími lokalitami v regionu v údolí Olše při hranici s Polskou republikou.

Na lokalitě Radvanice se vyskytovaly velmi vysoké průměrné 12hodinové koncentrace BaP i v teplé sezoně. V chladné sezoně byl v Radvanicích a ve Vratimově podíl denních a nočních vzorků s koncentrací vyšší než 3 ng.m⁻³ této škodliviny téměř vyrovnaný, zatímco v teplé sezoně se podíl vzorků s koncentrací nad 3 ng.m⁻³ na obou lokalitách jednoznačně zvyšoval v noci oproti denním hodnotám.

Výsledky různých přístupů ke zpracování údajů o směru a rychlosti větru na sledovaných lokalitách shodně dokládají, že v průběhu teplé i chladné sezony byly koncentrace hmoty jemných částic i koncentrací PM₁₀ v lokalitách Vratimov a Poruba vyšší u vzorků přiřazených převažujícímu severovýchodnímu proudění, přičemž se tato charakteristika výrazněji projevovala v chladné sezoně. V případě Radvanic se jednalo o převahu koncentrací ze severovýchodního směru v chladné sezoně, avšak v teplé sezoně se na této lokalitě směrovost příspěvků z obou protilehlých sektorů převažujícího proudění vyrovnávala.

Výsledky měření ze směrově zařaditelných odběrových termínů do sektorů severovýchod a jihozápad ukázaly, že významné zdroje BaP (jako zástupce těžkých PAHs) jsou lokalizovány jihozápadně od Radvanic a severovýchodně od Vratimova. Zdroje průmyslového komplexu ovlivňují koncentrace PAHs sice na všech třech lokalitách, ale emise z této oblasti nejsou výhradním zdrojem PAHs pro lokalitu Radvanice, kde je příspěvek koncentrací z obou

směrových sektorů relativně vyrovnaný. Je pravděpodobné, že zdrojem těchto těžkých PAHs, lokalizovaných severovýchodně od Radvanic, jejichž vliv je výraznější v chladné sezoně než v sezoně teplé, je domácí vytápění pevnými palivy, a to na české i polské straně společné hranice. Závěry tohoto hodnocení byly podpořeny i výsledky modelování příspěvků zdrojů.

Analýza diagnostických poměrů PAHs naznačila, že v chladné části roku na všech třech posuzovaných lokalitách pocházejí emise PAHs převážně ze spalování uhlí a dřeva pro vytápění obytných budov. Naproti tomu v teplé sezoně se pravděpodobně jedná o směsi typů zdrojů. Variabilita poměrů v obou sezonách narůstala s blízkostí lokality vzhledem k průmyslovému komplexu, což naznačuje vyšší počet zdrojů, které emisně ovlivňují lokalitu Radvanice.

Jedním z důležitých závěrů hodnocení prostřednictvím PMF modelu je zjištění, že zdroj nebo skupina zdrojů, které v chladné části roku významně přispívají ke koncentracím $PM_{2,5}$ a PAHs, leží severovýchodně od všech tří lokalit a tento příspěvek je srovnatelný s příspěvkem v teplé části roku z průmyslového komplexu. Pravděpodobně se jedná o projev emisí pocházející z lokálních topenišť, využívajících levná vysoce emisní paliva (dřevo, uhlí) a tento vliv může být i přeshraniční. Proto je žádoucí podrobněji se zabývat popisem charakteru a zákonitostí přenosu vzdušných mas v přízemní vrstvě troposféry v oblasti česko-polského pomezí v oblasti Ostravska.

4. ODHAD PŘENOSU ZNEČIŠTĚNÍ PŘES ČESKO-POLSKOU HRANICI V OBLASTI SEVEROVÝCHODNÍ MORAVY A SLEZSKA SE ZAMĚŘENÍM NA KONCENTRACE SUSPENDOVANÝCH ČÁSTIC JAKOŽTO NOSITELŮ PAHs

Jak je uvedeno v kap. 1.2., hodnocení podmínek přeshraničního přenosu znečištění ve specifické příhraniční oblasti ostravské průmyslové aglomerace má klíčový význam pro interpretaci výstupů týkajících se imisních koncentrací plynných polutantů a suspendovaných částic ve vnějším ovzduší tohoto regionu. Z dlouhodobého pohledu je nejzávažnějším problémem v otázkách přeshraničního transportu přenos znečištění částic antropogenního původu, na které se váží další významné škodliviny včetně PAHs, a jejich plynných prekursorů. Jedním z výsledků intenzivní monitorovací kampaně pro identifikování zdrojů znečišťování ovzduší jemnými částicemi PM_{2,5} na Ostravsku z roku 2012 (kap. 3) byla prostorová a časová struktura faktoru „domácí topeniště a transport“, který byl v [204] identifikován jako dominantní pro příspěvek PAHs v hmotě zachycených částic (34 % podíl sumy PAHs, přičemž 26 % PAHs nebylo přiřazeno žádnému faktoru). Zvláště na lokalitě Ostrava-Radvanice vzrůstal význam tohoto faktoru při severovýchodním proudění, při kterém do posuzované oblasti proudí znečištění nejen z osídlené oblasti Ostravsko-Karvinska, ale i z přeshraničního regionu jižního Polska. Smyslem další části výzkumu pro účely této práce proto bylo pomoci upřesnit či definovat podmínky, za kterých k přenosu vzduchových hmot v oblasti česko-polské hranice v severovýchodní části ČR dochází a za kterých lze očekávat výraznější vzájemný přeshraniční vliv na kvalitu ovzduší.

4.1. Metodika a výběr dat

Hodnocení přenosu znečištění v oblasti česko-polské hranice bylo zahrnuto také mezi dílčí úkoly Českého hydrometeorologického ústavu v rámci projektu „Informační systém kvality ovzduší v oblasti Polsko-Českého pohraničí ve Slezském a Moravskoslezském regionu“ („Air Silesia“). V oblasti řešení projektu byly využity výsledky měření meteorologických a imisních veličin z trvale provozovaných sítí imisního monitoringu v České republice - Českého hydrometeorologického ústavu a Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě, v regionu Slezského vojvodství agentury Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach (WIOŚ). Přínosem přístupu použitého v projektu bylo historicky první zhodnocení všech parametrů týkajících se výsledné kvality ovzduší v regionu, včetně meteorologicko-imisních vztahů v oblasti, jednotnými metodami pro českou i polskou část území. Pro účely projektu byly zpracovány údaje nejen o koncentracích suspendovaných částic PM₁₀ (systematická měření frakce PM_{2,5} jsou zvláště v Polsku k dispozici pouze na omezeném počtu lokalit), ale i oxidu siřičitého (SO₂) a směru a rychlosti větru ze stanic v blízkosti státní hranice v letech 2006–2012, jelikož koncentrace SO₂ jsou v oblasti vhodným indikátorem antropogenně podmíněných emisních procesů. Jedná se hlavně o emise z lokálních topenišť v zimě a emise z trvale provozovaných průmyslových zdrojů, které díky celoročnímu provozu převažují v létě. Hodnocení provedené pro účely této dizertační práce bylo provedeno s využitím dat shromážděných v projektu „Air Silesia“ a zaměřuje se na suspendované částice frakce PM₁₀, které zahrnují i hmotu nejjemnějších částic se sorbovanými PAHs [209]. Výchoziskem zpracování je předpoklad, že největší příspěvky k celkovým koncentracím benzo[*a*]pyrenu souvisejí s definovatelnými podmínkami proudění, které se nejvíce podílejí na průměrné roční koncentraci suspendovaných částic v zájmové oblasti. Zpracované údaje byly publikovány rovněž v [215].

4.1.1. Výběr meteorologických stanic a lokalit imisního monitoringu

V zájmovém území, definovaném pro hodnocení přeshraničního přenosu jako 15 km široký pás po obou stranách česko-polské hranice, je umístěno 14 monitorovacích stanic imisního monitoringu. Ve vzdálenosti do 1 km od státní hranice se však nacházejí pouze čtyři stanice: automatické stanice s daty v hodinovém rozlišení Český Těšín (CZ), Cieszyn (PL), Věřňovice (CZ) a manuálně provozovaná stanice Godów (PL) s měřením průměrných 24hodinových koncentrací. Další čtyři české stanice leží ve vzdálenosti do 5 km od státní hranice (Bohumín, Karviná, Opava a Třinec-Kosmos). Na polském území jsou v blízkosti státní hranice pouze už uvedené stanice Cieszyn a Godów. Další nejbližší stanice Wodzisław Śląski je od hranice vzdálena asi 8 km. Na těchto monitorovacích stanicích jsou většinou rovněž sledovány meteorologické veličiny včetně směru a rychlosti větru. Lokalizace použitých měřicích míst (tab. 7) je znázorněna v mapě (obr. 37). V oblasti se nacházejí též meteorologické stanice a referenční bod meteorologického numerického předpovědního modelu ALADIN. Model ALADIN (Aire Limitée, Adaptation Dynamique, Development International) je numerický předpovědní model počasí, který je vyvíjen od roku 1991 v mezinárodní spolupráci vedené francouzskou povětrnostní službou Météo France. Model je v rutinním provozu v řadě členských zemí konsorcia ALADIN a jeho vývoj nepřetržitě probíhá v rámci národních a evropských projektů. Členem konsorcia je i ČHMÚ. Pro vyhodnocení byly použity údaje o směru větru ve standardních modelových hladinách za období let 2011–2012, získané pomocí předpovědního modelu ALADIN pro referenční bod modelu PLJAS z objektivní analýzy pro termíny 00 a 12 UTC. Použitý referenční bod je umístěn u města Jastrzębie-Zdrój cca 6 km severovýchodně od obce Prstná v severovýchodním výběžku státní hranice mezi Bohumínem a Karvinou [16].

Tab. 7 Hodnocené monitorovací stanice imisního monitoringu

Zkratka	Název stanice (vlastník)	Vzdálenost od st. hranice [km]	Severní zem. šířka	Východní zem. délka	Nadmoř. výška [m n.m.]
BiB	Bielsko-Biała (WIOŚ)	22,0	49°48'36"	19°01'37"	365
Boh	Bohumín (ČHMÚ)	2,3	49°54'15"	18°20'50"	200
Cie	Cieszyn (WIOŚ)	0,8	49°44'00"	18°38'20"	353
CTe	Český Těšín (ČHMÚ)	0,6	49°44'56"	18°36'35"	285
God	Godów (WIOŚ)	0,5	49°55'19"	18°28'17"	205
Hav	Havířov (ČHMÚ)	12,3	49°47'28"	18°24'25"	260
Kar	Karviná (ČHMÚ)	1,8	49°51'50"	18°33'05"	238
Opa	Opava-Kateřinky (ČHMÚ)	3,5	49°56'42"	17°54'34"	255
OsF	Ostrava-Fifejdy (ČHMÚ)	9,5	49°50'21"	18°15'49"	220
OsP	Ostrava-Přivoz (ČHMÚ)	7,5	49°51'23"	18°16'11"	207
OsR	Ostrava-Radvanice (ZÚ OV)	12,4	49°48'25"	18°20'21"	263
OsZ	Ostrava-Zábřeh (ČHMÚ)	14,4	49°47'46"	18°14'50"	236
Ryb	Rybník (WIOŚ)	21,0	50°06'36"	18°30'58"	245
Stu	Studénka (ČHMÚ)	27,0	49°43'15"	18°05'22"	231
TrK	Třinec-Kosmos (ČHMÚ)	3,4	49°40'05"	18°40'40"	320
Tych	Tychy (WIOŚ)	35,0	50°06'00"	18°59'24"	252
Ver	Věřňovice (ČHMÚ)	0,8	49°55'29"	18°25'22"	203
Wod	Wodzisław Śląski (WIOŚ)	8,0	50°00'36"	18°27'18"	271



Obr. 37 Použité monitorovací a meteorologické stanice, umístění referenčního bodu modelu ALADIN (V. Volná) [215]

4.1.2. Použitá měření a hodnocení směru a rychlosti větru

Kromě imisních parametrů byly zpracovány průměrné hodinové hodnoty směru a rychlosti větru naměřené ve standardní výšce 10 m na stanicích automatického imisního monitoringu. Pro stanici Opava bez měření větru byla použita měření z meteorologické stanice Otice vzdálené asi 3,7 km jihozápadním směrem (průměrné 10minutové hodnoty na začátku dané hodiny). Pro monitorovací stanici Ostrava-Zábřeh (v zpracovávaném období rovněž bez anemometrických měření) byla použita měření z výšky 36 m nad zemí z meteorologického stožáru v Ostravě-Zábřehu vzdáleného cca 750 m východojihovýchodním směrem od stanice (průměrné 10minutové hodnoty na konci předešlé hodiny, použita byla data od října 2007). Údaje o směru a rychlosti větru byly před zpracováním verifikovány a sjednoceny. Termíny s rychlostí větru do $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ byly pro hodnocení směru i rychlosti větru označeny jako bezvětrí. V termínech s rychlostí $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a vyšší byly směry větru rozčleněny do 16směrové stupnice [16].

Metodikou pro posouzení závislosti naměřených koncentrací na směru proudění na stanici bylo podle [16] pro každý termín stanoveno pořadí termínu z hlediska nepřetržitého trvání stejného charakteru proudění. Termíny s prvním výskytem daného směru větru byly pro další hodnocení vyřazeny, do vyhodnocení závislosti naměřených koncentrací na směru proudění byly zařazeny pouze termíny, ve kterých vál na stanici vítr z uvedeného směru minimálně jednu hodinu. Hodiny po změně směru větru, ve kterých může být naměřená průměrná koncentrace ještě ovlivněna prouděním z jiného směru v předešlé hodině, tj. přenosem polutantů z jiného směru, nebyly zahrnuty. Pro potřeby vyhodnocení 24hodinových koncentrací PM_{10} ze stanice Godów

byly z hodinových směrů a rychlostí větru ze stanice Věřňovice, vzdálené asi 3,5 km západním směrem, odvozeny průměrné denní směry a rychlosti větru. Ve dnech, kdy minimálně v 16 hodinách, tj. ve dvou třetinách z počtu 24 hodin, vál vítr z jednoho z kvadrantů 0–90°, 90–180°, 180–270°, 270–360° a současně byla četnost směrů větru v opačném kvadrantu menší než šest, tj. ve čtvrtině případů z 24 hodin, byl průměrný denní směr větru stanoven pomocí vektorového součtu hodinových vektorů větru.

Pro lokality s údaji o směru a rychlosti větru byly zpracovány větrné růžice, znázorňující relativní četnosti výskytu proudění z daného směru, a dále případně škodlivostní (koncentrační) růžice [215]. Jde jednak o růžice průměrných koncentrací (průměrné koncentrace v závislosti na směru proudění vypočtené jako aritmetický průměr ze všech platných hodinových koncentrací dané škodliviny naměřených v hodnoceném období při proudění z příslušného směru), ukazující, při kterých směrech větru jsou hodnoty koncentrací v dané lokalitě nejvyšší bez ohledu na jejich četnost. Dalším způsobem hodnocení jsou růžice imisního zatížení lokality. Jde o součet koncentrací při proudění z daného směru, vyjádřený v procentu celkového součtu koncentrací na dané lokalitě v hodnoceném období. Tento typ růžic popisuje, ze kterých směrů je lokalita nejvíce zatížena znečištěním ovzduší. Lokalita může být nejvíce zatížena ze směru s nízkými hodnotami koncentrací, ale s vysokou četností směru větru nebo opačně. Při plošně homogenně rozložených koncentracích škodlivin v ovzduší by vzhledem ke způsobu výpočtu růžice imisního zatížení svým tvarem zcela odpovídaly větrným růžicím. Z jejich případných odlišností je možné usuzovat na významnější zdroje znečišťování lokalizované ve směru, ze kterého je transportováno relativně více škodlivin, než odpovídá větrné růžici. Použitý výpočet závislosti koncentrací na směru proudění přiřazuje koncentraci ke směru větru naměřenému během stejného časového intervalu. Je pouze jedním z možných způsobů výpočtu. Nezahrnuje setrvačnost přesunu znečištění ovzduší při změně směru větru, ke které je v případech s častějšími změnami směru proudění a zdrojích lokalizovaných ve větších vzdálenostech nutno přihlížet při interpretaci výsledků.

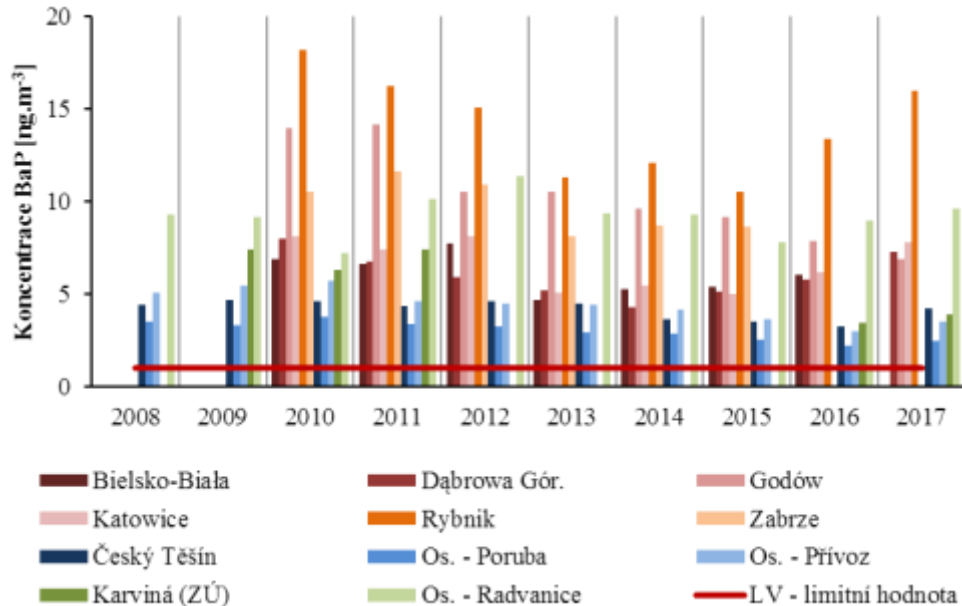
Při ustáleném proudění z jednoho směru, resp. jednoho sektoru, je možno hodnotit transport znečištění ovzduší a vliv zdrojů znečišťování nacházejících se v daném směru na kvalitu ovzduší v posuzované lokalitě. Proto byly do výsledného zpracování zahrnuty hodnoty z termínů, ve kterých bylo identifikováno souvislé trvání proudění z určitého směru větru, resp. bezvětří, minimálně dvě hodiny (dále „ustálené proudění“). Tomuto kritériu odpovídala přibližně polovina naměřených dat. Průměrná koncentrace byla pro danou hodinu vypočtena pouze, pokud bylo k dispozici za celé hodnocené období alespoň 24 příslušných hodinových koncentrací.

4.1.3. Definice sezon

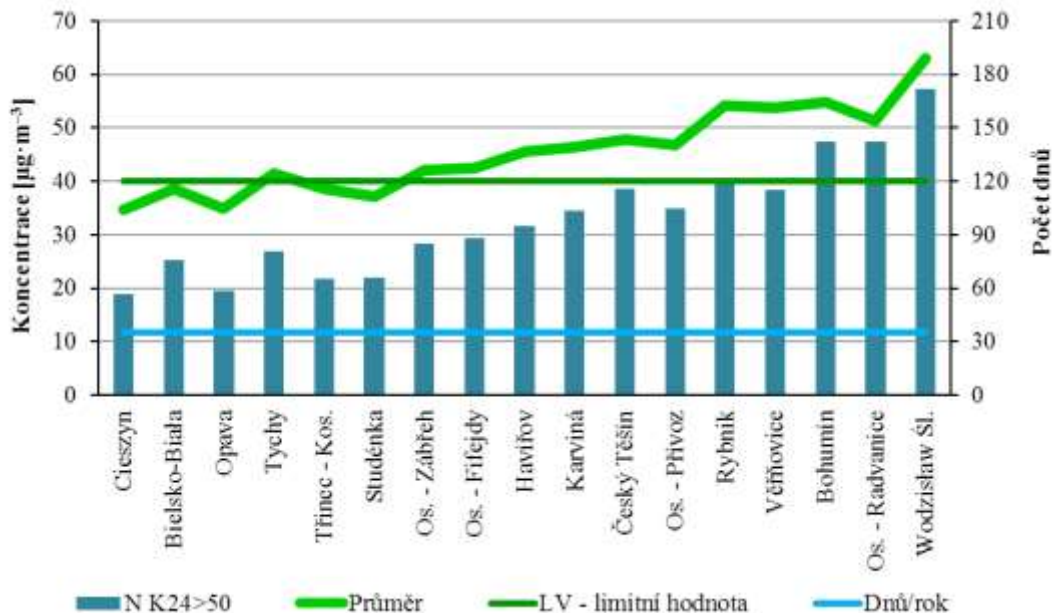
Zpracována byla zvláště chladná (topná) a teplá (netopná) roční období. Chladná období začínala v období měsíců září–říjen vždy prvním dnem, po kterém následovaly minimálně tři dny s průměrnou denní oblastní teplotou vzduchu (T_d) < 13 °C a končila vždy v období měsíců březen–duben posledním dnem, po kterém následovaly minimálně tři dny s T_d > 13 °C. Teploty T_d byly převzaty z [2] a pro rok 2012 byly dopočítány metodikou použitou v citované práci. Charakteristika vychází z metodiky výpočtu emisí z lokálních topenišť v České republice, kdy je délka topného období vyjádřena počtem dnů se střední denní teplotou nižší nebo rovnající se 13 °C [216], [217].

4.2. Výsledky a diskuse

Ačkoliv k překračování imisních limitů pro ochranu lidského zdraví dochází na obou stranách česko-polské hranice, koncentrační úroveň suspendovaných částic PM_{10} i na nich sorbovaného BaP je na českých a polských lokalitách v zájmové příhraniční oblasti rozdílná (obr. 38 a 39). Zvláště u koncentrací BaP, jehož emise souvisí se spalovacími procesy, jednoznačně dominuje znečištění na polské části území, kde emise produkují hlavně individuální zdroje lokálního vytápění využívající nejčastěji uhlí [5].



Obr. 38 Průměrné roční koncentrace benzo[a]pyrenu v česko-polském příhraničí v $ng\cdot m^{-3}$, 2008–2017



$N\ K24>50$... průměrný počet dnů za rok s denní koncentrací vyšší než $50\ \mu g\cdot m^{-3}$ (t. j. denním imisním limitem) vypočtený z relativních četností těchto dnů. 100 % = 365 dnů

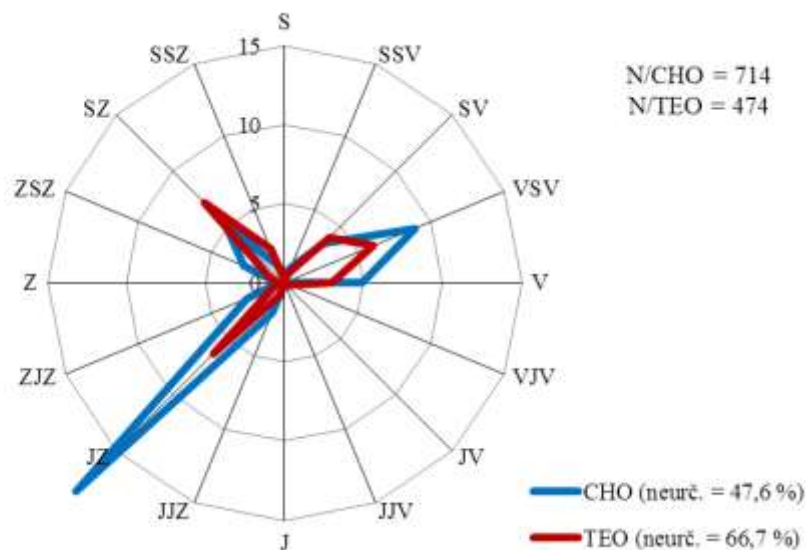
Průměr ... roční průměrná koncentrace

Dnů/rok ... povolený počet 35 dnů/rok pro překročení denního imisního limitu $50\ \mu g\cdot m^{-3}$

Obr. 39 Imisní úroveň PM_{10} (průměrné roční koncentrace PM_{10} a průměrný roční počet dnů s denní koncentrací vyšší než $50\ \mu g\cdot m^{-3}$), 2006–2013 [16]

Četnosti i rychlosti proudění vzduchu přes státní hranici jsou vzhledem k časové proměnlivosti vertikální stability přízemních vrstev atmosféry, vzhledem k různému rozložení a charakteru emisních zdrojů po obou stranách hranice a rovněž k dálkovému přenosu škodlivin v atmosféře značně různorodé. Mezi lety 2006–2016 neexistovala v oblasti ostravské aglomerace přímá měření výšky směšovací vrstvy. Přeshraniční přenos znečišťujících látek přes konkrétní úsek státní hranice lze proto v tomto období pouze odhadovat, a to buď pomocí metod matematického modelování šíření škodlivin v atmosféře, nebo je možné studovat závislosti měřených koncentrací na směru proudění s využitím přímých měření škodlivin a nezbytných meteorologických prvků podél hraniční čáry [218]. Tímto způsobem je možno posoudit přeshraniční přenos v úrovni u zemského povrchu, nikoliv přenos škodlivin ve vyšších hladinách atmosféry. Pro takové účely jsou pak určena distanční nebo letová měření [215].

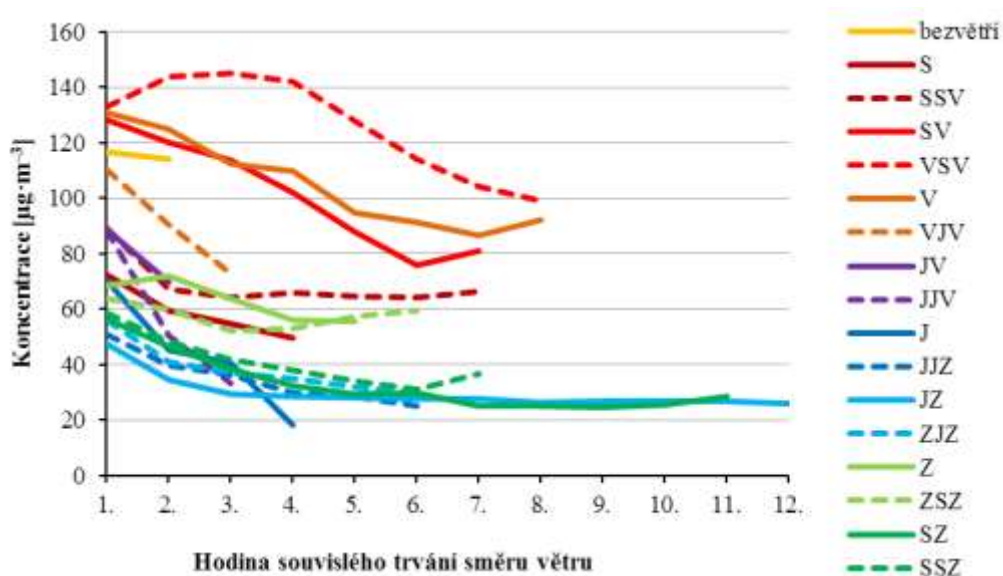
K hodnocení přeshraničního přenosu znečištění jsou v oblasti vhodně umístěny monitorovací stanice Věřňovice v Česku a Godów v Polsku, kde měřené údaje reprezentují nejčastější směry přenosu vzdušných hmot na úrovni zemského povrchu. V údolní oblasti řeky Olše, kde obě lokality leží, se nachází těžiště oblasti, pokud se týká přenosu znečištění ovzduší mezi Českem a Polskem v Moravskoslezském regionu. Stanice jsou od sebe vzdáleny přibližně 3,5 km, mezi nimi neleží významné emisní zdroje. Koncentrační úrovně PM_{10} jsou na obou lokalitách srovnatelné [219]. Jak vyplývá z větrné růžice při ustáleném proudění z lokality Věřňovice (obr. 40) a průběhu státní hranice v oblasti (obr. 39), lze pro účely dalšího hodnocení převládající směry proudění zjednodušeně zařazovat do dvou sektorů: „jihozápad“ a „severovýchod“ (podíl dnů s neurčeným denním typem směru větru – „neurč.“ – je uváděn u jednotlivých obrázků níže). V další části práce jsou prezentovány výsledky ze dvou výše zmíněných lokalit. Kompletní přehled výsledků pro všechny lokality v oblasti je dostupný na informačním portálu projektu AIR-SILESIA.eu v [16].



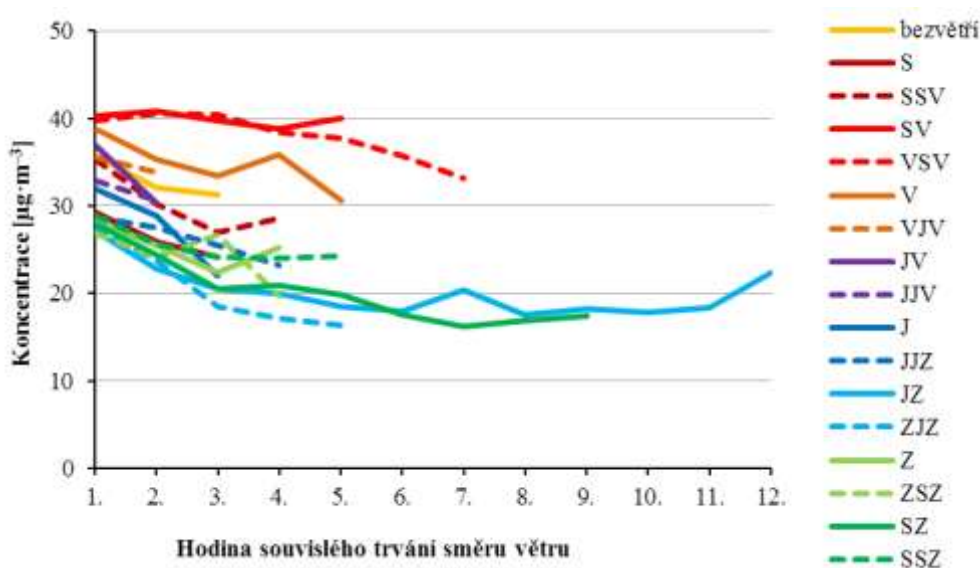
Obr. 40 Věřňovice, četnosti směrů větru v %, říjen 2009–prosinec 2012 (CHO = chladné/topné období, TEO = teplé/netopné období) při ustáleném proudění [215]

Ve dnech s ustáleným prouděním, kdy nedochází k změnám směru větru, hodnoty koncentrací škodlivin klesají nebo narůstají v závislosti na směru větru. Výsledkem tohoto hodnocení je vývoj úrovně koncentrací při trvání ustáleného proudění po dobu 1 až 12 hodin, přičemž průměrná koncentrace byla pro danou hodinu vypočtena, pokud bylo k dispozici za celé hodnocené období alespoň 24 příslušných hodinových koncentrací. Takto bylo při severovýchodním směru proudění (zjednodušeně z Polska do Česka) identifikováno výrazně vyšší imisní zatížení, respektive výrazně vyšší četnosti dnů s denní průměrnou koncentrací

PM₁₀ vyšší než 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (hodnota denního imisního limitu) a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (limitní úroveň při vyhlásování signálů Smogového varovného a regulačního systému v důsledku vysokých koncentrací PM₁₀) než naopak, a to jak v chladné, tak i v teplé polovině roku (obr. 41, 42). Nejvyšší četnost dnů s denní průměrnou koncentrací PM₁₀ vyšší než 50 a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ však připadala na dny s nejednoznačně určitelným směrem proudění. Jednalo se většinou o dny s proměnlivým směrem větru nebo o dny s výraznou změnou směru větru v průběhu dne [16].

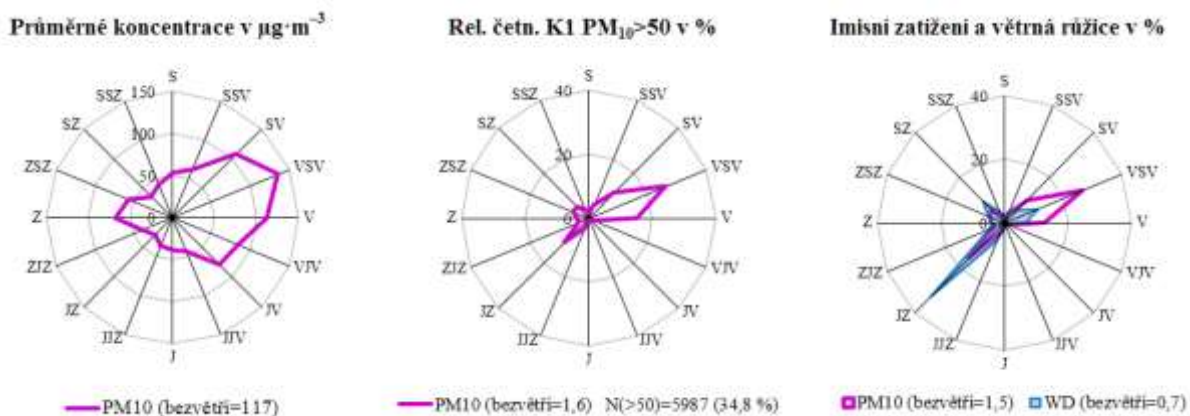


Obr. 41 Věřňovice, průměrné koncentrace PM₁₀ v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v závislosti na délce souvislého trvání uvedeného směru větru, 2006–2012, topná (chladná) období [16]



Obr. 42 Věřňovice, průměrné koncentrace PM₁₀ v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v závislosti na délce souvislého trvání uvedeného směru větru, 2006–2012, netopná (teplá) období [16]

Ke zdokumentování závislosti výskytu nadlimitních denních průměrných koncentrací PM₁₀ byly vypočítány různé relativní četnosti krátkodobých koncentrací PM₁₀ vyšších než 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (tedy koncentrací nad úroveň denního imisního limitu), obr. 43 a 44. Jistou nevýhodou tohoto způsobu hodnocení je pouze nemožnost rozlišit, jestli stejný součet koncentrací z daného směru byl dosažen součtem menšího počtu vysokých koncentrací nebo naopak součtem velkého počtu nízkých koncentrací, jejichž potenciální zdravotní dopady by se v takovém případě mohly lišit.

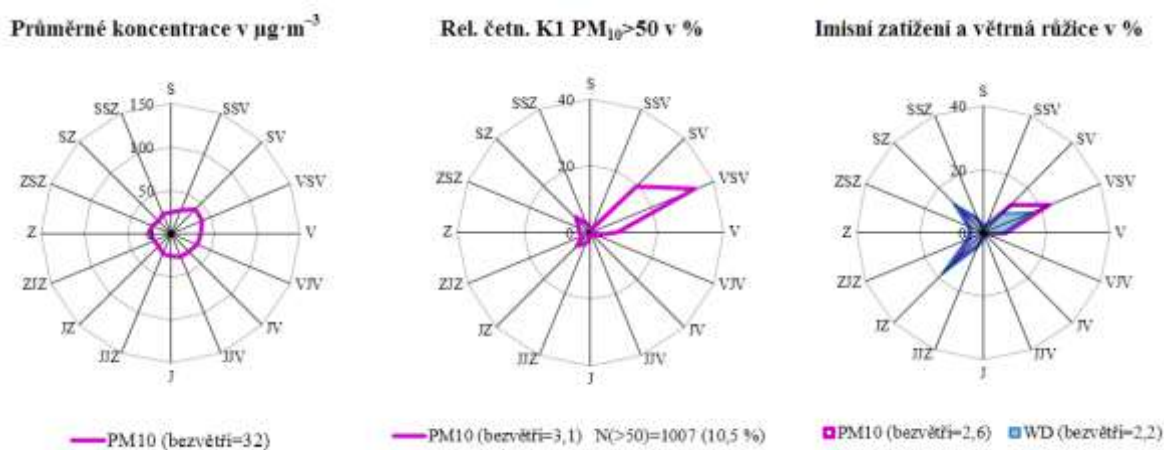


Bezvětří (hodinové rychlosti větru $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a méně); v legendách v závorce uvedeny hodnoty příslušné veličiny při bezvětří

Rel. četn. K1 ... celkový počet překročení uvedené limitní denní hodnoty v hodinách s ustáleným směrem proudění včetně bezvětří = 100 %; v legendě uveden celkový počet překročení dané hodnoty N a jeho četnost v počtu všech K1 při ustáleném směru proudění, včetně bezvětří

Imisní zatížení ... součet K1 při ustáleném směru proudění z daného směru nebo bezvětří, vyjádřený v % celkového součtu K1 při ustáleném proudění na dané lokalitě v hodnoceném období

Obr. 43 Průměrné koncentrace, relativní četnosti hodinových koncentrací, imisní zatížení a relativní četnosti větru v závislosti na směru proudění ve Věřňovicích v termínech se souvislým trváním bezvětří nebo prouděním daného směru 2 hodiny a více, 2006–2012 – chladná období [215]



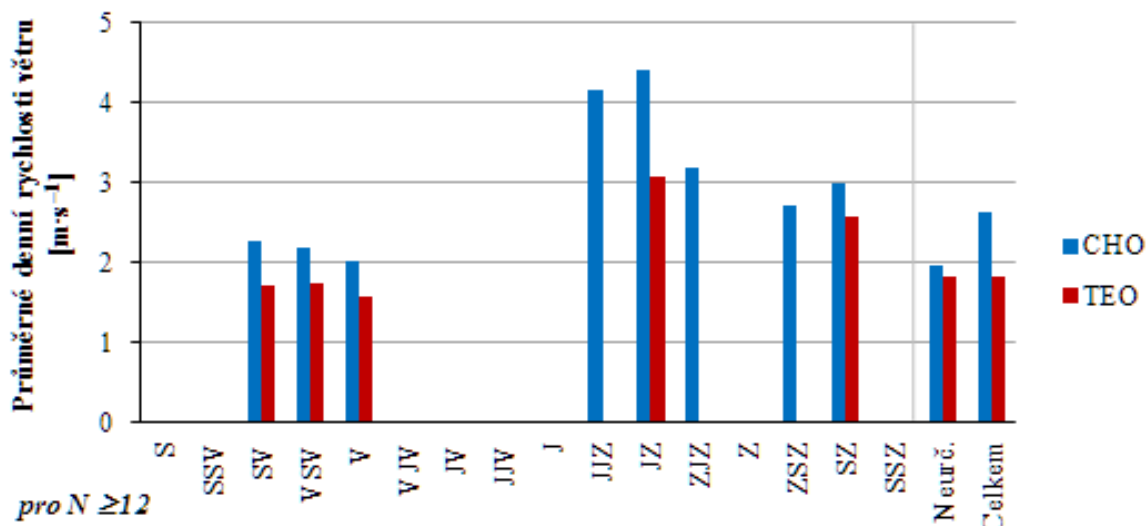
Bezvětří (hodinové rychlosti větru $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a méně); v legendách v závorce uvedeny hodnoty příslušné veličiny při bezvětří

Rel. četn. K1 ... celkový počet překročení uvedené limitní denní hodnoty v hodinách s ustáleným směrem proudění včetně bezvětří = 100 %; v legendě uveden celkový počet překročení dané hodnoty N a jeho četnost v počtu všech K1 při ustáleném směru proudění, včetně bezvětří

Imisní zatížení ... součet K1 při ustáleném směru proudění z daného směru nebo bezvětří, vyjádřený v % celkového součtu K1 při ustáleném proudění na dané lokalitě v hodnoceném období

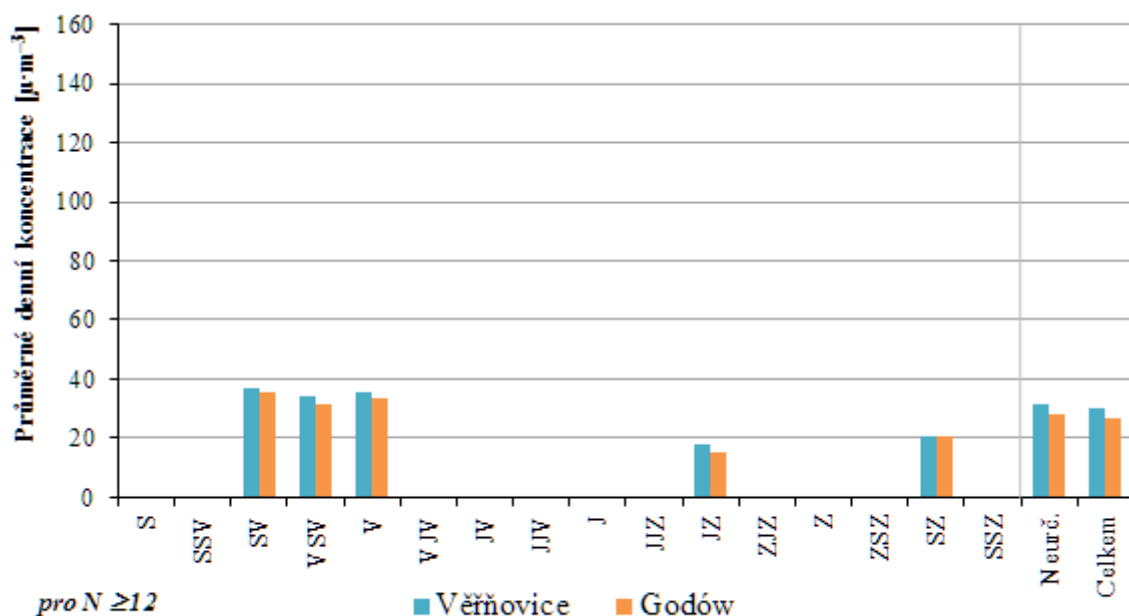
Obr. 44 Průměrné koncentrace, relativní četnosti hodinových koncentrací, imisní zatížení a relativní četnosti větru v závislosti na směru proudění ve Věřňovicích v termínech se souvislým trváním bezvětří nebo prouděním daného směru 2 hodiny a více, 2006–2012 – teplá období [215]

Meteorologické podmínky ovlivňují intenzitu turbulencí, ke kterým dochází v mezní vrstvě atmosféry. Takto podmiňují výsledné možnosti rozptýlu, případně přenosu znečišťujících příměsí v atmosféře. V posuzované oblasti dochází vzhledem k převládajícímu charakteru proudění v ose jihozápad-severovýchod (obr. 8 a 39) při ustáleném proudění k regionálnímu přenosu znečištění zahrnujícímu příspěvky velkých skupin zdrojů znečišťování lokalizovaných na obou stranách hranice (obr. 45).

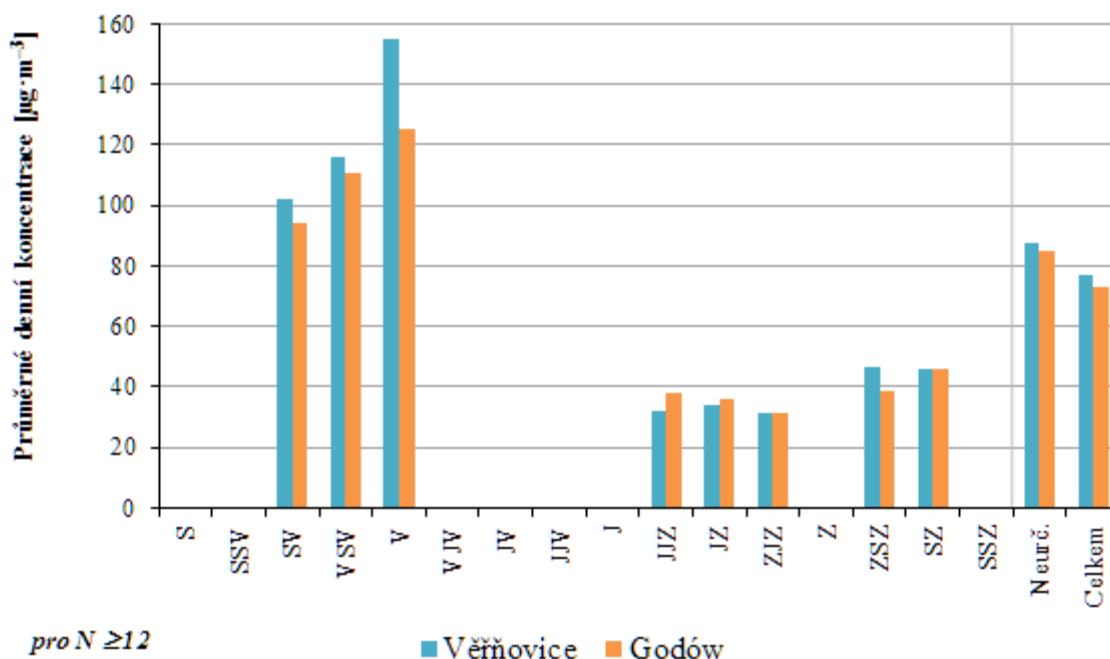


Obr. 45 Věřňovice, rychlosti větru při ustáleném proudění v chladných (CHO) a teplých (TEO) obdobích, říjen 2009–prosinec 2012 [215]

Zatímco však při jihozápadním proudění (zjednodušeně z Česka do Polska) dochází během přenosu škodlivin zároveň většinou k jejich lepšímu vertikálnímu rozptylu a ke snižování koncentrací, při ustáleném proudění ze severovýchodního směru, které je často spojeno s horšími rozptylovými podmínkami s nižšími rychlostmi větru nedostačujícími pro výraznější rozptyl znečištění [220], se projevuje vyšší přeshraniční přenos znečištění z Polska do Česka (obr. 48, 49). Tyto situace jsou nejvýraznější v případě koncentrací PM₁₀ [17], obsahujících i rizikové koncentrace PAHs a zvláště BaP [218]. Koncentrační úroveň PM₁₀ je v chladném období několikanásobně vyšší než v teplém období roku (obr. 46, 47).



Obr. 46 Průměrné denní koncentrace PM₁₀ při ustáleném proudění na stanicích Věřňovice a Godów, teplá období říjen/2009–prosinec/2012 [215]



Obr. 47 Průměrné denní koncentrace PM₁₀ při ustáleném proudění na stanicích Věřňovice a Godów, chladná období říjen/2009–prosinec/2012 [215]

V oblasti Ostravska ovšem na základě hodnocení denních typů proudění z celoročního hlediska převládají spíše situace s proměnlivým směrem větru a většinou velmi nízkými rychlostmi proudění 1–2 m·s⁻¹, případně s výraznou změnou směru větru v průběhu dne (tab. 8). V těchto typech dnů (během nichž byl v průměru naměřen nejvyšší podíl celkového imisního zatížení PM₁₀), za kterých však nelze jednoznačně určit denní směr či typ převažujícího proudění, dochází k přesunům vzduchových hmot v oblasti česko-polské hranice v omezené míře. Vzduch je v těchto případech v celé širší oblasti kontaminován zdroji znečišťování lokalizovanými na české i polské straně území. Nicméně je třeba mít na paměti, že se na průměrné roční koncentraci sekundárních částic na území aglomerace Ostrava/Karviná/Frydek-Místek zahraniční (v zájmové zejména polské) zdroje podílí až ze dvou třetin [221] a podíl těchto sekundárních částic je v ročním souhrnu odhadován v blízkosti česko-polské hranice na Ostravsku na desítky procent [3].

Tab. 8 Kategorie denních typů směrů větru v % v oblasti česko-polské hranice mezi Godówem a Věřňovicemi, říjen 2009–prosinec 2012 [215]

Denní typy směru větru	Chladné (topné) období		Teplé (netopné) období	
	Věřňovice	Godów	Věřňovice	Godów
Severovýchod (SSZ + S + SSV + SV + VSV + V)	28,8	26,9	18,1	19,1
Jihozápad (JJV + J + JJZ + JZ + ZJZ + Z)	18,9	20,9	8,1	7,8
Ostatní směry	6,2	6,1	8,4	9,1
Převládající denní typ směru větru nelze určit	46,1	46,1	65,4	64,1

4.3. Závěry

Pokud v oblasti polsko-českého pohraničí ve slezském a moravskoslezském regionu nastává severovýchodní ustálené proudění (většinou spojené s nízkými rychlostmi větru), převládá přesun větší sumy hmotnostních koncentrací částic PM_{10} z Polska do Česka. Při opačném (jihozápadním) převládajícím směru ustáleného proudění se díky vyšším rychlostem větru a celkově lepším rozptylovým podmínkám za těchto meteorologických situací i vzhledem k nižší emisní vydatnosti zdrojů na české části území koncentrace PM_{10} na polské straně území razantně nezvyšují. Nejméně v polovině hodnocených dnů se vyskytují situace, které lze charakterizovat proměnlivým směrem větru, případně nízkými rychlostmi proudění, za kterých se však v celé oblasti na obou stranách hranice vyskytují maximální koncentrace PM_{10} , a tudíž často i na ně sorbovaných zdravotně nejzávažnějších polyaromátů. Vzhledem k vysokému podílu polských emisních zdrojů přispívajících k vzniku sekundárních částic v příhraniční oblasti i za těchto situací je třeba zdůraznit, že základním předpokladem a podmínkou pro reálnou možnost snížení koncentrací BaP pod úroveň emisního limitu v oblasti Ostravska je (spolu s opatřeními na všech typech zdrojů v české části zájmového území) nezbytné zásadní omezení emisí BaP na území Slezského vojvodství v Polsku.

ZÁVĚREČNÉ SHRNUTÍ

- Cílem práce bylo v první řadě zkoumat možné příčiny dlouhodobého výskytu alarmujících nadlimitních koncentrací znečišťujících látek v okolí velkého průmyslového zdroje na Ostravsku, a to zvláště monitorováním suspendovaných částic jemné frakce a na ně vázaných polyaromátů, s důrazem na podrobné charakteristiky koncentrací benzo[*a*]pyrenu, které zde dosahují republikových maxim.

Díky měřením provedeným na návětrné a závětrné lokalitě vzhledem k hutnímu průmyslovému komplexu (dříve ArcelorMittal Ostrava a.s.) a v Ostravě-Porubě (pozadí oblasti) byla potvrzena odlišná imisní zátěž a popsána specifika lokality Radvanice z hledisek celkové hladiny znečištění ovzduší částicemi a na ně sorbovaných polyaromatických uhlovodíků, časové variability, směrových závislostí koncentračních úrovní i odhadů potenciálních typů zdrojů znečišťování ovlivňujících výslednou kvalitu ovzduší na lokalitě.

Koncentrace většiny analyzovaných látek byly vyšší v Radvanicích než ve Vratimově a v Porubě, a to markantněji v chladné sezoně. Koncentrace PM_{2,5} byly nejvyšší v Radvanicích, nejnižší v Porubě. Rozdíly koncentrací PM_{2,5} mezi jednotlivými lokalitami během téže sezony byly menší než mezisezonní rozdíly. Koncentrace většiny prvků byly vyšší během dne než v noci. Koncentrace PAHs naměřené v chladné sezoně byly na jednotlivých lokalitách 3 až 5násobně vyšší než v teplé sezoně. Nejvyšších koncentrací polyaromátů bylo opět dosahováno na lokalitě Radvanice. Koncentrační úroveň PAHs na této lokalitě byla srovnatelná s dalšími nejzátěženějšími lokalitami v regionu v údolí Olše při hranici s Polskou republikou. Na lokalitě Radvanice se vyskytovaly velmi vysoké průměrné 12hodinové koncentrace benzo[*a*]pyrenu i v teplé roční sezoně. V chladné sezoně byl v Radvanicích a ve Vratimově podíl denních a nočních vzorků s koncentrací vyšší než 3 ng.m⁻³ této škodliviny téměř vyrovnaný, zatímco v teplé sezoně se podíl vzorků s koncentrací nad 3 ng.m⁻³ na obou lokalitách jednoznačně zvyšoval v noci oproti denním hodnotám.

Zpracováním údajů o směru a rychlosti větru na sledovaných lokalitách bylo prokázáno, že v průběhu teplé i chladné sezony byly koncentrace hmoty jemných částic i koncentrací PM₁₀ v lokalitách Vratimov a Poruba vyšší u vzorků přiřazených převažujícímu severovýchodnímu proudění, markantněji v chladné sezoně. V případě Radvanic se jednalo o převahu koncentrací ze severovýchodního sektoru v chladné sezoně, avšak v teplé sezoně se na této lokalitě směrovost příspěvků z obou protilehlých sektorů převažujícího proudění vyrovnávala.

Výsledky měření ze směrově zařaditelných odběrových termínů do sektorů severovýchod a jihozápad dále ukázaly, že významné zdroje benzo[*a*]pyrenu (jakožto zástupce těžkých PAHs) jsou lokalizovány jihozápadně od Radvanic a severovýchodně od Vratimova. Zdroje průmyslového komplexu ovlivňují koncentrace PAHs sice na všech třech lokalitách, ale emise z této oblasti nejsou výhradním zdrojem PAHs pro lokalitu Radvanice, kde je příspěvek koncentrací z obou směrových sektorů relativně vyrovnaný. Je pravděpodobné, že zdrojem těchto těžkých PAHs, lokalizovaných severovýchodně od Radvanic, jejichž vliv je výraznější v chladné sezoně než v sezoně teplé, je domácí vytápění pevnými palivy, a to na české i polské straně společné hranice. Závěry tohoto hodnocení byly podpořeny i výsledky modelování příspěvků zdrojů.

Analýza diagnostických poměrů PAHs naznačila, že v chladné části roku na všech třech posuzovaných lokalitách pocházejí emise PAHs převážně ze spalování uhlí a dřeva pro vytápění obytných budov. Naproti tomu v teplé sezoně se pravděpodobně jedná o směsi typů zdrojů. Variabilita poměrů v obou sezonách narůstala s blízkostí lokality vzhledem k průmyslovému komplexu, což naznačuje vyšší počet zdrojů, které emisně ovlivňují lokalitu Radvanice.

Z hodnocení prostřednictvím PMF modelu vyplynulo, že zdroj nebo skupina zdrojů, které v chladné části roku významně přispívají ke koncentracím PM_{2,5} a PAHs, leží severovýchodně od všech tří lokalit a tento příspěvek je srovnatelný s příspěvkem v teplé části roku z průmyslového komplexu. Pravděpodobně se jedná o projev emisí pocházející z lokálních topenišť, využívajících levná vysoce emisní paliva (dřevo, uhlí) a tento vliv může být i přeshraniční.

Výsledky provedeného monitoringu a modelování našly uplatnění v činnostech úseku kvality ovzduší ČHMÚ. Na základě pozitivních zkušeností s výsledky hodnocení zdrojů znečišťování výše popsanou metodikou byl metodický přístup, navržený a odzkoušený při organizaci odběrových kampaní, následných stanovení a hodnocení pomocí modelu PMF, popsaný v této práci, zahrnut do koncepce úseku kvality ovzduší ČHMÚ při řešení problematiky identifikace zdrojů znečišťování ovzduší. Byla vytvořena pracovní skupina pro průběžnou identifikaci zdrojů znečišťování atmosféry, která s využitím měřicí techniky, podpořené z evropských strukturálních a investičních fondů prostřednictvím Operačního programu Životní prostředí, zavedla otestovaný postup mezi rutinně používané aktivity ČHMÚ. V současné době probíhá ve stejném formátu první ostrá odběrová kampaň v oblasti dalšího velkého průmyslového zdroje na Třinecku, podpořená z projektu TA ČR TITSMZP704 „Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů“. Autorka předkládané práce je jako expertní člen výzkumného týmu garantem výsledku „Identifikace zdrojů znečišťování ovzduší ve vybraných oblastech ČR“. Finálním výstupem projektu bude aktualizace a "recertifikace" stávající "Metodiky pro identifikaci a odhad podílu zdrojů znečištění ovzduší" pro ČR.

- Dalším dílčím cílem práce bylo odpovídat na otázku, zda je průmyslové znečištění dominantní příčinou neuspokojivé imisní situace na Ostravsku, která se projevuje nadlimitními koncentracemi benzo[*a*]pyrenu a suspendovaných částic, případně jaké další typy zdrojů či faktory k situaci přispívají. V oblasti severovýchodní Moravy a Slezska proto také charakterizovat přenos znečištění mezi Českou a Polskou republikou na úrovni zemského povrchu, se zaměřením na koncentrace suspendovaných částic. Tento cíl se podařilo naplnit s využitím dat stacionárního imisního monitoringu a ze sítě meteorologických stanic ČHMÚ a díky spolupráci s polskými kolegy v projektu „Air Silesia“. Směr a rychlost větru byly spolu s ostatními parametry hodnoceny zvlášť pro chladná (topná) a teplá (netopná) roční období. Ačkoliv k překračování imisních limitů pro ochranu lidského zdraví dochází na obou stranách česko-polské hranice, koncentrační úroveň suspendovaných částic PM₁₀ i na nich sorbovaného benzo[*a*]pyrenu je na českých a polských lokalitách v zájmové příhraniční oblasti rozdílná. Zvláště u koncentrací BaP jednoznačně dominuje znečištění na polské části území. Meteorologické faktory podmiňují výsledné možnosti rozptylu, či přenosu znečišťujících příměsí v atmosféře. V posuzované oblasti dochází vzhledem k převládajícímu charakteru proudění v ose jihozápad-severovýchod při ustáleném proudění k regionálnímu přenosu znečištění zahrnujícímu příspěvek velkých skupin zdrojů znečišťování lokalizovaných na obou stranách hranice. Tato skutečnost se projevuje za situací s ustáleným severovýchodním prouděním, kdy převládá přesun větší sumy hmotnostních koncentrací částic PM₁₀ z Polska do Česka. Při opačném (jihozápadním) převládajícím směru ustáleného proudění se díky vyšším rychlostem větru a celkově lepším rozptylovým podmínkám i nižší emisní vydatnosti zdrojů na české části území koncentrace PM₁₀ na polské straně razantně nezvyšují. Nejméně v polovině roku se vyskytují situace s proměnlivým směrem větru, případně nízkými

rychlostmi proudění. Za nich se v celé oblasti na obou stranách hranice vyskytují maximální koncentrace PM₁₀, a tudíž i na ně (resp. na jemnější frakci aerosolu, kterou PM₁₀ zahrnují) sorbovaných zdravotně nejzávažnějších polyaromátů. Odpovědí na výše položenou otázku je konstatování, že v celé oblasti Ostravska (nejen v bezprostřední blízkosti česko-polské hranice na Karvinsku) ovlivňují výslednou kvalitu ovzduší významným (za určitých meteorologických situací dokonce určujícím způsobem) také přeshraniční emise a imise pocházející z území Polské republiky.

- V neposlední řadě bylo cílem práce s pomocí zpracovaných výsledků a výstupů poskytnout kvalifikované podklady pro rozhodování a návrhy opatření orgánů zabývajících se řízením kvality ovzduší v ČR tak, aby výsledky práce bylo možno využít tvůrci politik ke zlepšování kvality ovzduší a snížení souvisejících zdravotních rizik v imisně nejzatíženější oblasti ČR. V tomto směru jsou v současnosti shromážděné výsledky, data a podklady využívány například při přípravě, připomínkování a prezentování aktualizace Programů ke zlepšování kvality ovzduší v moravskoslezském regionu, při jednáních v komisích měst či krajů v krajích Moravskoslezském a Olomouckém, a dále při konzultacích a jednáních v rámci pracovních skupin se zástupci Ministerstva životního prostředí. Slouží jako informační základna při mezinárodních jednáních, zvláště mezi zástupci České a Polské republiky. Přispívají také k rozhodnutím o zacílení rozvoje imisního monitoringu a procesů hodnocení kvality ovzduší v ČHMÚ. Cíle práce byly naplněny.

Náměty a doporučení pro další výzkum:

- vzhledem ke komplexnosti problematiky znečištění benzo[*a*]pyrenem provázat získané poznatky o koncentrační úrovni tohoto polutantu v ovzduší s problematikou znečištění povrchových vod a půd v Moravskoslezském regionu, a to hodnocením atmosférické depozice se zaměřením na koncentrace polyaromátů.
- Hodnotit míru vzájemného vlivu přenosu znečišťujících látek mezi moravskými regiony.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Union emission inventory report 1990–2015 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)* [online]. In: [cit. 2018-11-10]. ISBN 978-92-9213-871-4. ISSN 1977-8449. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/publications/annual-eu-emissions-inventory-report>
- [2] BLAŽEK, Zdeněk, Libor ČERNIKOVSKÝ, Eva KRAJNÝ, Blanka KREJČÍ, Leszek OŚRÓDKA a Vladimíra VOLNÁ. *Vliv meteorologických podmínek na kvalitu ovzduší v přeshraniční oblasti Slezska a Moravy: Wpływ warunków meteorologicznych na jakość powietrza w obszarze przygranicznym Śląska i Moraw*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2013. ISBN 978-83-61102-79-3. Dostupné také z: http://www.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/OS/OCO/pdf_ooco/publikace.pdf.
- [3] *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2017: grafická ročenka*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2018. ISBN 978-80-87577-83-7.
- [4] *Air quality in Europe — 2019 report* [draft version from the Eionet NRC Air Quality Forum] [online]. [cit. 2019-07-04]. Dostupné z <https://forum.eionet.europa.eu/nrc-air-quality/library/products-eionet-review/air-quality-europe-2019-report>
- [5] BITTA, Jan, Petr JANČÍK, Irena PAVLÍKOVÁ a Daniel HLADKÝ. Air Silesia: Matematické modelování emisně-imisních vztahů PM10. *Ochrana ovzduší* [online]. Česká asociace pro prevenci znečištění ovzduší, 2014, **26**(1-2), 62-70 [cit. 2018-11-30]. ISSN 1211-0337.
- [6] BURNETT, Richars T., C. Arden POPE, Majis EZZATI, et al. An Integrated Risk Function for Estimating the Global Burden of Disease Attributable to Ambient Fine Particulate Matter Exposure. *Environmental Health Perspectives* [online]. 2014, **122**(4), 397-403 [cit. 2018-11-30]. DOI: 10.1289/ehp.1307049.
- [7] *Air quality in Europe — 2017 report* [online]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017 [cit. 2018-11-30]. ISBN 978-92-9213-921-6. doi:10.2800/850018.
- [8] SYNKOVÁ, Anna, KREJČÍ, Blanka. Sledování počtu částic v Ostravě. In: *Atmosférická chemie a její interakce s procesy v atmosféře: Sborník abstraktů z výročního semináře České meteorologické společnosti*. Praha: Česká meteorologická společnost; Český hydrometeorologický ústav; Univerzita Karlova v Praze; Ústav fyziky atmosféry AV ČR, 2015, s. 19. ISBN 978-80-87577-55-4. Dostupné také z: <http://www.cmes.cz/sites/default/files/2015.pdf>
- [9] PAŃSTWOWY MONITORING ŚRODOWISKA - INSPEKCJA OCHRONY ŚRODOWISKA. *Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi na stacjach tła miejskiego w 2016 roku* [online]. [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/air/quality/type/R>
- [10] Air quality e-reporting database. *European Environment Agency* [online]. 2019 [cit. 2019-07-04]. Dostupné z: <http://discomap.eea.europa.eu/map/fme/AirQualityUTDExport.htm>.
- [11] HOPAN, František, Jiří HORÁK, Kamil KRPEC, Petr KUBESA, Milan DEJ, Jiří RYŠAVÝ, Vendula LACIOK a Jiří KREMER. *Porovnání emisí benzo[a]pyrenu z jednotlivých kategorií zdrojů* [online]. 2018, 12. 3. 2018 [cit. 2018-11-30]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/17074-porovnani-emisi-benzo-a-pyrenu-z-jednotlivych-kategorii-zdroju>
- [12] KREJČÍ, Blanka a et al. Vývoj kvality ovzduší – změny a souvislosti. In: *Sborník přednášek ENVIRO 2018*. Ostrava: E-expert, spol. s.r.o., 2018, 486 s. ISBN 978-80-907012-1-2.
- [13] Persistent organic pollutant emissions. *European Environmental Agency* [online]. 2018 [cit. 2018-11-30]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-persistent-organic-pollutant-pop-emissions-1/assessment-9>
- [14] HLADKÝ, Daniel, KREJČÍ, B., VOLNÁ, V. *Vyhodnocení měření na manuálních monitorovacích stanicích Vražné a Bílý Kříž v roce 2017* [online]. 2018 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/OS/OCO/prehledy/bily_kriz_vrazne/bkvraz2017.pdf

- [15] BLAŽEK, Zdeněk. Dlouhodobý režim meteorologických podmínek na Ostravsku. In: *Meteorologické zprávy*. Meteorological Bulletin. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2016, **69**(6), 161–170. ISSN 0026-1173.
- [16] BLAŽEK, Z., L. ČERNIKOVSKÝ, B. KREJČÍ a V. VOLNÁ. *Hodnocení transhraničního přenosu znečišťujících látek* [online]. 1-71 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: http://www.air-silesia.eu/files/file/air_silesia/raport/AirSilesia_CHMU_Transhranicni_prenos_zaverecna_zprava_FINAL8_.pdf
- [17] BLAŽEK, Z., L. ČERNIKOVSKÝ, E. KRAJNY, B. KREJČÍ, a L. OŚRÓDKA. Warunki meteorologiczne i zanieczyszczenie powietrza w regionie przygranicznym Moraw i Śląska - Meteorological conditions and air pollution in the border area of Moravia and Silesia.: *Ochrona powietrza w teorii i praktyce* [online]. Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk: pod red. Jana Koniecznyńskiego, 2014, s. 15-28 [cit. 2018-11-15]. ISBN 978-83-60877-17-3.
- [18] PLAZA-BOLAÑOS, Patricia, Antonia Garrido FRENICH a José Luis Martínez VIDAL. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *Journal of Chromatography A*. 2010, **1217**(41), 6303-6326. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.07.079. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967310010514>
- [19] WILSON, Susan C a Kevin C JONES. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environmental Pollution*. 1993, **81**(3), 229-249. DOI: 10.1016/0269-7491(93)90206-4. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0269749193902064>
- [20] GURJAR, Bhola R., Luisa T. MOLINA a C. S. P. OJHA. *Air Pollution: Health and Environmental Impacts*. CRC Press, 2010, 556 s. ISBN 9781439809624.
- [21] MACHÁLEK, P., FARA, M. Emise tuhých znečišťujících látek. Příloha: Dílčí zpráva k etapě projektu: Toxikologicky závažné látky v emisích PM10, problematika emisí prachu a obsahy těžkých kovů v uhlí. In: *Integrované hodnocení a řízení kvality ovzduší v návaznosti na dceřiné směrnice týkající se TK, PAHs, PM10 a benzenu*. Praha: Ministerstva životního prostředí, 2003.
- [22] MASTRAL, A., M. CALLÉN, J. LÓPEZ, R. MURILLO, T. GARCÍA a M. NAVARRO. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology*. 2003, **80**(2), 183-193. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00249-7. ISSN 03783820. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382002002497>
- [23] RAVINDRA, Khaiwal, Eric WAUTERS a René VAN GRIEKEN. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of The Total Environment*. 2008, **396**(2–3), 100-110. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.02.018. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708001484>
- [24] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. [online]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2009 [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf>
- [25] ATKINSON, Roger. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(12–14), 2063-2101. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00460-4. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004604>
- [26] *Report on the 2013 U.S. Environmental Protection Agency (EPA) International Decontamination Research and Development Conference*. In: Wadhington D. C.: U.S. Environmental Protection Agency, 2013, s. 653-654.
- [27] *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* [online]. Atlanta, Georgia: U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995 [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>
- [28] *Environmental Health Criteria 202, Selected Non-heterolytic, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Geneva: United Nations Environment Programme, International Labour

- Organisation, World Health Organization, 1998. ISBN 92 4 157202 7. Dostupné také z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- [29] PANDEY, Sudhir Kumar, Ki-Hyun KIM a Richard J. C. BROWN. A Review of Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2011, **30**(11), 1716-1739 [cit. 2018-11-15]. ISSN 0165-9936.
- [30] POSTER, DianneL, MicheleM SCHANTZ, LaneC SANDER a StephenA WISE. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Environmental Samples: A Critical Review of Gas Chromatographic (GC) Methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Springer-Verlag, 2006, **386**(4), 859-881. DOI: 10.1007/s00216-006-0771-0. ISSN 16182642.
- [31] *Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. U. S. Environmental Protection Agency, 2015. Dostupné také z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_610_1984.pdf
- [32] *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. 2. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Druhá. Dostupné také z: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>
- [33] *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Compendium Method TO-14A, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography*. 2. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Dostupné také z: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>
- [34] SIEMIATYCKI, J., L. RICHARDSIN, K. STRAIF, B. LATREILLI, R. LAKHANI, S. CAMPBELL, M. C. ROUSSEAU a P. BOFFETTA. Listing Occupational Carcinogens. *Environmental Health Perspect* [online]. 2005, **113**(2), 1447-1459 [cit. 2018-11-18]. DOI: 10.1289/ehp.7047.
- [35] WENBORN, M. J., P. J. COLEMAN, N. R. PASSANT, E. LYMBERIDI, J. SULLY a R. A. WEIR. *Speciated PAH inventory for the UK* [online]. In: United Kingdom: AEA Technology Environment, 1999 [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat08/0512011419_REPFIN_all_nov.pdf
- [36] *Water quality — Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction*. In: Switzerland, 2002. Dostupné také z: <https://www.sis.se/api/document/preview/902194/>
- [37] WILD, Simon R a Kevin C JONES. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*. 1995, **88**(1), 91-108. DOI: 10.1016/0269-7491(95)91052-M. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026974919591052M>
- [38] HARNER, T a T. F. BIDDLEMAN. Octanol-Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air. *Environmental Science and Technology*. Washington, DC, United States: ACS, 1998, **32**(10), 1494-1502. DOI: 10.1021/es970890r. ISSN 0013936X. Dostupné také z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032524169&partnerID=40&md5=7b4c23c736d0691d70a098eea43dd4b3>
- [39] LEE, R. G. M. a K. C. JONES. The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location. *Environmental Science and Technology*. Washington, DC, United States: ACS, 1999, **33**(5), 705-712. DOI: 10.1021/es980600m. ISSN 0013936x. Dostupné také z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033105439&partnerID=40&md5=ebd5f30768a2c24c2f88a8cd26844041>
- [40] SUBRAMANYAM, V., K. VALSARAJ, L. THIBODEAUX a D. REIBLE. Gas-to-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban Atmosphere. *Atmospheric Environment*. 1994, **28**(19), 3083-3091. DOI: 10.1016/1352-2310(94)00137-A. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135223109400137A>

- [41] KUME, Kazunari, Takeshi OHURA, Takahiro NODA, Takashi AMAGAI a Masahiro FUSAYA. . Seasonal and Spatial Trends of Suspended-Particle Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Shizuoka. *Journal of hazardous materials*. 2007, **144**(1–2), 513-521. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.079. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940601291X>
- [42] LI, Zheng, Erin N. PORTER, Andreas SJÖDIN, Larry L. NEEDHAM, Sangil LEE, Armistead G. RUSSELL a James A. MULHOLLAND. Characterization of PM2.5-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atlanta—Seasonal Variations at Urban, Suburban, and Rural Ambient air Monitoring Sites. *Atmospheric Environment*. 2009, **43**(27), 4187-4193. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.05.031. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009004609>
- [43] MASIH, Jamson, Raj SINGHVI, Ajay TANEJA, Krishan KUMAR a Harison MASIH. Gaseous/Particulate Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Seasonal Variation in North Central Part of Rural India. *Sustainable Cities and Society*. 2012, **3**, 30-36. DOI: 10.1016/j.scs.2012.01.001. ISSN 22106707. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210670712000108>
- [44] MAZQUIARÁN, Miguel A a Lourdes CANTÓN ORTIZ DE PINEDO. Organic Composition of Atmospheric Urban Aerosol: Variations and Sources of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Research*. 2007, **85**(3–4), 288-299. DOI: 10.1016/j.atmosres.2007.01.004. ISSN 01698095. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809507000300>
- [45] NIELSEN, Torben, Hans E JØRGENSEN, John Chr LARSEN a Morten POULSEN. Air Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagens: Occurrence, Sources and Health Effects. *Science of The Total Environment*. 1996, **189–190**, 41-49. DOI: 10.1016/0048-9697(96)05189-3. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969796051893>
- [46] TAN, Ji-Hua, Xin-Hui BI, Jing-Cun DUAN, Kenneth A RAHN, Guo-Ying SHENG a Jia-Mo FU. Seasonal Variation of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research*. 2006, **80**(4), 250-262. DOI: 10.1016/j.atmosres.2005.09.004. ISSN 01698095. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809505002231>
- [47] GUPTA, Sandeep, Krishan KUMAR, Arun SRIVASTAVA, Alok SRIVASTAVA a V. JAIN. Size Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aerosol Particle Samples from the Atmospheric Environment of Delhi, India. *Science of The Total Environment*. 2011, **409**(22), 4674-4680. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.008. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971100831X>
- [48] RAIYANI, C., S. SHAH, N. DESAI, K. VENKAI AH, J. PATEL, D. PARIKH a S. KASHYAP. Characterization and Problems of Indoor Pollution due to Cooking Stove Smoke. *Atmospheric Environment Part A General Topics*. 1993, **27**(11), 1643-1655. DOI: 10.1016/0960-1686(93)90227-P. ISSN 09601686. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869390227P>
- [49] KAMEDA, Yutaka, Junko SHIRAI, Takeshi KOMAI, Junko NAKANISHI a Shigeki MASUNAGA. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Size Distribution, Estimation of their Risk and their Depositions to the Human Respiratory. *Science of The Total Environment*. 2005, **340**(1–3), 71-80. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.08.009. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969704006151>
- [50] BI, Xinhui, Guoying SHENG, Ping'an PENG, Yingjun CHEN a Jiamo FU. Size Distribution of N-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban and Rural Atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment* [online]. 2005, **39**(3), 447-487 [cit. 2018-11-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.052>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004009409#!>
- [51] KONG, Shaofei, Xiao DING, Zhipeng BAI, Bin HAN, Li CHEN, Jianwu SHI a Zhiyong LI. A Seasonal Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM2.5 and PM2.5–10 in Five Typical Cities of Liaoning Province, China. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **183**(1–3),

- 70-80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.107. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410008605>
- [52] LIU, Yan, Libin LIU, Jin-Ming LIN, Ning TANG a Kazuichi HAYAKAWA. Distribution and Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds in Airborne Particulates of East Asia. *China Particuology*. 2006, **4**(6), 283-292. DOI: 10.1016/S1672-2515(07)60277-2. ISSN 16722515. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1672251507602772>
- [53] SANUSI, Astrid, Maurice MILLET, Philippe MIRABEL a Henri WORTHAM. Gas-particle Partitioning of Pesticides in Atmospheric Samples. *Atmospheric Environment*. 1999, **33**(29), 4941-4951. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00275-7. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099002757>
- [54] SROGI, K. Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. *Environmental Chemistry Letters*. Abbott Labs: Springer-Verlag, 2007, **5**(4), 169-195. DOI: 10.1007/s10311-007-0095-0. ISSN 16103653.
- [55] JANTUNEN, Matti, Jouni J. K JAAKKOLA a Michal KRZYZANOWSKI, ed. *Assessment of Exposure to Indoor Air Pollutants*. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 78. WHO Regional Office for Europe, 1997. ISBN 92-890-1342-7. Dostupné také z: http://www.inive.org/medias/ECA/ECA_Report22.pdf
- [56] MENICHINI, E., N. IACOVELLA, F. MONFREDINI a L. TURRIO-BALDASSARRI. Relationships Between Indoor and Outdoor Air Pollution by Carcinogenic PAHs and PCBs. *Atmospheric Environment*. 2007, **41**(40), 9518-9529. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.08.041. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007007649>
- [57] RAVINDRA, Khaiwal, Ranjeet SOKHI a René VAN GRIEKEN. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. *Atmospheric Environment*. 2008, **42**(13), 2895-2921. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.010. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007011351>
- [58] *Integrovaný registr znečišťování* [online]. Ministerstvo životního prostředí [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/22>
- [59] *Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): Position Paper* [online]. In: Prepared by the Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001, 27. 7. 2001 [cit. 2018-11-15]. ISBN 92-894-2057-X. Dostupné z: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_pah.pdf
- [60] HAYS, Michael D., Philip M. FINE, Christopher D. GERON, Michael J. KLEEMAN a Brian K. GULLETT. Open Burning of Agricultural Biomass: Physical and Chemical Properties of Particle-Phase Emissions. *Atmospheric Environment*. 2005, **39**(36), 6747-6764. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.07.072. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005007247>
- [61] ZOU, Linda Y, Weidong ZHANG a Steven ATKISTON. The Characterisation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions from Burning of Different Firewood Species in Australia. *Environmental Pollution*. 2003, **124**(2), 283-289. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00460-8. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749102004608>
- [62] ESTRELLAN, Carl Renan a Fukuya IINO. Toxic Emissions from Open Burning. *Chemosphere*. 2010, **80**(3), 193-207. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.057. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510003711>
- [63] GARRA, Patxi, Christoph MASCHOWSKI, Céline LIAUD, et al. Fluorescence Microscopy Analysis of Particulate Matter from Biomass Burning: Polyaromatic Hydrocarbons as Main Contributors. *Aerosol Science and Technology* [online]. 2015, 49(11), 1160-1169 [cit. 2018-11-15]. DOI: 00-00. 10.1080/02786826.2015.1107181. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786826.2015.1107181>

- [64] IARC, Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human: Tobacco smoke and involuntary smoking*. 2004, (83).
- [65] ORECCEIO, Santino. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor Emission from Decorative Candles. *Atmospheric Environment* [online]. 2011, **45**(10), 1888-1895 [cit. 2018-11-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.024>. ISSN 1352-2310. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010010502>
- [66] JUNKER, M., T. KOLLER a C. MONN. An Assessment of Indoor Air Contaminants in Buildings with Recreational Activity. *Science of The Total Environment* [online]. 2000, **246**(2-3), 139-152 [cit. 2018-11-18]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00452-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00452-0). ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799004520>
- [67] DYREMARK, Anders, Roger WESTERHOLM, Eva ÖVERVIK a Jan-Åke GUSTAVSSON. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Charcoal Grilling. *Atmospheric Environment* [online]. 1995, **29**(13), 1553-1558 [cit. 2018-11-18]. DOI: [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00357-Q](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00357-Q). ISSN 1352-2310. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135223109400357Q>
- [68] DOŁĘGOWSKA, Sabina a Zdzisław M. MIGASZEWSKI. PAH Concentrations in the Moss Species *Hylocomium Splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium Schreberi* (Brid.) Mitt. from the Kielce Area (South-Central Poland). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2011, **74**(6), 1636-1644. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.05.011. ISSN 01476513. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651311001412>
- [69] WAKEHAM, Stuart G., Christian SCHAFFNER a Walter GIGER. Poly Cyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake sediments—II. Compounds Derived from Biogenic Precursors during Early Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980, **44**(3), 415-429. DOI: 10.1016/0016-7037(80)90041-1. ISSN 00167037. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703780900411>
- [70] KRAUSS, Martin, Wolfgang WILCKE, Christopher MARTIUS, Ademar G. BANDEIRA, Marcos V. GARCIA a Wulf AMELUNG. Versus Biological Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Tropical Rain Forest Environment. *Environmental Pollution*. 2005, **135**(1), 143-154. DOI: 10.1016/j.envpol.2004.09.012. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749104003847>
- [71] YUNKER, Mark B., Robie W. MACDONALD, Roxanne. VINGARZAN, Reginald H. MITCHELL, Darcy GOYETTE a Stephanie SYLVESTRE. PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition. *Organic Geochemistry*. 2002, **33**(4), 489-515. DOI: 10.1016/S0146-6380(02)00002-5. ISSN 01466380. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638002000025>
- [72] CLEMETT, Simon J., Maria T. DULAY, J. Seb GILLETTE, Xavier D. F. CHILLIER, Tania B. MAHAJAN a Richard N. ZARE. Evidence for the extraterrestrial origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Martian meteorite ALH84001. *Faraday Discuss.* Stanford, California: Department of Chemistry, Stanford University, 1999, **109**, 417-436. Dostupné také z: <https://web.stanford.edu/group/Zarelab/publinks/587.pdf>
- [73] GÜSTEN, Hans. Predicting the Abiotic Degradability of Organic Pollutants in the Troposphere. *Chemosphere*. 1999, **38**(6), 1361-1370. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00538-4. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653598005384>
- [74] KLÖPFER, Walter. Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products. Part VI. Abiotic Degradation in the Troposphere. *Chemosphere*. 1996, **33**(6), 1083-1099. DOI: 10.1016/0045-6535(96)00248-2. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653596002482>
- [75] KAMENS, Richard M., Zhishi GUO, James N. FULCHER a Douglas A. BELL. The Influence of Humidity, Sunlight, and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1988, **22**(1), 103-108. DOI: 10.1021/es00166a012. ISSN 0013936x.

- [76] KIM, Daekyun, Thomas M. YOUNG a Cort ANASTASIO. Phototransformation Rate Constants of PAHs Associated with Soot Particles. *Science of The Total Environment*. 2013, **443**, 896-903. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.055. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712014817>
- [77] GOLOMB, D., E. BARRY, G. FISHER, P. VARANUSUPAKUL, M. KOLEDA a T. ROONEY. Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Near New England Coastal Waters. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**(36), 6245-6258. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00456-3. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001004563>
- [78] HARITASH, A. a C. KAUSHIK. Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, **169**(1-3), 1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.137. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409005494>
- [79] ROGGE, Wolfgang F., Lynn M. HILDEMANN, Monica A. MAZUREK, Glen R. CASS a Bernd R. SIMONEIT. Sources of Fine Organic Aerosol. 5. Natural Gas Home Appliances. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1993, **27**(13), 2736-2744. DOI: 10.1021/es00049a012. ISSN 0013936x.
- [80] LI, Cheng Kang a Richard M KAMENS. The use of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Source Signatures in Receptor Modeling. *Atmospheric Environment Part A General Topics*. 1993, **27**(4), 523-532. DOI: 10.1016/0960-1686(93)90209-H. ISSN 09601686. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869390209H>
- [81] KHALILI, Nasrin R, Peter A SCHEFF a Thomas M HOLSEN. PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and, Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustion Emissions. *Atmospheric Environment*. 1995, **29**(4), 533-542. DOI: 10.1016/1352-2310(94)00275-P. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135223109400275P>
- [82] LIMA, Ana Lúcia C., John W. FARRINGTON a Christopher M. REDDY. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: A Review. *Environmental Forensics* [online]. 2005, **6**(2), 109-131 [cit. 2018-11-16]. DOI: 10.1080/15275920590952739.
- [83] KRŮMAL, Kamil, Pavel MIKUŠKA a Zbyněk VEČEŘA. Využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů. *Chemické listy*. Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, 2012, (106), 95-103.
- [84] ROBINSON, Allen L., Neil M. DONAHUE a Wolfgang F. ROGGE. Photochemical Oxidation and Changes in Molecular Composition of Organic Aerosol in the Regional Context. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2006, **111**(D3). DOI: 10.1029/2005JD006265. ISSN 21562202. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD006265>
- [85] GALANMEAU, Elisabeth. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment: Implications for Source Apportionment. *Atmospheric Environment* [online]. 2008, **42**(35), 8139-8149 [cit. 2018-11-16]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>. ISSN 1352-2310. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008006602?via%3Dihub>
- [86] ATKINSON, R. a J. AREY. Atmospheric Chemistry of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens. *Environ Health Perspect*. Abbott Labs, 1994, **102**(4), 117-126.
- [87] ATKINSON, Roger, Janet AREY, Barbara ZIELINSKA, James N PITTS JR a Arthur M WINER. Evidence for the Transformation of Polycyclic Organic Matter in the Atmosphere. *Atmospheric Environment (1967)*. 1987, **21**(10), 2261-2262. DOI: 10.1016/0004-6981(87)90357-X. ISSN 00046981. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000469818790357X>
- [88] PITTS, J. N., K. A. VAN CAUWENBERGHE, D. GROSJEAN, J. P. SCHMID, D. R. FITZ, W. L. BELSER, G. P. KNUDSON a P. M. HYNDS. Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives. *Science*. Abbott Labs, 1978, **202**(4367), 515-519.

- [89] KAISLEROVÁ, Eva. *Vlastnosti, výskyt a stanovení derivátů polycyklických aromatických uhlovodíků v ovzduší*. Brno, 2010, 67 s. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí. Vedoucí práce Doc. RNDr. Jana Klánová, Ph.D.
- [90] ALBINET, A., E. LEOZ-GARZIANDIA, H. BUDZINSKI, E. VILLENAVE a J. JAFFREZO. Nitrated and Oxygenated Derivatives of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Two French Alpine Valleys: Part 1: Concentrations, Sources and Gas/Particle Partitioning. *Atmospheric Environment*. 2008, **42**(1), 43-54. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.009. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007008965>
- [91] LUNDSTEDT, S., P. WHITE, C. LEMIEUX, K. LYNES, I. LAMBERT, L. OBERG, P. HAGLUND a M. TYSKLIND. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-Contaminated Sites. *Ambio*. Abbott Labs, 2007, **36**(6), 475-485. ISSN 00447447.
- [92] WALGRAEVE, Christophe, Kristof DEMEESTERE, Jo DEWULF, Ralf ZIMMERMANN a Herman VAN LANGENHOVE. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment*. 2010, **44**(15), 1831-1846. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.004. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009010140>
- [93] 128 YU, Hongtao. Environmental Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Photochemistry and Phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*. Taylor & Francis, Abbott Labs, 2002, **20**(2), 149-183. DOI: 10.1081/GNC-120016203. ISSN 10590501.
- [94] GOLDFARB, Jillian L. a Eric M. SUUBERG. Vapor Pressures and Thermodynamics of Oxygen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured using Knudsen Effusion. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Wiley Periodicals, 2008, **27**(6), 1244-1249. DOI: 10.1897/07-486.1. ISSN 15528618. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1897/07-486.1>
- [95] BARRADO, Ana Isabel, Susana GARCÍA, Enrique BARRADO a Rosa María PÉREZ. PM_{2.5}-Bound PAHs and Hydroxy-PAHs in Atmospheric Aerosol Samples: Correlations with Season and with Physical and Chemical Factors. *Atmospheric Environment*. 2012, **49**, 224-232. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.11.056. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101101243X>
- [96] JONGENELEN, Frans J. Benchmark Guideline for Urinary 1-Hydroxypyrene as Biomarker of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Annals of Occupational Hygiene*. Abbott Labs, 2001, **45**(1), 3-13.
- [97] ROMANOFF, Lovisa C., Zheng LI, Kisha J. YOUNG, Nelson C. BLAKELY III, Donald G. PATTERSON JR. a Courtney D. SANDAU. Automated Solid-Phase Extraction Method for Measuring Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites in Human Biomonitoring using Isotope-Dilution Gas Chromatography High-Resolution Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 2006, **835**(1-2), 47-54. DOI: 10.1016/j.jchromb.2006.03.004. ISSN 15700232. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023206002029>
- [98] ATKINSON, Roger a Janet AREY. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Biogenic Volatile Organic Compounds: A Review. *Atmospheric Environment*. 2003, **37**, Supplement 2, 197-219. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00391-1. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003003911>
- [99] WANG, Lin, Roger ATKINSON a Janet AREY. Formation of 9,10-Phenanthrenequinone by Atmospheric Gas-Phase Reactions of Phenanthrene. *Atmospheric Environment*. 2007, **41**(10), 2025-2035. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.008. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231006011095>
- [100] KISHIKAWA, Naoya, Seigo MORITA, Mitsuhiro WADA, Yoshihito OHBA, Kenichiro NAKASHIMA a Naotaka KURODA. Determination of Hydroxylated Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons in Airborne Particulates by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Analytical Sciences*. Abbott Labs, 2004, **20**(1), 129-132.
- [101] MEDVEDOVICI, Andrei, Frank DAVID, Gilbert DESMET a Pat SANDRA. Fractionation of Nitro and Hydroxy Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Extracts of Air Particulates by Supercritical Fluid Chromatography. *Journal of Microcolumn Separations*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1998, **10**(1), 89-97. DOI: 10.1002/(SICI)1520-667X(1998)10:189::AID-MCS123.0. ISSN 1520667x. Dostupné také z: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-667X\(1998\)10:189::AID-MCS123.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(1998)10:189::AID-MCS123.0.CO;2-H)
- [102] BAMFORD, Holly A. a Joel E. BAKER. Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations and Sources in Urban and Suburban Atmospheres of the Mid-Atlantic Region. *Atmospheric Environment*. 2003, **37**(15), 2077-2091. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00102-X. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100300102X>
- [103] DURANT, John L., William F. BUSBY JR., Arthur L. LAFLEUR, Bruce W. PENMAN a Charles L. CRESPI. Human Cell Mutagenicity of Oxygenated, Nitrated and Unsubstituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Urban Aerosols. *Mutation Research/Genetic Toxicology*. 1996, **371**(3-4), 123-157. DOI: 10.1016/S0165-1218(96)90103-2. ISSN 01651218. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165121896901032>
- [104] PITTS JR., James N. Nitration of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Simulated and Ambient Urban Atmospheres: A Source of Mutagenic Nitroarenes. *Atmospheric Environment (1967)*. 1987, **21**(12), 2531-2547. DOI: 10.1016/0004-6981(87)90186-7. ISSN 00046981. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698187901867>
- [105] NIELSEN, Torben. Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Towards Nitrating Species. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, Abbot Labs, 1984, **18**(3), 157-163. DOI: 10.1021/es00121a005. ISSN 0013936x.
- [106] FEILBERG, Anders, Morten W. b. POULSEN, Torben NIELSEN a Henrik SKOV. Occurrence and Sources of Particulate Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air in Denmark. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**(2), 353-366. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00142-4. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231000001424>
- [107] MIET, K., K. LE MENACH, P. FLAUD, H. BUDZINSKI a E. VILLENAVE. Heterogeneous Reactivity of Pyrene and 1-Nitropyrene with NO₂: Kinetics, Product Yields and Mechanism. *Atmospheric Environment*. 2009, **43**(4), 837-843. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.041. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008010091>
- [108] *Selected Nitro- and Nitro-oxy-polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Geneva: World Health Organization, 2003. Environmental Health Criteria 229. ISBN 92-4-157229-9. ISSN 0250-863X. 0250-863X. Dostupné také z: http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/229_part_I.pdf
- [109] DIMASHKI, Marwan, Stuart HARRAD a Roy M. HARRISON. Measurements of Nitro-PAH in the Atmospheres of Two Cities. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(15), 2459-2469. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00417-3. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004173>
- [110] SÖDERSTRÖM, Hanna, Jana HAJŠLOVÁ, Vladimír KOCOUREK, Barbara SIEGMUND, Anton KOCAN, Mieczysław W OBIEDZINSKI, Mats TYSKLIND a Per-Anders BERGQVIST. PAHs and Nitrated PAHs in Air of Five European Countries Determined using SPMDs as Passive Samplers. *Atmospheric Environment*. 2005, **39**(9), 1627-1640. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.11.010. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100401074X>
- [111] LEHNDORFF, E. a L. SCHWARK. Biomonitoring Airborne Parent and Alkylated Three-Ring PAHs in the Greater Cologne Conurbation I: Temporal Accumulation Patterns. *Environmental Pollution*. 2009, **157**(4), 1323-1331. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.11.037. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749108006581>

- [112] SAHA, Mahua, Ayako TOGO, Kaoruko MIZUKAWA, et al. Sources of Sedimentary PAHs in Tropical Asian Waters: Differentiation between Pyrogenic and Petrogenic Sources by Alkyl Homolog Abundance. *Marine pollution bulletin*. 2009, **58**(2), 189-200. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.04.049. ISSN 0025326x. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X08005122>
- [113] SCHAUER, James J., Michael J. KLEEMAN, Glen R. CASS a Bernd R. SIMONEIT. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental science & technology*. American Chemical Society, 1999, **33**(10), 1578-1587. DOI: 10.1021/es980081n. ISSN 0013936x.
- [114] TANCELL, Paul J., Michael M. RHEAD, Robin D. PEMBERTON a Jim BRAVEN. Diesel Combustion of an Alkylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. *Fuel*. 1996, **75**(6), 717-723. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00300-2. ISSN 00162361. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236195003002>
- [115] CHEUNG, Y-L., T. GRAY a C. IOANNIDES. Mutagenicity of Chrysene, its Methyl and Benzo Derivatives, and their Interactions with Cytochromes P-450 and the Ah-Receptor; Relevance to their Carcinogenic Potency. *Toxicology*. 1993, **81**(1), 69-86. DOI: 10.1016/0300-483X(93)90157-N. ISSN 0300483x. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300483X9390157N>
- [116] LEE, Robert G., Peter COLEMAN, Joanne L. JONES, Kevin C. JONES a Rainer LOHMANN. Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, Abbott Labs, 2005, **39**(6), 1436-1447. DOI: 10.1021/es048745i. ISSN 0013936x.
- [117] O'MALLEY, Vincent P., Roger A. BURKE a William S. SCHLOTZHAUER. Using GC-MS/Combustion/IRMS to Determine the 13C/12C Ratios of Individual Hydrocarbons Produced from the Combustion of Biomass Materials—Application to Biomass Burning. *Organic Geochemistry*. 1997, **27**(7-8), 567-581. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00087-9. ISSN 01466380. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638097000879>
- [118] CHETWITTAYACHAN, T., D. SHIMAZAKI a K. YAMAMOTO. A Comparison of Temporal Variation of Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pPAHs) Concentration in Different Urban Environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*. 2002, **36**(12), 2027-2037. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00099-7. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002000997>
- [119] POPE III, C., R. BURNETT, M. THUN, E. CALLE, D. KREWSKI, K. ITO a G. THURSTON. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA*. 2002, **287**(9), 1132-1141.
- [120] BELPOMME, D., P. IRIGARAY, L. HARDELL, R. CLAPP, L. MONTAGNIER, S. EPSTEIN a A. SASCO. The Multitude and Diversity of Environmental Carcinogens. *Environmental Research*. 2007, **105**(3), 414-429. DOI: 10.1016/j.envres.2007.07.002. ISSN 00139351. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935107001429>
- [121] VINEIS, Paolo, Gerard HOEK, Michal KRZYŻANOWSKI, et al. Lung Cancers Attributable to Environmental Tobacco Smoke and Air Pollution in Non-Smokers in Different European Countries: A Prospective Study. *Environmental Health*. 2007, **6**(1), 7. ISSN 1476069x.
- [122] JÁNSKÁ, Marie, Monika TOMANIOVÁ, Jana HAJŠLOVÁ a Vladimír KOCOUREK. Appraisal of “classic” and “novel” extraction procedure efficiencies for the isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives from biotic matrices. *Analytica Chimica Acta* [online]. Praha: Institute of Chemical Technology, 2004, **520**(1-2), 93-103 [cit. 2018-12-01]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.073>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267004006828>

- [123] ATKINSON, Roger. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(12–14), 2063-2101. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00460-4. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004604>
- [124] AREY, Janet, Barbara ZIELINSKA, Roger ATKINSON, Arthur M. WINER, Thomas RAMDAHL a James N. PITTS JR. The Formation of Nitro-PAH from the Gas-Phase Reactions of Fluoranthene and Pyrene with the OH Radical in the Presence of NOx. *Atmospheric Environment (1967)*. 1986, **20**(12), 2339-2345. DOI: 10.1016/0004-6981(86)90064-8. ISSN 00046981. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698186900648>
- [125] LIŠKOVÁ, Hana. *Frakcionace semivolatilních organických látek ve vzorcích ovzduší* [online]. Brno, 2010 [cit. 2018-12-01]. Diplomová práce. Masrykova univerzita. Vedoucí práce Prof. RNDr. Jana Klánová, Ph.D.
- [126] Anastassopoulos, A., Karman, D., Kulka, R.H., Wheeler, A.J., Intraurban concentrations, spatial variability and correlation of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PM2.5, *Atmospheric Environment* (2012), doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.004
- [127] DUTTON, Steve J., Daniel E. WILLIAMS, Jessica K. GARCIA, Sverre VEDAL a Michael P. HANNIGAN. PM 2.5 characterization for time series studies: Organic molecular marker speciation methods and observations from daily measurements in Denver. *Atmospheric Environment* [online]. Oxford, 2009, 43(12), 2018-2030 [cit. 2018-11-16]. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.003.
- [128] NAGY, A. Szabó, J. Szabó ZS. CSANÁDI a J. ERDŐS. *Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air PM2.5 in an Urban Site of Győr, Hungary* [online]. 2016 [cit. 2018-11-16]. DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.1126585>.
- [129] Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001. ISBN 92-894-2057-X. Dostupné také z: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_pah.pdf
- [130] Persistent organic pollutant emissions. *European Environmental Agency* [online]. 2018 [cit. 2018-11-30]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-persistent-organic-pollutant-pop-emissions-1/assessment-9>
- [131] KIM, Ki-Hyun, Shamin Ara JAHAN, Ehsanul KABIR a Richard BROWN. A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Human Health Effects. *Environment International* [online]. 2013 [cit. 2018-11-16]. DOI: international. 60C. 71-80. 10.1016/j.envint.2013.07.019.
- [132] TOPINKA, Jan, Alena MILCOVÁ, Jana SCHUCZEROVÁ, Jiří KROUŽEK a Jan HOVORKA. Ve velikostně segregovaném aerosolu nejsou ultrajemné částice hlavním nosičem karcinogenních PAU a jejich genotoxicity. In: *Sborník XIII. výroční konference České aerosolové společnosti*. Třeboň: Česká aerosolová společnost, 2012, s. 69-74. ISBN 978-80-86186-40-5.
- [133] WORLD HEALTH ORGANIZATION a INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures*. France: International Agency for Research on Cancer, 2010, **92**. ISBN 978 92 832 1292 8. ISSN 1017-1606. Dostupné také z: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono92.pdf>
- [134] WU, Anhui, Daiwang XU, Ding LU, Trevor M. PENNING, Ian A. BLAIR a Ronald G. HARVEY. Synthesis of 13C4-Labelled Oxidized Metabolites of the Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Benzo[a]Pyrene. *Tetrahedron*. 2012, **68**(35), 7217-7233. DOI: 10.1016/j.tet.2012.05.130. ISSN 00404020. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402012008770>
- [135] ABOU CHAKRA, Oussama R., Michel JOYEUX, Eléna NERRIÈRE, Marie-Pierre STRUB a Denis ZMIROU-NAVIER. Genotoxicity of Organic Extracts of Urban Airborne Particulate Matter: An Assessment Within a Personal Exposure Study. *Chemosphere*. 2007, **66**(7), 1375-1381. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.066. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506007995>

- [136] BINKOVA, B., J. TOPINKA, R. SRAM, et al. In Vitro Genotoxicity of PAH Mixtures and Organic Extract from Urban Air Particles: Part I: Acellular Assay. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis: Quality of Life and Management of Living Resources*. 2007, **620**(1–2), 114-122. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2007.03.001. ISSN 00275107. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0027510707001121>
- [137] SEVASTYANOVA, O., B. BINKOVA, J. TOPINKA, R. SRAM, I. KALINA, T. POPOV, Z. NOVAKOVA a P. FARMER. In Vitro Genotoxicity of PAH Mixtures and Organic Extract from Urban Air Particles: Part II: Human Cell Lines. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis: Quality of Life and Management of Living Resources*. 2007, **620**(1–2), 123-134. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2007.03.002. ISSN 00275107. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0027510707001133>
- [138] SEVASTYANOVA, O., Z. NOVAKOVA, K. HANZALOVA, B. BINKOVA, R. SRAM a J. TOPINKA. Temporal Variation in the Genotoxic Potential of Urban Air Particulate Matter. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 2008, **649**(1–2), 179-186. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2007.09.010. ISSN 13835718. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383571807002938>
- [139] ROSSI, C., P. POLI, A. BUSCHINI, F. CASSONI, S. CATTANI a E. DEMUNARI. Comparative Investigations among Meteorological Conditions, Air Chemical-Physical Pollutants and Airborne Particulate Mutagenicity: A Long-Term Study (1990–1994) from a Northern Italian Town. *Chemosphere*. 1995, **30**(10), 1829-1845. DOI: 10.1016/0045-6535(95)00065-G. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565359500065G>
- [140] DESAUZIERS, V. Traceability of Pollutant Measurements for Ambient Air Monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2004, **23**(3), 252-260. DOI: 10.1016/S0165-9936(04)00310-3. ISSN 01659936. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993604003103>
- [141] MCMURRY, Peter H. Review of Atmospheric Aerosol Measurements. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(12–14), 1959-1999. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00455-0. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004550>
- [142] TURPIN, Barbara J., Pradeep SAXENA a Elisabeth ANDREWS. Measuring and Simulating Particulate Organics in the Atmosphere: Problems and Prospects. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(18), 2983-3013. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00501-4. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099005014>
- [143] HILDEMANN, Lynn M., Wolfgang F. ROGGE, Glen R. CASS, Monica A. MAZUREK a Bernd R. SIMONEIT. Contribution of Primary Aerosol Emissions from Vegetation-Derived Sources to Fine Particle Concentrations in Los Angeles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1996, **101**(D14), 19541-19549. DOI: 10.1029/95JD02136. ISSN 21562202. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1029/95JD02136>
- [144] SCHAUER, James J., Wolfgang F. ROGGE, Lynn M. HILDEMANN, Monica A. MAZUREK, Glen R. CASS a Bernd R. SIMONEIT. Source Apportionment of Airborne Particulate Matter using Organic Compounds as Tracers. *Atmospheric Environment*. 1996, **30**(22), 3837-3855. DOI: 10.1016/1352-2310(96)00085-4. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096000854>
- [145] HOFFMANN, Thorsten, Jayr ODUM, Frank BOWMAN, Donald COLLINS, Dieter KLOCKOW, Richard FLAGAN a John SEINFELD. Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, Abbott Labs, 1997, **26**(2), 189-222. DOI: 10.1023/A:1005734301837. ISSN 01677764.
- [146] ODUM, J., T. JUNGKAMP, R. GRIFFIN, R. FLAGAN a J. SEINFELD. The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor. *Science*. 1997, **276**(5309), 96-99. DOI: 10.1126/science.276.5309.96. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/content/276/5309/96.abstract>

- [147] YAMASAKI, Hiroyasu, Kazuhiro KUWATA a Hiroko MIYAMOTO. Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1982, **16**(4), 189-194. DOI: 10.1021/es00098a003. ISSN 0013936x.
- [148] BI, Xinhui, Guoying SHENG, Ping'an PENG, Yingjun CHEN, Zhiqiang ZHANG a Jiamo FU. Distribution of Particulate- and Vapor-Phase N-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*. 2003, **37**(2), 289-298. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00832-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00832-4). ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002008324>
- [149] LI, An, Todd M. SCHOONOVER, Qimeng ZOU, Felice NORLOCK, Lorraine M. CONROY, Peter A. SCHEFF a Richard A. WADDEN. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Residential Air of Ten Chicago Area Homes: Concentrations and Influencing Factors. *Atmospheric Environment*. 2005, **39**(19), 3491-3501. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.029>. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100500213X>
- [150] KARTHIKEYAN, Sathrugnan, Rajasekhar BALASUBRAMANIAN a Siao Wei SEE. Optimization and Validation of a Low Temperature Microwave-Assisted Extraction Method for Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter. *Talanta*. 2006, **69**(1), 79-86. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.060>. ISSN 00399140. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005005898>
- [151] WANIA, Frank, Li SHEN, Ying Duan LEI, Camilla TEIXEIRA a Derek C MUIR. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2003, **37**(7), 1352-1359. DOI: 10.1021/es026166c. ISSN 0013936x.
- [152] LIU, Yongjian, Lizhong ZHU a Xueyou SHEN. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air of Hangzhou, China. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2001, **35**(5), 840-844. DOI: 10.1021/es001354t. ISSN 0013936x.
- [153] SANDERSON, Eric G. a J. FARANT. Indoor and Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Residences Surrounding a Söderberg Aluminum Smelter in Canada. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2004, **38**(20), 5350-5356. DOI: 10.1021/es030715c. ISSN 0013936x.
- [154] LIU, Li-bin, Yan LIU, Jin-ming LIN, Ning TANG, Kazuichi HAYAKAWA a Tsuneaki MAEDA. Development of Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Airborne Particulates: A Review. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, **19**(1), 1-11. DOI: 10.1016/S1001-0742(07)60001-1. ISSN 10010742. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074207600011>
- [155] BARRO, Ruth, Jorge REGUEIRO, María LLOMPART a Carmen GARCIA-JARES. Analysis of Industrial Contaminants in Indoor Air: Part 1: Volatile Organic Compounds, Carbonyl Compounds, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls. *Journal of Chromatography A*. 2009, **1216**(3), 540-566. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.10.117. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308019365>
- [156] TAO, Shu, Yanan LIU, Wei XU, Chang LANG, Shuzhen LIU, Han DOU a Wenxin LIU. Calibration of a Passive Sampler for Both Gaseous and Particulate Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2007, **41**(2), 568-573. DOI: 10.1021/es0617486. ISSN 0013936x.
- [157] NAUMOVA, Yelena Y., Steven J. EISENREICH, Barbara J. TURPIN, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2002, **36**(12), 2552-2559. DOI: 10.1021/es015727h. ISSN 0013936x.
- [158] ESTEVE-TURRILLAS, F, A PASTOR a M DE LA GUARDIA, PAWLISZYN, Janusz, ed. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. 1.08 - Indoor Air Sampling s. 125-161.

- Oxford: Academic Press, 2012, 201 s. ISBN 9780123813749. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123813732000119>
- [159] COUTANT, Robert W., Lorna BROWN, Jane C. CHUANG, Ralph M. RIGGIN a Robert G. LEWIS. Phase Distribution and Artifact Formation in Ambient Air Sampling for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Environment* (1967). 1988, **22**(2), 403-409. DOI: 10.1016/0004-6981(88)90046-7. ISSN 00046981. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698188900467>
- [160] STEIN, Stephen W., Barbara J. TURPIN, Xiaoping CAI, Po-Fu HUANG a Peter H. MCMURRY. Measurements of Relative Humidity-Dependent Bounce and Density for Atmospheric Particles using the DMA-Impactor Technique. *Atmospheric Environment*. 1994, **28**(10), 1739-1746. DOI: 10.1016/1352-2310(94)90136-8. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231094901368>
- [161] TSAPAKIS, Manolis a Euripides G. STEPHANOU. Collection of Gas and Particle Semi-Volatile Organic Compounds: Use of an Oxidant Denuder to Minimize Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Degradation during High-Volume Air Sampling. *Atmospheric Environment*. 2003, **37**(35), 4935-4944. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.08.026. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003006940>
- [162] VOLCKENS, John a David LEITH. Comparison of Methods for Measuring Gas-Particle Partitioning of Semivolatile Compounds. *Atmospheric Environment*. 2003, **37**(23), 3177-3188. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00352-2. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003003522>
- [163] BARTKOW, Michael E., James N. HUCKINS a Jochen F. MÜLLER. Field-Based Evaluation of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) as Passive Air Samplers of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment*. 2004, **38**(35), 5983-5990. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.06.036. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004006454>
- [164] CHAI, Meng a Janusz PAWLISZYN. Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1995, **29**(3), 693-701. DOI: 10.1021/es00003a017. ISSN 0013936x.
- [165] LASSAGNE, L., V. JACOB, P. DESUZINGES, F. TRIPOLI, P. KALUZNY, P. BAUSSAND a P. FOSTER. A New Method of Measuring Gaseous Semi-Volatile Organic Compounds (PAHS) by Solid Phase Micro Extraction (SPME). *Fresenius Environmental Bulletin*. 2001, **10**(4), 381-385. ISSN 10184619. Dostupné také z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034871593&partnerID=40&md5=d1a0d085f1e0d2e685eec93dc52c058b>
- [166] KOLÁŘ, Kamil, Miroslav CIGANEK a Jiří MALECHA. Air/Polymer Distribution Coefficients for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Solid-Phase Microextraction Sampling. *Journal of Chromatography A*. 2004, **1029**(1-2), 263-266. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.007>. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967303022593>
- [167] POOLE, C. *Gas chromatography*. Oxford. UK: Elsevier, 2012, 743 s. ISBN 9780123855404.
- [168] RUDEL, Ruthann A., Julia G. BRODY, John D. SPENGLER, Jose VALLARINO, Paul W. GENO, Gang SUN a Alice YAU. Identification of Selected Hormonally Active Agents and Animal Mammary Carcinogens in Commercial and Residential Air and Dust Samples. *Journal of the Air & Waste Management Association*. Taylor & Francis, 2001, **51**(4), 499-513. DOI: 10.1080/10473289.2001.10464292. ISSN 10962247.
- [169] WILSON, Nancy K., Michael R. KUHLMAN, Jane C. CHUANG, Gregory A. MACK a James E. HOWES. A Quiet Sampler for the Collection of Semivolatile Organic Pollutants in Indoor Air. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1989, **23**(9), 1112-1116. DOI: 10.1021/es00067a008. ISSN 0013936x.
- [170] IAVICOLI, Ivo, Marcello CHIAROTTI, Antonio BERGAMASCHI, Remo MARSILI a Giovanni CARELLI. Determination of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Airport by Gas Chromatography-mass Spectrometry and Evaluation of Occupational Exposure. *Journal of Chromatography A*. 2007, **1150**(1-2), 226-235. DOI:

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.010>. ISSN 00219673. Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967306015159>
- [171] HARNER, Tom, Michael BARTKOW, Ivan HOLOUBEK, et al. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution*. 2006, **144**(2), 361-364. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.044>. ISSN 02697491. Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749106000753>
- [172] NAMIEŚNIK, Jacek, Bożena ZABIEGAŁA, Agata KOT-WASIK, Monika PARTYKA a Andrzej WASIK. Passive Sampling and/or Extraction Techniques in Environmental Analysis: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Springer-Verlag, 2005, **381**(2), 279-301. DOI: 10.1007/s00216-004-2830-8. ISSN 16182642.
- [173] CHUANG, Jane C., Michael R. KUHLMAN a Nancy K. WILSON. Evaluation of Methods for Simultaneous Collection and Determination of Nicotine and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Indoor Air. *Environmental Science & Technology* [online]. 1990, **24**(5), 661-665 [cit. 2018-11-18]. DOI: 10.1021/es00075a007. ISSN 0013-936X.
- [174] CEN/TC 264/WG 21
- [175] HOLOUBEK, Ivan. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Praha: Český ekologický ústav, 1996. ISBN 80-85087-44-8.
- [176] JONES, Caroline E. *Encyclopedia of polymer research*. New York: Nova Science Publishers, 2011, 1581 s. ISBN 9781617619267.
- [177] SÖDERSTRÖM, Hanna S. a Per-Anders BERGQVIST. Passive Air Sampling Using Semipermeable Membrane Devices at Different Wind-Speeds in Situ Calibrated by Performance Reference Compounds. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2004, **38**(18), 4828-4834. DOI: 10.1021/es049637z. ISSN 0013936x.
- [178] CASTELLS, P., F. J. SANTOS a M. T. GALCERAN. Development of a Sequential Supercritical Fluid Extraction Method for the Analysis of Nitrated and Oxygenated Derivatives of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Aerosols. *Journal of Chromatography A* [online]. 2003, **1010**(2), 141-151 [cit. 2018-11-16]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01121-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01121-X). ISSN 0021-9673. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196730301121X>
- [179] PIÑEIRO-IGLESIAS, M., G. GRUEIRO-NOCHE, P. LÓPEZ-MAHÍA, S. MUNIATEGURI-LORENZO a D. PRADA-RODRÍGUEZA. Assessment of Methodologies for Airborne BaP Analysis. *Science of The Total Environment* [online]. 2004, **334-335** [cit. 2018-11-17]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.041>. ISSN 0048-9697. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969704003808>
- [180] PANDIT, G. G., P. K. SRIVASTAVA a A. M. MOHAN RAO. Monitoring of Indoor Volatile Organic Compounds and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Arising from Kerosene Cooking Fuel. *Science of The Total Environment* [online]. 2001, **279**(1-3), 159-165 [cit. 2018-11-17]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00763-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00763-X). ISSN 0048-9697. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970100763X>
- [181] POSTER, Dianne L., Joel E BAKER a Raymond M. HOFF. Measurement of the Particle-Size Distributions of Semivolatile Organic Contaminants in the Atmosphere. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1995, **29**(8), 1990-1997. DOI: 10.1021/es00008a017. ISSN 0013936x.
- [182] HELMIG, Detlev. Air Analysis by Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1999, **843**(1-2), 129-146. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00173-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00173-9). ISSN 00219673. Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967399001739>
- [183] LEE, Wen-Jhy, Ya-Fen WANG, Ta-Chang LIN, Ying-Yuan CHEN, Weng-Chang LIN, Chin-Chuen KU a Juei-Tang CHENG. PAH Characteristics in the Ambient Air of Traffic-Source. *Science of The Total Environment* [online]. 1995, **159**(2-3), 185-200 [cit. 2018-11-17]. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04323-S](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04323-S). ISSN 0048-9697. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004896979504323S>
- [184] SHIN-CHUN, Candice L., Min-Ju WU a Chin-Chien LIN. Customers' exposure to PM2.5 and polycyclic aromatic hydrocarbons in smoking/nonsmoking sections of 24-h coffee shops in

- Taiwan. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* [online]. 2004, **14**, 529-535 [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/7500371>
- [185] EN 15549. *CEN: Air Quality- Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in air*. Brussels: European Committee for Standardization, 2008.
- [186] SHARMA, Homdutt, V. K. JAIN a Zahid H. KHAN. Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Suspended Particulate Matter by Synchronous Fluorescence Spectroscopic Technique. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007, **68**(1), 43-49. DOI: 10.1016/j.saa.2006.10.054. ISSN 13861425. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142506006391>
- [187] LI, Kai, Rongliang CHEN, Bitao ZHAO, Mei LIU, Alexander E. KARU, Victoria A. ROBERTS a Qing X. LI. Monoclonal Antibody-Based ELISAs for Part-Per-Billion Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effects of Haptens and Formats on Sensitivity and Specificity. *Analytical Chemistry* [online]. 1999, **71**(2), 302-309 [cit. 2018-11-17]. DOI: 10.1021/ac980765d. ISSN ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac980765d>
- [188] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 2012, ročník 2012, číslo 69.
- [189] Vyhláška č. 330/2012 Sb. o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. In: *Sbírka zákonů č. 121/2012*. 2012, s. 4178.
- [190] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/107/ES o obsahu arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší*. 2004.
- [191] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu*. 2008.
- [192] *Prováděcí rozhodnutí Komise 2011/850-851/EU, kterým se stanovují pravidla pro směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/107/ES a 2008/50/ES, pokud jde o vzájemnou výměnu informací a podávání zpráv o kvalitě vnějšího ovzduší*. 2011.
- [193] Air Quality e-Reporting (AQ e-Reporting). *European Environment Agency* [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/aqereporting-8>
- [194] WHO, World Health Organization. *Air Quality Guidelines for Europe*. 2. Copenhagen: WHO Regional Publications, 2000. ISBN 92 890 1358 3, ISSN 0378-2255. Dostupné také z: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf
- [195] VOSSLER, Teri, Libor ČERNIKOVSKÝ, Jiří NOVÁK, Helena PLACHÁ, Blanka KREJČÍ, Irina NIKOLOVÁ, Eva CHALUPNÍČKOVÁ a Ronald WILLIAMS. An investigation of local and regional sources of fine particulate matter in Ostrava, the Czech Republic. *Atmospheric Pollution Research*. 2015, **6**(3), 454-463. DOI: <https://doi.org/10.5094/APR.2015.050>. ISSN 1309-10 42. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215302142>
- [196] BENDL, Jan, Jan HOVORKA a Jan TOPINKA. Vztah mezi koncentracemi karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků (K-PAU) a chemických prvků ve velikostně segregovaném aerosolu v zimě. In: *Sborník XVI. výroční konference České aerosolové společnosti*. Želiv: Česká aerosolová společnost, 2015, s. 27-30. ISBN 978-80-86186-73-3.
- [197] POKORNÁ, P., Jan HOVORKA, M. KLÁN a P. K. HOPKE. Source Apportionment of Size Resolved Particulate Matter at a European Air Pollution Hot Spot. *Science of The Total Environment*. 2015, **502**(1), 172-183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.021>. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971401331X>
- [198] HOVORKA, Jan, Jan TOPINKA, Jan BENDL, A. BARANOVÁ, P. POKORNÁ a M. BRANIŠ. Podrobná charakterizace atmosférického aerosolu v lokalitě Ostrava-Radvanice v zimě 2012: Velikostní distribuce k-PAU. *Ochrana ovzduší*. 2012, **24**(5), 40-43. ISSN 1211-0337. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/11104/0214635>
- [199] NORRIS, Garry, Ram VEDANTHAM, Katie WADE, Steve BROWN, Jeff PROUTY a Chuck FOLEZ. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide [online]. Washington: *U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development*, 2008 [cit. 2018-11-17]. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf

- [200] BELIS, Claudio, Bo LARSEN, Fulvio AMATO, et al. European Guide on Air Pollution Source Apportionment With Receptor Models. *Publications Office of the European Union*, 2013. DOI: 10.2788/9332. ISSN 1018-5593 (print), 1831-9424 (online). Dostupné také z: <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/reference-reports/european-guide-air-pollution-source-apportionment-receptor-models>
- [201] PAATERO, Pentti. Least Squares Formulation of Robust Nonnegative Factor Analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory System. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* [online]. 1997, 37(1), 23-35 [cit. 2018-11-17]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743996000445>
- [202] QUEROL, X., M. VIANA, A. ALASTUEY, et al. Source Origin of Trace Elements in PM from Regional Background, Urban and Industrial Sites of Spain. *Atmospheric Environment* [online]. 2007, 41(34), 7219-7231 [cit. 2018-11-17]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.022>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007004700#!>
- [203] VIANA, M., T. A. J. KUHLBUSCH, X. QUEROL, et al. Source Apportionment of Particulate Matter in Europe: A Review of Methods and Results. *Journal of Aerosol Science* [online]. 2008, 39(10), 827-849 [cit. 2018-11-17]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850208001018#!>
- [204] VOSSLER, Teri, Libor ČERNIKOVSKÝ, Jiří NOVÁK a Ronald WILLIAMS. Source Apportionment With Uncertainty Estimates of Fine Particulate Matter in Ostrava, Czech Republic Using Positive Matrix Factorization. *Atmospheric Pollution Research* [online]. 2016, 7(3), 503-512 [cit. 2018-11-17]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.12.004>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1309104215300477>
- [205] HUZLÍK, Jiří, Roman LIBČINSKÝ a Pavel MIKUŠKA. Identifikace zdrojů resuspendovaných pevných částic statistickými metodami. Čejkovice: *Česká aerosolová společnost*, 2011. ISBN 978-80-86186-31-3. Dostupné také z: http://cas.icpf.cas.cz/download/Sbornik_VKCAS_2011.pdf
- [206] LEONI, Cecilia, Petra POKORNÁ, Jan HOVORKA. *AEROSOL SOURCE APPORTIONMENT WITH POSITIVE MATRIX FACTORISATION OF BOTH PARTICLE NUMBER SIZE DISTRIBUTION AND CHEMICAL COMPOSITION* Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague, leonic@natur.cuni.cz.
- [207] ADAMEC, Vladimír, Jiří HUZLÍK, Roman LIBČINSKÝ, Karel EFFENBERGER, Pavel MIKUŠKA, Zbyněk VEČEŘA, Bohumil DOČEKAL a Martin VOJTĚŠEK. Morfologie, chemická a toxikologická charakteristika pouličního prachu a suspendovaných prachových částic, včetně určení zdrojů původu. In: *Ministerstvo životního prostředí*, 2010. Dostupné také z: <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-118208>
- [208] ČERNIKOVSKÝ, L., NOVÁK, J., PLACHÁ, H., CHALUPNÍČKOVÁ, E., KREJČÍ, B., NIKOLOVÁ, I., 2013. Identifikace zdrojů znečištění ovzduší na Ostravsko-Karvinsku. In: *Program a sborník konference Ovzduší 2013*, s. 43-44. 1. vyd. Masarykova univerzita, Brno. ISBN 978-80-210-6203-0.
- [209] KEDER, Josef. Rozbor výsledků kontinuálního měření spekter velikostí částic analyzátoru GRIMM. In: *Program a sborník konference Ovzduší 2007*. Brno, 2007, s. 165-169. ISBN 978-80-86188-25-6.
- [210] ELISABETH GALARNEAU. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment, *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 35, 2008, Pages 8139-8149, ISSN 1352-2310.
- [211] DVORSKÁ, Alice, Gerhard LAMMEL a Jana KLÁNOVÁ. Use of Diagnostic Ratios for Studying Source Apportionment and Reactivity of Ambient Polycyclic Aromatic Hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment* [online]. 2011, 45(2), 420-427 [cit. 2018-11-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.063>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010008496>
- [212] KRŮMAL, K., P. MIKUŠKA a Z. VEČEŘA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Hopanes in PM1 Aerosols in Urban Areas. *Atmospheric Environment*. 2013, 67, 27-37. DOI:

- 10.1016/j.atmosenv.2012.10.033. ISSN 13522310. Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012009971>
- [213] SOFOWOTE, M., UWAYEMI & M ALLAN, LAURIE & MCCARRY, BRIAN. A comparative study of two factor analytic models applied to PAH data from inhalable air particulate collected in an urban-industrial environment. *Journal of environmental monitoring*, 2010 : JEM. 12. 425-33. 10.1039/b909663a.
- [214] LEONI C., POKORNÁ P., HOVORKA J., MASIOL M., TOPINKA J., ZHAO Y., KŘŮMAL K., CLIFF S., MIKUŠKA P., HOPKE P. K. Source apportionment of aerosol particles at a European air pollution hot spot using particle number size distributions and chemical composition. *Environmental Pollution*, 2018. **234**, 145-154.
DOI:10.1016/j.envpol.2017.10.097.
- [215] ČERNIKOVSKÝ, Libor, Blanka KREJČÍ, Zdeněk BLAŽEK a Vladimíra VOLNÁ. *Transboundary Air-Pollution Transport in the Czech-Polish Border Region between the Cities of Ostrava and Katowice* [online]. Praha: Czech Hydrometeorological Institute, 2016, 34, 45-50 [cit. 2018-11-18]. DOI: 10.21101/cejph.a4532. ISSN 1210-7778.
- [216] Vyhláška č. 194/2007 Sb. kterou se stanoví pravidla pro vytápění a dodávku teplé vody, měrné ukazatele spotřeby tepelné energie pro vytápění a pro přípravu teplé vody a požadavky na vybavení vnitřních tepelných zařízení budov přístroji regulujícími a registrujícími dodávku tepelné energie. In: *Sbírka zákonů*. 2007, s. 2407.
- [217] MACHÁLEK, Pavel a Jiří MACHART. Upravená emisní bilance vytápění bytů malými zdroji od roku 2006. Milevsko: ČHMÚ, 2007.
- [218] KEDER, JOSEF. Věřňovice – export – import. In: *Program a sborník konference Ovzduší 2017*, s.198–202. Masarykova univerzita, 2017. ISBN 978-80-210-8544-2.
- [219] *AirBase - the European Air Quality Database*. [online]. [cit. 23. 6. 2018]. Dostupné z:
<http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>
- [220] VOLNÁ, Vladimíra, Zdeněk BLAŽEK, Blanka KREJČÍ. Zimní smogové situace na Ostravsku a Olomoucku v letech 2001–2016. In: *Meteorologické zprávy*, 2018. roč. **71**, č. 3, s. 86–92. ISSN 0026-1173.
- [221] THUNIS, Philippe, Bart DEGRAEUWE, Emanuela PEDUZZI, et al. Urban PM2.5 Atlas: Air Quality in European cities [online]. EU: *Publications Office of the European Union*, 2017 [cit. 2018-05-27]. ISBN 978-92-79-73876-0. Dostupné z:
<https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/urban-pm25-atlas-air-quality-european-cities>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	anthracen
ALADIN	meteorologický numerický předpovědní model
ATSDR	Americká agentura pro toxické látky a registr nemocí
BaA	benzo[<i>a</i>]anthracen
BaP	benzo[<i>a</i>]pyren
BbF	benzo[<i>b</i>]fluoranthen
bezv.	bezvětrí
BghiPRL	benzo[<i>ghi</i>]perylene
BkF	benzo[<i>k</i>]fluoranthen
CAFE	Prováděcí rozhodnutí Komise ze dne 12. prosince 2011, kterým se stanovují pravidla pro směrnice Evropského parlamentu a Rady 2004/107/ES a 2008/50/ES
CLRTAP	Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států
COR	coronen
CRY	chrysen
CZ	český
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
DBahA	dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen
DNA	deoxyribonukleová kyselina, deoxyribonucleic acid
ECD	detekce elektronového záchytu
EI	elektronová ionizace
ELISA	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay, imunologická metoda k detekci protilátek
ETS	expozice tabákovému kouří v prostředí (těž pasivní kouření), environmental tobacco smoke
FEN	fenanthren
FID	plamenový ionizační detektor
FL	fluoren
FLU	fluoranthen
GC	plynová chromatografie
GFF	filtry ze skleněných vláken
GPC	gelová permeační chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HVS	vysokoobjemový vzorkovač, high volume sampler
CHO	chladné/topné období
I123cdP	indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyren
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
IS	vnitřních standard, internal standard
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
J	jih, jižní
JJV	jihovýchod(ní)
JJZ	jihozápad(ní)
JV	jihovýchod(ní)
JZ	jihozápad(ní)
K _{ow}	rozdělovací koeficient n-oktanol/ voda
LOD	detekční limit
log K	logaritmus rozdělovacího koeficientu
LVS	nízkoobjemový vzorkovač, low volume sampler
MAE	mikrovlánná extrakce
MASS	hmota
MS	hmotnostní spektrometrie
N	počet
NCI	detekce negativních iontů
NO _x	oxidy dusíku
NPAHs	nitrované polyaromatické uhlovodíky

O ₃	ozon
OHPAHs	hydroxy-polyaromatické uhlovodíky
OPAHs	kyslíkaté polyaromatické uhlovodíky
PAHs, PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCA	analýza hlavních komponent
PCI	detekce pozitivních iontů
PDA, DAD	detektory s diodovým polem
PLE	tlačková kapalinová extrakce, Pressurized Liquid Extraction
PL	polský
PM	suspendované částice, particulate matter
PM ₁₀	částice menší než 10 μm
PM _{2,5}	částice menší než 2,5 μm
PMF	matematický model multikomponentní statistiky Positive Matrix Factorization, vyvinutý U. S. EPA
POPs	perzistentní organické polutanty
ppb	1 miliardtina z celku, parts per billion
PUF	polyurethanová pěna
PYR	pyren
QA/QC	zajišťování a kontrola jakosti
QFF	filtry z křemenných vláken
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší
ROGs	reaktivní organické plyny
ROS	reaktivní formy kyslíku, reactive oxygen species
RS	standard obnovy, recovery standard
S	sever, severní
SFE	superkritická fluidní extrakce
SIM	selektivní sledování zvolených iontů
SOP	standardní operační postup
SO _x	oxidy síry
SPDMs	zařízení se semipermeabilní membránou
SPE	extrakce tuhou fází
SPME	mikroextrakce tuhou fází
SSV	severoseverovýchod(ní)
SSZ	severoseverozápad(ní)
SV	severovýchod(ní)
SZ	severozápad(ní)
TD	termální desorpce
Td	průměrná denní oblastní teplota vzduchu
TEO	teplé/netopné období
TPS	toxické persistentní látky
US EPA	Agentura ochrany životního prostředí Spojených států amerických
UTC	koordinovaný světový čas
UV	ultrafialové záření
V	východ, východní
VJV	východojihovýchod(ní)
VOCs	těkavé organické sloučeniny
VSV	východoseverovýchod(ní)
WD	směr větru
WHO	Světová zdravotnická organizace
WIOŚ	Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (Polsko)
WV	rychlost větru
XAD-2	styren-divinylbenzenový kopolymer
Z	západ, západní
ZJZ	západojihozápad(ní)
ZSZ	západoseverozápad(ní)

ŽIVOTOPIS

Osobní údaje

Jméno a příjmení: Blanka Krejčí, roz. Juchelková

Datum narození: 22. 12. 1970

Místo narození: Ostrava-Vítkovice

Národnost: česká

Trvalé bydliště: 708 00 Ostrava, Podroužkova 1688

Telefon: +420 737 014 473

E-mail: blanka.krejci@email.cz

Vzdělání

2011–dosud Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, doktorské studium

1990–1994 Univerzita Palackého v Olomouci, Fakulta přírodovědecká, magisterské studium Systematické biologie a ekologie zakončeno státní zkouškou, titul Mgr.

1989–1990 Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

1984–1989 Gymnázium Thälmannova 669, Ostrava

Pracovní zkušenosti

1994–dosud Český hydrometeorologický ústav, pobočka Ostrava

Pracovní funkce:

- vědecký a vývojový pracovník,
- zástupce vedoucího oddělení ochrany čistoty ovzduší (od r. 2006),
- vedoucí oddělení kvality ovzduší (od 1. 2. 2017)

Pedagogická činnost

Od r. 2017 podíl na výuce předmětu Indikace a monitorování znečišťujících látek v prostředí na Katedře fyzické geografie a geoekologie přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity

Mezinárodní projekty a spolupráce

- Účast v Twinning project “Strengthening Administrative Capacities for Implementation of Air Quality Management System, SR 07 IB EN 01” in the Republic of Serbia, short-term expert in the component "Upgraded air quality monitoring system" (2009–2011, <http://www.ekoplan.gov.rs/aqptwinning>)
- Členka týmu evropského konsorcia European Topic Centre on Pollution and Climate Change Mitigation (2011–2013, <http://etc-acc.eionet.europa.eu>)
- Řešitelka v projektu Air Silesia “Air quality information system in the Czech-Polish border area in Silesia and Moravia-Silesia region” (2010–2013, air-silesia.eu)
- Členka týmu evropského konsorcia European Topic Centre on Pollution and Climate Change Mitigation (2014–2018, <http://etc-acc.eionet.europa.eu>)
- Členka týmu evropského konsorcia Transport, Noise and Industrial Pollution (2019–2021, <http://etc-acc.eionet.europa.eu>)
- Krátkodobý pracovní pobyt, Spojený ústav pro jaderný výzkum, Dubna, Rusko 7.–13. 9. 2018

ODBORNÁ ČINNOST V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

1. Články v impaktovaných časopisech (Přílohy)

Černíkovský, L., Krejčí, B., Blažek, Z., Volná, V., 2016. TRANSBOUNDARY AIR-POLLUTION TRANSPORT IN THE CZECH-POLISH BORDER REGION BETWEEN THE CITIES OF OSTRAVA AND KATOWICE. In: National Institute of Public Health, Prague, in cooperation with Tigris Ltd., Vol. 24 Supplement (JHEMI vol. 60) December 2016, s. 45–50. ISSN 1210-7778. doi: 10.21101/cejph.a4532. PubMed PMID: 28160537. Dostupné z: <https://dx.doi.org/10.21101/cejph.a4532>

Vossler, T., Černíkovský, L., Novák, J., Placha, H., Krejčí, B., Nikolova, I., Chalupnickova, E., Williams, R., 2015. AN INVESTIGATION OF LOCAL AND REGIONAL SOURCES OF FINE PARTICULATE MATTER IN OSTRAVA, THE CZECH REPUBLIC. Atmospheric Pollution Research. Roč. 6, č. 3, s. 454–463. doi: 10.5094/APR.2015.050. Dostupné z: <http://www.atmospolres.com/issue63.html>

2. Ostatní publikace

Černíkovský, L., Krejčí, B., Kurfürst, P., Volná, Targa, J., 2011. Air pollution by ozone across Europe during summer 2010 (EEA Technical report No 6/2011). 1. vyd. Copenhagen, European Environment Agency. ISSN 1725-2237, ISBN 978-92-9213-210-1. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-pollution-by-ozone-across>

Krejčí, B., 2011. Znečištění ovzduší v obcích Moravskoslezského kraje. In: Program a sborník konference Ovzduší 2011, s. 185–188. 1. vyd. Masarykova univerzita. ISBN 978-80-210-5450-9.

ČHMÚ, 2011. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2010, Praha: ČHMÚ. 268 stran. ISBN 978-80-86690-92-6.

Volná, V. – Krejčí, B., 2011. Komunikace s veřejností o kvalitě ovzduší – zkušenosti ČHMÚ v Ostravě. In: Sborník abstraktů ze semináře České meteorologické společnosti, Červenohorské sedlo 19.–21. 9. 2011. Praha, 2011, s. 26. ISBN 978-80-86690-94-0.

Motyka, O., Macečková, B., Seidlerová, J., Krejčí, B. 2011. Novel technique of active biomonitoring introduced in the Czech Republic : bioaccumulation of atmospheric trace metals in two moss species. In: GeoScience Engineering. Vol. 57, no. 3, p. 30-36 : ill. ISSN: 1802-5420. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/89683>

Malachová K., Sezimová H., Rybková Z., Truxová I., Krejčí B., 2012: Toxikologický a genotoxikologický screening kvality ovzduší v centru Ostravy. In: Průmyslová ekologie 2012. / Acta Environmentalica Universitatis Comenianae. Dostupné z: http://www.fns.uniba.sk/fileadmin/user_upload/editors/actaenvi/ActaEnvi_2012_1/13_A_Sezimova_et_al.pdf

Krejčí, B., Volná, V., 2012. „The information air quality system in the Czech-Polish borderland of Moravian-Silesian region“ project. In: Book of abstracts, 8th International Conference on Air Quality-Science and Application, Athens, Greece, 19.–23. 3. 2012. University of Hertfordshire, s. 264. ISBN 978-1-907396-80-9.

Ostatnická, J., Matoušková, L. eds., 2012. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2011 (Air Pollution in the Czech Republic in 2011), Praha: ČHMÚ, 272 stran. ISBN 978-80-87577-02-8.

Krejčí, B., 2012: Communication of astronomical information to the public as an inspiration for presenting the work of CHMI. In: IAU XXVIII General Assembly Abstract book 20-31 August, 2012 Beijing, China. Dostupné z: info.bao.ac.cn/download/astronomy/IAU2012/IAUGA_AbsBook.pdf

Černíkovský, L., Krejčí, B., Kurfürst, P., Volná, V., Targa, J., 2012. Air pollution by ozone across Europe during summer 2011 (EEA Technical report No 1/2012). 1. vyd. Copenhagen, European Environment Agency. ISSN 1725-2237, ISBN 978-92-9213-276-7. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-pollution-by-ozone-2011>

Sezimová, H., Krejčí, B., Truxová, I., 2012. Monitoring toxických látek v ovzduší Ostravska. In: Ochrana ovzduší, roč. 24 (44), č. 6, s. 26–30. ISSN 1211 – 0337.

- Krejčí, B., Volná, V., 2012. Úloha ČHMÚ v projektu „AIR SILESIA“. In: Meteorologické zprávy, roč. 65, č. 6, s. 189–190. ISSN 0026-1173.
- Blažek, Z., Černikovský, L., Krejčí, B., Volná, V., 2013. Vliv meteorologických podmínek na kvalitu ovzduší v přeshraniční oblasti Slezska a Moravy. In: Program a sborník konference Ovzduší 2013, s. 63-64. 1. vyd. Masarykova univerzita, Brno. ISBN 978-80-210-6203-0.
- Černikovský, L., Krejčí, B., Kurfürst, P., Volná, V., Targa, J., 2013. Air pollution by ozone across Europe during summer 2012 (EEA Technical report No 3/2013). 1. vyd. Copenhagen, European Environment Agency. ISSN 1725-2237, ISBN 978-92-9213-354-2. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-pollution-by-ozone-across-EU-2012>
- Černikovský, L., Novák, J., Plachá, H., Chalupníčková, E., Krejčí, B., Nikolová, I., 2013. Identifikace zdrojů znečištění ovzduší na Ostravsko-Karvinsku. In: Program a sborník konference Ovzduší 2013, s. 43-44. 1. vyd. Masarykova univerzita, Brno. ISBN 978-80-210-6203-0.
- Blažek, Z., Černikovský, L., Krajny, E., Krejčí, B., Ośródka, L., Volná, V., Wojtylak, M., 2013. Vliv meteorologických podmínek na kvalitu ovzduší v přeshraniční oblasti Slezska a Moravy / Wpływ warunków meteorologicznych na jakość powietrza w obszarze przygranicznym Śląska i Moraw. 181 s. 500 výtisků. ISBN 978-80-87577-15-8 (Český hydrometeorologický ústav, Praha), ISBN 978-83-61102-79-3 (Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa). Dostupné z: http://www.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/OS/OCO/pdf_ooco/publikace.pdf
- Abdulová, L., Satolová, J., Krejčí, B., 2013. Znečištění ovzduší v Ostravě a podobně velkých ostravských městech. In: Ochrana ovzduší roč. 25, č. 6, s. 4-10.
- Černikovský, L., Novák, J., Plachá, H., Krejčí, B., Nikolová, I., Chalupníčková, E., Conner, T., Norris, G., Kovalcik, K., Olson, D., Turlington, J., Croghan, C., Willis, R., Williams, R., 2013. The Impact of Select Pollutant Sources on Air Quality for Ostrava and the Moravian-Silesian Metropolitan Region by the Positive Matrix Factorization model. In: EAC 2013, PRAGUE Handbook, Czech Aerosol Society (CAS), European Aerosol Assembly (EAA).
- Černikovský, L., Novák, J., Plachá, H., Krejčí, B., Nikolová, I. a Chalupníčková, E., 2013. Vliv zdrojů znečištění na kvalitu ovzduší v Ostravě. In: Ochrana ovzduší ve státní správě VIII - teorie a praxe. 1. vyd. Praha: Vodní zdroje EKOMONITOR spol. s r. o., Chrudim. ISBN 978-80-86832-76-0.
- Krejčí, B., Černikovský, L., 2013. Ověření zdrojů benzenu v severovýchodní části města Ostrava. In: Ochrana ovzduší ve státní správě VIII - teorie a praxe. 1. vyd. Praha: Vodní zdroje EKOMONITOR spol. s r. o., Chrudim. ISBN 978-80-86832-76-0.
- Ostatnická, J., Matoušková, L. eds., 2013. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2012 (Air Pollution in the Czech Republic in 2012), Praha: ČHMÚ, 274 stran. ISBN 978-80-87577-20-2.
- Černikovský, L., Krejčí, B., Volná, V., Hladík, M., Fory, T., Hadinger, J., 2014: Air Silesia – Výsledky měření ČHMÚ. In: Ochrana ovzduší. ISSN 1211-0337.
- Blažek, Z., Černikovský, L., Krejčí, B., Volná, V., 2014. AIR SILESIA – Meteorologicko-imisní vztahy a odhad transhraničního přenosu. In: Ochrana ovzduší. ISSN 1211-0337.
- Černikovský, L., Krejčí, B., Kurfürst, P., Targa, J., 2014. Air pollution by ozone across Europe during summer 2013 (EEA Technical report No 3/2014). 1. vyd. Copenhagen, European Environment Agency. ISSN 1725-2237, ISBN 978-92-9213-422-8, doi 10.2800/11810. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-pollution-by-ozone-across-1>.
- Motyka, O., Macečková, B., Seidlerová, J., Krejčí, B., 2015. Environmental factors affecting trace metal accumulation in two moss species. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, roč. 10, č. 4. ISSN Printed: 1842 – 4090. ISSN Online: 1844 - 489X. Dostupné z: <http://www.ubm.ro/sites/CJEES/viewIssue.php?issueId=31> (Příspěvek indexovaný v databázi Web of Science)
- Černikovský, L., Keder, J., Krejčí, B., Hellebrandová, L., Tomášek, I., Lollek, V., Výtisk, J., 2015. Benzen v ovzduší severovýchodní části města Ostravy. Meteorologické zprávy, roč. 68, č. 4, s. 103–107. ISSN 0026–1173.
- Tolasz, R., Proske, P., Trdlíka, L., Krejčí, B., 2015. Studijní opora k výukovému modulu v oblasti přírodních věd „K4/MPV01 Životní prostředí - rizika. Nakladatelství ACCENDO při vědecko-výzkumném ústavu ACCENDO - Centrum pro vědu a výzkum, z. ú, Ostrava.

- Hrušková, A., Zamarský, V., Kosík, O., Krejčí, B., Lipina, P., Řepka, M., Stříž, M., Tolasz, R., Unucka, J., Volný, R., Židek, D., Mičaník, T., Dvořák, P., Marková, I., Kalousková, Š., Mezulánik, J., Ponický, P., Hruška, I., Fujak, R., Kubáň, D. 2015. Poznej tajemství vědy. Nakladatelství ACCENDO při vědecko-výzkumném ústavu ACCENDO – Centrum pro vědu a výzkum, z. ú. Ostrava. 249 s. ISBN 978-80-87955-04-8.
- Černíkovský, L., Vossler, T., Novák, J., Plachá, H., Krejčí, B., Nikolová, I., Chalupníčková, E., Williams, R., 2015. Identifikace zdrojů jemných částic v Ostravě. In: Ovzduší 2015, Program a sborník konference. Masarykova univerzita, Brno. S. 37–40. ISBN 978-80-210-7829-1.
- Krejčí, B., Horálek, J., 2015. Měření v pozadových lokalitách Moravskoslezského kraje dotované z rozpočtu MSK. Ovzduší 2015, Program a sborník konference. Masarykova univerzita, Brno. S. 80–83. ISBN 978-80-210-7829-1.
- Synková, A., Krejčí, B., 2015. Sledování počtu částic v Ostravě. Sborník abstraktů z výročního semináře ČMeS Atmosférická chemie a její interakce s procesy v atmosféře. ČHMÚ, Praha. S. 19. ISBN 978-80-87577-55-4.
- Kolářová, L., ed., 2016. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2015. Praha: ČHMÚ. ISBN 978-80-87577-60-8.
- Volná V., Krejčí, B., 2017. Imisně-meteorologické vztahy na lokalitách v Ostravě. In: Program a sborník konference Ovzduší 2017, s.198–202. Masarykova univerzita. ISBN 978-80-210-8544-2.
- ČHMÚ, 2017. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2016. Praha: ČHMÚ. ISBN 978-80-87577-72-1. Dostupné z:
http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/Obsah_CZ.html
- Krejčí B., Černíkovský L., 2017. Monitoring částic v ČHMÚ na severní Moravě. In: Sborník z konference Ochrana ovzdušia 2017, 22.–24. 11. 2017, Kongres STUDIO, spol. s r. o., s. 51–54, 1. vyd., 244 stran. ISBN 978-80-89565-30-6. EAN 9788089565306.
- Krejčí, B., 2018. Vývoj kvality ovzduší – změny a souvislosti. In: Kolektiv autorů, 2018. In: ENVIRO 2018, Sborník přednášek. Vydal: E-expert, spol. s r.o., Ostrava, 1. vydání, 486 s. Online. ISBN 978-80-907012-1-2. Dostupné z: <http://e-expert.eu/cs/enviro-konference/>
- Krejčí, B., L. Bohmová, E. Hotárková a A. Matyáščíková, 2018. Půlstoletí sledování kvality ovzduší na ostravské pobočce ČHMÚ. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 52 s. ISBN 978-80-87577-79-0.
- Židek, D. ed, 2018. 50 let ČHMÚ pobočky Ostrava, 1968–2018, 2018. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 54 s. 2018, ISBN: 978-80-87577-80-6.
- Volná, V., Blažek, Z., Krejčí, B., 2018. Zimní smogové situace na Ostravsku a Olomoucku v letech 2001–2016. In: Meteorologické zprávy, roč. 71, č. 3, s. 86–92. ISSN 0026-1173.
- ČHMÚ, 2018. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2017. Praha: ČHMÚ. ISBN 978-80-87577-83-7.
- Viana, M., Padrosa, M., Querol, X., Alastuey, A., Benesova, N., Krejci, B., Volna, V., Real, E., Colette, A., de Leeuw, F., Ortiz, A. G., 2018. Ozone in Southern Europe. Assessment and effectiveness of measures. ETC/ACM Technical Paper 2017/3, April 2018, The European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation (ETC/ACM), is a consortium of European institutes under contract of the European Environment Agency, RIVM Aether CHMI CSIC EMISIA INERIS NILU ÖKO-Institut ÖKO-Recherche PBL UAB UBA-V VITO 4Sfera. Dostupné z: http://acm.eionet.europa.eu/reports/docs/ETCACM_TP_2017_3_Ozone_S-Europe.pdf
- Seibert, R., Krejčí, B., Volná, V., 2018. Projekt TAČR TITSMZP704, Identifikace zdrojů znečišťování ve třech vybraných oblastech ČR. In: XIII. konference Ochrana ovzduší ve státní správě, teorie a praxe XIII, 14. -16. listopadu 2018, Ostrava, Pecinová Alena (Edit.), str. 92. ISBN 978-80-88238-10-2.
- Krejčí, B., Volná, V., Seibert, R., 2018. Aktuálně řešené otázky v problematice kvality ovzduší v MS regionu. In: XIII. konference Ochrana ovzduší ve státní správě, teorie a praxe XIII, 14. -16. listopadu 2018, Ostrava, Pecinová Alena (Edit.), str. 92. ISBN 978-80-88238-10-2.
- Krejčí, B., Hladký, D., Brušík, M., 2019. Výsledky 10leté spolupráce ČHMÚ a MSK při regionálním monitoringu kvality ovzduší. In: Program a sborník konference OVZDUŠÍ 2019 Brno, 16.–17. 4. 2019, s.23–26. Masarykova univerzita. ISBN 978-80-210-9242-6.

- Krejčí, B., 2019. Trendy v hodnocení a monitorování kvality ovzduší. In: Kolektiv autorů, 2019. In: ENVIRO 2019, Sborník přednášek, 29.-31. 5. 2019 Trenčianské Teplice. Vydal: E-expert, spol. s r.o., Ostrava, 1. vydání, 407 s. Online. ISBN 978-80-907012-2-9.
- Krtková, E., Ondrušová, B., Šmejdiřová, J., Volná, V., Krejčí, B., Machálek, P., 2019. E-PRTR data review methodology. Eionet Report - ETC/ATNI 2019/5, May 2019. ETC/ATNI consortium partners: NILU – Norwegian Institute for Air Research, Aether Limited, Czech Hydrometeorological Institute (CHMI), EMISIA SA, Institut National de l'Environnement Industriel et des risques (INERIS), Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Umweltbundesamt GmbH (UBA-V), 4sfera Innova, Transport & Mobility Leuven NV (TML). ETC/ATNI c/o NILU. ISBN 978-82-93752-04-2. Dostupné z: <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-5-2019-e-prtr-data-review-methodology-update-2019>

3. Vybrané přednášky

- Krejčí, B. Znečištění ovzduší na Ostravsku a vliv počasí. Konference o kvalitě ovzduší, Bohumín, 23. 3. 2011.
- Černíkovský, L., Krejčí, B. Sledování a hodnocení kvality ovzduší. Konference „Znečištění ovzduší v Ostravě“, Ostravská univerzita, Ostrava, 28. 4. 2011. (Spoluautor)
- Krejčí, B. O kvalitě ovzduší na Ostravsku aneb Za co mohou klimatické faktory? Evropská noc vědců, Ostrava, Hvězdárna a planetárium, 23. 9. 2011.
- Černíkovský, L., Krejčí, B. Summer 2011 ozone report & comparison with previous years (preliminary results). 16th EIONET Workshop on Air Quality Management and Assessment, Bordeaux, Francie, 12.–13. 10. 2011. Dostupné z: http://acm.eionet.europa.eu/docs/meetings/111012_16th_eionet_aq_ws/08_SOR2011_prelim_results_Cernikovsky.pdf
- Černíkovský, L., Blažek, Z., Krejčí, B., Volná, V. Informační systém kvality ovzduší v oblasti Polsko-Českého pohraničí ve Slezském a Moravskoslezském regionu. Konference „Problematika emisí z malých zdrojů znečišťování II.“, Malenovice, 7. 3. 2012. (Spoluautor)
- Černíkovský, L., Krejčí, B. Air pollution by ozone in Europe during the summer 2012 & comparison with previous years. 17th EIONET Workshop on Air Quality Management and Assessment, Madrid, Spain, 25.–26. 10. 2012. Dostupné z: http://acm.eionet.europa.eu/docs/meetings/121025_17th_eionet_aq_ws/17_SOR2012_Cernikovsky.pps (Spoluautor)
- Krejčí, B. et al. AQ information system in the Czech-Polish border area. 17th EIONET Workshop on Air Quality Management and Assessment, Madrid, Spain, 25.–26. 10. 2012. Dostupné z: http://acm.eionet.europa.eu/docs/meetings/121025_17th_eionet_aq_ws/15_CZ-PLborderAQinfosystem_Krejci.pdf
- Krejčí, B., Volná, V. Jak měřit znečištění ovzduší. Kaleidoskop vědy a techniky (Cyklus seminářů, přednášek a diskuzních témat VŠB-TUO - Hvězdárna a planetárium v rámci projektu Svět vědy reg. č. CZ 1.07/2.3.00/35.0018), ČHMÚ Ostrava. Ostrava, 5. 4. 2013.
- Krejčí, B. The background is not as the background. Konference Towards the Atmospheric Research Supersite. Košetice/Humpolec, 17.–18. 6. 2013.
- Krejčí, B. Information and Awareness, a Driver for Innovation: Up-to-date Air Quality Maps for Europe. Green Week Conference 2013. Brusel, Belgie, 5.–7. 6. 2013.
- Blažek, Z., Černíkovský, L., Krejčí, B., Volná, V. Měření znečištění ovzduší, meteorologicko-imisní vztahy, transhraniční přenos. Závěrečná konference projektu „Informační systém o kvalitě ovzduší v Česko-Polském příhraničí Slezska a Moravy“ („Air Silesia“). Cieszyn, Polsko, 14. 6. 2013. (Spoluautor)
- Krejčí, B., Černíkovský, L. Ověření zdrojů benzenu v severovýchodní části města Ostrava. Konference Ochrana ovzduší ve státní správě VIII - teorie a praxe, 19.–20. 11 2013.
- Krejčí, B. CHMI Air Quality Monitoring. Presentace pro Arnika, Ostrava 25. 11. 2013.
- Krejčí, B. Nadlimitní koncentrace znečišťujících látek a zvýšená zdravotní rizika pro obyvatelstvo v oblasti Hornoslezské pánve. 23. konference Znečištění ovzduší a zdraví, Špičák 23.-25. 4. 2014. Dostupné z: <http://www.zuusti.cz/konference-a-seminare/sborniky-2>

- Krejčí, B. Když je vzduch vidět. Letní škola – Junior univerzita VŠB-TUO, FBI, 3. 7. 2014.
- Krejčí, B. BaP jako indikátor kontaminace prostředí v moravskoslezském regionu. Konference "11. setkání v čistém ovzduší", Zaječí 18.–19. 9. 2014. Dostupné z: <http://www.envitech-bohemia.cz/odborna-konference-11-setkani-v-cistem-ovzdusi>
- Černíkovský, L., Krejčí, B. Koncentrace benzo[a]pyrenu v ovzduší. 1. setkání Think-tanku Ostravské nebe, Ostrava, 16. 10. 2014. (Spoluautor)
- Krejčí, B. Měření a hodnocení kvality ovzduší v ČHMÚ. Sdružení Arnika - pro NGO Bosna a Hercegovina, 10. 12. 2014.
- Krejčí, B. Měření a hodnocení kvality ovzduší. Seminář VŠB pro učitele MŠ. 28. 1. a 30. 4. 2015. VŠB-TU Ostrava.
- Krejčí, B. Jak měřit kvalitu ovzduší aneb novinky v monitorovací síti ČHMÚ. Ostrava, ČHMÚ, seminář ČMeS, 20. 6. 2016.
- Krejčí, V., Volná, V. Znečištění ovzduší na dopravou ovlivněných lokalitách v Ostravě. Kletečná u Humpolce, výroční seminář ÚOČO ČHMÚ, 21. 9. 2016.
- Krejčí, B. Vývoj znečištění ovzduší v Moravskoslezském kraji. Ostrava, Ostravská univerzita, 25. 11. 2016.
- Krejčí, B. Mýty a fakta o kvalitě ovzduší na Ostravsku. Ostrava, Planetárium, 14. 12. 2016.
- Krejčí, B. Kvalita ovzduší v roce 2016 v Moravskoslezském kraji. 10. zasedání česko-polské pracovní ministerské skupiny pro ochranu ovzduší, Wrocław, Polsko, 22. 3. 2017.
- Krejčí, B. Hodnocení kvality ovzduší v MSK prostřednictvím Státní sítě imisního monitoringu, zahajovací konference projektu AIR BORDER - Společná česko-polská měření přeshraničního přenosu znečišťujících látek v ovzduší. Horní Suchá, 5. 9. 2017.
- Krejčí, B. 30 let s AIM na severní Moravě. Odborná konference „14. setkání v čistém ovzduší“. Hradec Králové, 5. 10. 2017.
- Krejčí, B., Černíkovský L., 2017. Monitoring částic v ČHMÚ na severní Moravě. Konference Ochrana ovzdušia 2017. Štrbské pleso, Slovensko, 23. 11. 2017.
- Blažek, Z., Krejčí, B., Volná V. Smogové situace PM10 po r. 2000: Olomoucko vs. Ostravsko. Konference Ochrana ovzduší v České republice - role práva, vědy a politiky. Olomouc 14. 2. 2018.
- Krejčí, B. Půlstoletí sledování kvality ovzduší na ostravské pobočce ČHMÚ. Slavnostní seminář při příležitosti 50. výročí Českého hydrometeorologického ústavu pobočky Ostrava. 23. 5. 2018.
- Krejčí, B. Vývoj kvality ovzduší – změny a souvislosti. Konference ENVIRO 2018. Ostravice 31. 5. 2018.
- Krejčí, B. Air Pollution Research of CHMI, Ostrava regional office. Spojený ústav pro jaderný výzkum, Dubna, Rusko, 5. 9. 2018.
- Krejčí, B. Aktuálně řešené otázky v problematice kvality ovzduší v MS regionu. XIII. konference Ochrana ve státní správě XIII, Teorie a praxe, Ostrava, 15. 11. 2018.
- Hellebrandová, L., Krejčí, B. Dlouhodobé trendy koncentrací benzo[a]pyrenu v Ostravě. Expertní komise KÚ MSK, Ostrava, 20. 9. 2018.
- Krejčí, B. Na sever od Moskvy - Spojený ústav jaderných výzkumů v Dubně. Přednáška České meteorologické společnosti pobočky ČHMÚ Ostrava, 26. 11. 2018.
- Krejčí, B. National Air Quality monitoring network in the Czech Republic. Konference Fighting the Air Pollution in Industrial Cities of Europe, Arnika, Ostrava, 19. 11. 2018.
- Krejčí, B., Hladký, D., Brušík, M. Výsledky 10leté spolupráce ČHMÚ a MSK při regionálním monitoringu kvality ovzduší. Konference OVZDUŠÍ 2019, Brno, 16.–17. 4. 2019.
- Krejčí, B. Trendy v hodnocení a monitorování kvality ovzduší. Konference Enviro 2019, Trenčianské Teplice, Slovensko, 30. 5. 2019.
- Krejčí, B. Kvalita ovzduší v Moravskoslezském kraji. Seminář "OVZDUŠÍ bez HRANIC – POWIETRZE bez GRANIC" v projektu i-AIR-REGION, Ostrava, 22. 5. 2019.
- Krejčí, B. Kvalita ovzduší v oblasti severovýchodní Moravy a Slezska v roce 2019. Porada KÚ MSK s pracovníky ORP na úseku ochrany ovzduší, Malenovice, 10. 6. 2019.

4. Postery

- Krejčí, B. Znečištění ovzduší v obcích Moravskoslezského kraje. Konference Ovzduší 2011, Brno 4.–6. 4. 2011.
- Krejčí, B., Volná, V. „The information air quality system in the Czech-Polish borderland of Moravian-Silesian region“ project. 8th International Conference on Air Quality-Science and Application, Athens, Greece, 19.–23. 3. 2012.
- Krejčí, B., 2012: Communication of astronomical information to the public as an inspiration for presenting the work of CHMI. IAU XXVIII General Assembly Abstract book 20-31 August, 2012 Beijing, China. Dostupné z: info.bao.ac.cn/download/astronomy/IAU2012/IAUGA_AbsBook.pdf
- Černíkovský, L., Novák, J., Plachá, H., Chalupníčková, E., Krejčí, B., Nikolová, I., 2013. Identifikace zdrojů znečištění ovzduší na Ostravsko-Karvinsku. Konference Ovzduší 2013, Brno 15.–17. 4. 2013.
- Černíkovský L., Novák J., Plachá H., Krejčí B., Nikolova I., Chalupníčková E., Conner T., Norris G., Kovalčík K., Olson D., Turlington J., Croghan C., Willis R., Williams R. The Impact of Select Pollutant Sources on Air Quality for Ostrava and the Moravian-Silesian Metropolitan Region by the Positive Matrix Factorization model. European Aerosol Conference, Praha, 1.–6. 9. 2013.
- Černíkovský, L., Novák, J., Plachá, H., Krejčí, B., Nikolová, I. a Chalupníčková, E. Vliv zdrojů znečištění na kvalitu ovzduší v Ostravě. Konference Ochrana ovzduší ve státní správě VIII - teorie a praxe, 19.–20. 11. 2013.
- Krejčí, B., Hrbek T. Úrovně a trendy koncentrací suspendovaných částic v oblastech ovlivněných hlubinnou a povrchovou těžbou, Ostravská průmyslová oblast. Konference „Těžba a její dopady na životní prostředí V“, Ostrava 2.–3. 4. 2014.
- Krejčí, B. Výsledky měření znečištění ovzduší manuálními vzorkovači z rozpočtu Moravskoslezského kraje. Konference „Těžba a její dopady na životní prostředí V“, Ostrava 2.–3. 4. 2014.
- Volná V., Krejčí, B., 2017. Imisně-meteorologické vztahy na lokalitách v Ostravě. Konference Ovzduší 2017, Brno 10.–12. 4. 2017.

PŘÍLOHY

TRANSBOUNDARY AIR-POLLUTION TRANSPORT IN THE CZECH-POLISH BORDER REGION BETWEEN THE CITIES OF OSTRAVA AND KATOWICE

Libor Černíkovský, Blanka Krejčí, Zdeněk Blažek, Vladimíra Volná
Czech Hydrometeorological Institute, Praha, Czech Republic

SUMMARY

Objective: The Czech Hydrometeorological Institute (CHMI) estimated the transboundary transport of air pollution between the Czech Republic and Poland by assessing relationships between weather conditions and air pollution in the area as part of the "Air Quality Information System in the Polish-Czech border of the Silesian and Moravian-Silesian region" project (<http://www.air-silesia.eu>). Estimation of cross-border transport of pollutants is important for Czech-Polish negotiations and targeted measures for improving air quality.

Methods: Direct measurement of PM₁₀ and sulphur dioxide (SO₂) concentrations and the direction and wind speed from measuring stations in the vicinity of the Czech-Polish state border in 2006–2012.

Results: Taking into account all the inaccuracies, simplifications and uncertainties, by which all of the measurements are affected, it is possible to state that the PM₁₀ transboundary transport was greater from the direction of Poland to the Czech Republic, rather than the other way around. Nevertheless, the highest share of the overall PM₁₀ concentration load was recorded on days with a vaguely estimated airflow direction. This usually included days with changing wind direction or days with a distinct wind change throughout the given day. A changeable wind is most common during low wind speeds. It can be assumed that during such days with an ambiguous daily airflow, the polluted air saturated with sources on both sides of the border moves from one country to the other. Therefore, we could roughly ascribe an equal level of these concentrations to both the Czech and Polish side.

Conclusions: PM₁₀ transboundary transport was higher from Poland to the Czech Republic than from the opposite direction, despite the predominant air flow from the Czech Republic to Poland.

Key words: air quality, Czech-Polish border, Moravian-Silesian region, Silesian Voivodeship, relationship between meteorology and ambient concentrations, transboundary transport

Address for correspondence: L. Černíkovský, ČHMÚ – pobočka Ostrava, K Myslivně 3/2182, 708 00 Ostrava-Poruba, Czech Republic. E-mail: cernikov@chmi.cz.

<http://dx.doi.org/10.21101/cejph.a4532>

INTRODUCTION

From a long-term perspective, the most serious problem of transboundary transport in the Moravian-Silesian region is the level of air pollution by particles of anthropogenic origin. The origin of these particles in the area is a high industrial production concentration, high agglomeration density with a local fossil-fuels heating and a dense traffic infrastructure.

The PM₁₀ suspended particles' concentration in the area every year exceeds the annual limit value for human health protection of 40 µg·m⁻³; and the daily limit value of 50 µg·m⁻³ is exceeded in a many-fold higher amount than that tolerated by law, i.e. 35 days in the calendar year. The PM₁₀ concentration level on both sides of the border is fairly similar. Benzo[a]pyrene in PM₁₀ poses the largest health threat, as its annual average concentration exceeded multiplicatively the target value of 1 ng·m⁻³, where the concentration on the Polish border side is higher than on the Czech side. The ambient air sulphur dioxide pollution (SO₂) in the Silesian voivodship is roughly double in comparison to the Moravian-Silesian region. Significantly higher SO₂ concentration in the

Silesian voivodship is largely a result of local heating in which lower-quality and higher-sulphur-content fuels are utilised (1, 2).

A predominant airflow from the southwest is typical for the area of northeast Moravia in the Czech Republic and is related to the orographic influence of the Moravian Gate. This influence is even evident in adjacent border areas of the Silesian Voivodeship in Poland. In the transboundary area of Silesia and Moravia the steady airflow is mainly connected with the cyclonic (low pressure) type of weather with mostly higher airflow speeds and good dispersion conditions. During this airflow, a relatively cleaner air from less polluted areas of the Czech Republic is transported to the transboundary area of Moravia and Silesia. Conversely, northeast and variable wind flows with low wind velocities are associated with anticyclonic situations (high-pressure systems), and are often accompanied by deteriorated dispersion conditions, especially during the cold period of the year. Generally, during mainly good dispersion conditions, the pollutants are usually transported from the Czech Republic into Poland, whilst during predominantly worsened dispersion conditions, it is the other way around. Locations in the centre of the transboundary area are pol-

luted in both directions of the airflow by emissions from sources located in the edge areas. A year-to-year concentration changeability of PM_{10} , NO_2 and SO_2 is high and depends on meteorological conditions mainly in the cold half of a year. The exceptionally high levels are caused by long-lasting inversion situations in the whole area during winter season, i.e. from December to February. The difference in concentrations in various locations is caused by a different geographical location and location in relation to the sources of emissions (2).

METHODS

Transboundary air-pollution transport is a very complicated and sensitive issue, the solution of which is difficult. Some of the reasons for this are the frequently complicated state border lines, transboundary airflow time variability (considering both direction and wind speed), ground layer vertical stability and time variability, varied distribution and characteristic of emission sources on both sides of the border (low/high sources) and also the long-distance transport of pollutants in the atmosphere. The result is that the transboundary transport of pollutants across a certain stretch of the state border can be only estimated. For estimation, either mathematical modelling methods (3) of pollutant propagation or direct pollutant measurements and necessary meteorological measurements along the state border can be used, as well as study of the dependence of measured concentrations on airflow. However, this approach only enables assessment of transboundary transport on the ground-floor level but not in the higher atmospheric layers. For these purposes, distance or flight measurements are necessary. At the European level, the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) (4) focuses on assessment of the transboundary transport of acidification and eutrophication and addresses the formation of ground level ozone and, more recently, of persistent organic pollutants (POPs), heavy metals and particulate matter. Nevertheless, EMEP is not focused on specific regional borders unlike the work presented in this article.

As a part of the "Air Quality Information System in the Polish-Czech border in the Silesian and Moravian-Silesian Region" project, the CHMI estimated the transboundary transport of air pollution between the Czech Republic and Poland by assessing relationships between weather conditions and the air pollution in the area, i.e. by utilising direct-measurement concentrations of PM_{10} and SO_2 and the direction and wind speed from sites in the vicinity of the state border in 2006–2012. PM_{10} concentrations were chosen for their severity in the researched area; the high level of air pollution caused by particles of anthropogenic origin is the most serious issue in the transboundary area. The SO_2 concentrations do not exceed the limits, but both concentrations are much higher on the Polish side than on the Czech side, whilst SO_2 is an appropriate indicator for anthropogenic processes, i.e. winter heating and continually run industrial sources in summer. The assessment stemmed, among others, from a detailed pollution-meteorological relationships analysis (2).

For the transboundary air-pollution transport estimate in the project area, available measurements from national pollution networks in the Czech-Polish border area of Silesia and Moravia were used. The data were provided by the CHMI and

by the Voivodeship Inspectorate of Environmental Protection in Katowice. Whilst there is a total of 14 monitoring stations in the approx. 15-kilometre area along the state border, only 4 of them are situated within 1 kilometre of the state border. The assessment also includes the Ostrava-Radvanice station, which lies downwind from the nearby ArcelorMittal Ostrava industrial compound, and which is run by Public Health Institute Ostrava. Apart from air pollution levels, monitoring stations usually monitor wind direction and wind speed as well (Fig. 1).

The evaluated measurements encompass years 2006–2012. For each station involved, the available 1-hour and/or 24-hour average PM_{10} and SO_2 concentrations were assessed as well as the 1-hour average wind direction values and values for wind speeds at the standard height of 10 metres above ground level on a given station or nearby meteorological station. With wind speeds of up to 0.2 m.s^{-1} , both the direction and wind speed were labelled as windless conditions (calm), whereas with wind speeds of 0.3 m.s^{-1} and over the wind directions were divided into a 16-direction scale.

For the purposes of the 24-hour PM_{10} concentrations assessment from the Věřňovice and Godów stations, the average daily directions and wind speeds were derived from the hourly directions and wind speeds at the Věřňovice station. On days where for at least 16 hours (i.e. 2/3 of 24 hours) the wind was blowing from any one of the quadrants $0-90^\circ$, $90-180^\circ$, $180-270^\circ$, $270-360^\circ$, and at the same time the frequency of wind directions in the opposite quadrant was less than 6 (i.e. in 1/4 of 24 hours), the average daily wind direction was determined using the vector sum of the hourly wind vectors.

For the needs of assessing the effect of the measured concentrations on the airflow direction at a given station, an order was established for each term, considering the continuous airflow in the same direction. During the assessment, terms with the first appearance of a given wind direction were excluded, which revealed that the assessment of effects of measured concentrations on the airflow directions included only the terms during which the wind at the station was blowing from a given direction for at least one hour. By contrast, the processing excluded hours after a wind-direction change, during which the average concentration can be influenced by a different-direction airflow during the preceding hour, i.e. by the transport of pollutants from a different direction.



Fig. 1. Automated monitoring stations in the Czech-Polish border region between the cities of Ostrava and Katowice.

The pollutant concentration roses illustrate the wind directions during which the highest concentrations are measured at a given site, or more precisely which direction the level of air pollution is most affected from for a given location. One of the characteristics is an average concentration from particular direction

$$\bar{c}_j = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} c_j$$

where \bar{c}_j is particular 1-hour concentration assigned to selected wind direction j and n_j is their total number. The direction dependency of pollution on individual stations is also documented by roses of the relative short-term concentration above selected level

$$f_{Xj} = \frac{1}{n_X} \sum_{i=1}^{n_j} (c_j > X)$$

where n_X is total number of 1-hour concentrations above the level X without reference to the direction. Another way of illustrating the dependency of pollution level on the airflow direction are the so called roses of concentration load of a given location

$$L_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} c_j}{\sum_{i=1}^n c_i}$$

where c_j is particular 1-hour concentration without reference to the direction. The disadvantage of this evaluation method is the fact that it assesses and compares sums of concentrations, i.e. the same sum can be achieved both by the sum of a small number of high concentrations and large number of small concentrations, the health impact of which is obviously much less significant.

The entire assessed period was divided into two parts, namely the heating and non-heating seasons. Heating seasons began in the

September–October period on the first day, after which at least 3 days with the minimum average daily temperature $T_d < 13^\circ\text{C}$ followed, and it always ended in the March–April period on the last day, after which at least 3 days with $T_d > 13^\circ\text{C}$ followed.

Assessment of pollutant-meteorological relationships was extensive. The frequencies of wind directions at individual measuring stations and pollutant levels, depending on the airflow direction in heating and non-heating seasons of the year, were described in detail. The summarizing final report of the partial project task in Czech language can be found on the project web site (5). Only selected results are quoted in this article.

RESULTS

Concentrations Depending on the Airflow Direction

Studénka station is located south-west of Ostrava-Karviná region, approx. 10 kilometres from the southern edge of Ostrava and approx. 32 kilometres from the Czech-Polish state border. During west sector airflow, i.e. from the less polluted Oderské vrchy mountains and foothills of Jeseníky mountains, the PM_{10} concentrations over a period of steady airflow decreased below $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. During airflow from the south-west quadrant, i.e. from the Moravian Gate and middle Moravia, the PM_{10} concentrations decreased as well, but only to about $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, that is, they were higher than from the western “clean” sector. During north-east directions and calm the PM_{10} and SO_2 concentrations were significantly higher than during other airflow directions. This is without a doubt the consequence of polluted air transport from the Ostrava-Karviná and Poland area.

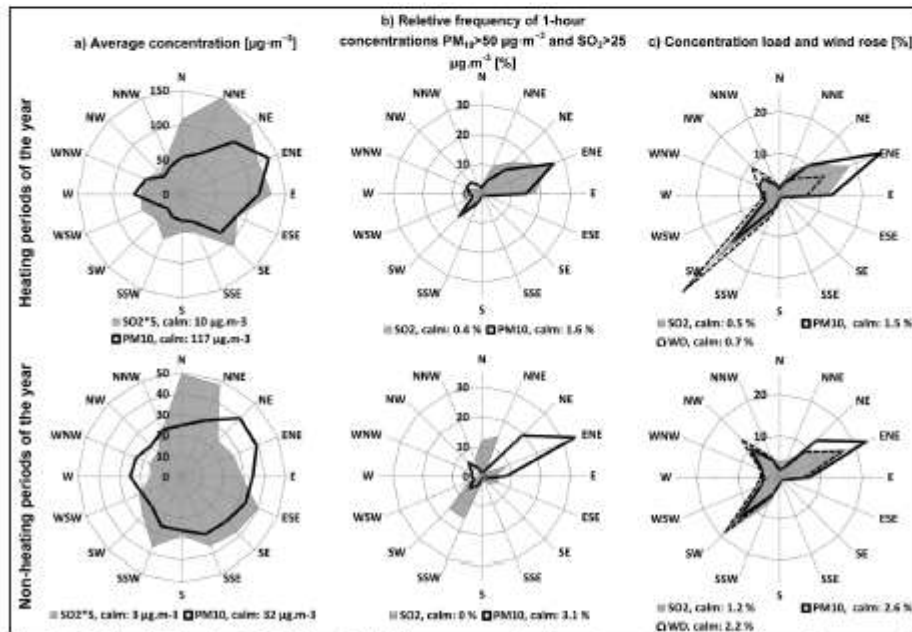


Fig. 2. Station Věřňovice (CZ-PL border), 1-hour concentrations characteristics in dependence on wind direction, 2006–2012, steady airflow at least two consecutive hours.

Number of 1-hour concentrations in heating periods of the year: $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$: 5967, i.e. 34.8% of all available values; $\text{SO}_2 > 25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$: 2629, i.e. 15.5%
 Number of 1-hour concentrations in non-heating periods of the year: $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$: 1007, i.e. 10.5% of all available values; $\text{SO}_2 > 25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$: 84, i.e. 0.9%

- Věřňovice station is located in the direct vicinity of the Czech-Polish state border on Czech territory. During west sector airflow the PM_{10} concentrations were higher than in Studénka, because there is no similarly lightly polluted area west of Věřňovice. During south-west quadrant airflow, i.e. from Ostrava town direction, the concentrations decreased to about the same level as in Studénka. During north-east sector directions and wind calm the concentrations were significantly higher than during other airflow directions. This is without a doubt the consequence of polluted air transport from Poland to the Czech Republic (Fig. 2 and 3).
- Wodzisław Śląski station is located ca. 10 kilometres from the Czech-Polish state border on Polish territory. Here the concentrations of both PM_{10} and SO_2 were higher than in Studénka and Věřňovice. The south-west and north-east quadrant airflow concentrations were fairly similar, which points to the fact that the station is located in a highly-polluted area.

Expert Estimate of Transboundary Transport

The Czech station Věřňovice and the Polish station Godów were considered representative for a quantification estimate of transboundary air-pollution transport at ground level over a stretch of the state border ca. between towns of Bohumin and Karviná, i.e. in a section that represents the main pollution transport area between the Czech Republic and Poland in the Moravian-Silesian region. The horizontal distance between these stations is about 3.5 km. Below a quantification estimate of transboundary transport for PM_{10} is described, based on measured data in the X/2009–XII/2012 period.

Daily types of airflow were calculated and for days with an unequivocal type of airflow, the average wind speeds and average concentrations for individual wind directions were calculated. The share of days, for which it was not possible to clearly determine the daily airflow type, was nearly 50% in the cold and approx. 65% in the warm period of a year (Fig. 3). If we combine the pollution data from wind directions, which can be at considered transboundary on this section of the border, we can calculate the quantification estimate of the PM_{10} transboundary transport share in the state border section between Věřňovice and Godów stations at approx. 3 m above ground level, i.e. the impact on the overall ambient concentrations. In this section, the airflow from Poland to the Czech Republic from north-north-west (NNW) across north (N) all the way to east (E) and from the Czech Republic to Poland from west (W) across south (S) all the way to south-south-east (SSE) can be clearly considered transboundary.

On days with a steady airflow with airflow direction from Poland to the Czech Republic there was both much higher pollution burden and much higher frequency of days with an average PM_{10} concentration above $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (daily limit value) and $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ higher than the other way around, both during the heating and non-heating half of the year. The highest frequency of days with daily PM_{10} concentrations above $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ occurred on days with unclearly determinable airflow direction: mostly days with changing wind direction or days with a significant wind change throughout. Changing wind direction is most common during low wind speeds. Although during a steady airflow the air coursed more frequently from the Czech Republic to Poland, the pollution burden was higher in the opposite direction, i.e. from the Czech Republic to Poland (Fig. 3 and 4, Table 1).

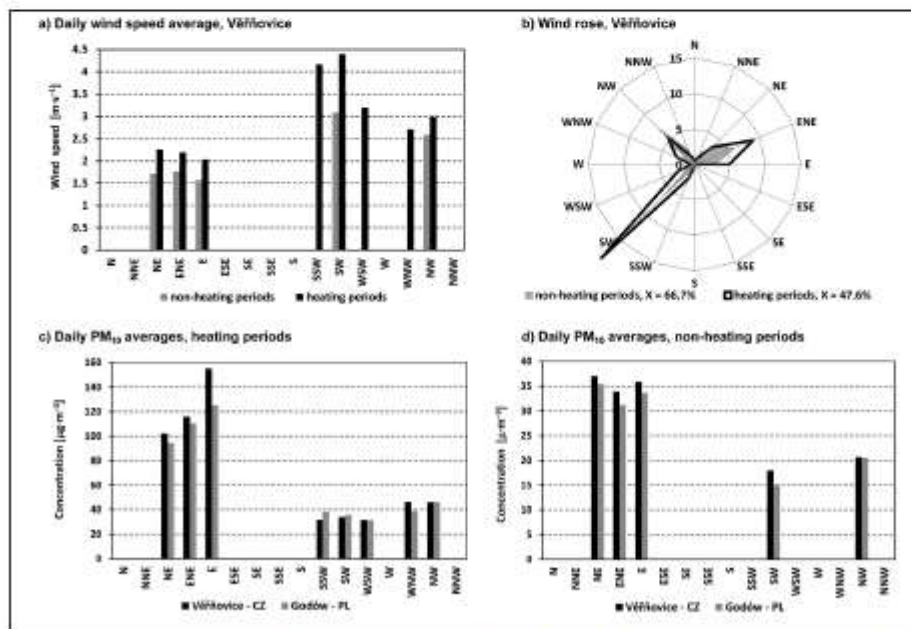


Fig. 3. Locations Věřňovice (CZ) and Godów (PL), 24-hour wind and PM_{10} characteristics in dependence on wind direction, X/2006–XII/2012 (only directions with at least 12 daily incidence are shown).

X means share of days with undetermined daily type of wind direction

Table 1. Expert estimate of the PM_{10} transboundary transport in % in the part of the CZ-PL state border between Věřovice (CZ) and Godów (PL) at a level of about 3 m above the surface, X/2009–XII/2012

Transboundary transport	Daily type of wind direction	Heating periods		Non-heating periods		Whole year	
		Věřovice	Godów	Věřovice	Godów	Věřovice	Godów
From PL to CZ	NNW + N + NNE + NE + ENE + E	28.8	26.9	18.1	19.1	26.4	25.2
From CZ to PL	SSE + S + SSW + SW +WSW + W	18.9	20.9	8.1	7.8	16.5	18.1
Undetermined	Other directions	6.2	6.1	8.4	9.1	6.7	6.8
	Undetermined	46.1	46.1	65.4	64.1	50.4	50.0
Total	All directions	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

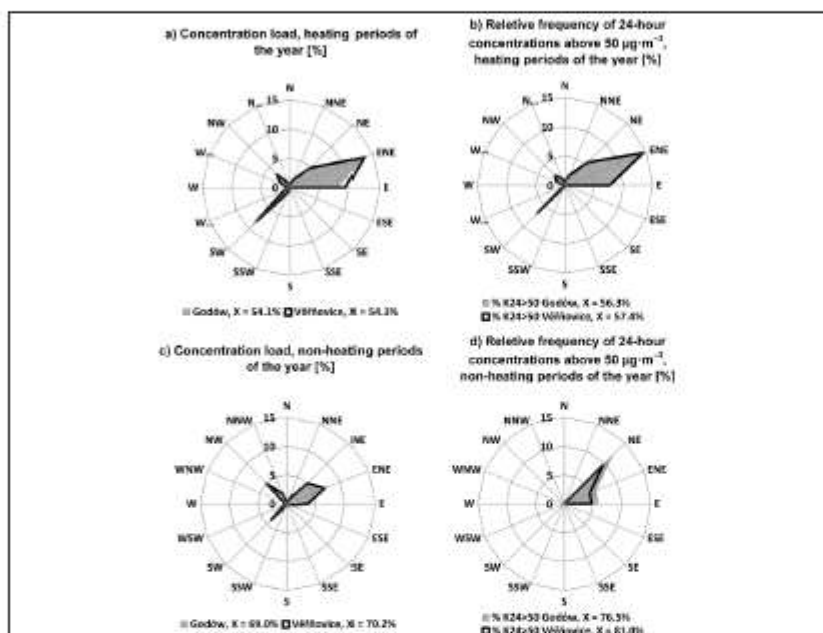


Fig. 4. Locations Věřovice (CZ) and – Godów (PL), 24-hour PM_{10} characteristics in dependence on wind direction, X/2006–XII/2012.

X means share of days with undetermined daily type of wind direction

DISCUSSION

If the air flows steadily for a longer period, i.e. its direction does not change significantly, the pollutant concentration levels decrease or increase depending on the airflow direction. From these dependencies, the air-pollution transport between areas can be inferred. Significant dependencies of concentration levels on steady airflow direction can be documented in several locations, which are situated approximately on the axis of the prevalent south-west – north-east airflow in the investigated border area.

It can be stated that in the border region of Silesia and Moravia, pollutant concentrations during steady airflow are higher during wind direction from Poland to the Czech Republic rather than the other way around. During steady south-west airflow there are good dispersion conditions in the area and during pollutant transport a favourable vertical dispersion usually occurs as well, so the resulting pollution concentrations at ground level are not as high as during the north-east wind airflow, which is often associated with worse dispersion conditions.

As mentioned above, the quantification of transboundary pollutant transport across the state border is, amongst other factors, often complicated by the complex shape of the state border itself. For a quantification estimate of transboundary pollutant transport based on pollution-meteorological relationships, it is necessary for the measurement stations to be as close to the state border as possible and that there are no other pollution sources between the station and border (if possible). These conditions are met by the Czech Věřovice and the Polish Godów stations. The behaviour of daily PM_{10} concentrations on the Věřovice and Godów stations in the X/2009–XII/2012 period was similar, and the measurement is comparable on both stations from both the size and wind direction dependency standpoint. We can therefore exclude the prevailing pollution effect of both the nearby Věřovice municipality and Dětmárovice power plant on PM_{10} concentrations, as both of the sources are situated in different directions from the stations. Measurements taken at these stations are therefore usable for a quantification estimate of the transboundary transport.

CONCLUSIONS

Taking into account all the inaccuracies, simplifications and uncertainties, by which the evaluations are affected, it is possible to state that:

- The PM_{10} transboundary transport was higher from Poland to the Czech Republic than from the Czech Republic to Poland, despite the predominant air flow from the Czech Republic to Poland. This finding roughly corresponds with the modelling results of annual PM_{10} averages in Jančík et al. (3).
- The highest share of the overall PM_{10} pollution burden occurred on days with unclearly determinable daily airflow direction or days with a significant wind change throughout. Changing wind direction is most common during low wind speeds. It can be assumed that during these days with unclearly determinable daily airflow direction the polluted air, saturated with sources on both sides of the border, moves from one side of the border to the other. We could, therefore, were roughly ascribe concentrations of these days equally to both the Czech and Polish side.

Acknowledgements

The assessment was composed as a part of the "Air Quality Information System in the Polish-Czech border in the Silesian and Moravian-Silesian Region" project, which was financed by the Transboundary co-operation operational programme the Czech Republic-Poland 2007–2013 (registration number of the project: CZ.3.22/1.2.00/09.01610).

REFERENCES

1. European Environmental Agency: Air quality in Europe - 2014 report [Internet]. Copenhagen: EEA; 2014 [cited 2016 Nov 17]. Available from: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014>.
2. Blažek Z, Černíkovský L, Krajny E, Krejčí B, Osródka L, Volná V, et al. The influence of meteorological conditions on air quality in the border region of Silesia and Moravia [Internet]. Prague: Czech Hydrometeorological Institute; 2013 [cited 2016 Nov 17]. Available from: http://www.air-silesia.eu/files/file/air_silesia/publikace_pdf. (In Czech, Polish.)
3. Jančík P, Bitta J, Pavlíková I, Hladký D. Air pollution dispersion model ADMoSS [Internet]. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava; 2013 [cited 2016 Nov 17]. Available from: http://www.air-silesia.eu/files/file/air_silesia/raport/AirSilesia_raport5cz_pdf. (In Czech.)
4. EMEP. The European Monitoring and Evaluation Programme [Internet]. Geneva: UNECE [cited 2016 Nov 17]. Available from: <http://www.emep.int>.
5. Blažek Z, Černíkovský L, Krejčí B, Volná V. Evaluation of the Transboundary Air-Pollution Transport within the project "The influence of meteorological conditions on air quality in the border region of Silesia and Moravia". Final report [Internet]. Ostrava: Czech Hydrometeorological Institute; 2013 [cited 2016 Nov 17]. Available from: http://www.air-silesia.eu/files/file/air_silesia/raport/AirSilesia_CHMU_Transhranicni_prenos_zaveracna_zprava_FINAL8_pdf (in Czech.)

Received August 28, 2015

Accepted in revised form November 17, 2016

2. Publikace 2 v impaktovaném časopise

Atmospheric Pollution Research 6 (2015) 454–463

Atmospheric Pollution Research

www.atmospollres.com



An investigation of local and regional sources of fine particulate matter in Ostrava, the Czech Republic

Teri Vossler¹, Libor Cernikovský², Jiri Novak², Helena Placha², Blanka Krejci², Irina Nikolova², Eva Chalupnickova², Ronald Williams¹

¹ U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Research Triangle Park, North Carolina, USA

² Czech Hydrometeorological Institute, Prague, Czech Republic

ABSTRACT

Despite efforts to reduce air pollutants, particularly in the coal power plant and industrial sectors, the Ostrava region of the Czech Republic continues to experience episodes of high pollutant concentrations, especially during the fall and winter seasons. A short-term pilot investigation was conducted to improve understanding of air pollution sources that may be impacting the Ostrava's air quality. Fine particulate matter (PM_{2.5}) samples were collected in consecutive 12-hour day and night increments during spring and fall 2012 sampling campaigns. Sampling sites were strategically located to evaluate conditions in close proximity of a large steel works industrial complex, as well as away from direct influence of the industrial complex. These samples were analyzed for metals, organic and elemental (black) carbon, and selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The PM_{2.5} samples were supplemented with continuous monitoring of gases and meteorological parameters. On average, the fine particulate matter mass concentrations during the fall were more than twice the average concentrations during the spring at each sampling site. Likewise, concentrations for most individual species were higher in the fall than in the spring. However, concentrations of crustal elements were higher in the spring than in the fall. Diurnal differences in fine mass concentrations were less pronounced than seasonal differences, with concentrations slightly higher at night at each site. The summed PAH concentrations increased with proximity to the industrial complex. Overall, the results indicate a source or group of sources to the northeast of all sampling sites that contributes significantly to the fine particle mass concentrations in the fall, and competes with contributions from the local industrial complex in the spring. The data presented here provide a qualitative overview of the results and form a solid foundation for the application of source apportionment models to be presented elsewhere.

Keywords: Fine particulate matter, Czech Republic, steel manufacturing, home heating, black carbon

doi: 10.5094/APR.2015.050



Corresponding Author:

Teri Vossler

☎ : +1-919-541-3157

✉ : +1-919-541-0960

✉ : conner.teri@epa.gov

Article History:

Received: 19 September 2014

Revised: 20 November 2014

Accepted: 27 November 2014

1. Introduction

Prior to 1990, the region currently known as the Czech Republic reported among the highest levels of air pollution in Europe, mostly in the form of particulate matter and SO₂ from industry, mining, and power generation (Moldan and Schnoor, 1992). Since the Velvet Revolution of 1989, the Czech Republic has invested heavily in the reduction of air pollutants, particularly in the coal power plant and industrial sectors. However, the 2000s saw an increase in traffic and industries, leading to deterioration in air quality (EEA, 2010; Czech Statistical Office, 2013; Ministry of the Environment of the Czech Republic, 2013; EEA, 2014). Though natural gas is the most commonly used heating fuel, an increase in energy prices has forced some households to use cheaper fuels, such as high-sulfur coal, wood, and municipal waste to heat their homes (Ministry of the Environment of the Czech Republic, 2013).

The Moravian-Silesian region on the northeast border has particular challenges due to its ongoing industrial presence, and remains the air pollution hot-spot of the Czech Republic, despite recent reductions in steel production and mining operations (EEA, 2014). The region is bordered by the Beskydy Mountain range to the southeast and the Jeseníky Mountain range to the northwest, forming part of a valley known as the Moravian Gate. The valley extends from the southwest to the northeast and into the Silesian region of Poland, which also has among the highest levels of air pollution in Europe (EEA, 2014). Air flow typically follows the length of the valley, predominantly from the southwest.

Ostrava, the capital of the region and the third largest city in the Czech Republic with a population of over 300 000, is located within this valley. Ostrava's geographical setting, combined with weather-related temperature inversions and the ongoing heavy industrialization of the region, leads to episodes of high pollutant concentrations, especially during the fall and winter seasons. Ostrava is home to the largest steel works facility in the Czech Republic. The principal production facilities of this industrial complex include coke oven batteries, sinter plants, blast furnaces, open hearth tandem furnaces, continuous casters, rolling mills, and a power plant. The coke oven batteries are of particular concern due to their emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) including benzo[a]pyrene and benzo[a]anthracene, which have been shown to cause cancer in laboratory animals, and have been identified as probable human carcinogens (ATSDR, 1995). Concentrations of particulate matter and benzo[a]pyrene measured at a permanent measuring station (Radvanice) downwind from the industrial complex (based on prevailing winds) are higher than at other locations in Ostrava. Other major sources of air pollutants in the region that may impact air quality include coal-fired power plants, which provide power-generation for domestic and industrial use; home heating by a variety of fuel types including natural gas, coal, and wood; and transportation, primarily cars and buses fueled by standard gasoline and diesel fuel (Ministry of the Environment of the Czech Republic, 2013; EEA, 2014).

In response to concerns about on-going pollution issues, and in particular about harmful pollutants emitted by the industrial complex, the Czech Hydrometeorological Institute (CHMI)

requested assistance from the US EPA's Office of Research and Development (ORD) in designing and conducting a short-term pilot investigation to improve understanding of air pollution sources that may be impacting the Ostrava's air quality.

The U.S. EPA previously collaborated with Czech Republic to study its air quality problems in the early to mid-1990s. The first study was conducted over a period of several years in the city of Teplice (Stevens et al., 1996). A second short-term air quality monitoring and receptor modeling study was conducted in 1995 in the city of Ostrava (Willis et al., 1997), the site of the current collaboration. In addition, personal exposure levels of carcinogenic PAHs were measured in a select Ostrava cohort (Williams et al., 1997). In these earlier studies, ambient and source samples were collected for application in the Chemical Mass Balance (CMB) receptor model. In Teplice, notable results were that (1) winter stagnation episodes were dominated by emissions from power plants and coal-fueled home heating, (2) home heating was a significant source of PAHs in the winter, and (3) residential space heating was a major source of fine particulate matter (Pinto et al., 1998). In Ostrava, poor model fits were obtained for samples associated with NE winds, leading to the conclusion that there was a missing source – possibly home heating with low-quality fuels such as coal or wood, since no profiles were obtained for this emission source. In addition, it was recommended that future studies reduce uncertainties in the source profiles, that source signatures be acquired for local home heating and resuspended street dust, and that an improved motor vehicle signature should be developed. (Willis et al., 1997) However, these recommendations are based on the assumption of CMB as the receptor model of choice.

In the current study, Ostrava is re-visited. As a short-term pilot effort, this study is not designed to answer all questions associated with Ostrava air quality. Rather, its intent is to provide Czech air quality risk assessors with insight into the probable industrial and regional sources impacting citizens living in Ostrava. Some of the source profile pitfalls of previous studies in the area are avoided with the planned application of more advanced multivariate receptor models as well as with some improved sampling and modeling approaches. Here we report on the general data findings with the objective not to provide a quantitative source allocation but to present qualitative results in a manner that shows the general trends.

2. Methods

2.1. Sampling and monitoring

Field sample collection and monitoring was conducted at three sampling sites over two seven-week periods in 2012. The intention was to sample during the period of the year influenced by emissions from local heating, and for comparison, during the period without this influence. However, it was necessary to minimize multi-day smog situations characterized by stable atmospheric conditions and low wind speed/calm/variable wind directions, which occur most frequently in the December through February time frame. The air is more homogenous during such situations, confounding the investigation of directional dependence of concentrations and reducing the variability of concentrations that is needed for source apportionment. Therefore, we selected mid-October through early-December as a period likely to have regular home heating but also less prone to persistent stagnation. For the meteorologically opposite condition, we selected mid-May through early-July, which does cover part of the calendar summer and has mild conditions and minimal heating. Specifically, sampling was conducted during late spring/early summer (5/14/2012 through 7/1/2012) and during late fall

(10/17/2012 through 12/6/2012) to capture emissions from two distinct seasons. These will be referred to simply as "spring" and "fall" samples.

Samples were collected at three sampling sites, as shown in Figure 1. Two of the sites were strategically located to evaluate conditions upwind and downwind of the steel-making industrial complex based on prevailing southwest winds as evaluated over a 10-year period (see Figure S1 in Supporting Material, SM). Radvanice is a suburban industrial site downwind of prevailing winds from the industrial complex; Vratimov is a residential area site upwind of prevailing winds from the industrial complex. The third sampling site – Poruba – was selected as representative of the Ostrava area without immediate influence of industrial complex or other specific point sources, and was located at established regulatory monitoring sites with existing infrastructure. Each monitoring site was located in an open area away from near road influences.

Details of the sampling and monitoring plan are presented in Table S1 (see the SM). Fine particulate matter ($PM_{2.5}$) samples were collected in consecutive 12-hour daytime and night-time increments at each sampling site to assess diurnal patterns in the data. Samples for gravimetric mass measurement and elemental analyses were collected on 47 mm Teflon filters with the reference samplers Leckel SEQ47/50 Sequential Gravimetric Sampler (Berlin, Germany). Samples for PAH and OC/EC analyses were collected on 47 mm quartz filters with the Thermo ESM Anderson FH-95 instrument outfitted with a $PM_{2.5}$ sampling head (ESM Andersen Instruments GmbH, Erlangen, Germany), plus a 50x100 mm polyurethane foam (PUF) to collect the gas-phase component of the PAHs. Samples for analysis of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in addition to the PAHs were collected on 47 mm Teflon filters with the Leckel Small Filter Device MVS6 (Berlin, Germany). The latter samples are currently being stored and no SVOC data from these filters will be reported here. Approximately 100 fine particle filters per filter type were collected each sampling site and season, which is the minimum required for planned source apportionment modeling. Field blank filters were deployed about once per week at each sampler. Collocated filters were collected for two weeks at the Radvanice sampling site.

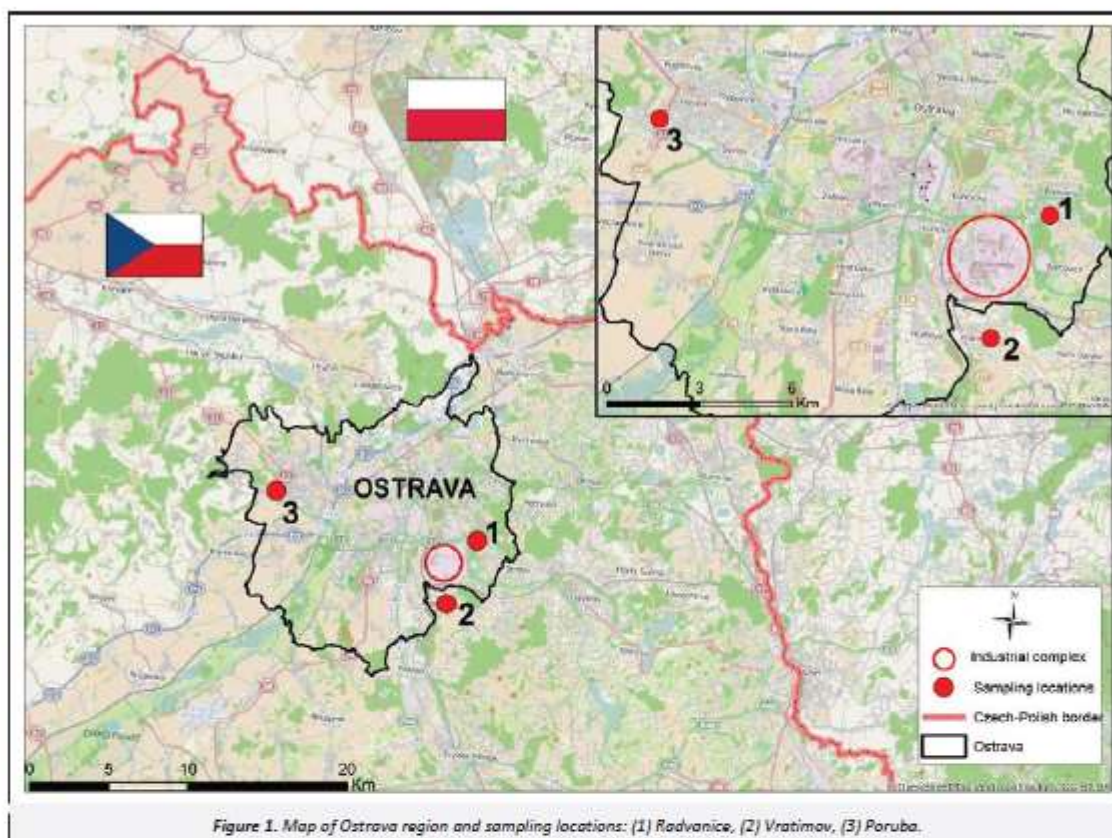
Meteorological parameters were measured continuously at the permanent meteorological stations located through the region, including one at the Poruba sampling site. In addition, continuous meteorological measurements including wind speed and direction were operated at the Vratimov and Radvanice sites.

The particulate matter samples were supplemented with continuous SO_2 monitoring at all three sites, and PM_{10} and additional pollutant gas monitoring (O_3 , NO, NO_2 , NO_x , CO, benzene) at the Radvanice and Vratimov sites. Monitoring was conducted using EU reference methods (European Parliament, Council of the European Union, 2008).

2.2. Particulate matter characterization

The principal focus of the study is on the composition of the fine particulate matter, to be used in source apportionment modeling to evaluate relative source impacts on the air quality in Ostrava. Specifics of the analytical instrumentation can be found in Table S1 (see the SM).

Gravimetric mass. The CHMI performed gravimetric measurements on the $PM_{2.5}$ Teflon filter samples. Following validation of these measurements, CHMI sent the filters to the U.S. EPA for additional laboratory analyses, data evaluation, and source apportionment.



Black carbon. The U.S. EPA analyzed the $PM_{2.5}$ Teflon filter samples for black carbon (BC) via a non-destructive dual-wavelength optical transmission method (Hansen, 2005). The instrument used in this study operates at two different wavelengths: BC is measured with the infrared (880 nm) source, while a parameter referred to simply as UV-PM is measured with the ultraviolet (370 nm) source. The latter is not a real physical parameter but represents UV-absorbing material at a black carbon mass equivalence. The light attenuation measurements are based on the comparison of light absorbed by the sample filter with light absorbed by a blank reference filter. See the Supporting Material for details of these computations and uncertainty estimates (Text S1), including Teflon filter deposit area estimates (Text S2).

Elements via energy-dispersive x-ray fluorescence. EPA subsequently measured the elemental composition of the Teflon filter samples using energy-dispersive x-ray fluorescence (EDXRF). Analyses were accomplished in 14 separate analysis runs, including duplicate analyses. The procedures followed for the analysis and data processing and the science behind those procedures are described in detail elsewhere (Kellogg, 2007).

The processing of the EDXRF analyses produces an uncertainty for every reported elemental concentration for every sample, based on propagation of uncertainties from all sources. Furthermore, all concentration values and their uncertainties produced by the least-squares process are reported, whether above or below detection levels, since they are accompanied by realistic uncertainties specific to that concentration.

Elemental and organic carbon. The CHMI analyzed a 1x1.5 cm piece of each quartz filter sample for elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) via NIOSH method 5040 (NIOSH, 2003).

Extended uncertainty estimates of 17% for OC and 37% for EC were applied to each sample. The extended uncertainty, also known as the method uncertainty, combines uncertainties from sampling, processing and analysis.

Polycyclic aromatic hydrocarbons. The CHMI analyzed the remainder of the quartz filter and the PUF (50x100 mm) for 14 polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) following established methods (European Parliament, Council of the European Union, 2008). Details of the analytical procedure are described in the SM (Text S3). Concentrations of the combined gas (PUF) and particle (quartz filter) phases were provided for each PAH species along with species-specific error fractions and quantifiable limits (QL). Details of uncertainty estimates for measured and replacement concentrations for species reported as <QL are described in the SM (Text S4).

3. Results and Discussion

Data were evaluated using seasonal and diurnal stratifications, site comparisons, time series analyses, wind sector analyses, and statistical analyses using Excel 2013 with the Analysis ToolPak Add-In. These methods provided a qualitative assessment of the possible sources and revealed outliers that should be omitted in further analyses and source apportionment modeling. Preliminary results were presented at the 2013 European Aerosol Conference in Prague, Czech Republic (Cernikovský et al., 2013).

3.1. Fine particle mass and composition

Table 1 shows the average, standard deviation, and maximum value of fine mass and selected species concentrations, stratified

by site and season. Elemental species with an average signal to noise of at least two in at least one reporting category (e.g., site and season) are included in the data summaries and subsequent analyses. In addition, certain species are included because of their value as a tracer for a major particulate matter source category. Thus, As and Se are included in the table based on their value as a tracer for coal combustion. Samples with any one species having an extreme concentration value (outlier) were excluded from the statistics. The criterion for exclusion was that the outlier value be twice the next highest concentration of that species. Total mass for OC was estimated using a conversion factor of 1.6 for urban aerosols as recommended by Turpin and Lim, 2001. The summed PAH concentrations are reported as Σ PAH. Benzo[*a*]pyrene (BaP) is also included separately because, in addition to being a probable carcinogen, it must meet established regulatory standards (European Commission, 2014).

On average, the fine particulate matter mass concentrations during the fall were more than twice the average concentrations during the spring at each sampling site. Likewise, concentrations for most individual species were higher in the fall than in the spring. However, concentrations of crustal elements Si and Ti were higher in the spring than in the fall. The concentration of crustal-generated species may be driven by field, lawn, and garden activities that are more likely in the spring and summer.

Inter-site differences in fine mass concentrations within each season were less pronounced than seasonal differences, with average concentrations highest at the Radvanice site (49.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ fall, 17.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ spring) and lowest at the Poruba site (35.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ fall, 15.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ spring). Average concentrations of most individual species were higher at the Radvanice site than at the other sites, and the concentration disparity was more pronounced in the fall than in the spring. Average concentrations of metals (especially Mn, Fe, Zn, and Pb), Cl, and K at the Radvanice site were more than twice the concentrations at the other sites. Furthermore, time series plots of selected species at the Radvanice site (see the SM, Figure S2) show concentrations of metals tracked together over time, indicating a common source – likely the industrial complex. By contrast, sulfur and carbonaceous material were less variable over time and did not show the same temporal pattern as the metals at the Radvanice site, suggesting an additional source of these species.

Table 2 shows the average, standard deviation, and maximum value of fine mass and selected species concentrations, stratified by sampling time (day vs. night). Diurnal differences in fine mass concentrations were less pronounced than seasonal differences, with concentrations slightly higher at night at each site. Concentrations of carbon species, which collectively comprised more than 50% of the fine mass, were also higher at night. Likewise, Cl concentrations were higher at night, while most other elemental concentrations were higher during the day. Diurnal differences in concentration suggest different source origins, such as combustion versus wind-blown particulate matter.

The PAHs measured in this study have been identified as priority compounds (U.S. EPA, 1981), based on prevalence in the environment and their potential for harmful effects (ATSDR, 1995). These pollutants are mostly formed from the incomplete combustion of a variety of fuels emitted by a range of source types, including regional-scale power generation, residential heating, industrial processes, waste incineration, and mobile sources.

At the Radvanice site, the fall Σ PAH concentration (average 336 ng/m^3) was significantly higher than the spring Σ PAH concentrations (average 115 ng/m^3), as determined by a two-sample *t*-test, $p < 0.0001$. Across all sites, the Σ PAH concentrations were 3–5 times higher for the fall samples than for the spring

samples. The seasonal differences can be partially explained by the atmospheric conditions in the warmer months that favor increased photolysis and dispersion of all PAHs, in contrast with conditions in the colder months that favor more frequent inversion conditions, lower mixing layer, and reduced atmospheric reaction conditions. The difference is unlikely to be associated with greater partitioning to the gas-phase in the warmer months, since the reported concentrations combine the gas and particle phases. The Σ PAH concentrations increased with proximity to the industrial complex so that the lowest concentrations were measured at the Poruba site (94 ng/m^3 over both sampling seasons) and the highest concentrations were measured at Radvanice (226 ng/m^3 over both sampling seasons). These inter-site differences were significant at $p < 0.0001$. Diurnal differences in PAH concentrations were less pronounced than seasonal or inter-site differences. At the Radvanice site, night concentrations were 250 ng/m^3 compared with day concentrations of 202 ng/m^3 , a difference significant at $p < 0.05$. The Σ PAH comprised less than 1% of the fine particle mass.

3.2. Continuous gas monitoring results

The continuous monitoring gas data are not included in the data summaries with the 12-hour integrated sampling particulate species data because the gas monitoring was not done consistently at all sites and seasons, and there were many more missing values among the time periods and locations that were monitored. These data are considered separately. The 1-hour average concentrations corresponding to each 12-hour integrated sampling period were averaged to produce 12-hour average concentrations that can be included in analyses with the fine particulate matter species on an equal time-averaged basis. The 12-hour concentrations were considered missing if three or more 1-hour concentrations were missing.

Selected gases were compared at the Radvanice site for the spring and fall seasons (see the SM, Tables S2a and S2b). CO was not available for the spring monitoring at Radvanice. Aside from the expected strong correlation between NO_x and NO_2 , the strongest correlations were between NO_2 and PM_{10} in both sampling seasons ($R=0.63$ spring; $R=0.69$ fall).

SO_2 was the only gaseous species measured at all three sampling sites. Time-series comparison of the 12-hour averaged SO_2 concentrations at the three sampling sites during the spring and fall seasons (see the SM, Figure S3) show high concentration episodes at the Radvanice site, especially in the fall monitoring season. Inter-site correlations were no greater than $R=0.27$, based on the 1-hour concentrations. The average 1-hour concentrations of SO_2 at Radvanice, Vratimov, and Poruba, respectively were 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the spring and 17.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 11.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 6.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the fall. These data suggest that SO_2 is influenced by localized activities at the industrial complex as well as seasonal factors.

3.3. Black carbon vs. elemental carbon

As defined by the U.S. EPA Report to Congress on Black Carbon (U.S. EPA, 2012), black carbon (also known as elemental carbon) refers to a solid form of mostly pure carbon produced by incomplete combustion that absorbs light (solar radiation) at all wavelengths. Measurements of this carbon species produced from light absorption measurements are referred to as BC, while those produced from thermal-optical methods are referred to as EC. Though, these methods are meant to represent the same parameter, in practice the operational differences between methods and within the same method result in different concentration values being reported, even when measuring a fixed concentration and composition source (Yelverton et al., 2014).

Table 1. Seasonal stratifications of selected species; Average, standard deviation and maximum concentrations (ng/m³)

	Spring						Fall											
	Poruba (n=96) ^a			Vratimov (n=97)			Radonice (n=97)			Poruba (n=98) ^b			Vratimov (n=99) ^c			Radonice (n=99) ^d		
	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max
PM _{2.5}	15 072	5 407	36 407	15 820	5 450	30 276	17 166	5 491	32 577	35 590	22 837	11 9527	40 019	26 198	117 866	49 083	25 716	130 530
Na	76	67	340	104	78	462	166	177	1 033	112	130	821	126	121	618	256	190	964
Mg	37	28	125	52	32	166	61	42	199	36	39	177	31	43	183	100	83	353
Al	65	98	579	87	302	617	61	119	650	44	71	324	41	73	347	62	124	374
Si	178	200	1 450	227	220	1 359	218	200	1 338	109	148	976	116	59	685	181	106	449
P	6	4	20	8	4	22	10	7	31	10	11	63	10	11	55	19	12	65
S	949	442	2 408	1 153	532	2 663	1 145	505	2 959	1 302	810	3 696	1 321	811	4 339	1 530	792	4 336
Cl	18	28	219	31	45	380	142	303	2 046	608	1 053	7 273	697	913	4 671	1 504	1 135	6 426
K	89	58	249	146	301	558	320	432	2 612	290	196	846	325	211	1 078	581	425	2 467
Ca	56	55	340	85	80	426	131	117	684	37	50	287	50	60	522	206	212	913
Ti	4	5	37	5	6	36	5	6	37	2	3	14	2	1	14	3	2	9
Cr	1	1	6	1	1	5	2	3	12	1	1	9	2	1	28	8	11	55
Mn	6	6	41	12	10	56	29	42	250	7	9	47	14	26	260	104	135	538
Fe	132	141	933	296	254	1 413	805	1 150	6 048	148	202	1 298	345	638	5 161	2 766	3 535	13 279
Cu	6	4	30	8	5	36	12	10	63	8	5	26	8	7	47	18	11	58
Zn	34	40	261	60	51	320	175	294	1 531	67	63	301	95	87	579	445	511	3 030
As	2	2	9	2	2	12	3	2	11	3	3	11	4	3	18	5	4	26
Se	2	1	5	2	1	6	2	1	6	2	2	6	2	1	6	2	2	6
Br	2	2	6	3	2	7	4	3	21	8	8	52	9	3	41	13	7	48
Rb	1	1	4	1	1	4	2	3	18	1	1	6	1	1	7	4	4	19
Pb	10	8	36	16	12	70	34	40	245	18	17	95	22	20	91	79	80	448
B	4	2	9	3	2	8	4	2	11	2	2	7	2	2	7	4	4	20
BC	585	257	1 181	656	261	1 396	745	252	1 551	1 494	879	4 446	1 692	930	5 375	2 069	919	4 517
UNPM	464	164	861	503	168	1 002	574	157	1 050	1 162	717	3 451	1 351	736	3 855	1 571	701	4 000
EC	544	292	1 523	526	259	1 444	680	264	1 520	1 649	1 051	4 797	1 615	911	4 378	1 889	988	5 013
OC	4 903	1 887	11 024	4 809	1 813	10 199	5 277	2 056	11 511	13 196	9 664	45 863	15 905	11 191	67 947	16 510	11 088	49 764
BaP	<1	<1	3	<1	2	12	2	3	14	6	6	28	7	5	26	12	6	31
SPAH	33	18	90	72	56	320	115	76	535	155	112	609	203	117	674	336	146	812

^a Excluded Poruba, 5/14/12, night, Cu=143 ng/m³
^b Excluded Poruba, 10/26/12, day, Si=5 199 ng/m³, Co=2 489 ng/m³, Ti=38 ng/m³ (coincided with nearby construction activities)
^c Excluded Vratimov, 10/20/12, night, OC=92 431 ng/m³; 10/25/12, day, Ti=54 ng/m³; 10/26/12, day, OC=70 027 ng/m³
^d Excluded Radonice, 11/21/12, day, EC=26 291 ng/m³, OC=155 051 ng/m³, 12/6/12 day, Ba=74 ng/m³

Table 2. Diurnal stratifications of selected species: Average, standard deviation and maximum concentrations (ng/m³)

	Day												Night								
	Poruba (n=27) ^a				Vratimov (n=27) ^b				Radnice (n=26) ^c				Poruba (n=27) ^a			Vratimov (n=29) ^b			Radnice (n=100)		
	Avg	Stds	Max	Stds	Avg	Stds	Max	Stds	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	Avg	Stds	Max	
PM ₁₀	23 116	37 432	119 527	28 000	22 305	37 866	31 226	21 679	126 216	27 443	21 148	117 303	28 314	23 311	110 950	35 266	26 999	130 530			
Na	304	106	709	125	309	593	242	221	1 033	83	103	821	105	96	618	182	146	667			
Mg	40	34	177	45	39	166	87	68	353	32	32	144	37	40	183	74	69	314			
Al	63	91	579	80	101	637	100	111	650	46	80	434	48	79	517	76	120	401			
Si	391	218	1 450	214	200	1 359	251	178	1 138	95	113	780	130	144	1 063	150	123	884			
P	8	8	48	9	9	55	16	11	56	7	9	63	8	8	50	13	11	54			
S	1 171	708	3 696	1 307	764	4 339	1 411	764	4 004	1 080	640	3 365	1 159	630	3 449	1 272	609	4 336			
Cl	261	657	4 480	338	700	3 974	774	1 009	4 668	364	930	7 273	404	872	4 671	884	1 140	6 426			
K	176	152	830	251	389	1 078	543	535	2 612	201	194	846	223	179	851	463	383	1 720			
Ca	64	65	340	86	82	522	199	178	941	29	29	212	50	58	426	140	169	871			
Ti	4	5	37	5	5	36	5	5	37	2	3	17	3	3	26	3	3	25			
Cr	1	1	7	2	3	28	5	9	55	1	1	9	1	1	9	5	8	43			
Mn	7	9	47	14	25	230	68	105	538	5	6	38	12	14	81	65	109	480			
Fe	175	207	1 298	363	593	5 161	1 852	2 778	13 279	102	120	997	283	418	2 326	1 742	2 854	12 857			
Cu	7	5	30	8	6	47	16	11	63	6	4	23	8	5	36	14	11	58			
Zn	52	53	288	81	79	579	296	371	1 692	49	57	301	75	69	446	327	495	3 030			
As	3	2	10	3	3	18	4	4	26	3	3	11	3	3	12	4	3	13			
Se	2	1	5	2	1	6	2	1	6	2	1	6	2	1	6	2	1	6			
Br	5	6	40	6	5	33	8	6	39	5	7	52	6	7	41	9	8	48			
Rb	1	1	6	2	1	7	4	4	19	1	1	5	1	1	5	3	3	13			
Pb	14	13	73	18	17	91	57	69	448	14	14	95	20	17	82	56	66	311			
Bi	3	2	8	3	2	7	3	3	18	3	2	9	3	2	8	4	4	20			
BC	970	696	3 721	1 172	822	4 220	1 340	878	4 138	1 109	880	4 406	1 197	915	5 375	1 484	1 007	4 517			
UVPM	739	481	2 622	917	626	3 138	988	584	2 532	893	741	3 451	945	738	3 855	1 163	813	4 000			
EC	1 036	863	4 226	1 093	889	4 039	1 281	924	4 344	1 147	1 033	4 797	1 047	930	4 378	1 299	968	5 013			
OC	7 955	6 573	44 961	10 718	10 613	67 947	9 964	8 510	45 355	10 119	9 346	45 883	9 995	8 907	40 847	11 898	10 812	49 764			
BaP	2	4	17	4	5	17	6	6	20	4	6	28	4	6	27	8	7	31			
TPAH	81	81	394	134	114	474	202	143	649	106	116	609	143	134	674	250	174	812			

^a Excluded Poruba, 10/24/12, day, Si=5 190 ng/m³, Ca=2 489 ng/m³, Ti=38 ng/m³, Cr=28 ng/m³, Cu=70 027 ng/m³

^b Excluded Vratimov, 10/25/12, day, Ti=54 ng/m³, 10/26/12, day, OC=70 027 ng/m³

^c Excluded Radnice, 11/21/12, day, EC=26 291 ng/m³, OC=155 051 ng/m³, 12/6/12, day, Bi=74 ng/m³

^d Excluded Poruba, 5/14/12, night, Cu=143 ng/m³

^e Excluded Vratimov, 10/20/12, night, OC=92 431 ng/m³

Because the optical method is non-destructive and relatively low cost, it is of value to understand the relationship of the two measurements within the airshed being studied to evaluate the applicability of the optical BC measurement as a surrogate for elemental carbon. In Figure 2, BC concentrations are plotted vs. EC concentrations for all sites and seasons combined. Measurements from the two techniques are well correlated with $R=0.9$ and their concentration values are similar, with a BC concentrations on average about 12% lower than EC concentrations. A summary of comparisons from numerous studies conducted since 2000 (U.S. EPA, 2012, Appendix 1) found the BC and EC measurement to have consistently high correlation (average $R=0.86$) and BC/EC ratios ranging from 0.7–1.3 for 70% of the studies examined. Thus, comparisons are consistent with previously reported data and are reasonable in light of the differences between and within the measurement techniques. The optical method can be affected by the size and composition of the non-carbon particles on the sample filter, as well as by the mass absorption coefficient used to estimate BC mass concentration. The thermal-optical operationally defined and reported concentrations depend on the specific temperature profile used to separate the elemental and organic carbon fractions, and the method used to correct for artifact formation.

3.4. Meteorological classifications

We developed meteorological classifications that synopsise wind direction and stability conditions prevalent during each 12-hour sampling period. The wind speed and direction component of the parameter was based on measurements made at the Radvanice site. The 1-hour average wind speed and direction values were matched to the corresponding 12-hour sampling

periods, then classified as NE (315–135 degrees) or SW (135–315 degrees), with the assumption that the geography constrains the winds mostly along the SW–NE corridor, based on long-term data (see the SM, Figure S3). The entire 12-hour period was classified as either NE or SW if at least eight of the 1-hour periods were classified consistently as being from one sector; otherwise it was identified as variable and not given a directional classification.

The stability component was based in part on temperatures measured at four permanent stations throughout the region located at successively higher altitudes to get a vertical temperature pseudo-gradient. The temperature gradient is combined with the wind speed measured at the Radvanice site to produce one of three stability parameters – good, bad, and other – with “bad” indicating the most stagnant conditions. The criterion for classification as good or bad was that the stability condition existed for at least 8 of the 12 sampling hours. Otherwise, the stability was classified as “other”. If both the direction and stability were variable, the condition was identified simply as “other”, with no directional designation.

The resulting meteorological classifications stratified by sampling season and time of day are summarized in Table 3. About one third of the spring sampling periods and one half of the fall sampling periods were identified as having SW winds. Two thirds of the sampling periods with SW winds were identified as having variable (other) stability conditions, with most of the remaining having well-mixed (good) stability conditions. Slightly more than half of the sampling periods with NE winds were identified as having stagnant (bad) stability conditions, with the remaining having variable (other) stability conditions.

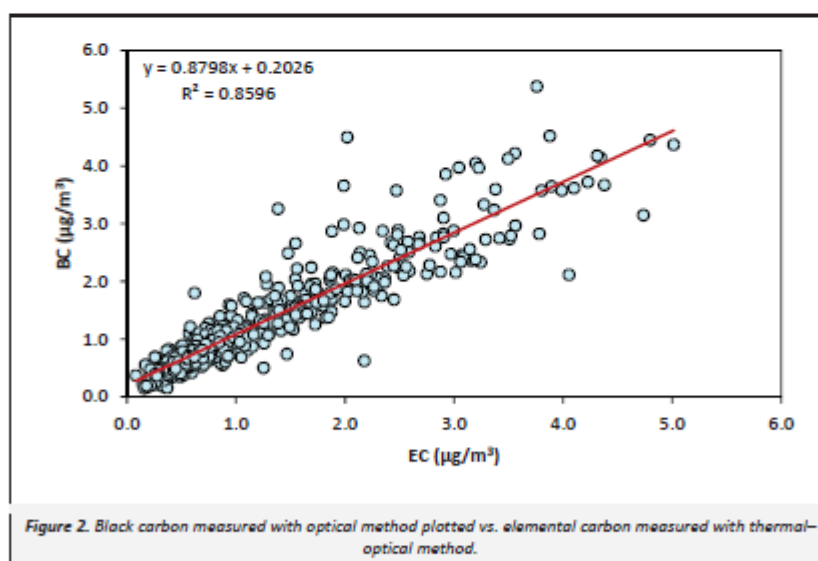


Figure 2. Black carbon measured with optical method plotted vs. elemental carbon measured with thermal-optical method.

Table 3. Seasonal and diurnal meteorological classifications

	Spring Day	Spring Night	Fall Day	Fall Night
SW-Good	7	1	3	5
SW-Other	16	9	26	14
SW-Bad	0	0	1	2
NE-Good	0	0	0	0
NE-Other	16	10	8	4
NE-Bad	0	21	3	22
Other	9	8	8	4

3.5. Wind direction analyses

Samples were sorted by wind direction classification, site, and season. Average concentrations of particulate matter species were computed for each wind direction classification at each sampling site and season. Eighteen percent of spring samples and 12% of fall samples had no directional classification and were excluded from this analysis. The average concentration of the remaining NE and SW samples were computed, and the ratio of the average NE to SW concentrations (NE/SW) are compared graphically in Figure 3 for each sampling site and season.

Looking at Figure 3, one can see large differences in the NE/SW concentration ratio between the Radvanice site and the other two sites for species associated with the industrial complex, most notably Fe, Mn, and Cr. Because the Radvanice site is NE of the industrial complex, those species have higher concentrations at that site from the SW than from the NE, so the NE/SW ratio is well below 1. For example, the NE/SW ratio for Fe is 0.07 in the fall at the Radvanice site. The Radvanice site is also slightly elevated and

may thus experience high plume impacts from the industrial complex. This is true in both seasons studied. At the Vratimov site, the opposite is true in both seasons studied because the industrial facility impacts that site when winds are from the NE. However, the directional disparity is not as great for fine mass overall in either season, so there are sources other than the industrial complex that contribute to the total fine mass. In the fall, the average fine mass concentration from the NE is greater than that from the SW at all sites. In the spring, the NE/SW ratio for fine mass concentration is 1.4 and 1.5 at Vratimov and Poruba, respectively, but close to 1 at the Radvanice site. This means that there is a source or sources to the NE contributing significantly to the fine mass concentration, even at the Radvanice site. The greater frequency of stagnant atmospheric conditions associated with the NE sector may also play a role in the concentration disparity. Sulfur followed a pattern similar to that of fine mass, though the directional disparity was not as strong as fine particle mass as a whole. The NE/SW ratio for sulfur ranged from 1.0 at Radvanice in the spring to 1.7 at Poruba in the fall.

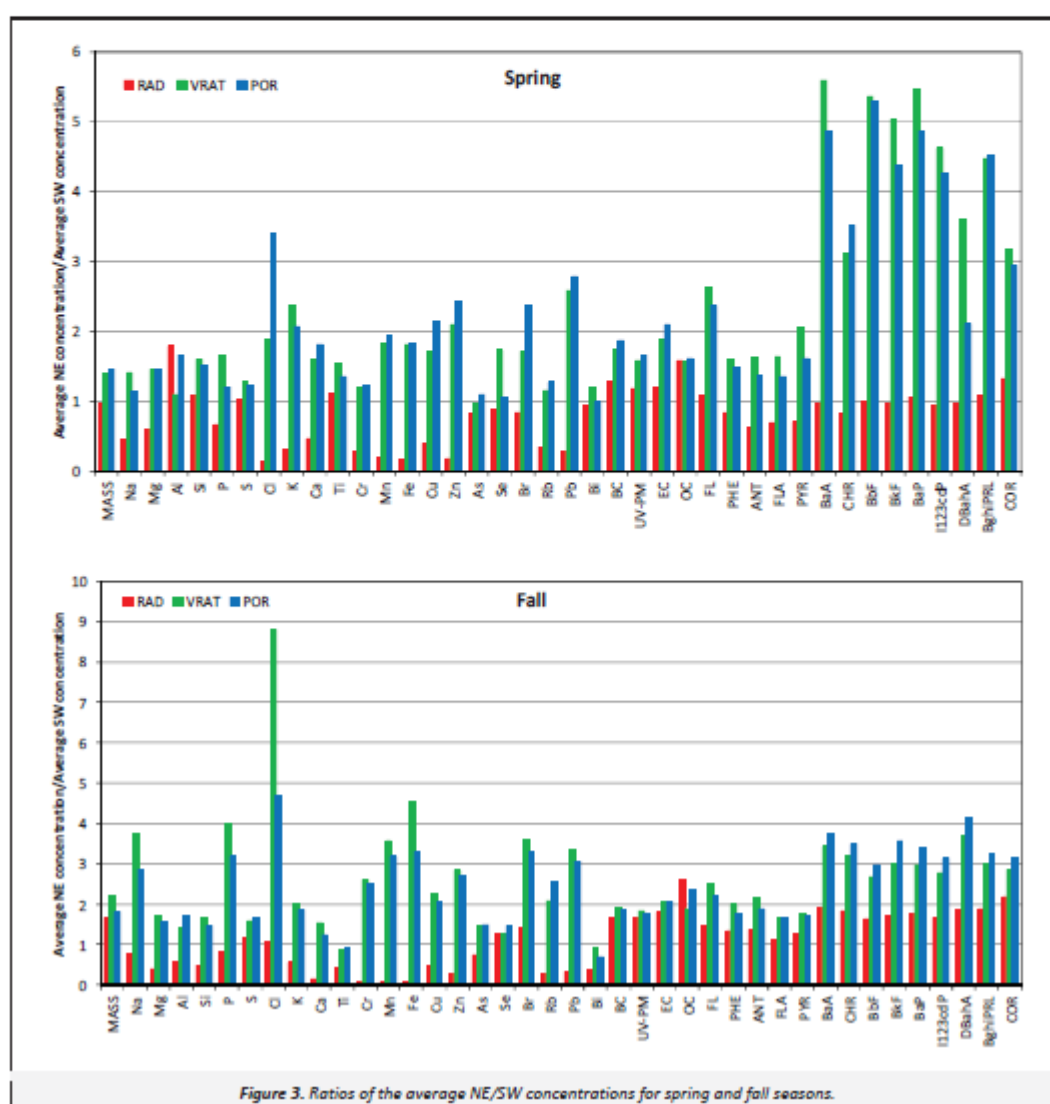


Figure 3. Ratios of the average NE/SW concentrations for spring and fall seasons.

Cl is the most strongly variable PM species between sites, seasons, and wind sectors, with the NE/SW ratio ranging from 0.14 (concentrations dominant for SW winds) at Radvanice in the spring to 8.8 (concentrations dominant for NE winds) at Vratimov in the fall. Further investigation of Cl should consider process emissions, particularly the sinter process, from the industrial complex, as well as salt/brine mixtures seasonally-applied to road surfaces.

EC (and BC) have higher concentrations from the NE than the SW in both seasons. The NE/SW ratios at Vratimov and Poruba are close to 2 in the spring and fall. At the Radvanice site, there is more of a SW component in the spring (NE/SW ratio 1.8 in fall, 1.2 in spring). OC also has higher concentrations from the NE than the SW in both seasons, with a slightly larger disparity in the fall (average NE/SW ratios range from 1.9 to 2.6) compared with the spring (average NE/SW ratios 1.6 at all sites). These results suggest a source or group of sources to the NE of the sampling sites contributing a greater fraction of the carbonaceous species overall, and that is more dominant in the fall than in the spring.

PAH concentrations are greater from the NE than the SW, especially for BaA (benzo[*a*]anthracene) and heavier PAH species, at all sites in the fall, and at Vratimov and Poruba in the spring. In the spring, the NE/SW heavy PAH ratio is greater at the Vratimov site than at the Poruba site, and close to 1 at the Radvanice site. It is interesting to look specifically at BaP (benzo[*a*]pyrene), both as a known carcinogen and as a PAH species representative of all heavy PAHs. In the fall, average NE/SW ratios were 1.8, 3.0, and 3.4 at Radvanice, Vratimov and Poruba, respectively. In the spring the average NE/SW ratios were, in the same site order, 1.1, 5.5, and 4.4. Based on these results, there appears to be a source of heavy PAHs to the SW of Radvanice (NE of Vratimov) that is just as prominent as the source NE of Radvanice. This shows the likely impact of the industrial complex, but also shows that the industrial complex is not the exclusive source of PAHs. It is likely that a source of these heavy PAHs to the NE of the Radvanice site is contributing substantially to the concentrations, and that source is more prominent in the fall than in the spring. A source meeting those criteria is home heating using cheap fuels such as wood and coal. It is possible that some of these likely home heating emissions are trans-border emissions.

4. Conclusions

The careful study design resulted in a set of data that is sufficient to reveal the likely source types driving the overall fine particulate matter pollution in the Ostrava metropolitan area of the Czech Republic. Seasonal comparisons were especially revealing. Overall, the results indicate a source or group of sources to the NE of all sampling sites that contributes significantly to the fine particle mass and PAH concentrations in the fall, and competes with contributions from the local industrial complex in the spring. A source meeting those criteria is home heating using inexpensive and high-emission fuels such as wood and coal. It is possible that some of these home heating emissions are trans-border emissions. The industrial source is still contributing to the local pollution, but it is not the exclusive source. There are regional and seasonal sources that are clearly making a big impact on the fine mass. It is not a situation of one source or the other – there are multiple sources and their relative impact depends on conditions and location. The data suggest that SO₂ is likely influenced by localized activities at the industrial complex as well as seasonal factors. The data presented here provide a qualitative overview of the results and form a solid foundation for the application of source apportionment models to be presented in a planned follow-on publication.

Disclaimer

The United States Environmental Protection Agency through its Office of Research and Development collaborated with the

Czech Hydrometeorological Institute in the research described here. It has been subjected to Agency review and approved for publication.

Supporting Material Available

Wind rose, Ostrava–Mosnov, 2004–2013 (Figure S1), Measurement and monitoring equipment and methods (Table S1), Calculation of black carbon concentrations and uncertainty (Text S1), Teflon filter deposit areas and uncertainty estimates (Text S2), GC–MS analytical details (Text S3), Uncertainty estimates for measured and replacement PAH concentrations (Text S4), Time series plots of selected metals and non-metals at Radvanice site (Figure S2), Correlation coefficients of gases, Radvanice site, spring (a) and fall (b) (Tables S2a and S2b), 12-hour SO₂ time series plots (Figure S3.). This information is available free of charge via the Internet at <http://www.atmospolres.com>.

References

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Cernikovský, L., Novák, J., Placha, H., Krejčí, B., Nikolová, I., Chalupnicková, E., Conner, T., Norris, G., Kovalčík, K., Olson, D., Turlington, J., Croghan, C., Willis, R., Williams, R., 2013. The impact of select pollutant sources on air quality for Ostrava and the Moravian-Silesian metropolitan region by the Positive Matrix Factorization model. *European Aerosol Conference*, September 1–6, 2013, Prague, Czech Republic.
- Czech Statistical Office, 2013. <http://www.czso.cz/csu/2013medicniplan.nsf/engp/801011-13>, accessed in September 2014.
- European Commission, 2014. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>, accessed in November 2014.
- EEA (European Environment Agency). 2010. <http://www.eea.europa.eu/soer/countries/cz/air-pollution-why-care-czech-republic>, accessed in September 2014.
- EEA (European Environment Agency). 2014. European Union Emission Inventory Report 1990–2012 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Technical Report No 12/2014. <http://www.eea.europa.eu/publications/lrtap-2014>, accessed in September 2014.
- European Parliament, Council of the European Union, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe. Official Journal of the European Union L 152, Annex VI.
- Hansen, A.D.A., 2005. The Aethelometer Manual, Magee Scientific. http://mageesci.com/images/stories/docs/Aethelometer_book_2005.07.03.pdf, accessed in September 2014.
- Kellogg, R.D., 2007. Spectral Analysis of Energy-Dispersive X-Ray Spectra of Ambient Aerosols, Alion Science and Technology, TR-WDE-07-02.
- Ministry of the Environment of the Czech Republic, 2013. http://www.mzp.cz/en/air_protection, accessed in September 2014.
- Moldan, B., Schnoor, J.L., 1992. Czechoslovakia – Examining a critically ill environment. *Environmental Science & Technology* 26, 14–21.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), 2003. Monitoring of Diesel Particulate Exhaust in the Workplace. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5040.pdf>, accessed in September 2014.
- Pinto, J.P., Stevens, R.K., Willis, R.D., Kellogg, R., Mamane, Y., Novák, J., Santrach, J., Benes, I., Lenicek, J., Bures, V., 1998. Czech air quality monitoring and receptor modeling study. *Environmental Science & Technology* 32, 843–854.
- Stevens, R.K., Pinto, J.P., Mamane, Y., Willis, R.D., 1996. Characterization and source apportionment of particulate matter in the Czech Republic. *Journal of Aerosol Science* 27, 665–686.

- Turpin, B.J., Lim, H.J., 2001. Species contributions to $PM_{2.5}$ mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602–610.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2012. Report to Congress on Black Carbon: EPA-450/R-12-001, <http://www.epa.gov/blackcarbon/2012report/fullreport.pdf>, accessed in September 2014.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1981. 40 CFR, Part 423, Appendix A –126 Priority Pollutants.
- Williams, R.W., Watts, R.R., Hartlage, T.A., Phillips, L., Lewtas, J., Dobias, L., Havrankova, J., Volf, J., Kellogg, R.B., Willis, R.D., Novak, J., 1997. Ostrava Human Exposure and Biomarker Study, EPA/600/R-97/069, August 1997.
- Willis, R.D., Ellenson, W.D., Pinto, J.P., Hartlage, T.A., Novak, J., Dostalek, J., Cernikovský, L. Bures, V., 1997. Ostrava Air Quality Monitoring and Receptor Modeling Study, EPA/600/R-97/030, April 1997.
- Yelverton, T.L.B., Hays, M.D., Gullett, B.K., Linak, W.P., 2014. Black carbon measurements of flame-generated soot as determined by optical, thermal-optical, direct absorption, and laser incandescence methods. *Environmental Engineering Science* 31, 209–215.