



PŘÍLOHA
ČASOPISU
OCHRANA OVZDUŠÍ

Praha, leden/2007

RECEPTOROVÉ MODELOVÁNÍ

PROVEDENÉ V RÁMCI PROJEKTU
MŽP VaV SM 9/14/04 — OMEZOVÁNÍ EMISÍ
ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK DO OVZDUŠÍ

Ing. Jan Velíšek
TESO Praha a.s.

Vydává Občanské sdružení

OCHRANA KVALITY OVZDUŠÍ

1. Anotace	2
2. Etapa 2004	2
3. Realizace projektu	2
3.1 Etapa 2004	2
3.2 Etapa 2005	3
3.3 Etapa 2006	3
4. Receptorové modelování	3
4.1 Porovnání imisních dat s emisními charakteristikami zdrojů	3
4.2 Statistické vyhodnocení imisních dat	6
4.3 Reconstructed Mass	7
4.4 Korelační matice	8
4.5 Rozmístění sledovaných zdrojů v zájmové oblasti	8
4.6 Rešerše o modelování	8
4.7 Modelování – Chemical Mass Balance CMB8.2	14
4.8 Závěr	16
Literatura	16
Přílohy:	17
Příklad výsledků prezentovaných programem CMB8.2 pro modelovanou skupinu zdrojů Group 2 a skupinu látek PAH	17
Příklad výsledků prezentovaných programem CMB8.2 pro modelovanou skupinu zdrojů Group 2 a skupinu látek TK	18

Editor kompendia: Ing. Jiří Kurfürst, CSc.
© Občanské sdružení ochrany kvality ovzduší

RECEPTOROVÉ MODELOVÁNÍ PROVEDENÉ V RÁMCI PROJEKTU MŽP VAV SM 9/14/04 – OMEZOVÁNÍ EMISÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK DO OVZDUŠÍ

Ing. Jan Velíšek, TESO Praha a. s.

1. Anotace

Projekt byl zaměřen na monitoring emisí významných stacionárních zdrojů v exponovaných oblastech Prahy a Ostravska pro účely modelování přenosu znečištění a pro účely hodnocení zdrojů znečišťování dle kritérií nejlepších dostupných technik (BAT) a referenční dokumentů (BREF). Zvláštní pozornost byla věnována problematice rtuti.

2. Cíle řešení projektu

Cílem řešení projektu bylo přispět k hlubšímu pochopení a návazně k řešení problémů spojených s nevyhovujícími a z hlediska některých znečišťujících látek (zejména suspendované částice, těkavé organické látky, těžké kovy a polycyklické aromatické uhlovodíky) zhoršujícími kvalitou ovzduší v konkrétních oblastech České republiky (s prioritou Prahy a Moravskoslezského kraje). Odpovědným řešitelem projektu je Ing. Vladimír Bureš, TESO Praha a. s.

3. Realizace projektu

Projekt byl realizován jako tříletý, rozvržený do let 2004–2006. V rámci jednotlivých etap byly postupně uskutečněny jednotlivé úkoly, završené v průběhu etapy 2006 receptorovým modelováním a hodnocením zdrojů znečišťování z hlediska nejlepších dostupných technik (BAT).

3.1 Etapa 2004

První etapa projektu byla zaměřena na rešeršní sběr informací s cílem maximálního využití dostupných informací pro identifikaci zdrojů sledovaných znečišťujících látek. Na jeho základě byl proveden výběr emisně významných zdrojů jako návrh pro provedení experimentálních prací v průběhu etapy 2005 (vždy 14 zdrojů v zájmové oblasti, celkem tedy 28 zdrojů). Jeden z navržených zdrojů byl vybrán pro QA/QC projektu – opakovatelnost a reprodukovatelnost měření. Na tomto zdroji bylo následně v průběhu etapy 2005 prováděno měření opakovaně v rozsahu 3 měření, na začátku, uprostřed a na závěr vzorkovací kampaně.

Samostatná pozornost byla v této fázi věnována emisím rtuti, resp. jejímu specifickému chování

s důsledky na monitoring jejich emisí a imisí. V této souvislosti byla vypracována rešeršní část řešení v rozsahu tří kapitol:

1) *Problematika emisí rtuti*

Tato část rešeršní studie pojednává o problematice emisí rtuti v následujících oblastech:

- vlastnosti rtuti
- emise rtuti
- emise rtuti a těžkých kovů v mezinárodních dohodách a v českém právním řádu
- návrh revize protokolu o těžkých kovech

2) *Metody pro stanovení rtuti v emisích a imisích*

Rešeršní studie zabývající se metodami stanovení rtuti v následujícím členění:

- metody pro stanovení rtuti v emisích
- metody pro stanovení rtuti v imisích
- stanovení organických sloučenin rtuti v různých materiálech
- analytické koncovky a další metody použitelné i pro stanovení rtuti v emisích a imisích
- analýzatorová technika, kontinuální a kvazikontinuální monitorovací systémy

3) *Emise rtuti stacionárních zdrojů*

Kapitola navazuje na předcházející části uvedením konkrétních koncentrací rtuti ze stacionárních zdrojů, a to jak celkové, tak ve třech formách:

- vázaná
- iontová
- volná

Výsledky byly pro účely vyhodnocení rozděleny do tří kategorií:

- spalovny odpadu
 - energetické zdroje
 - ostatní technologie
- a následně podrobeny statistickému vyhodnocení.

3.2 Etapa 2005

V průběhu etapy 2005 byly realizovány veškeré experimentální práce, tj. odběry vzorků a měření provozních parametrů na zdrojích emisí. Celkem bylo provedeno 30 emisních odběrů emisní modifikací aparatury VAPS. Ve specializovaných laboratořích byly provedeny analýzy vzorků získaných těmito experimentálními pracemi, v rozsahu:

- suspendované částice ($PM_{2,5}$; PM_{10} ; TSP) – analyzováno ve zkušební akreditované laboratoři č. 1461 – TESO Praha, a. s.
- těkavé organické látky (ethan, ethylen, acetylen, propan, propen, n-butan, i-butan, 1-buten, trans-2-buten, cis-2-buten, 1,3-butadien, a-pentan, i-pentan, 1-penten, 2-penten, isopren, a-hexan, i-hexen, n-heptan, n-oktan, benzen, toluen, ethylbenzen, m,p-xylen, o-xylen, 1,2,4-trimethylbenzen, 1,2,3-trimethylbenzen, ethyltolueny (o,m,p), 1,3,5-trimethylbenzen) – analyzováno ve zkušební akreditované laboratoři č. 1393.6 – Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě
- těžké kovy (antimon, arsen, berylium, cín, chrom, kadmium, kobalt, mangan, měď, nikl, olovo, rtuť, selen, telur, thalium, vanad a zinek) – analyzováno ve zkušební akreditované laboratoři č. 1163 – Ecochem, a. s.
- polycyklické aromatické uhlovodíky (fluoranten, pyren, chrysen, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(1,2,3-c,d)pyren, benzo(a)antracen) – analyzováno ve zkušební akreditované laboratoři č. 1163 – Ecochem, a. s.

Dále bylo provedeno vyhodnocení emisních charakteristik měřených zdrojů – byly získány tzv. podpisy zdrojů (v grafické podobě prezentované formou „emisní charakteristiky zdroje“) a QA/QC metody. Rovněž byla rozšířena databáze experimentálních dat k problematice rtuti, prezentovaná v rámci třetí kapitoly rešeršní studie v etapě 2004.

Výstupem této části bylo databázové zpracování výsledků v posloupnosti: technologie – čištění – koncentrace látek – emise – emisní faktory.

3.3 Etapa 2006

V rámci etapy 2006 projektu:

- bylo provedeno porovnání databáze s aktuálním stavem dokumentů BAT/BREF včetně zpracování návrhů řešení ve sledovaných oblastech. Sledované zdroje byly v souladu s referenčními dokumenty (BREF) rozděleny do oblastí
 - velká spalovací zařízení
 - aglomerace
 - koksovny
 - kovárny a slévárny
 - cementárny a vápenky
 - spalovny odpadu

Hodnocení BAT bylo provedeno ve vztahu k ochraně ovzduší a bylo zaměřeno zejména na tyto oblasti

- vykládka, skladování a manipulace s palivem a aditivy
 - spalování
 - teplná účinnost
 - emise prachu
 - emise SO_2
 - emise NO_x
 - emise CO
 - emise chlorovodíku a fluorovodíku
 - techniky ke zvýšení účinnosti a využití paliva
 - emise čpavku (při instalovaném systému SCR či NSCR)
 - využití odpadních zbytků ze spalování
- experimentální data získaná v rámci etapy 2005 byla využita pro receptorové modelování. Tato problematika se dále věnuje kapitola 4.
 - byla aktualizována rešeršní část projektu zaměřená na problematiku emisí a monitoringu rtuti. Aktualizace rešeršní části projektu byla rozdělena do následujících kapitol
 - zdroje emisí těžkých kovů
 - toxické vlastnosti těžkých kovů
 - problematika emisí rtuti

Další část tohoto článku se podrobněji zabývá provedeným receptorovým modelováním.

4. Receptorové modelování

Cílem receptorového modelování bylo vyhodnocení experimentálních dat získaných v průběhu druhé etapy projektu VaV SM 9/14/04 – Omezování emisí znečišťujících látek do ovzduší v roce 2005. Přestože v rámci tohoto projektu byla získávána pouze emisní data za účelem rozšíření databáze podpisů zdrojů, do vyhodnocení byla zahrnuta i imisní data získaná v rámci projektu VaV 740/06/01. Emisní a imisní údaje jsou natolik vzájemně provázané a ovlivněné, že je pro vyhodnocení nelze zpracovávat odděleně.

První kapitoly řeší přípravu získaných dat pro vytvoření vstupních souborů do programu Chemical Mass Balance 8.2, který je následně pro receptorové modelování využit. Důležité je přenést těžiště zájmu na „předpřipravu“ dat vstupujících do receptorového modelování a výběr příslušných proměnných provádět na základě závěrů, plynoucích právě ze zpracování surových dat.

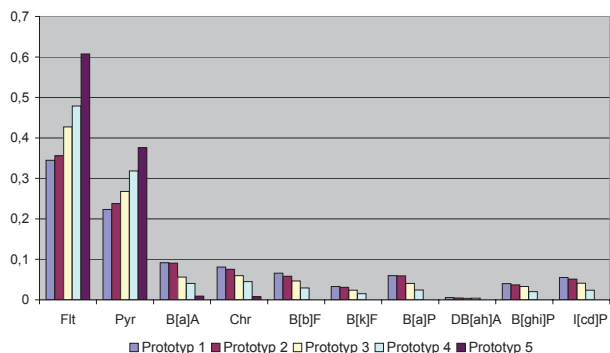
4.1 Porovnání imisních dat s emisními charakteristikami zdrojů

Vyhodnocení imisních dat pořízených na stanici AIM v Ostravě – Přívozu multivariačními statistickými metodami bylo již předmětem průběž-

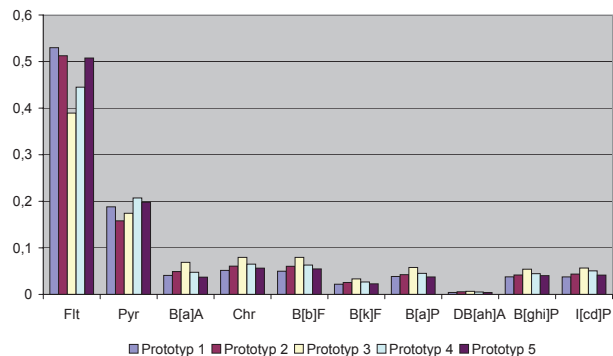
Tabulka 1
Prototypy PAH podzim

PROTOTYP	Flt	Pyr	B[a]A	Chr	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P	I[cd]P
1	85,7	55,4	22,8	20,1	16,4	8,2	14,8	1,4	10,0	13,7
2	51,9	34,7	13,2	11,0	8,5	4,5	8,6	0,6	5,4	7,4
3	29,9	18,7	3,9	4,2	3,3	1,7	2,8	0,2	2,3	2,9
4	4,2	2,8	0,4	0,4	0,3	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2
5	181,9	112,4	2,7	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Graf A1
Poměrné zastoupení PAH v souboru podzim



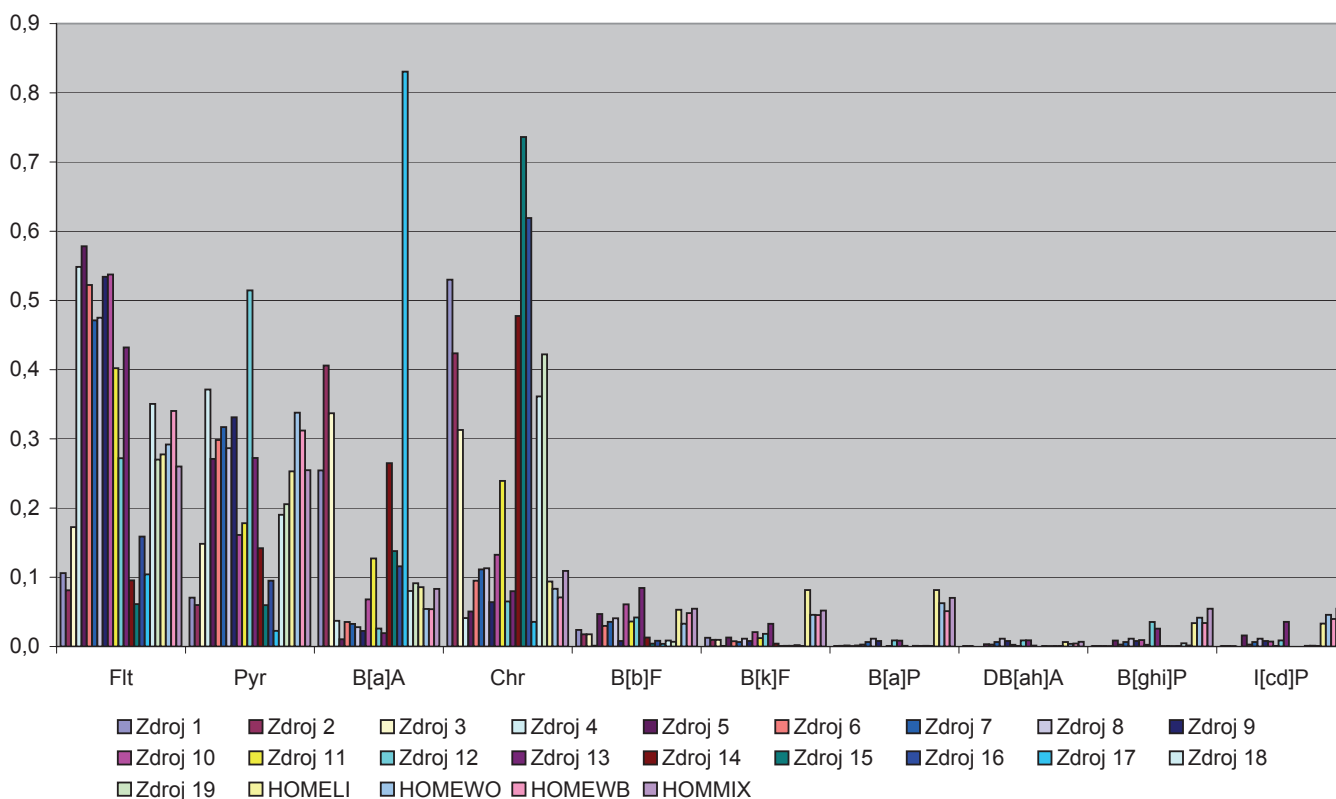
Graf A2
Poměrné zastoupení PAH v souboru jaro



Tabulka 2
Prototypy PAH jaro

PROTOTYP	Flt	Pyr	B[a]A	Chr	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P	I[cd]P
1	30,6	10,9	2,4	3,0	2,9	1,3	2,2	0,2	2,2	2,2
2	54,3	16,7	5,2	6,4	6,4	2,7	4,5	0,6	4,4	4,6
3	39,2	17,5	6,9	8,0	8,0	3,3	5,8	0,7	5,4	5,7
4	23,0	10,7	2,5	3,4	3,3	1,4	2,3	0,3	2,3	2,6
5	15,8	6,2	1,2	1,8	1,7	0,7	1,2	0,1	1,3	1,3

Graf A3
Poměrné zastoupení PAH ve zdrojích emisí



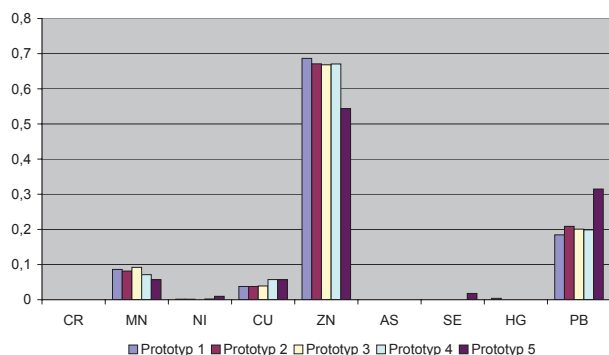
Tabulka 3
Prototypy TK jaro

PROTOTYP	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Se	Hg	Pb
1	0.0	19.2	0.3	8.4	153.3	0.0	0.0	0.9	41.2
2	0.0	34.6	0.5	16.0	285.1	0.0	0.0	0.0	88.7
3	0.0	12.3	0.0	5.2	89.3	0.0	0.0	0.0	26.8
4	0.0	6.8	0.2	5.5	63.8	0.0	0.0	0.0	18.9
5	0.0	2.6	0.4	2.6	24.5	0.0	0.8	0.0	14.2

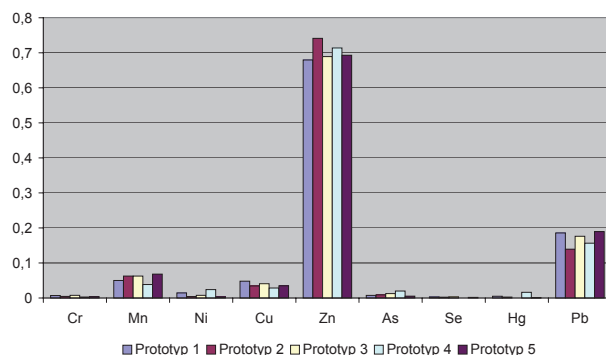
Tabulka 4
Prototypy TK jaro

PROTOTYP	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Se	Hg	Pb
1	3.1	22.0	6.4	21.0	298.3	3.3	1.3	2.2	81.5
2	3.4	46.1	3.0	25.3	545.8	6.6	1.7	1.9	102.6
3	2.0	16.2	2.0	10.5	177.7	3.2	0.9	0.0	45.4
4	0.1	1.7	1.1	1.3	31.6	0.9	0.0	0.7	6.9
5	7.4	134.8	6.0	68.8	1370.9	10.3	3.4	1.7	374.9

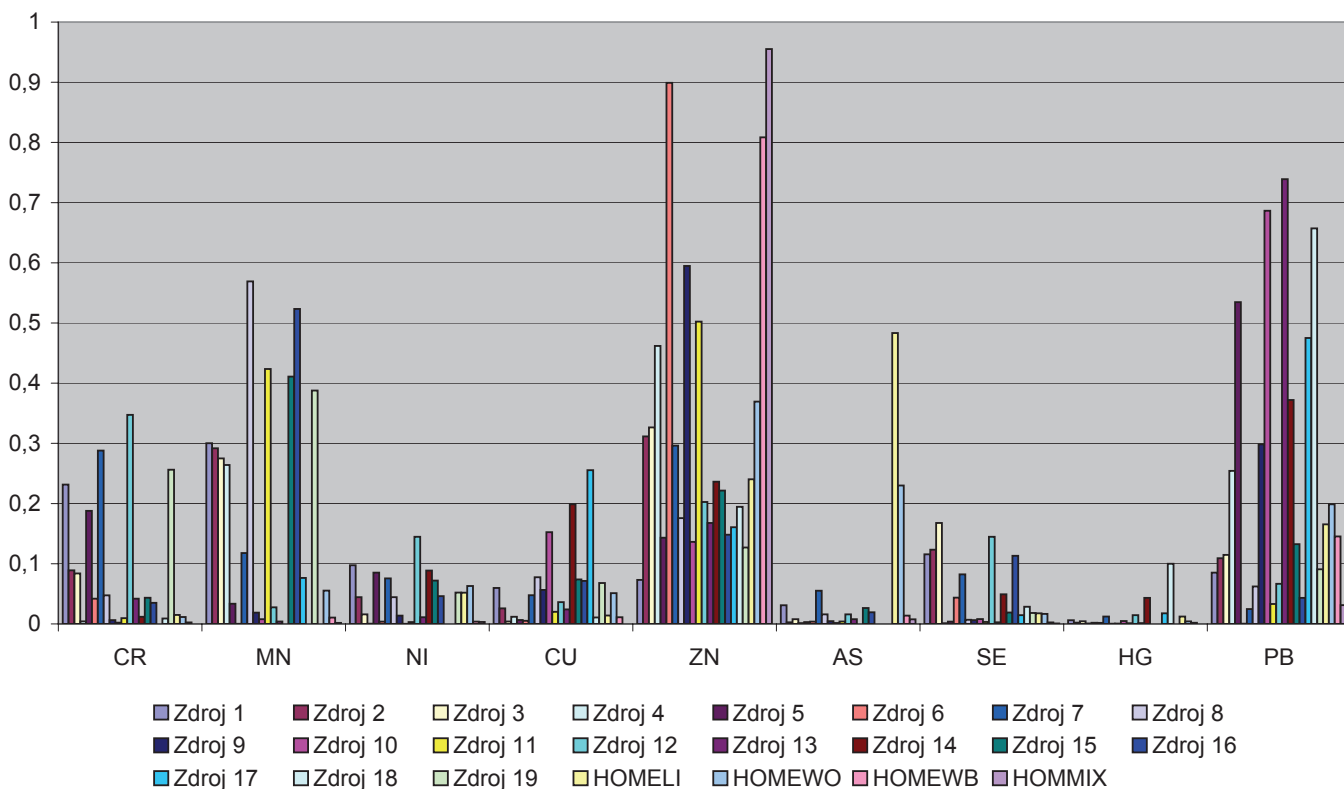
Graf A4
Poměrné zastoupení TK v souboru kovy – jaro



Graf A5
Poměrné zastoupení kovů v souboru TK – podzim



Graf A6
Poměrné zastoupení TK v emisních zdrojích



né zprávy projektu MŽP VaV 740/06/01 a nebude zde tedy opakováno. V kontextu tohoto dokumentu je však důležité připomenout závěry plynoucí z této analýzy.

V rámci této zprávy bylo též provedeno srovnání prototypů jednotlivých souborů imisních dat (těžké kovy (dále TK) – jaro, TK – podzim, PAH – jaro, PAH – podzim) s emisními podpisy zdrojů. Toto porovnání je dále rozšířeno o emisní charakteristiky zdrojů získané v rámci projektu VaV SM 9/14/04.

4.1.1 Srovnání prototypů jednotlivých souborů s podpisem zdroje

Na grafech ze strany 4 a 5 je provedeno srovnání prototypů jednotlivých souborů imisních dat, vypočtených metodou shlukování k-průměru s podpisem zdrojů pro PAH a TK. Ve všech případech je použito poměrné zastoupení jednotlivých složek jak v prototypu, tak v podpisu zdrojů.

V tabulkách na straně 4 a 5 jsou uvedeny charakteristiky jednotlivých shluků (těžiště shluků) neboli prototypy shluků. Z obrázků je patrné, že profily imisních dat pro jaro i podzim pro skupinu PAH a kovů jsou obdobné. Podobnost mezi profily imisních dat a emisních zdrojů řeší dále kapitola Korelační matice.

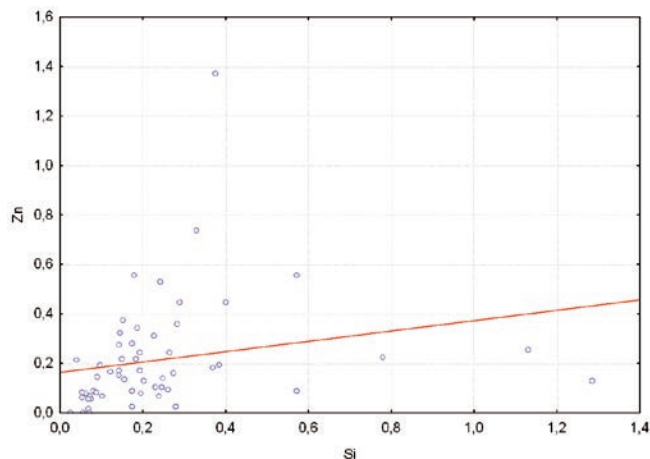
4.1.2 Závěr

Připomínáme též závěry plynoucí z již zmiňované průběžné zprávy projektu MŽP VaV 740/06/01: „Soubory pocházející z oblasti Ostravy byly podrobeny zpracování multivariační analýzou. Bylo zjištěno, že imisní data pocházejí minimálně ze tří typů emisních zdrojů“.

Zn

Statistické shrnutí; ZP: ZNCO (Time series imise v TESO výsledky.stw)	
Statist.	Hodnota
Vícenás. R	0.60785
Vícenás. R ²	0.36948
Přizpůs. R ²	0.35802
F (1,55)	32.22968
p	0.00000
Sm. chyba odhadu	0.24620

Zn vs. Si



4.2 Statistické vyhodnocení imisních dat

Protože výsledky imisního monitoringu jsou zatíženy chybou způsobenou sekundární prašností, resp. částicemi horní vrstvy zemské kůry, které exponovaly filtry umístěné ve stanici AIM Ostrava Přívoz, je nutné získat ze

Výsledky regrese se závislou proměnnou: ZNCO (Time series imise v TESO výsledky.stw) R = .60784923 R ² = .36948069 Upravené R ² = .35801670 F(1,55) = 32.230 p < .00000 Směrod. chyba odhadu: .24620						
N = 56	Upravené R	Sm. chyba beta	B	Sm. chyba B	t(55)	úroveň p
SICO	0.607849	0.107070	0.557448	0.098192.	5.677119	0.000001

Zn/Si > 1.7

Statistické shrnutí; ZP: ZNCO (Time series imise v TESO výsledky.stw) Filtr pro zahrnutí: ZNCO/SICO > 1.7	
Statist.	Hodnota
Vícenás. R	0.9664
Vícenás. R ²	0.9339
Přizpůs. R ²	0.9266
F (1,9)	127.2099
p	0.0000
Sm. chyba odhadu	0.1611

souboru naměřených imisních dat zdrojový profil tohoto znečištění (soil source profile). K tomu je možné využít statistického vyhodnocení imisních dat formou regrese se závislou proměnnou, kdy nejlepším ukazatelem je závislost dané znečišťující látky na Si (tato metodika byla využita po konzultacích s pracovníky Center for Air Resources Engineering and Science in Clarkson University).

Navíc je nutné zdůraznit, že sekundární prašnost v zájmové lokalitě je kontaminována znečišťujícími látkami pocházejícími z průmyslových aplikací a následně suspendovaných na povrchu. Tyto bude následně možno identifikovat porovnáním se standardním složením kůry zemské vrstvy.

Výsledky regrese se závislou proměnnou: ZNCO (Time series imise v TESO výsledky.stw) R = .96639822 R ² = .93392553 Upravené R ² = .92658392 F(1,9) = 127.21 p < .00000 Směrod. chyba odhadu: .16107 Filtr pro zahrnutí: ZNCO/SICO > 1.7						
N = 10	Upravené R	Sm. chyba beta	B	Sm. chyba B	t(55)	úroveň p
SICO	0.966398	0.085683	2.699854	0.239376.	11.27874	0.000001

Zn/Si > 0.333

Statistické shrnutí; ZP: ZNCO (Time series imise v TESO výsledky.stw) Filtr pro zahrnutí: ZNCO/SICO > 0.333	
Statist.	Hodnota
Vícenás. R	0.92501
Vícenás. R ²	0.85564
Přizpůs. R ²	0.84121
F (1,10)	59.27235
p	0.00002
Sm. chyba odhadu	0.04616

K analýze imisních dat provedené dále byl využit software Statistica CZ ve verzi 7.1. V následujícím textu je uvedeno:

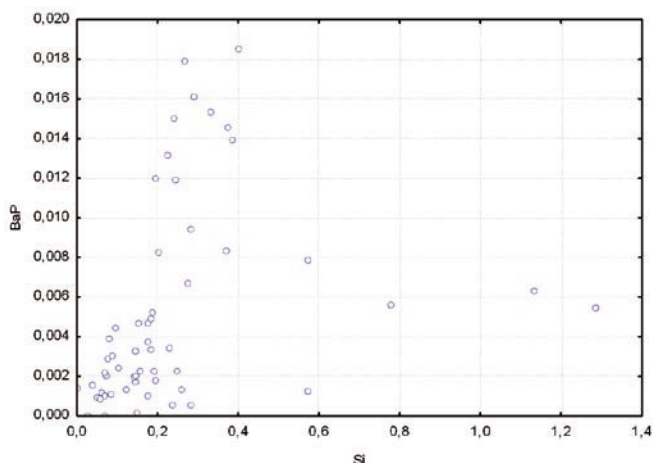
- statistické shrnutí
- výsledky regrese se závislou proměnnou

Analýzy jsou řazeny v pořadí:

- a) regrese znečišťující látka vs. Si
- b) dle výsledků předcházející analýzy jsou stanoveny podmínky pro výběr dat pro další dvě analýzy v krajních oblastech grafu
- c) provedeny jsou další dvě regresní analýzy na základě výběru určité skupiny ze všech vstupních dat

Výsledky regrese se závislou proměnnou: ZNCO (Time series imise v TESO výsledky.stw) R = .92500933 R ² = .85564226 Upravené R ² = .84120649 F(1,10) = 59.272 p < .00002 Směrod. chyba odhadu: .04616 Filtr pro zahrnutí: ZNCO/SICO > 0.333						
N = 11	Upravené R	Sm. chyba beta	B	Sm. chyba B	t(55)	úroveň p
SICO	0.925009	0.120149	0.176614	0.022940	7.698854	0.000016

BaP vs. Si



Na základě takto shromážděných výsledků byl sestaven imisní source profile (viz. dále), který byl následně porovnán se standardním složením kůry zemské vrstvy (soil profile).

Znečišťující látky jsou označeny chemickými značkami (prvky) resp. zkratkami chemických názvů (PAH).

Z důvodu omezeného rozsahu tohoto článku uvádíme vždy pouze vzorové zpracování pro jeden TK a jeden PAH.

Vysoké hodnoty BaP společně s nízkými hodnotami Si jsou charakteristické pro technologie výroby koksu. Druhá charakteristika patrná z předcházejícího grafu vyznačující se malými hodnotami BaP a vysokými hodnotami Si (zastoupena nižším počtem hodnot než výroba koksu avšak přesto nezanedbatelná) indikuje vysokoteplotní spalování, případně emise z dopravy.

Tabulka 5
Imisní Source Profile (analýza imisních dat)

Al	Ni	Cr	Cu	K	Mg
0,14890	0,00913	0,00438	0,00934	0,61111	0,08444
S	Ca	Fe	Na	P	Zn
1,65660	0,25347	0,55008	0,54180	0,02536	0,17661
Pb	Cl	Mn	Rb	Sr	Zr
0,07182	0,65311	0,02510	0,00328	0,00903	0,00371

Tabulka 6
Skutečné složení zemské kůry

Element Crust mg/kg	Ac	Ag	Al	Ar	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br
	5.5E-10	0.075	82300	3.5	1.8	0.004	10	425	2.8	0.0085	2.4
C	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	
	200	41500	0.15	66.5	145	25	102	3	60	5.2	3.5
Eu	F	Fe	Ga	Gd	Ge	H	He	Hf	Hg	Ho	
	2	585	56300	19	6.2	1.5	1400	0.008	3	0.085	1.3
I	In	Ir	K	Kr	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	
	0.45	0.25	0.001	20900	0.0001	39	20	0.8	23300	950	1.2
N	Na	Nb	Nd	Ne	Ni	O	Os	P	Pa	Pb	
	19	23600	20	41.5	0.005	84	461000	0.0015	1050	1.4E-06	14
Pd	Po	Pr	Pt	Ra	Rb	Re	Rh	Rn	Ru	S	
	0.015	2E-10	9.2	0.005	9.0E-07	90	0.0007	0.001	4E-13	0.001	350
Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	
	0.2	22	0.05	282000	7.05	2.3	370	2	1.2	0.001	9.6
Ti	Tl	Tm	U	V	W	Xe	Y	Yb	Zn	Zr	
	5650	0.85	0.52	2.7	120	1.25	0.00003	33	3.2	70	165

4.2.1 Výsledky statistického zpracování imisních dat

Imisní source profile získaný zpracováním imisních dat je uveden v následující tabulce. Zastoupení jednotlivých prvků je poměrově (vztaženo k Si) tak, jak vyžaduje tvorba zdrojových profilů.

Tabulka 7
Soil Profile (vyjádřeno ze skutečného složení zemské kůry)

Al	Ni	Cr	Cu	K	Mg
0,291844	0,000298	0,000362	0,000213	0,074113	0,082624
S	Ca	Fe	Na	P	Zn
0,001241	0,147163	0,199645	0,083688	0,003723	0,000248
Pb	Cl	Mn	Rb	Sr	Zr
0,000050	0,000514	0,003368	0,000319	0,001311	0,000585

4.2.2 Skutečné složení zemské kůry

Následující složení zemské kůry uvádí Abundance of Elements in the Earth's Crust & In The Sea by Manson.

Složení zemské kůry prezentované v tabulce 6 je dále převedeno do formy zdrojového profilu (vyjádřeno poměrově k Si) a porovnáno s imisním zdrojovým profilem získaným ze statistického vyhodnocení imisních dat pro lokalitu Ostrava.

4.2.3 Porovnání profilů

V tabulce 8 je provedeno porovnání soil profile získaného ze skutečného složení zemské kůry a imisního source profile získaného z naměřených imisních dat. Z výsledků je patrné, že na imisním znečištění se podílí kromě sekundární prašnosti emisní zdroje emitující zejména S, Pb, Cl a Zn.

Tabulka 8
Porovnání Imisního Source Profile/Soil Profile (Manson)

Al	Ni	Cr	Cu	K	Mg
0,51	30,66	12,11	43,92	8,25	1,02
S	Ca	Fe	Na	P	Zn
1 334,74	1,72	2,76	6,47	6,81	711,50
Pb	Cl	Mn	Rb	Sr	Zr
1 446,68	1 270,19	7,45	10,28	6,88	6,34

4.3 Reconstructed Mass

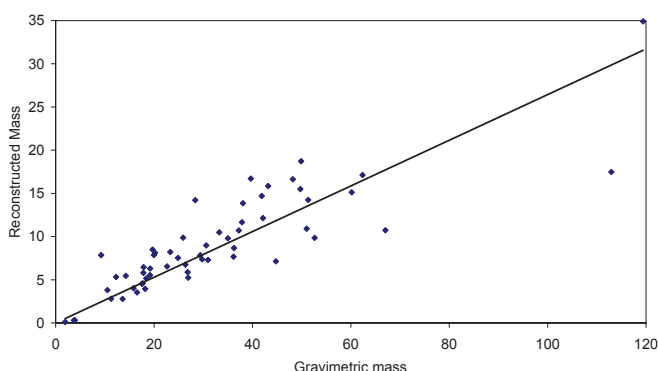
Provedená imisní analýza umožnila analyticky stanovit dostatečný počet prvků využitelných pro následné dopočtení (odhad) koncentrací sloučenin obsažených ve venkovním vzduchu.

Jedná se o stanovení tzv. Reconstructed Mass, kdy byly na základě provedené prvkové analýzy dopočteny sloučeniny Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO_4 , NaO , KO , CaO_2 a $(NH_4)_2SO_4$.

Závislost mezi Reconstructed Mass a Gravimetric Mass (naměřená koncentrace $PM_{2.5}$) poskytuje představu o podílu zjištěných emisí. V tomto konkrétním případě se jedná o poměrně nízké číslo (30 %) což indikuje velké množství OC/EC, který nebyl analyzován. Toto číslo také odpovídá tomu, že uhlíkatý aerosol tvoří 30–60% celkové hmoty jemné frakce atmosférického aerosolu.

Graf 7

Reconstructed Mass/Gravimetric Mass



4.4 Korelační matice

K odhadu prvotní identifikace možných původců znečištění mohou do jisté míry sloužit i v tabulce 9 a 10 uvedené korelační matice pro PAH a TK. Jedná se o korelační matice sestavené pro jednotlivé emisní charakteristiky sledovaných zdrojů (podpisy zdrojů) a prototypy charakterizující obě měsíční imisní etapy na jaře a podzim roku 2003.

4.4.1 Korelační matice PAH

Do korelační matice pro PAH jsou kromě emisních charakteristik 19ti velkých zdrojů (označeny jako Zdroj 1–19, v rámci tohoto zveřejnění nelze zdroje označit konkrétně, nicméně v dalším textu prezentované závěry a doporučení byly v rámci projektu pochopitelně vztaheny na konkrétní zdroje znečišťování ovzduší) zahrnuty též emisní podpisy pro malá topeniště získané v rámci projektu MŽP VaV SM 9/9/04 (označeny HOME1, HOMEWO, HOMEWB a HOME19) v závislosti na spalovaném palivu) a deset tzv. prototypů, vždy pět charakterizujících jednu imisní (jarní Prototyp J resp. podzimní Prototyp P) etapu.

Jak je vidět z korelační matice uvedené v tabulce 9, všechny imisní prototypy poměrně dobře korelují s domácími topeništi. To by ukazovalo na částečný původ znečištění ve spalování paliv v malých tepelných zdrojích, které jsou ve sledované oblasti hojně rozšířeny. Významný podíl malých topenišť na imisním znečištění je způsoben zejména velkým počtem obcí bez plynofikace, zejména v okolí Ostravy². Zpochybnitelná je korelace mezi prototypy charakterizujícími jarní imisní etapu, kdy se ve sledovaném období již nepředpokládá provoz malých topenišť pro lokální vytápění.

Naopak nepochybnitelný je příspěvek koksoven k imisní situaci ve sledované lokalitě, který vyplynul již ze statistického zpracování imisních dat

¹ viz. Aplikace difúzního denuderu při vzorkování uhlíkatých aerosolů a analýze OC/EC; Mikuška, Večeřa, Bartošiková, Maenhaut, Chi; Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Brno a Department of Analytical Chemistry, Ghent University, Belgium

² viz. Sociálně ekonomická analýza Moravskoslezského kraje (www.kr-moravskoslezsky.cz/rr_prk01.html)

uvedeného v kapitole 3. Imisní prototypy korelují jak se Zdrojem 18, tak se zdroji 5 a 13. To jen dokazuje, že technologie výroby koksu je významným emitentem polycyklických aromatických uhlovodíků.

Zajímavé jsou také hodnoty korelačních koeficientů mezi imisními prototypy a Zdrojem 10 resp. Zdrojem 4. Samotný Zdroj 10 nemůže vzhledem k poloze a převládajícím směrům větru výrazněji ovlivňovat kvalitu ovzduší na sledované stanici AIM Ostrava – Přívoz, avšak v její bezprostřední blízkosti se nacházejí obdobné technologie jiného provozovatele. Ty mají patrně významný vliv na kvalitu ovzduší v jejich okolí, avšak zadavateli projektu se nepodařilo získat od zástupců výše uvedených zdrojů souhlas se spoluprací na tomto projektu, tudíž jejich emisní charakteristiky nejsou známy.

Patrná je rovněž korelace imisních prototypů s některými velkými energetickými zdroji spalující pevná paliva – uhlí a biomasu.

4.4.2 Korelační matice TK

Do korelační matice pro TK jsou stejně jako u korelační matice pro PAH kromě emisních charakteristik 19ti velkých zdrojů zahrnuty též emisní podpisy pro malá topeniště získané v rámci projektu MŽP VaV SM 9/9/04 a deset tzv. prototypů, vždy pět charakterizujících jednu imisní (jarní resp. podzimní) etapu.

Jak je vidět z korelační matice uvedené v tabulce 10, všechny imisní prototypy poměrně dobře korelují s domácími topeništi (vyjma spalování hnědého uhlí). To by ukazovalo na částečný původ znečištění ve spalování paliv v malých energetických zdrojích, které jsou ve sledované oblasti hojně rozšířeny. Zpochybnitelná je korelace mezi prototypy charakterizujícími jarní imisní etapu, kdy se ve sledovaném období již nepředpokládá provoz malých topenišť pro lokální vytápění.

Stejně jako v případě PAH, je zde patrná korelace se Zdrojem 4 a některými velkými energetickými zdroji na pevná paliva.

4.5 Rozmístění sledovaných zdrojů v zájmové oblasti

Pro výběr zdrojů vstupujících do matematického modelu (počet modelovaných zdrojů může být pouze menší nebo roven počtu znečišťujících látek) je do jisté míry rozhodná poloha daného zdroje. Tu uvádí záznam na obrázku 1.

4.6 Rešerše o modelování

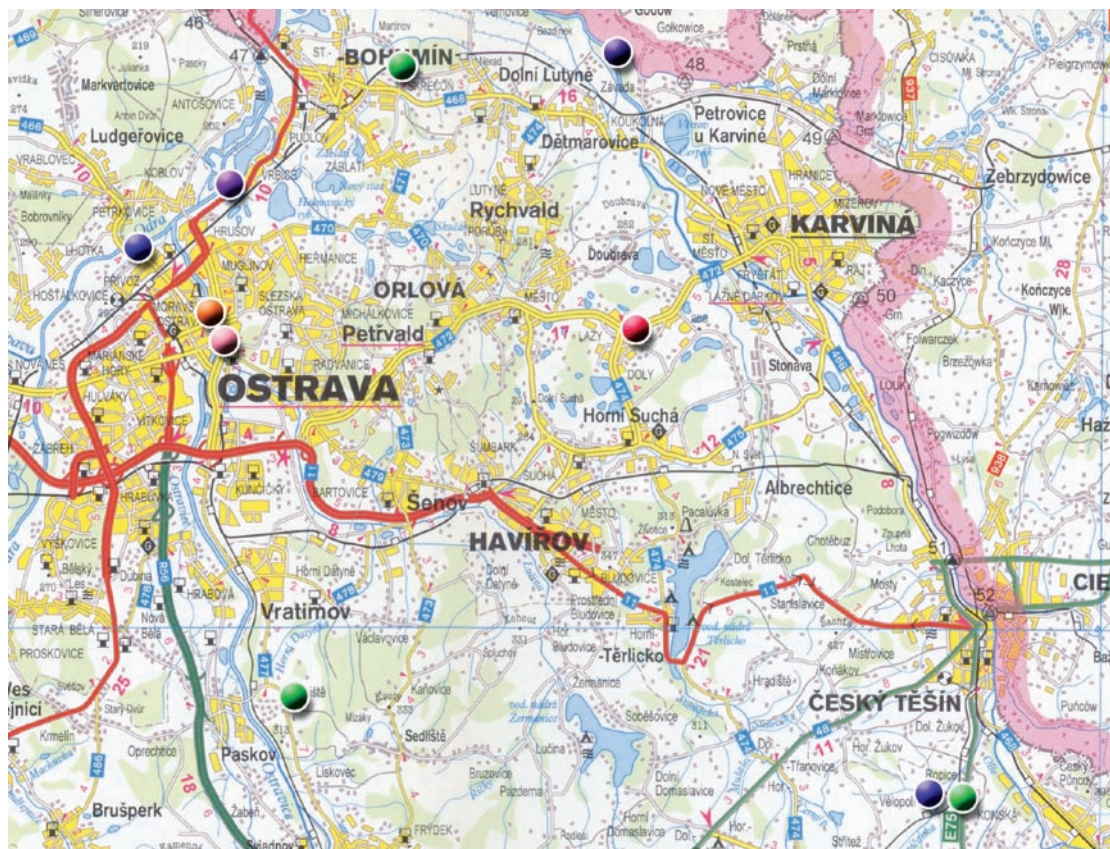
4.6.1 CMB8.2

Model Chemical Mass Balance (dále jen CMB) je jedním z matematických modelů sloužících k receptorovému modelování. CMB lze získat s poměrně rozsáhlou průvodní dokumentací a příkladovými vstupními daty na internetových stránkách U.S. Environmental Protection Agency (www.epa.gov). Receptorové modelování používá fyzikální a chemické charakteristiky plynů a tuhých částic, změřené na zdroji znečišťování a v místě příjemce (receptoru) k identifikaci a kvantifikaci příspěvku konkrétního zdroje (zdrojového typu) ke koncentraci znečišťující látky v místě příjemce (imisní odběrové místo).

Výsledky receptorového modelování mohou být porovnávány s výsledky disperzních modelů (rozptylové studie), které používají emisní parametry zdroje, meteorologická data a popis mechanismů chemické transformace k odhadu příspěvku každého emisního zdroje znečišťování ke koncentraci dané znečišťující látky v místě příjemce.

Základními požadavky pro uskutečnění receptorového modelování s dobrými výsledky je:

- stabilita emisních zdrojů v monitorovaném období
- nalezení všech významných emisních zdrojů, které přispívají k charakterizaci imisních míst
- chemické látky spolu nereagují, sčítají se lineárně



d) počet zdrojů (kategorií zdrojů) je menší nebo roven počtu znečišťujících látek

e) nejistoty měření jsou náhodné, není mezi nimi korelace a jsou normálně rozložené

V tomto matematickém modelu je koncentrace C_i látky i naměřená v receptoru vyjádřena jako:

$$C_i = \sum a_{ij} S_j + e_i$$

kde

C_i je koncentrace látky i naměřená v receptoru

a_{ij} je frakce látky i ve zdroji j

e_i je rozdíl mezi naměřenou a vypočtenou koncentrací látky i

S_j je hmotnostní příspěvek zdroje j

Účelem receptorového modelování je „přidělit“ imisní koncentrace $PM_{2.5}$; PM_{10} (případně jiné skupiny polutantů – PAH, TK, VOC apod.) emisním zdrojům, tedy na základě imisního monitoringu identifikovat příspěvek emisního původce k danému znečištění. CMB model vyjadřuje všechny měřené koncentrace znečišťujících látek jako lineární součet produktů zdrojových profilů a příspěvků zdrojů a následně řeší sadu lineárních rovnic.

Vstupní informace do modelu obsahují:

- zdrojové profily znečišťujících látek (source profile) obsahující normalizovaná množství znečišťujících látek
- koncentrace znečišťujících látek zjištěné v místě receptoru (příjemce) – tedy údaje o imisních koncentracích
- reálné nejistoty pro zdrojové a receptorové hodnoty pro každou znečišťující látku, každý den imisního monitoringu a každý emisní zdroj

Výstupní informace z modelu obsahují:

- příspěvek každého zdrojového profilu k imisnímu zatížení

Práce s modelem představuje zejména:

- **zhodnocení použitelnosti modelu** (dostatečný počet znečišťujících látek, identifikace majoritních emisních znečišťovatelů v zájmové oblasti, existence vstupních hodnot s „rozumnými“ nejistotami)
- **výběr zdrojových profilů** s ohledem na potenciální původce (výsledky předběžných analýz jako korelační matice, meteorologická data, poloha jednotlivých zdrojů, typy zdrojů či technologií, které se vyskytují v zájmových oblastech, sezónní emitenti, nekolineární profily)
- **stanovení počátečního příspěvku zdroje (SCE)** – použití různých kombinací zdrojových profilů a volba vhodných znečišťujících látek (fitting species), stanovení vlivu změny kombinace těchto proměnných na výsledky receptorového modelování
- **zkoumání výstupů z modelu** – vyhodnocení smyslu prostorově a časově závislých výsledků s ohledem na převládající meteorologické podmínky a typy emisních zdrojů
- **ověření** jak přidání či odstranění některých znečišťujících látek či zdrojových profilů ovlivní výsledky receptorového modelování
- **identifikace odchylek od požadavků modelu** (viz. výše) – stabilita emisních zdrojů v čase, znalost emisních podpisů majoritních zdrojů, nezávislé zdrojové profily atd.)
- **identifikace a korekce** chyb vstupů do modelu (zvýšení nejistot, identifikace a označení chybějících dat -99., rozdělení zdrojů dle meteorologických dat)
- **ověření shody a stability SCE** (nahrazení různých profilů pro stejné zdrojové typy, přidání či odebrání znečišťujících látek z kategorie fit (vhodné), zkoumání příspěvků zdrojů pro individuální znečišťující látky)
- **vyhodnocení výsledků** modelu CMB8.2 s ohledem k metodám stanovení původců znečištění (porovnání SCE mezi různými imisními stanicemi, aplikace jiných receptorových metod a porovnání výsledků, aplikace disperzních modelů (rozptylová studie) a porovnání výsledků apod.)

4.6.2 Vyhodnocení výstupů z modelu CMB8.2

Součástí výstupních souborů modelu CMB8.2 je řada ukazatelů, charakterizujících kvalitu a spolehlivost prezentovaných výsledků, jedná se zejména o:

- **R²** je využito k posouzení odchylky v imisních koncentracích znečišťujících látek, která je vyjádřena jako vypočtené koncentrace znečišťujících látek prostřednictvím lineární regrese. Maximální hodnota je 1.0, lepší SCE vysvětlí změřené koncentrace.
- **standard error** je odchylka SCE
- **chi square** (χ^2) je použito k posouzení nejistoty vypočtených koncentrací znečišťujících látek (vážená suma mocnin rozdílů mezi vypočtenou a změřenou koncentrací). Hodnoty menší než 1.0 indikují velmi dobrou shodu
- **percent mass** je procentní podíl sumy modelem spočítaných SCE k celkové naměřené koncentraci, hodnota blízko 100% může být matoucí, protože někdy i nekvalitní údaje mohou vést k velké percent mass
- **t-statistic** je poměr mezi SCE k její standardní odchylce. Standardní odchylka SCE je indikátorem precizního odhadu modelu. Hodnoty < 2.0 identifikují odhad modelu, který není významně rozdílný od 0
- **degrees of freedom** je počet znečišťujících látek označených jako fit (vstupujících do modelu) mínus počet zdrojů označených jako fit. Některé výzkumy doporučují $df \gg 5$
- **ratio of the mass** je poměr mezi vypočtenou koncentrací (C) a změřenou koncentrací (M) a slouží k identifikaci znečišťujících látek pod či nad hodnotou vypočtenou modelem. $Ratio > 1.0$ znamená, že více hmoty pro danou znečišťující látku bylo spočteno modelem než bylo naměřeno v imisním monitoringu
- **ratio of the residuals to the uncertainty** je rozdíl mezi C a M dělený nejistotou. Používá se k identifikaci znečišťujících látek pod či nad hodnotou vypočtenou modelem.
- **MPIN** (normalizovaná modifikovaná pseudo-inversní matice) diagnostikuje výstupy, indikuje stupeň vlivu každé znečišťující látky k příspěvku a standardní chybu odpovídající kategorie zdroje. MPIN je normalizována tak, že dává hodnoty od -1.0 do 1.0. Hodnoty v MPIN s absolutní hodnotou od 0.5 do 1.0 jsou spojeny se znečišťující látkou mající vliv na celkový příspěvek

Tabulka 11

Cílové hodnoty výsledkových parametrů

Parametr	Cílová hodnota
R ²	0,8–1
Standard error (STDERR)	< SCE
χ^2	< 4,0
percent mass	80–120 %
degrees of freedom	> 5
t-statistic (TSTAT)	> 2,0
ratio C/M (calculated/measured)	0,5–2,0
ratio R/U (residuals/uncertainties)	-2,0–2,0

4.6.3 EPA PMF 1.1

Positive Matrix Factorization (dále jen PMF) je nástroj sloužící ke statistickému zpracování naměřených dat. PMF představuje nový přístup k provádění faktorové analýzy. Patří do skupiny analýz, které eliminují duplicity a zhušťují informace obsažené v původních proměnných do menšího počtu vzájemně nekorelovaných proměnných. PMF je využitelný speciálně při delších imisních měřicích etapách, kdy jsou znečišťující látky na síti monitorovacích stanic sledovány v průběhu např. několika let a tento rozsáhlý soubor dat je pro další zpracování potřeba nějakým způsobem vyhodnotit. PMF není přímo využitelný pro pouhé dvě měsíční

etapy, ale pro příklad jeho výstupy pro imisní data zjištěná v rámci projektu VaV 740/06/01 v Ostravské oblasti níže uvádíme. K uvedeným výsledkům je však potřeba přistupovat **pouze** jako k rešeršní ukázce, získané faktory nemohou být a nejsou dále při modelování využity.

EPA PMF je v podstatě grafické rozhraní modelu Positive Matrix Factorization, pracující na základě multivariačních nástrojů implementovaných v programu ME-2. EPA PMF 1.1 řeší hlavní problémy receptorového modelování použitím omezení počtu dat, vážení (průměrů) a metody nejmenších čtverců.

Model obecně předpokládá p zdrojů nebo zdrojových typů působících na receptor (příjemce) a lineární kombinace působení těchto p zdrojů způsobuje na receptoru pozorované koncentrace různých znečišťujících látek. Matematicky vyjádřeno:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ij} f_{kj} + e_{ij}$$

kde:

x_{ij} je koncentrace znečišťující látky zjištěná u příjemce (a tedy známá)

i představuje i -tý den

j představuje j -tou znečišťující látku

g_{ik} je příspěvek k -tého faktoru k receptoru pro i -tý den

f_{kj} je příslušná frakce k -tého faktoru a j -té znečišťující látky a

e_{ij} je zbytek (rozdíl) pro i -tý den a j -tou znečišťující látku

V EPA PMF je předpoklad, že pouze x_{ij} je známo, přičemž cílem analýzy je odhadnout příspěvek g_{ik} a frakci f_{kj} . Dalším předpokladem je, že příspěvky jednotlivých zdrojů jsou „nezáporné“. Dodatečně EPA PMF dovoluje uživateli říci, jak velká nejistota je přidělena každému x_{ij} . Údajům s velkými nejistotami není dovoleno ovlivnit odhad příspěvku k danému profilu tak výrazně, jako údajům s menší nejistotou.

Úkolem EPA PMF je tedy minimalizovat sumu mocnin

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2$$

kde:

s_{ij} je nejistota příslušící j -té znečišťující látce pro i -tý den

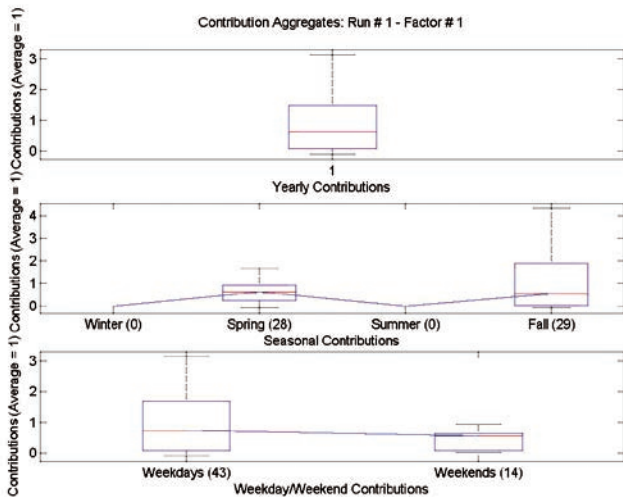
Positive Matrix Factorization může být použit k určení zdrojových profilů založených na imisních datech.

- PMF používá Metodu nejmenších čtverců vhodnou pro data s normálním rozdělením a Metodu maximální věrohodnosti odhadu pro data s logaritmicke normálním rozdělením
- PMF normalizuje datové body jejich analytickými nejistotami
- PMF omezuje faktorovou zátěž a faktorové skóre na nezáporné hodnoty a proto minimalizuje nejasnost způsobenou rotačními faktory. Toto je jeden z hlavních rozdílů mezi PMF a analýzou hlavních komponent (PCA)
- PMF vyjadřuje faktorovou zátěž v koncentračních jednotkách což dovoluje použít faktory přímo jako zdrojové profily (podpisy)
- PMF uvádí nejistoty pro faktorovou zátěž a faktorové skóre, které dělají zátěž a skóre jednodušší k použití v kvantitativních procedurách jako je Chemical Mass Balance

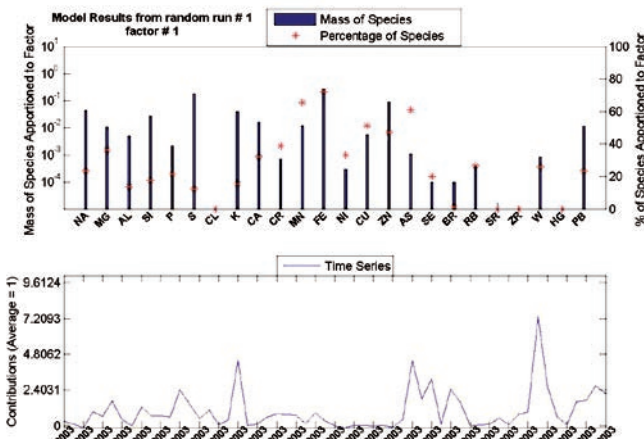
4.6.4 Vyhodnocení – těžké kovy – PMF

Graf 8 zobrazuje sumarizaci časové řady (viz. dále) pro daný faktor (v tomto případě faktor #1). Graf zobrazuje variabilitu příspěvku v roce, ročním období a při dělení pracovní den/víkend. Červená čára v diagramu představuje medián, krabicový graf má rozsah od 25 do 75 percentilu a černě označená oblast vymezuje 10 až 90 percentil. Extrémy (méně než 10 a více než 90 percentil) nejsou zobrazeny. Číslo v závorce u popisu osy x udává počet vzorků v každé kategorii.

Graf 8



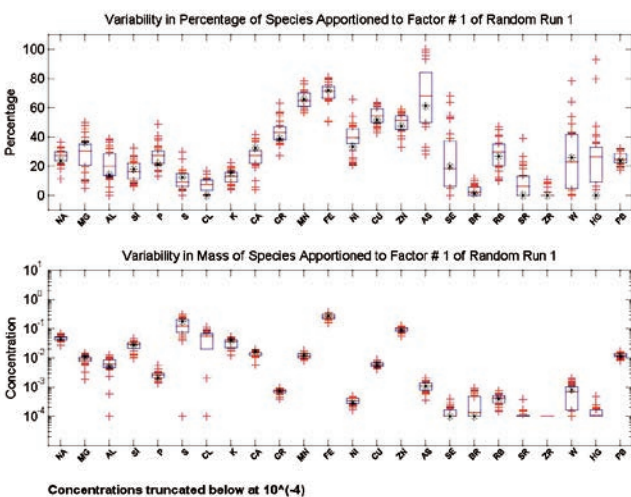
Graf 9



Graf 9 zobrazuje první ze tří modelovaných faktorů (faktor #1). Horní část zobrazuje samotný profil, spodní část pak časovou řadu. Profil je zobrazen za použití dvou měřítek. Sloupce zobrazují množství každé znečišťující látky „přidělené“ k faktoru, kde jednotky jsou stejné jako vyjádření koncentrace ve vstupních souborech ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Na grafu je také pro každou znečišťující látku vyznačena pozice hvězdičky. Ta udává, kolik procent z každé znečišťující látky je přiděleno tomuto faktoru.

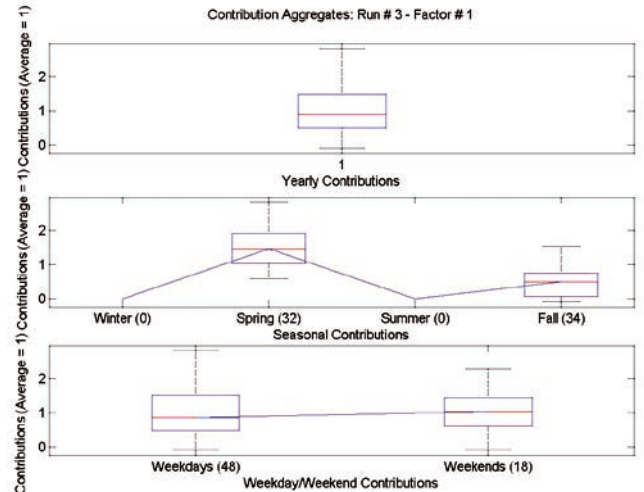
Graf 10



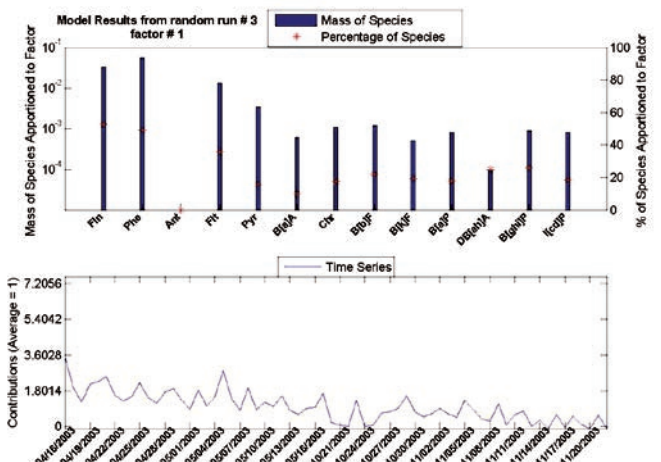
Horní panel grafu 10 uvádí nejistoty v procentech množství znečišťující látky. Dolní panel uvádí nejistoty v koncentračních jednotkách zobrazených prostřednictvím tzv. krabicových grafů. Tento graf uvádí, kde leží 50 %, „bootstráp“ hodnot; čím je výška boxu menší, tím je výsledek konzistentnější.

4.6.5 Vyhodnocení – polycyklické aromatické uhlovodíky – PMF

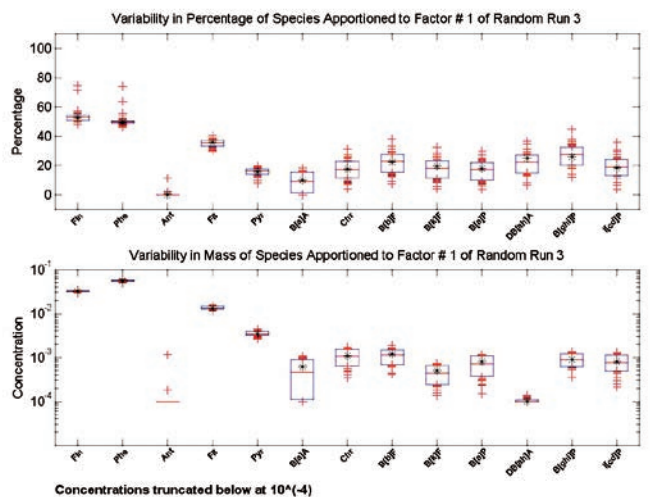
Graf 11



Graf 12



Graf 13



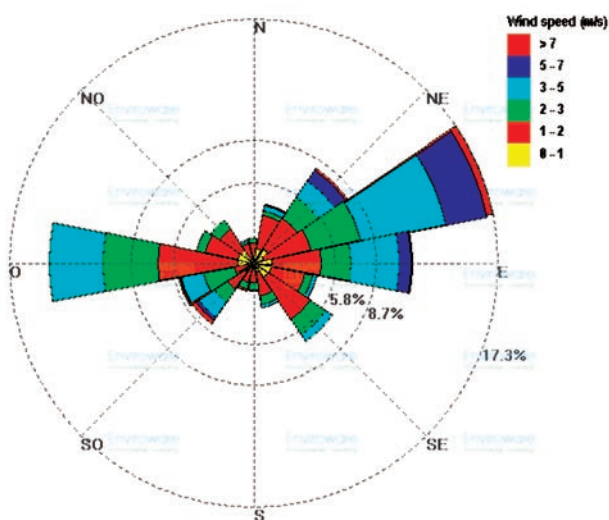
4.6.6 HYSPLIT

Pod názvem HYSPLIT (Hybrid Single – Particle Lagrangian Integrated Trajectory) se skrývá aplikace umístěná na webových stránkách NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html. Ta vychází z předpokladu existence dobře promíchané vrstvy vzduchu, ve které dochází k transportu a rozptylu. Třírozměrný pohyb je počítán z výstupních větrných polí modelu NGM (National Meteorological Center's Nested Grid Model). Mimo jiné umožňuje po zadání vstupních údajů jako:

- souřadnice zájmového bodu
- výšky vzdušné masy
- počátečního času
- a dalších volitelných nastavení

získat zpětné i dopředné trajektorie vzdušné masy. Při určování zpětných trajektorií vychází ze sítě meteorologických stanic a údajů na nich zjišťovaných, při určování dopředných trajektorií vstupují do procesu ještě matematické modely. Výstupem je mimo jiné mapový zakres trasy vzdušné masy k receptoru (v případě zpětné trajektorie, viz. obrázek 4) nebo trasy šíření vzdušné masy směrem od zdroje (v případě dopředné trajektorie). Pomocí této aplikace tak lze provést prvotní výběr potenciálních původců znečištění v dané lokalitě a konkrétním období, i když v lokálním měřítku (např. Ostravsko) využitelné jen částečně (využitelné je spíše na větší oblasti, např. Evropa).

Obrázek 2
Větrná růžice – WindRose



Nově HYSPLIT též umožňuje propojení s poměrně rozšířenou aplikací Google Earth a tím znázornění pozice konkrétní vzdušné masy v daném čase na daném místě prostřednictvím satelitních snímků Země.

4.6.7 Meteorologická data

Důležitou součástí identifikace původce daného znečištění jsou i meteorologická data (i když např. model CMB s meteorologickými daty nepracuje). Známe-li směry a sílu převládajícího větru, případně konkrétní meteorologické podmínky v době odběru konkrétního vzorku, lze skupinu potenciálních původců znečištění zúžit na zdroje ležící ve směru zpětné trajektorie vzdušné masy.

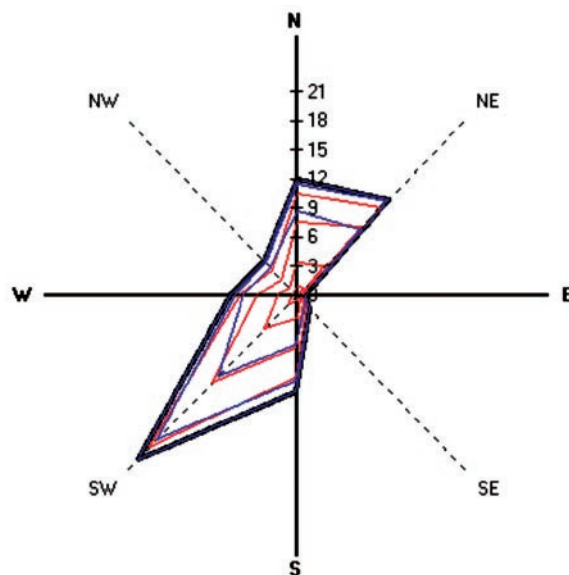
4.6.8 Windrose

Vhodným softwarovým nástrojem na vizualizaci meteorologických dat je např. freewareový program Windrose (ke stažení na internetových stránkách společnosti Enviroware www.enviroware.com). Nevýhodou je, že vstupní data musí mít jinou strukturu než standardní zápis větrné růžice používaný např. pro rozptylové studie a tyto zápisy nejsou navzájem kompatibilní.

Naměřená imisní data je následně nutno zpracovávat právě s přihlédnutím na konkrétní meteorologické podmínky a vyhodnocení a závěry činit s přihlédnutím k nim.

Příklad výstupu z programu Windrose je uveden na obrázku 2.

Obrázek 3
Větrná růžice – Ostrava město



Tabulka 12
Převládající směry větru (léto, podzim 2003)

Datum	Směr větru	Datum	Směr větru	Datum	Směr větru	Datum	Směr větru	Datum	Směr větru	Datum	Směr větru
16.4	V	27.4	JZ	8.5	SV	21.10	SZ	1.11	JZ	12.11	JZ
17.4	SV	28.4	JZ	9.5	S	22.10	SV	2.11	JZ	13.11	SZ
18.4	SZ	29.4	SZ	10.5	SZ	23.10	SV	3.11	JZ	14.11	SZ
19.4	V	30.4	JZ	11.5	SZ	24.10	SZ	4.11	SZ	15.11	JZ
20.4	V	1.5	JZ	12.5	SZ	25.10	JZ	5.11	SV	16.11	JZ
21.4	SV	2.5	V	13.5	SZ	26.10	JZ	6.11	SV	17.11	JZ
22.4	SZ	3.5	JZ	14.5	SZ	27.10	SV	7.11	V	18.11	JZ
23.4	SZ	4.5	JZ	15.5	JZ	28.10	JZ	8.11	V	19.11	JZ
24.4	SZ	5.5	JZ	16.5	Z	29.10	JZ	9.11	V	20.11	JZ
25.4	SZ	6.5	JZ	17.5	JZ	30.10	JZ	10.11	V	21.11	JZ
26.4	JZ	7.5	SV	20.10	SV	31.10	JZ	11.11	V	22.11	JZ

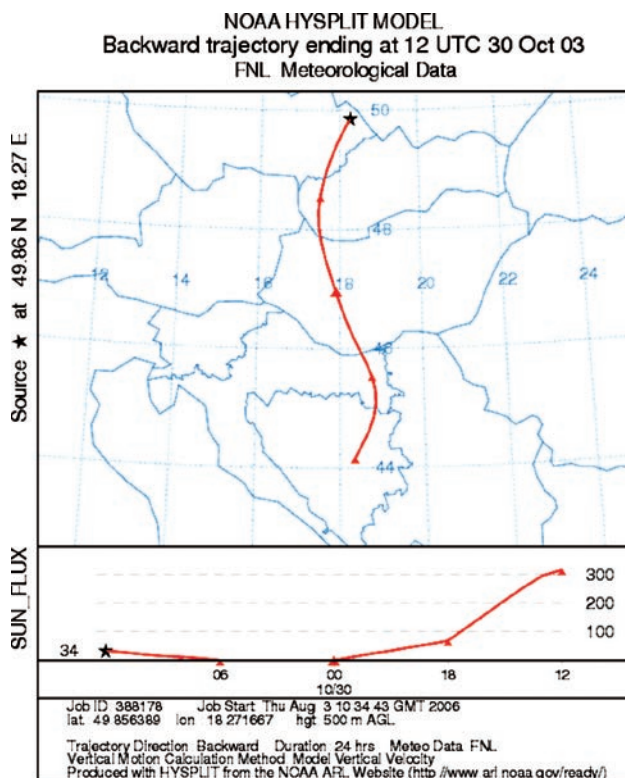
4.6.9 SYMOS

V ČR standardně využívaný nástroj pro zpracování rozptylových studií pracuje s větrnou růžicí rozdělenou do osmi směrů a tří tříd rychlostí větru. Výstupy z programu ve formě „protokolu“ větrné růžice jsou dostatečně názorné. Níže pro názornost uvádíme grafickou prezentaci větrné růžice pro Ostravu – Město (Obrázek 3).

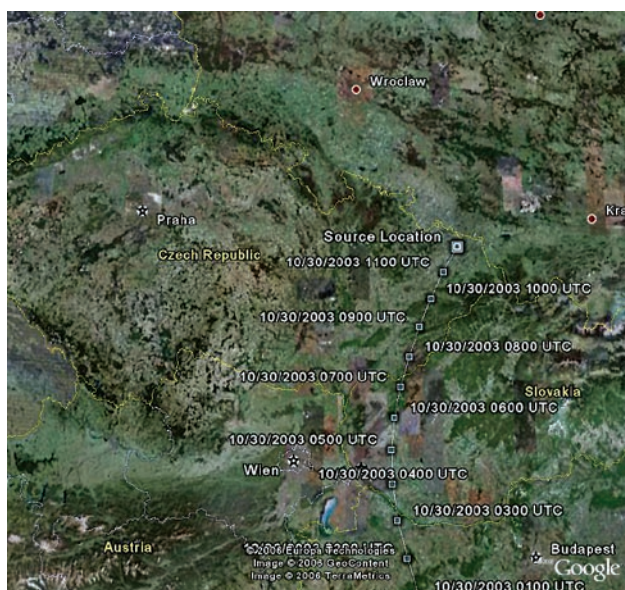
4.6.10 Konkrétní meteorologická data

Větrné růžice použité dále pro modelování jsou obsahem Přílohy 3A průběžné zprávy za rok 2004 projektu MŽP VaV 740/06/01 a úkolem

Obrázek 4
HYSPLIT output 30/10/2003



Obrázek 5
HYSPLIT output 30/10/2003 GoogleEarth



tohoto dokumentu není tato data opakovat. Uvádíme tak pouze stručně grafické shrnutí těchto údajů, na základě kterého bylo provedeno určení emisních zdrojů spadajících pod první modelovanou skupinu zdrojů (Group 1) viz. dále.

Pro názornost a kontrolu bylo provedeno porovnání mezi meteorologickými daty naměřenými na stanici AIM v Ostravě – Přívozu s výstupy modelu HYSPLIT pro 30. 10. 2003.

Jak je vidět z obrázku 4, zpětná trajektorie získaná použitím modelu HYSPLIT potvrdila v Ostravě – Přívoze dne 30. 10. 2003 převládající jihozápadní směr větru změřený na stanici AIM v průběhu imisního monitoringu prováděného v rámci projektu VaV 740/06/01 a je též v souladu s prezentovanou větrnou růžicí pro oblast Ostravy, která udává převládající jihozápadní směr větru.

Toto zjištění je poměrně důležité pro následný výběr emisních zdrojů, které budou vstupovat do modelu CMB8.2.

4.7 Modelování – Chemical Mass Balance CMB8.2

Na základě výše uvedených analýz a vyhodnocení byly připraveny vstupní soubory do programu CMB8.2. Jedná se o soubor AV_OVA_PRIVOZ.dbf a soubor PR_OVA_SOURCE.dbf. Obě tyto soubory byly vyhotoveny ve dvou variantách – pro skupinu těžkých kovů a pro polycyklické aromatické uhlovodíky. Modelování se zaměřilo na Ostravskou oblast, neboť k ní má zpracovatel k dispozici potřebné imisní charakteristiky získané v rámci projektu MŽP VaV 740/06/01.

4.7.1 AD_OVA_PRIVOZ

Jedná se o vstupní soubor imisních dat obsahující koncentrace a nejistoty těžkých kovů resp. polycyklických aromatických uhlovodíků, zjišťovaných na stanici AIM Ostrava – Přívoz v rámci projektu MŽP VaV 740/06/01 ve dvou měsíčních etapách 16. 4. 2003 – 17. 5. 2003 a 20. 10. 2003 – 22. 11. 2003. Soubor je ve formátu *.dbf a má pevně stanovenou strukturu dat. Protože pro účely modelování je nutné mít pro příslušná imisní data k dispozici odpovídající data emisní, byl rozsah modelovaných znečišťujících látek volen jako průnik mezi imisní a emisní škálou sledovaných polutantů. Z tohoto důvodu byly do vstupních souborů zahrnuty pro skupinu těžkých kovů Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg a Pb. Pro skupinu PAH byly do vstupních souborů zahrnuty fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-cd)pyren.

4.7.2 PR_OVA_SOURCE

Tento soubor obsahuje údaje o emisních parametrech sledovaných zdrojů znečišťování ovzduší ve formě zdrojových profilů (source profile). Ty byly vytvořeny ze změřených emisních charakteristik jednotlivých zdrojů, prezentovaných v rámci Závěrečné zprávy druhé etapy projektu. Jedná se o emisní data převedená do podoby vstupních dat pro modelování v programu Chemical Mass Balance (CMB8.2). Jsou to „normalizované“ koncentrace a nejistoty jednotlivých skupin znečišťujících látek (v tomto případě PAH resp. TK) vztažené k sumě PAH resp. TK. Kromě zdrojů, které byly sledovány v rámci projektu MŽP pro Vědu a Výzkum VaV SM 9/14/04 v Ostravské oblasti, byly jako vstupní data využity též emisní charakteristiky zdrojů, nacházejících se v zájmové oblasti zjištěné v rámci předcházejícího projektu MŽP VaV 740/06/01 a rovněž emisní charakteristiky malého spalovacího zdroje Emka IV spalujícího různá paliva zjišťované v rámci projektu VaV SM 9/9/04:

- severočeské hnědé uhlí (kostka, ořech) z veřejných distribučních zdrojů pro maloodběratele, označeno jako HOME1
- dřevo z veřejných distribučních zdrojů pro maloodběratele, označeno jako HOMEWO

- palivo z obnovitelných zdrojů – štěpkové granule nebo dřevěné brikety z veřejných distribučních zdrojů pro maloodběratele, označeno jako HOMEWB
- domácí palivová směs stavebního dřeva, prachového uhlí a kuchyňského odpadu, označeno jako HOMMIX

Rozsah znečišťujících látek je shodný se souborem AD_OVA_PRIVOZ.dbf, soubor je opět ve formátu *.dbf a má pevně stanovenou strukturu dat.

4.7.3 Výběr modelovaných zdrojů

Protože počet modelovaných zdrojů v modelu CMB8.2 může být pouze roven nebo menší počtu modelovaných znečišťujících látek, byl proveden výběr pro 2 modelované varianty na základě těchto kritérií:

- převládající směry větru od zdroje k receptoru v průběhu imisně sledovaných období, k tomu byly využity denní větrné růžice lokality Ostrava Přívoz z projektu VaV 740/06/01 a zpětné trajektorie zjištěné pomocí aplikace HYSPLIT
- podobnost jednotlivých zdrojových profilů (pokud jsou známy emisní podpisy dvou stejných technologií, které spolu vzájemně korelují, není potřeba aby do modelu vstupovaly jako dva oddělené zdroje)
- poloha jednotlivých zdrojů v rámci sledované oblasti

Dle výše uvedených kritérií byly vytvořeny dvě skupiny zdrojů:

- **Group 1:** s ohledem na převládající JZ směr větru v průběhu dvou měsíčních imisních etap (který je patrný i z větrné růžice pro Ostravu – Přívoz) a vzhledem k prostorovému rozmístění sledovaných emisních zdrojů obsahuje první skupina tyto zdroje:
 - Zdroj 5
 - Zdroj 15
 - Zdroj 14
 - Zdroj 16
 - Zdroj 12
 - Zdroj 11

k těmto zdrojům byl ještě připojen zdrojový profil pro malá topeniště při spalování uhlí, která se vyskytují plošně.

- **Group 2:** druhá skupina modelovaných zdrojů byla určena s ohledem na charakter převládající „technologické vybavenosti“ regionu. Byl učiněn předpoklad, že každý sledovaný emisní zdroj do jisté míry reprezentuje svými koncentracemi (vztahem mezi koncentracemi jednotlivých sledovaných polutantů – vstupní údaj, tzv. source profil, je normalizován sumou těchto látek (viz. výše)) emisní charakter daného technologického odvětví. Do druhé skupiny tak byly zvoleny následující zdroje znečišťování:
 - Velké energetické zdroje spalující pevná paliva
 - Kuplovný
 - Aglomerace
 - Koksovny
 - Domácí topeniště

4.7.4 Group 1

Jako první byla receptorovému modelování podrobena skupina označená jako Group 1. Ve vstupních emisních datech jsou zde zastoupeny konkrétní emisní zdroje, jejichž mechanismus výběru je uveden v předcházející kapitole.

Všechny výsledné charakteristiky provedeného modelování se pohybují v oblasti požadovaných hodnot. Mírně pod požadovanou hodnotou se pohybuje „% Mass“ pro skupinu látek PAH ze dne 4/30/2003. Rozdíl je však nevýznamný.

Z provedeného šetření plynou následující závěry:

- jednoznačným původcem imisního znečištění PAHy v zájmové lokalitě Ostravsko je Zdroj 5. S velkou dávkou jistoty lze předpokládat, že

Tabulka 13

Kvalitativní charakteristiky výsledků receptorového modelování (Group1 – PAH)

R ²	χ ²	% Mass	Datum
0.93	2.28	78.9	4/30/2003
0.92	2.33	105.1	5/16/2003
0.90	2.95	83.6	11/1/2003
0.89	3.12	82.5	11/16/2003
0.8–1	< 4	80–120	Požadovaná hodnota

Tabulka 14

Kvalitativní charakteristiky výsledků receptorového modelování (Group1 – TK)

R ²	χ ²	% Mass	Datum
0.94	1.76	94.1	5/1/2003
0.98	0.47	99.1	5/4/2003
0.90	3.55	89.4	11/1/2003
0.90	3.72	89.8	11/16/2003
0.8–1	< 4	80–120	Požadovaná hodnota

stejně významný vliv mají i další obdobné technologie v okolí imisní stanice Ostrava – Přívoz. Tento předpoklad by mělo potvrdit následné modelování ve skupině Group 2

- Zdroj 12, Zdroj 15, Zdroj 16 ani Zdroj 11 nemají výrazný vliv na imise PAHů v okolí Ostravy
- spalování uhlí v domácích topeništích (energetické zdroje v domácnostech do 50 kW) se významnou měrou podílí na imisním znečištění PAHy
- u skupiny těžkých kovů není situace tak jednoznačná jako u skupiny PAH. Z výsledků receptorového modelování je patrný částečný vliv Zdroje 5 a Zdroje 13, spalování uhlí v domácích topeništích, Zdroje 14 a nejvíce, poněkud překvapivě Zdroje 11, což je způsobeno patrně spoluspalováním důlního plynu s kůroděvním palivem. Toto zjištění není překvapující, na zvýšené emise kovů při spalování dřevní kůry upozornil již v minulosti projekt VaV 520/1/97. Vyšší emise TK jsou způsobeny kovy adsorbovanými lišejníky rostoucími právě na kůře.
- na imisní situaci těžkých kovů naopak vykazuje minimální vliv Zdroj 12, Zdroj 15 a Zdroj 16. Opět se zdá, že velké energetické zdroje nejsou majoritním původcem tohoto imisního znečištění, což by mělo potvrdit či vyvrátit modelování skupiny Group 2 uvedené v následujícím textu.

4.7.5 Group 2

Jako druhá byla receptorovému modelování podrobena skupina označená jako Group 2, představující typické emisní charakteristiky pro technologie ve větší míře se vyskytující ve sledované oblasti.

Všechny výsledné charakteristiky provedeného modelování se pohybují v oblasti požadovaných hodnot.

Závěry plynoucí z receptorového modelování skupiny Group 2 jsou uvedeny v následujícím textu. Tyto závěry lze chápat obecněji, než závěry plynoucí z modelování skupiny Group1:

Tabulka 15

Kvalitativní charakteristiky výsledků receptorového modelování (Group2 – PAH)

R ²	χ ²	% Mass	Datum
0.94	2.29	88.7	4/30/2003
0.94	1.97	97.1	5/16/2003
0.95	2.04	97.0	11/1/2003
0.95	2.30	98.0	11/16/2003
0.8–1	< 4	80–120	Požadovaná hodnota

Tabulka 16

Kvalitativní charakteristiky výsledků receptorového modelování (Group2 – TK)

R ²	χ^2	% Mass	Datum
0.87	3.28	81.3	5/1/2003
0.88	2.85	84.8	5/4/2003
0.90	2.17	92.4	11/1/2003
0.90	3.97	81.9	11/16/2003
0.8–1	< 4	80–120	Požadovaná hodnota

- velké energetické zdroje nejsou hlavními původci imisního znečištění PAHy na Ostravsku, toto zjištění plně koresponduje se závěry konečné zprávy projektu MŽP VaV 740/06/01 prezentované v rámci závěrečného kontrolního dne projektu v prosinci 2005
- hlavními původci znečištění PAHy ve sledované oblasti jsou výroba koksu (toto zjištění již předeslaly závěry učiněné na základě statistického vyhodnocení imisních dat) a v neposlední řadě spalování pevných paliv a odpadů v domácích topeništích obyvatelstvem. Na problém domácích topenišť bylo již poukázáno v rámci již zmíněné Závěrečné zprávy projektu VaV 740/06/01.
- velké energetické zdroje a koksovny naproti tomu nejsou majoritními původci znečištění těžkými kovy
- za znečištění těžkými kovy jsou významnou měrou zodpovědné domácí topeniště, aglomerace a tavení železa

4.8 Závěr

Soubor emisních a imisních dat byl pomocí programu CMB8.2 podroben receptorovému modelování. Závěry prezentované v předcházejících kapitolách poměrně dobře korespondují s dílčími hypotézami učiněnými na základě statistického rozboru imisních dat a korelačních matic sestavených pro emisí podpisy zdrojů a prototypy reprezentující provedená imisní šetření.

Do budoucna je tak možno s receptorovým modelováním počítat jako s jedním z nástrojů identifikace klíčových znečišťovatelů, i když je nutno výsledky porovnávat v kontextu s dalšími metodami.

Za jeden z nejdůležitějších, avšak ne překvapujících závěrů lze považovat přesun pozornosti od velkých energetických zdrojů zejména k malým topeništím. Nutno ovšem podotknout, že modelování byly podrobeny pouze dvě skupiny látek (PAH a TK v PM_{2,5}) a těch se také provedené šetření se svými závěry dotýká. Rozdílná bude patrně situace pro další významné znečišťující látky jako SO₂, NO_x, CO a další

Z hlediska příspěvků jednotlivých „typů“ zdrojů k celkové imisní situaci v dané lokalitě by byl též jistě zajímavý vliv nákladní a osobní dopravy. Na tuto problematiku však projekt nebyl zaměřen a tak nebyla získána vstupní data nutná pro následnou aplikaci v CMB8.2.

LITERATURA

1. Bureš V. – Velíšek J. – Novák J. – Suchánek M.: VaV 740/06/01 – Výzkum původu prachu v exponovaných oblastech pro programy zlepšení kvality ovzduší, IV. etapa, rok 2004
2. Bureš V. – Velíšek J. – Novák J. – Suchánek M.: VaV 740/06/01 – Výzkum původu prachu v exponovaných oblastech pro programy zlepšení kvality ovzduší, V. etapa, rok 2005
3. Bureš V. – Velíšek J.: VaV SM 9/14/04 – Omezení emisí znečišťujících látek do ovzduší, II. etapa, rok 2005
4. Bureš V. – Kubiš P. – Velíšek J.: VaV SM 9/9/04 – Omezení emisí znečišťujících látek do ovzduší, dílčí úkol – Monitoring malých spalovacích zdrojů, II. etapa, rok 2005
5. Bilkins A. Begum – Swapan K. Biswas – Philip K. Hopke: Source Apportionment of Air Particulate Matter by Chemical Mass Balance (CMB) and Comparison with Positive Matrix Factorization (PMF) Model
6. Ostrava Air Quality Monitoring and Receptor Modeling Study, contract 68-D5
7. Philip K. Hopke: A Guide to Positive Matrix Factorization
8. Bilkins A. Begum – Swam K. Biswas: Multielement Analysis and Characterization of Atmospheric Particulate Pollution in Dhaka
9. EPA PMF 1.1 User's Guide, June 30, 2005, Shelly Eberly, U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, NC 27711
10. EPA – CMB8.2 Users Manual, EPA-452/R-04-011, C. Thomas Coulter, Air Quality Modeling Group, Emissions, Monitoring & Analysis Division, Office of Air Quality Planning & Standards, Research Triangle Park, NC 27711
11. Alice Dvorská – Ivan Holoubek, RECETOX, Masarykova univerzita Brno: Určování zdrojů atmosférických polutantů – problematika zpětných trajektorií vzdušných mas
12. Manson: Abundance of Elements in the Earth's Crust & In The Sea by Manson
13. Sociálně ekonomická analýza Moravskoslezského kraje (www.kr-moravskoslezsky.cz/rr_prk01.html)
14. Územní energetická koncepce Moravskoslezského kraje
15. StatSoft, Inc. (1999). Electronic Statistics Textbook. Tulsa, OK: StatSoft. WEB: <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>
16. StatSoft, Inc. (2005). STATISTICA Cz [Softwarový systém na analýzu dat], verze 7.1. <http://www.StatSoft.cz>
17. Aplikace difúzního denuderu při vzorkování uhlíkatých aerosolů a analýze OC/EC; Mikuška, Večeřa, Bartošíková, Maenhaut, Chi; Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Brno a Department of Analytical Chemistry, Ghent University, Belgium

Chemical Mass Balance Version EPA-CMB8.2
Report Date: 9/20/2006

SAMPLE: OVA_PRIVO
 OPTIONS: BRITT & LUECKE: No
 INPUT FILES: AD_OVA_PRIVOZ_H
 PR_OVA_SOURCE_H
 SITE: OVA_PRIVO
 SAMPLE DATE: 11/16/2003
 SOURCE ELIMINATION: No
 DURATION: 24
 BEST FIT: No
 START HOUR: 0
 SIZE: PAH
 Species Array: 1
 Sources Array: 1

FITTING STATISTICS:

R SQUARE 0.95 % MASS 98.0
 CHI SQUARE 2.30 DEGREES FREEDOM 5

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

SOURCE EST	CODE	NAME	SCE(ng/m3)	Std Err	Tstat
YES	ENERPP	ENERPP	-3.95453	3.07953	-1.29388
YES	KOKSO	KOKSO	20.14908	9.34429	2.15630
YES	AGLOM	AGLOM	2.87209	3.65622	0.78553
YES	DOMTOP	DOMTOP	29.11861	5.75983	5.05546
YES	KUPLO	KUPLO	32.18953	11.55708	2.78527

80.34479

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE
 82.0+- 8.2

Eligible Space Collinearity Display

ELIGIBLE SPACE DIM. = 5 FOR MAX. UNC. = 16.39969 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / Singular value

1.52003 3.59302 4.12427 8.56478 13.08906

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 5 FOR MIN. PROJ. = 0.95

PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE
1.0000 ENERPP	1.0000 KOKSO	1.0000 AGLOM	1.0000 DOMTOP	1.0000 KUPLO

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE Std Err

SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED	CALCULATED MEASURED	RESIDUAL UNCERTAINTY
TMAC	TMAU	81.99846+- 20.30000	80.34479+- 9.08341	0.98+- 0.15	-0.1
FLTCO	FLTUN *	40.25090+- 4.02509	37.01125+- 6.50916	0.92+- 0.19	-0.4
PYRCO	PLYUN *	23.06069+- 2.30607	25.55569+- 4.46625	1.11+- 0.22	0.5
BAACO	BAAUN *	3.60791+- 0.36079	3.64382+- 0.68002	1.01+- 0.21	0.0
CHRCO	CHRUN *	4.17119+- 0.41712	3.97424+- 0.91345	0.95+- 0.24	-0.2
BBFCO	BBFUN *	2.88191+- 0.28819	2.51612+- 0.46834	0.87+- 0.18	-0.7
BKFCO	BKFUN *	1.42537+- 0.14254	2.21218+- 0.46735	1.55+- 0.36	1.6
BAPCO	BAPUN *	2.26459+- 0.22646	2.14965+- 0.52162	0.95+- 0.25	-0.2
DBACO	DBAUN *	0.16126+- 0.01613	0.24716+- 0.04729	1.53+- 0.33	1.7
BGHICO	BGHIUN *	1.73252+- 0.17325	1.42176+- 0.29605	0.82+- 0.19	-0.9
ICDPCO	ICDPUN *	2.44212+- 0.24421	1.61814+- 0.32225	0.66+- 0.15	-2.0

Chemical Mass Balance Version EPA-CMB8.2
Report Date: 9/20/2006

SAMPLE:		OPTIONS:		INPUT FILES:	
SITE:	OVA_PRIVO	BRITT & LUECKE:	No		
SAMPLE DATE:	11/1/2003	SOURCE ELIMINATION:	No		
DURATION:	24	BEST FIT:	No		
START HOUR:	0				
SIZE:	FINE				AD_OVA_PRIVVOZ_H PR_OVA_SOURCE_H
Species Array:	1				
Sources Array:	1				

FITTING STATISTICS:

R SQUARE	0.90	% MASS	92.4
CHI SQUARE	2.17	DEGREES FREEDOM	4

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

SOURCE	EST	CODE	NAME	SCE(ng/m3)	Std Err	Tstat
YES		ENERPP	ENERPP	-21.68548	6.11333	-3.54725
YES		KOKSO	KOKSO	8.37698	6.09444	1.37453
YES		AGLOM	AGLOM	18.68893	5.70086	3.27826
YES		DOMTOP	DOMTOP	72.11856	14.78728	4.87707
YES		KUPLO	KUPLO	32.97005	9.11323	3.61782

110.46903

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

119.6+- 20.3

Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 5 FOR MAX. UNC. = 23.92000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / Singular value

3.32920 6.49058 6.65153 9.27748 15.00679

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 5 FOR MIN. PROJ. = 0.95

PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE	PROJ. SOURCE
1.0000 ENERPP	1.0000 KOKSO	1.0000 AGLOM	1.0000 DOMTOP	1.0000 KUPLO

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	SCE	Std Err
-----	-----	-----	-----	-----	-----

SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED	CALCULATED		RESIDUAL
				MEASURED	UNCERTAINTY	
TMAC	TMAU	119.6000+- 20.30000	110.46903+- 13.58103	0.92+-	0.19	-0.4
CRCO	CRUN *	0.30000< 0.70000	0.05577< 0.32795	0.19<	1.18	-0.3
MNCO	MNUN *	5.40000+- 1.40000	5.66910+- 1.88476	1.05+-	0.44	0.1
NICO	NIUN *	1.60000+- 0.90000	0.54732+- 0.41403	0.34+-	0.32	-1.1
CUCO	CUUN *	2.80000+- 0.80000	2.19240+- 0.70960	0.78+-	0.34	-0.6
ZNCO	ZNUN *	85.00000+- 7.10000	66.60444+- 10.85127	0.78+-	0.14	-1.4
ASCO	ASUN *	0.30000< 2.00000	5.83010< 1.90669	19.43<	*****	2.0
SECO	SEUN *	-2.50000< 1.00000	-1.90658< 0.51929	0.00<	0.00	0.5
HGCO	HGUN *	0.40000< 2.20000	0.45141< 0.07102	1.13<	6.21	0.0
PBCO	PBUN *	26.30000+- 4.20000	31.02694+- 3.04815	1.18+-	0.22	0.9

POZNÁMKY:

