

## Měření plynného znečištění ovzduší v okolí nově vznikajícího jezera Most

Ing. Lenka Vaidišová, Ing. Jan Brejcha

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830/3, Most; vaidisova@vuhu.cz, brejcha@vuhu.cz

Přijato: 30. 7. 2013, recenzováno: 14. 8. a 1. 9. 2013

### Abstrakt

Hodnocení kvality ovzduší v revitalizované lokalitě jezera Most je jednou ze součástí komplexního projektu „Dopady na mikroklima, kvalitu ovzduší, ekosystémy vody a půdy v rámci hydrické rekultivace hnědouhelných lomů“ č. TA 1020592. Mimo jiné jsou v rámci tohoto projektu na 8 stanovištích v okolí jezera Most sledovány plynné polutanty:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  a VOC (Volatile Organic Compounds) - těkavé organické látky mimo methan - odebírané pasivní vzorkovací metodou Radiello. Na jednom stanovišti je zároveň prováděno kontinuální měření  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  a CO. Získaná data slouží ke sledování znečištění a zároveň k porovnání obou metod stanovení. Uvedeny jsou výsledky z časového období 6/2011 až 6/2013. Měření budou pokračovat ještě do konce roku 2014.

### Monitoring of gaseous air pollution in the vicinity of newly formed Lake Most

Evaluation of fresh air quality in the remediated site Lake Most is one part of the complex project "Effects of the hydric reclamation of open cast coal mines on microclimate, air quality, water and soil ecosystems" no TA 1020592. In the framework of this project, there are 8 locations around the Lake Most, in which gaseous pollutants are monitored:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_3$ , VOC (Volatile Organic Compounds excluding methane), using the passive sampling method of Radiello. In addition, the continuous measurement of  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , and CO is carried out on one of the stations. The obtained data are used to monitor pollution and at the same time to compare the two methods of determination. The article summarises the results of the time period 6/2011 to 6/2013. The measurement will continue until the end of 2014.

### Messung der gasförmigen Luftverunreinigung in der Umgebung des neu entstehenden Sees Most

Die Bewertung der Luftqualität in der revitalisierten Lokalität des Sees Most ist ein der Bestandteile des komplexen Projektes „Auswirkungen auf das Mikroklima, die Luftqualität, Wasser- und Bodenökosysteme im Rahmen der Wasserrekultivierung von Braunkohletagebauen“ Nr. TA 1020592. Außer anderem werden im Rahmen dieses Projektes an 8 Standorten in der Umgebung des Sees Most gasförmige Pollutants:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  und VOC (Volatile Organic Compounds/flüchtige organische Stoffe außer Methan) verfolgt, die durch das passive Probenahmeverfahren Radiello abgenommen werden. Die erworbenen Angaben dienen zur Verfolgung der Verschmutzung und gleichzeitig zum Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden. Es sind Ergebnisse aus dem Zeitraum 6/2011 bis 6/2013 angeführt. Die Messungen werden noch bis Ende 2014 fortschreiten.

**Klíčová slova:** imise, ovzduší, jezero Most, pasivní odběry, Radiello.

**Keywords:** ambient air, fresh air, Lake Most, passive sampling, Radiello.

## 1 Úvod

Řešení projektu v oblasti stanovení vlivu jezera na kvalitu ovzduší v jeho okolí je zaměřeno na zjištění významnosti změn kvality ovzduší blízkého okolí jezera, ke kterým bude docházet v souvislosti s vývojem mikroklimatu zájmového území. Měření je směřováno na získání souboru dat pro hodnocení trendů vývoje kvality ovzduší v souvislosti s časovými a prostorovými změnami mikroklimatu. Projekt je v oblasti sledování kvality ovzduší kromě prašnosti zaměřen na sledování plynných znečišťujících látek  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  a VOC, které jsou charakteristické pro tuto průmyslovou lokalitu. .

## 2 Umístění odběrových stanovišť

Odběry výše uvedených plynných znečišťujících látek jsou prováděny celkem na 8 stanovištích v blízkém i vzdálenějším okolí jezera. Umístění 7 odběrových míst je uvedeno na obrázku č. 1. Měření je prováděno ve dvou zónách a jednom referenčním stanovišti. První zónou je blízké okolí jezera, kde jsou umístěna 4 stanoviště vzdálená cca 50 – 100 m od okraje jezera. Druhou zónou je vzdálené okolí jezera, kde jsou umístěna 3 stanoviště

– observatoř Kopisty, VÚHU-Most a SIAD-Braňany – vzdálená 1 - 3 km od okraje jezera. Poslední referenční stanoviště ve vzdálenosti cca 15 km od jezera Most je umístěno v objektu meteorologické observatoře Milešovka v nadmořské výšce 836 m [1].

## 3 Metody odběru

Odběrové sestavy pro pasivní odběry jsou umístěny na každém stanovišti na stativě ve výšce 1,5 m nad okolním terénem. Měřicí zařízení na stanovišti VÚHU-Most umístěné v přístavku na střeše sídelní budovy VÚHU a.s. ve výšce cca 20 m nad okolním terénem nezahrnuje vliv blízkých lokálních zdrojů (doprava a resuspenze prachu z přízemní vrstvy). Důvodem k využití tohoto místa je zejména možnost současného kontinuálního měření plynného znečištění v zabezpečeném přístavku a umístění pasivních vzorkovačů. Na obrázku č. 2 je znázorněna trubička pro odběr vzorků systém Radiello, na obrázku č. 3 je vzorkovací sestava Radiello pro vnější ovzduší.

Při pasivních odběrech vzorků sledovaných plynných složek ovzduší se používá patentované zařízení pro pasivní difúzní vzorkování analytů v ovzduší, vyvinuté v italském institutu



Obr. 1: Rozmístění odběrových míst v okolí Jezera Most.

● - pasivní odběr plyných látek      ● - plyné látky kontinuálně

Fondazione Salvatore Maugeri-Padova ve spolupráci s European Commission's Joint Research Center (systém Radiello). Oproti axiálnímu vzorkovači mají radiální vzorkovače Radiello podstatně větší povrch, nejméně 3x vyšší rychlost sorpce a velkou sorpční kapacitu. Zároveň je minimalizována zpětná difuze. Princip odběru spočívá v difuzi analytů přes difuzní vrstvu na sorbent. Každý sledovaný polutant nebo jejich skupina má určen vlastní typ sorpční trubičky a pouzdro s difuzní vrstvou. Při sledování koncentrace škodlivin ve volném ovzduší se difuzní pouzdra s adsorpčními trubicemi, umístěná na podkladových destičkách, zavěšují do plastových schránek, které chrání dozimetry před nepříznivými povětrnostními podmínkami (viz obrázek č. 3). Po ukončení odběru jsou exponované trubičky hermeticky uzavřeny ve skleněné skladovací trubici a předány do laboratoře, kde jsou v souladu s výrobcem doporučenými postupy a metodami zpracovány.

Vzhledem k poměrně velké stabilitě zachyceného vzorku jsou analýzy prováděny až po shromáždění většího počtu vzorků, zpravidla ze tří až šesti sérií odběrů.

## 4 Metody stanovení

### 4.1 Pasivní vzorkovací systém Radiello

Vzorkovací rychlost  $Q$  je funkce difuzního koeficientu  $D$ , což je termodynamická vlastnost každé chemické látky.  $D$  se mění s teplotou ( $T$ ) a tlakem ( $p$ ), proto také vzorkovací rychlost je funkcí těchto proměnných:

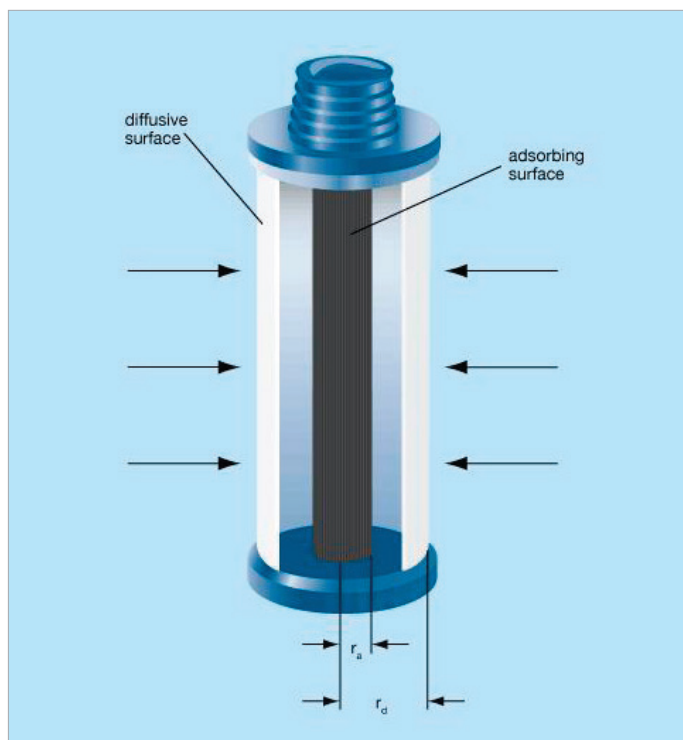
$$Q = f(T, p).$$

Tabelované  $Q$  hodnoty pro každou látku byly měřeny při 25 °C a 1 013 hPa a výrobce je udává například na svých webových stránkách. Konkrétní postupy výpočtu průměrných koncentrací za sledované období jsou popsány v jednotlivých bezpečnostních listech adsorpčních trubiček včetně analytických postupů, příp. na webových stránkách výrobce [2].

Doby navazujících pasivních odběrů, které odpovídají dobám integrace, byly prováděny v intervalu 14 dnů a odběry VOC a prašného spadu v intervalu 28 dnů. Průměrná teplota zahrnutá do výpočtů byla spočítána jako 14denní průměr z integrovaných kontinuálně měřených hodnot. Následně jsou prováděna laboratorní stanovení obsahů jednotlivých látek ve vzorkovnících a z nich jsou pak vypočteny průměrné koncentrace v ovzduší v daném časovém úseku. Pro vyhodnocení hmotnosti analytu zachyceného do adsorpčních trubic pasivních vzorkovačů se po extrakci používají metody spektrofotometrie, iontové chromatografie a plynové chromatografie.

#### 4.1.1 Stanovení $\text{SO}_2$ a $\text{NO}_2$

Principem metody je sorpce na trubičku, vyrobenou z mikroporézního polyethylenu potaženého triethanolaminem. Oxidy dusíku a síry jsou adsorbovány do triethanolaminu jako dusitanový iont a síranový či siřičitanový iont. Po expozici jsou sorpční trubičky až do zpracování skladovány uzavřené v temném a suchém prostředí v ledničce. Pro desorpci slouží extrakce destilovanou vodou. Dusitany jsou poté stanovovány pomocí UV/VIS spektroskopie.



Obr. 2: Vzorkovač Radiello.

metrie po reakci s N-(1-naftyl)ethylendiamin hydrochloridem a sulfanilamidem. Kalibrace se provádí pomocí standardního roztoku dusitanu v rozsahu kalibrace 0,1 až 20 mg/l. Sířany a siřičitany jsou stanovovány společnou analýzou metodou iontové chromatografie v kalibračním rozsahu obou složek 5 až 50 mg/l. Výsledek, přepočtený na celkový obsah  $\text{SO}_2$ , tvoří sumu obou sledovaných iontů.

#### 4.1.2 Stanovení $\text{O}_3$

Principem metody je sorpce na trubičku tvořenou mikroporézním polyethylenem naplněným silikagelem potaženým 4,4'-dipyridylethylenem. Při expozici ozon reaguje s touto látkou až na 4-pyridylaldehyd. Po expozici jsou sorpční trubičky až do zpracování skladovány uzavřené v temném a suchém prostředí v lednici. Pro stanovení se zreagovaný obsah sorpční trubičky

nechá dále reagovat s 3-methyl-2-benzothiazolinon hydrazinem za vzniku žlutě zbarveného azobarviva. Takto zbarvený roztok je pak stanovován pomocí UV/VIS spektrometrie. Pro kalibraci metody se používá 4-pyridylaldehyd v rozsahu odpovídajícím obsahu 1,2 až 12  $\mu\text{g}$  ozónu v trubičce.

#### 4.1.3 Stanovení $\text{H}_2\text{S}$

Principem metody je sorpce na trubičku, vyrobenou z mikroporézního polyethyleny, impregnovanou octanem zinečnatým. Při expozici reaguje zinečnatý kationt se sulfidovým aniontem za vzniku stabilního sulfidu zinečnatého. Po expozici jsou sorpční trubičky až do zpracování skladovány uzavřené v temném a suchém prostředí v lednici. Pro uvolnění sulfidového iontu do formy sulfanu se používá extrakce destilovanou vodou. Sulfan dále reaguje s N,N-dimethyl-p-fenylendiaminem v prostředí chloridu železitého na methylenovou modř, jejíž zbarvení slouží k stanovení metodou UV/VIS spektrometrie. Vzhledem k nestabilitě molekuly  $\text{H}_2\text{S}$  je velmi obtížné provádět kalibraci přímo pomocí sulfanu, proto je při této metodě používána kalibrace pomocí roztoku methylenové modře, dodávané firmou Radiello právě pro účel kalibrace této metody. Kalibrace pak odpovídá 1 až 20  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{S}$  na trubičku.

#### 4.1.4 Stanovení $\text{NH}_3$

Principem metody je sorpce na trubičku vyrobenou z mikroporézního polyethyleny, impregnovanou kyselinou fosforečnou. Amoniak je poté sorbován jako amonný iont. Po expozici jsou sorpční trubičky až do zpracování skladovány uzavřené v temném a suchém prostředí v lednici. Pro stanovení je amoniak následně uvolněn pomocí extrakce destilovanou vodou. Po extrakci reaguje s fenolem v prostředí chlornanu sodného a nitrosyl-pentakynoželezitanu sodného za vzniku indofenolu, jehož modré zbarvení je využíváno ke stanovení pomocí UV/VIS spektrometrie. Ke kalibraci je použit standardní roztok chloridu amonného v rozsahu od 0,5 do 10 mg/l.

#### 4.1.5 Stanovení sumy volatilních uhlovodíků (VOC) a benzenu, toluenu a xylenu

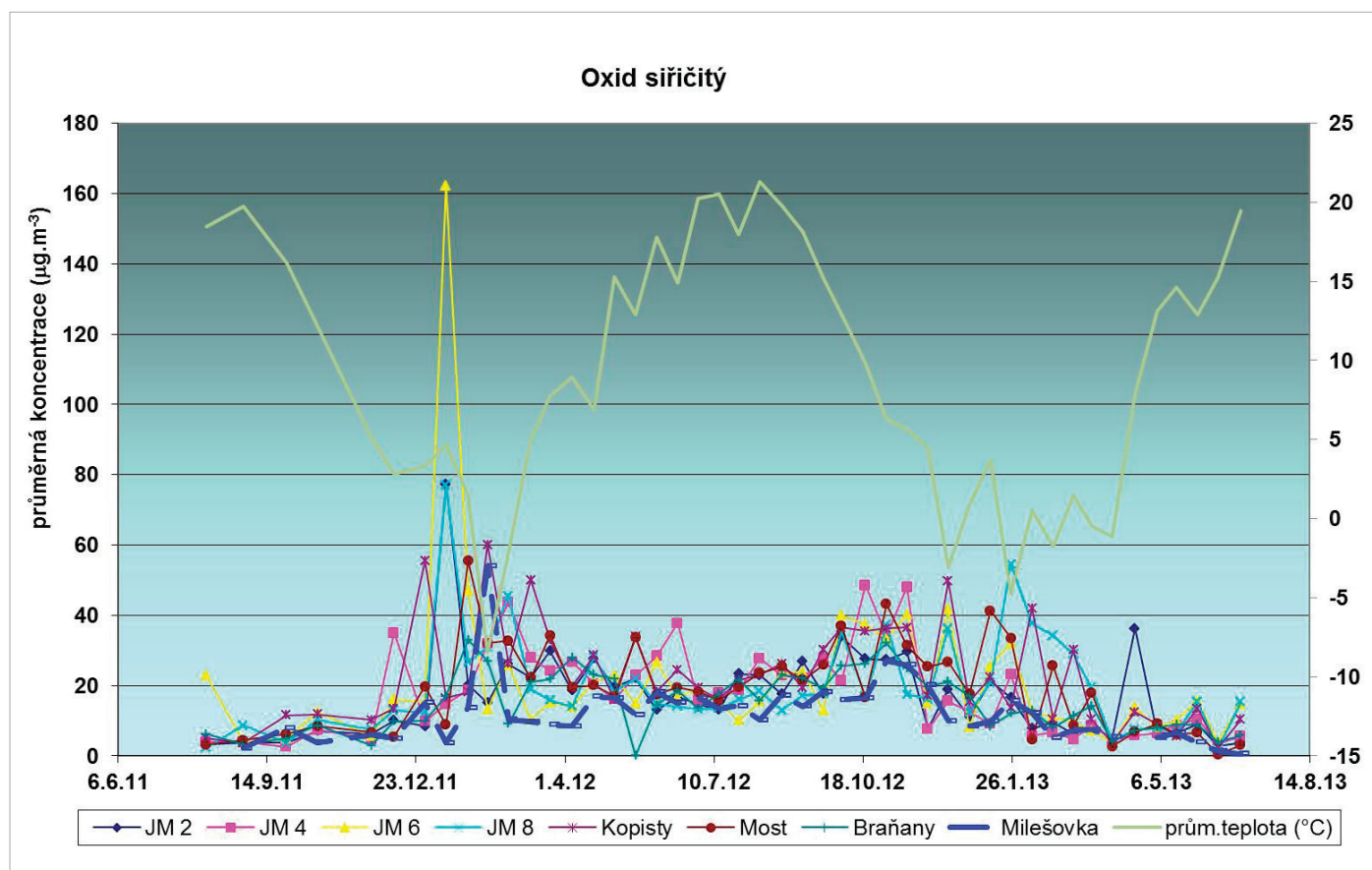
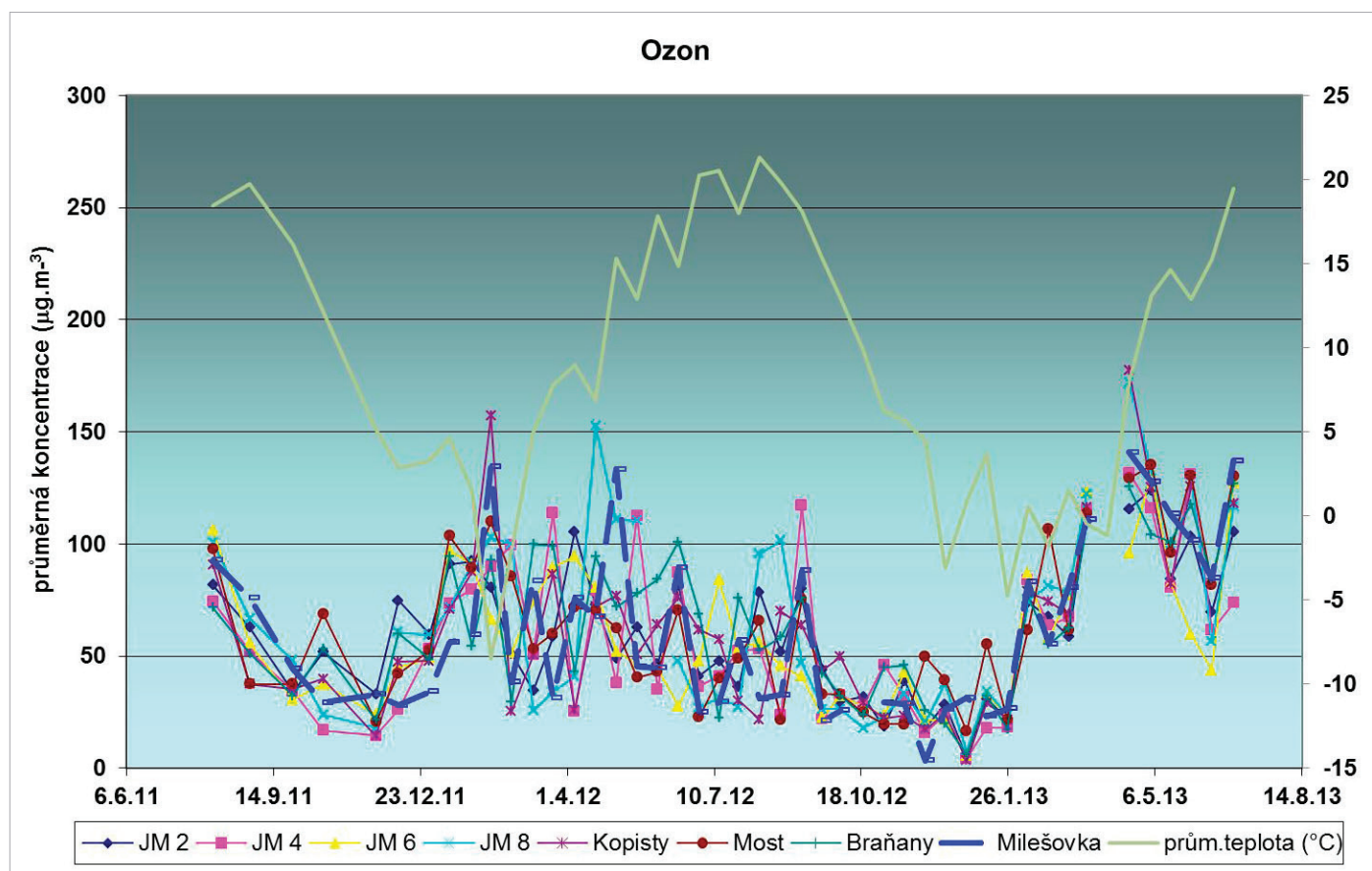
Sorbát zachycený v adsorbentu trubičky se extrahuje  $\text{CS}_2$  v množství 2 ml/trubička. Extrakce se provádí za laboratorní teploty v ultrazvukové lázni po dobu 30 minut přímo ve skleněných ampulích, ve kterých se adsorbent dodává a skladuje. Extrakty se přenesou do speciálních vialek při teplotě 4 až 8 °C s uzavěrem (šoupátkem) pro ruční odběr extraktu (část extraktu zůstane v ampuli a v adsorbentu) a následně se analyzují. Pro stanovení se používá plynový chromatograf PRO-GC vybavený plamenionizačním detektorem FID (výrobce ATI Unicam - Anglie). Vzorky se nasťikují pomocí ruční dávkovací stříkačky Hamilton série 701N (10  $\mu\text{l}$ ), nasťikovaný objem je 1  $\mu\text{l}$ . Dělení vzorků probíhá na křemenné kapilární koloně SPB-5 (Supelco) 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  stálé do 300 °C. Stanovení elučního pořadí a kalibrace se provádí na jednotlivé standardy. Pro vyhodnocení se používá metoda vnějšího standardu.

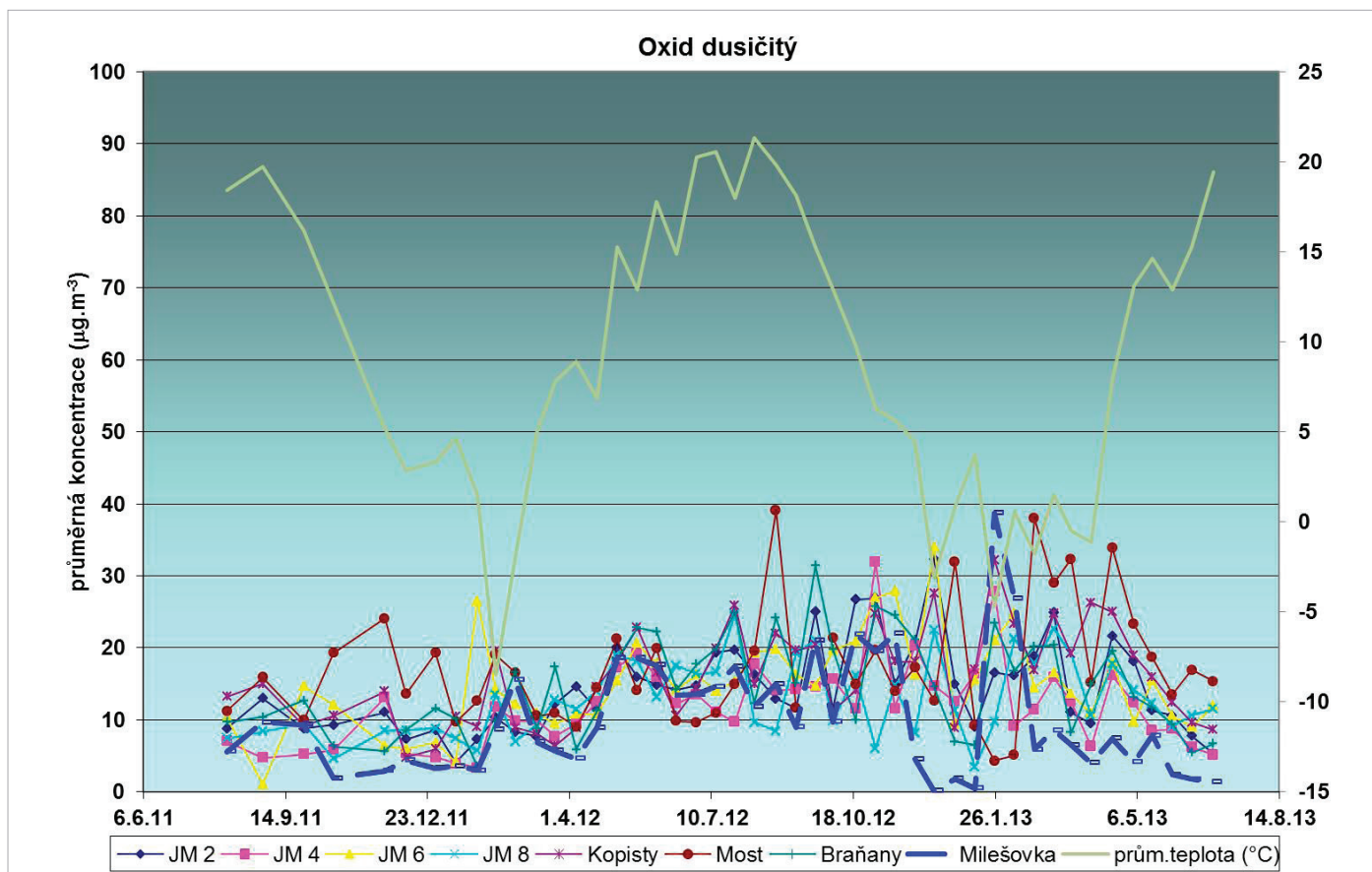
Teplotní program chromatografické kolony:

- začátek analýzy při teplotě kolony 35 °C – zdržení 5 min., stoupání 10 °C/min. na 300 °C a setrvání na této teplotě po dobu 5 minut. Celková délka analýzy je 36,5 min. a chlaze-



Obr. 3: Vzorkovací sestava Radiello pro vnější ovzduší.

Graf 1: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{SO}_2$ .Graf 2: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{O}_3$ .



Graf 3: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{NO}_2$ .

ní na počáteční teplotu cca 22 min. Jedno stanovení od startu do startu druhé analýzy trvá cca 59 min. Jako nosný plyn se používá helium čistoty 4.8, nastavení tlaku na koloně je 119 kPa.

Pracovní podmínky pro FID:

- tlak vodíku na detektoru 40 kPa, vzduch 49 kPa. Jako přidavný plyn na detektor se používá dusík o čistotě 5.0 a tlaku 142 kPa [3].

#### 4.2 Kontinuální měření

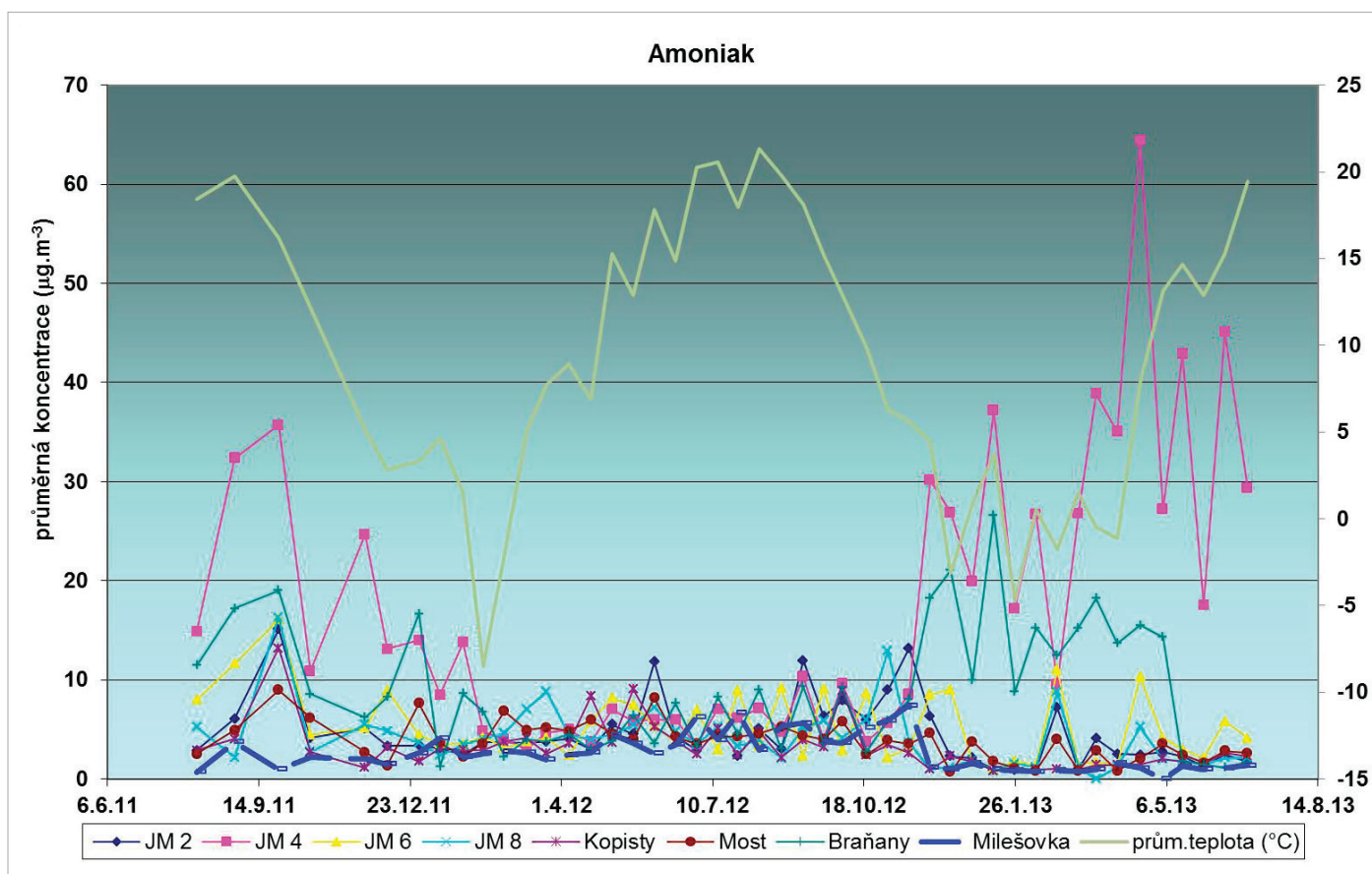
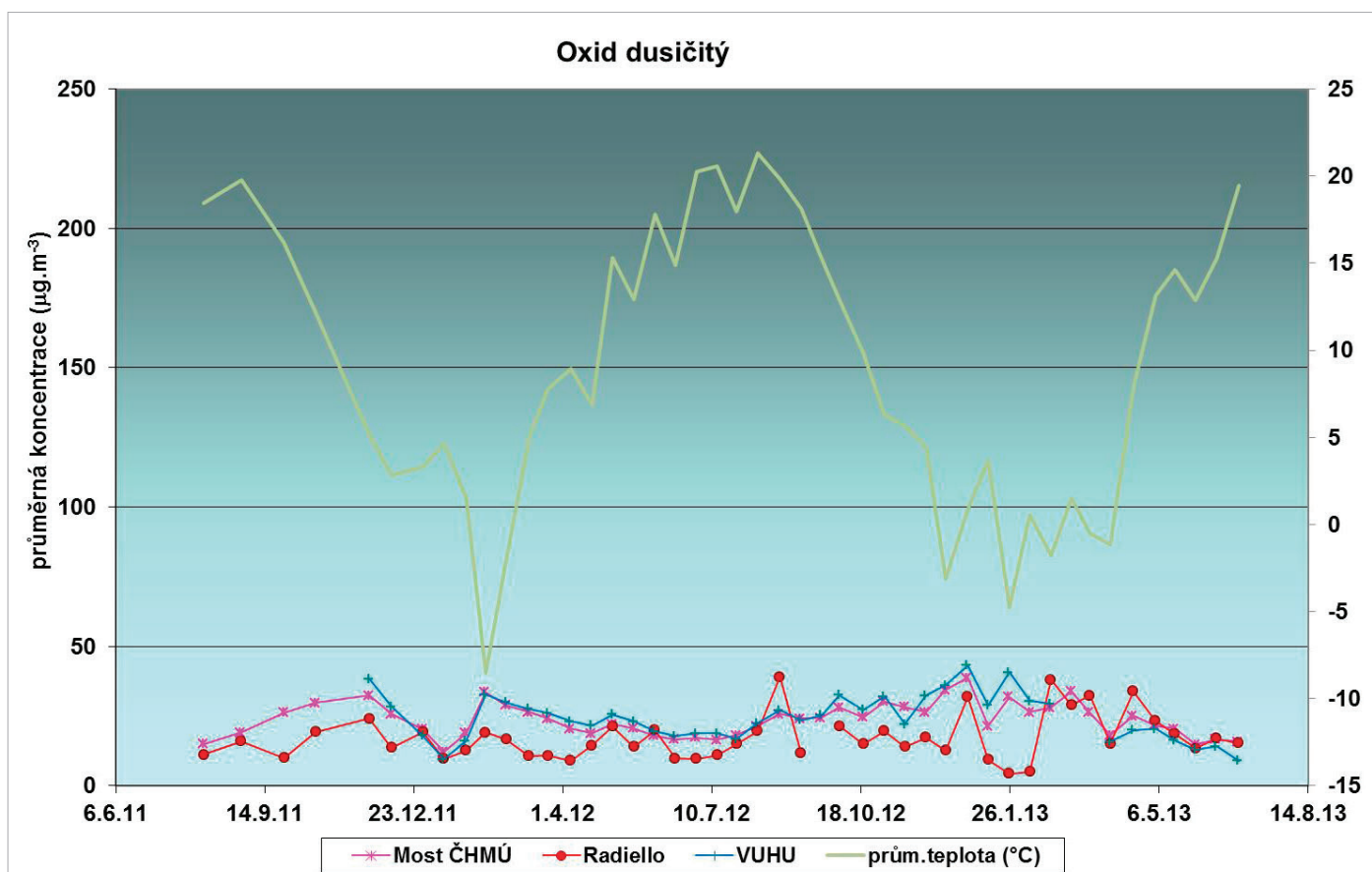
Kontinuální měření koncentrací plyných látek a aerosolových částic bylo realizováno na přístrojích typově ověřených TUV, které používají metody chemiluminiscence (Horiba APNA 350 – stanovení  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$ ), UV fluprescence (Horiba APSA 350 – stanovení  $\text{SO}_2$ ), UV absorpce (Horiba APOA 350 – stanovení  $\text{O}_3$ ), IR absorpce (Horiba APMA 350 – stanovení  $\text{CO}$ ). Kontinuální měření koncentrací plyných látek je realizováno na stacionárním stanovišti Most.

### 5 Výsledky a diskuse

#### 5.1 Plyné polutanty v okolí jezera Most

Přehled výsledků provedených měření představuje rozsáhlou tabulkovou a grafickou databázi. Pro názornost jsou v grafech č. 1 až 5 porovnány úrovně koncentrací  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  a  $\text{NH}_3$  na jednotlivých měřicích místech v uvedeném období měření, tj. od června 2011 do června 2013. Hodnocení dosavadního vý-

voje koncentrací jednotlivých plyných polutantů bude účelné vyhodnotit až po naměření co nejdélejší série dat minimálně ještě do roku 2014. Přesto z dílčího vyhodnocení zatím provedených měření vyplývá pro jednotlivé sledované látky různá míra sezónní závislosti výsledků i závislosti prostorového rozložení koncentračního pole na poloze měřicího stanoviště v lokalitě. K významnému zvýšení úrovně znečištění ovzduší v okolí jezera Most dochází zejména při inverzích v zimním a přechodném období. Jezero Most je položeno v poměrně nedokonale provětrávané centrální části severočeské pánve a je obklopeno řadou významných zdrojů (Elektrárna Ledvice, Teplárna Komořany, Unipetrol RPA, skládka odpadů Celio). Nedokonalé provětrávání souvisí s uzavřením prostoru centrální části pánve mezi Krušnými horami a Českým středohořím. K významnému rozdílu dochází zejména v případě oxidu siřičitého (graf č. 1: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{SO}_2$ ) a těkavých organických sloučenin. Průměrné koncentrace úrovně oxidů dusíku a amoniaku jsou závislé převážně na poloze měřicího místa (graf č. 3: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{NO}_2$ ; graf č. 4: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{NH}_3$ ). Koncentrace ozónu je téměř nezávislá na poloze měřicího místa (graf č. 2: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{O}_3$ ). Tuto odlišnost výskytu jednotlivých látek v čase a prostoru lze vysvětlit jak rozdílnou povahou zdrojů, ze kterých jsou tyto látky emitovány, tak i morfologií krajiny, ovlivňující proudění vzduchu v lokalitě a tím i směr přenosu emisí. Úroveň znečištění v lokalitě jezera Most odpovídá s určitou tolerancí úrovni znečištění okolí.

Graf 4: Vývoj průměrných koncentrací  $\text{NH}_3$ .Graf 5: Porovnání kontinuálních a pasivních odběrů  $\text{NO}_2$ .

Tab. 1: Přehled provedených vyhodnocení shodnosti výsledků pasivních měření s výsledky kontinuálních měření.

| SO <sub>2</sub>         |                    | NO <sub>2</sub>         |                    | O <sub>3</sub>          |                    | Počet dvojic |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------|
| s [μg.m <sup>-3</sup> ] | s <sub>r</sub> (%) | s [μg.m <sup>-3</sup> ] | s <sub>r</sub> (%) | s [μg.m <sup>-3</sup> ] | s <sub>r</sub> (%) |              |
| 3,3                     | 20                 | 9,3                     | 24                 | 8,8                     | 18                 | 30           |

## 5.2 Porovnání metody Radiello s kontinuálními měřeními

Doposud získaná data byla použita pro porovnání obou metod stanovení průměrné koncentrace jednotlivých plyných polutantů. Kontinuální měření koncentrací přístroji Horiba typové řady AP 350 představují referenční metody pro sledování kvality ovzduší uvedené v příloze č. 6 k vyhlášce č. 330/2012 Sb., o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích [5]. Příklad porovnání průměrných koncentrací naměřených kontinuální metodou na stanicích ČHMÚ a VÚHU s metodou Radiello je zobrazen v grafu č. 5: Porovnání kontinuálních a pasivních odběrů NO<sub>2</sub>. Hodnoty z kontinuálních měření jsou aritmetickým průměrem denních hodnot koncentrací jednotlivých polutantů za dané období. Tyto hodnoty jsou porovnávány s výsledky získanými metodou Radiello.

Z grafu je zřejmé, že největší rozdíly jsou zaznamenány zejména v zimním období při nízkých teplotách, kdy dochází k namrzání vzorkovačů Radiello a tím k snížení prostupu plynů přes difuzní povrch. Další změny v prostupnosti mohou nastat při zasněžení povrchu difuzních trubiček, případně může při vlhkém počasí docházet k částečnému vymývání již zachycených plynů.

Pro plyné látky měřené současně kontinuálně i pasivně na stanovišti VÚHU Most, tj. SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> a O<sub>3</sub>, bylo provedeno vyhodnocení terénní shodnosti výsledků. Stanoveny byly směrodatné odchylky  $s$  a relativní směrodatné odchylky  $s_r$  diferencí výsledků mezi oběma metodami měření, viz tabulka č. 1.

Z tabulky je zřejmé, že výhoda relativně levného a jednoduchého odběru vzorků difuzní metodou s možností realizace měření v místech, kde nelze jinou techniku aplikovat, je vyvážena větší nejistotou stanovení, která v terénních podmínkách může být významně ovlivňována mikroklimatickými vlivy na stanovišti.

## 6 Závěr

Na základě dílčích výsledků první části řešení projektu zatím nelze vyvozovat, že v důsledku existence jezera Most došlo v lokalitě k významnému ovlivnění vývoje znečištění ovzduší. Úroveň znečištění v lokalitě jezera Most odpovídá s určitou tolerancí úrovni znečištění okolí a je dána jak povahou zdrojů, ze kterých jsou plyné škodliviny emitovány, tak i morfologií krajiny, ovlivňující proudění vzduchu v lokalitě a tím i směr přenosu emisí. Další vyhodnocování bude probíhat po nashromáždění více dat v následující etapě řešení projektu.

Vyhodnoceno bude také prostorové rozložení koncentračního pole v blízkém okolí jezera ve vztahu k poloze okolních zdrojů, které ovlivňují kvalitu ovzduší v lokalitě.

Z vyhodnocení terénní shodnosti výsledků kontinuálních a pasivních stanovení SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> a O<sub>3</sub> je zřejmá větší nejistota pa-

sivní metody stanovení. Výsledky pasivních stanovení jsou zejména ovlivňovány mikroklimatickými podmínkami na stanovišti. Naopak výhodou těchto stanovení jsou relativně nízké náklady a jednoduchost odběru vzorků difuzní metodou s možností realizace měření v místech, kde nelze jinou techniku aplikovat.

## Poděkování

Tento výzkum je realizován v rámci projektu výzkumu a vývoje č. TA 1020592 „Dopady na mikroklima, kvalitu ovzduší, ekosystémy vody a půdy v rámci hydriky rekultivace hnědouhelných lomů“, který je podporován Technologickou agenturou České republiky.

## Literatura

- [1] BREJCHA, J.: Stanovení vlivu jezera Most na kvalitu ovzduší v jeho okolí. Průběžná zpráva za rok 2012 projektu č. TA 1020592, VÚHU a.s., Most, 2013.
- [2] Návod k použití pasivního vzorkovacího systému Radiello, [www.radiello.com](http://www.radiello.com) [on line]. update date 2012-09-17 [cit. 2013-07-10], Dostupné z WWW <[www.radiello.com](http://www.radiello.com)>.
- [3] BREJCHA, J.: Stanovení vlivu jezera Most na kvalitu ovzduší v jeho okolí. Průběžná zpráva za rok 2011 projektu č. TA 1020592, VÚHU a.s., Most, 2012.
- [4] Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší.
- [5] Vyhláška č. 330/2012 Sb., o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích.