

## Posudzovanie prašnosti sídelnej aglomerácie pomocou exploratórnej analýzy

*Matherny, M., Ružičková, S., Uhrinová, K.: Appraisal of Urban Agglomeration Dustiness Using Exploratory Analysis. Životné prostredie, 2012, 46, 5, p. 242 – 245.*

Identity or difference of two types of the dustiness, gravitation dust sediment and flying ash, is possible to confirm using objective statistical method. Exploratory analysis, used for mentioned purposes, provided us on the basis of the repeated concentration measurements of the monitored elements characteristic parameters (arithmetical mean, standard deviation, median, modus, excess and assymetry values). Parameters of the toxic (Cr, Cu, Zn and Pb) and indifferent elements (Mn, Ti, Fe) were evaluated. Chemometrics evaluation by exploratory analysis confirmed significant different character of both types of dustiness. Divergency is the most expressive at the arithmetical mean, whereby differences were found at median, modus, excess and assymetry values too. These values have the most impact on the normality and homogeneity of the concentration sets. Gravitation dust sediment has a special liking for normal and flying ash for lognormal concentration data distribution. Chemometrics view of the given contribution enables in this specific case to realize explicit characterization of the mentioned dustiness forms and generally it indicates the way of chemometry utilization (exploratory analysis) in the field of environmental analysis.

**Key words:** atmospheric dustiness, exploratory analysis, dustiness statistical evaluation

Košice sú situované do vyústenia rieky Hornád do Košickej kotliny. V kotline sa nachádza niekoľko emisných zdrojov prašnosti: nedokončená demolácia starej magnezitky (Slovenské magnezitové závody, š. p.), Tepláreň TEKO Košice, a. s., Oceliareň U. S. Steel Košice, a. s. a Spaľovňa KOSIT, a. s. (obr. 1). K týmto zdrojom prašnosti je treba ešte priradiť i prašnosť vyvolanú, v zimných mesiacoch, individuálnym domácim vykurovaním v celej mestskej aglomerácii. Ímisné zdroje prašnosti sa nachádzajú mimo územia košickej mestskej aglomerácie. Sú to hlavne zvetrávajúce staré haldy opustených rudných banských diel v údolí rieky Hornád (Rudňany, Krompachy, Slovinky), ako i vápencových a magnezitových ťažísk. Z veterných ružíc je evidentné, že prevládajúce vetry sú severné a severozápadné, ich početnosť je väčšia ako 65 % ročne. Južné vetry sa vyznačujú menšou početnosťou (30 %). Západné a východné vetry sú minoritné, tvoria približne 5 %.

Severné vetry neprispievajú podstatne k celkovej prašnosti, pretože na osi sever → juh nad Košicami sa nenachádzajú žiadne pozoruhodné zdroje znečis-

tenia. Severozápadne vetry vanúce povodím Hornádu prinášajú imísiami hlavne poletavý prach. Južné a juhovýchodné vetry prinášajú do košickej aglomerácie prašnosť, kde dominujú ílové komponenty, kremík a kremičitany, produkty poľnohospodárskej činnosti v oblastiach pod Košicami.

Pre porovnanie dvoch druhov atmosférickej prašnosti, gravitačného prašného spadu (sedimentu) a poletavého prachu bola v danom prípade použitá exploratórna analýza. Úmerne týmto dvom druhom prašností (Malissa, 1979; Matherny et al., 2008) je potrebné už na začiatku upraviť vzorkovanie (odber vzorky) a potom aj ich analýzu. Gravitačný prašný sediment sa vyznačuje vždy väčším priemerom častíc ako 10 µm a spontánnou gravitačnou sedimentáciou. Nie je bezprostredne toxický, ale kontaminuje pôdu a rastlinstvo, čím sa stáva sekundárne toxickým. Dostáva sa totiž konzumáciou rastlinstva do potravinového reťazca. Častice poletavého prachu sú menšie ako 10 µm a sedimentujú iba vymývaním atmosférického spadu (dažďom, snehom, prípadne i hmlou a smogom. Časti-

Tab. 1. Parametre exploratórnej analýzy pre toxické prvky prašnosti

Prašnosť		Prvok							
		Chróm (Cr)		Meď (Cu)		Zinok (Zn)		Olovo (Pb)	
		GPS	PP	GPS	PP	GPS	PP	GPS	PP
Aritmetický priemer	$\bar{I}(x)$	0,17	0,45	0,12	0,10	0,29	0,31	0,18	0,46
Štandardná odchýlka	$s(\bar{I})x$	0,21	0,29	0,21	0,20	0,32	0,27	0,21	0,42
Medián	$\tilde{I}(x)$	0,12	0,33	0,06	0,04	0,18	0,27	0,09	0,04
Štandardná odchýlka	$s(\tilde{I})x$	0,03	0,08	0,02	0,02	0,05	0,07	0,04	0,10
Modus	$\hat{I}(x)$	0,04	0,10	-0,05	-1,02	-0,02	0,19	-0,07	0,13
Šikmosť (asymetria)	$A(x)$	3,23	0,64	3,90	3,89	1,53	1,38	3,04	1,28
Špicatosť (exces)	$E(x)$	13,53	2,13	17,11	17,86	3,82	4,16	12,52	4,36
Normalita	$t_{norm}$	-	+	-	-	-	-	-	-
Homogenita	$t_{horn}$	-	+	-	-	-	+	-	-

Poznámka: Prašnosť: GPS – gravitačný prašný spad, PP – poletavý prach; Normalita a homogenita: + prijatá, - zamietnutá

ce menšie než 1  $\mu\text{m}$  už vôbec nesedimentujú (Malissa, 1979; Junge, 1963; Leithe, 1974). Poletavý prach tým, že nesedimentuje, je pre živé organizmy toxický. Aby sa dosiahla jednoznačná charakterizácia predmetných hraničných foriem atmosférickej prašnosti (DIN/VDI, 1972; Flórián a kol., 1992) je potrebná ich komparácia pomocou objektívnej štatistickej metódy.

Analýza opakovaných meraní koncentrácií poskytla charakteristické štatistické parametre: aritmetický priemer koncentrácie jednotlivých prvkov, ich štandardnú odchýlku, hodnoty mediánu, modusu, šikmosti a špicatosti. Súbor týchto parametrov umožnil rozhodnúť o homogenite a normalite koncentračných údajov testovaných prašností a posúdiť tak ich identitu alebo rozdielnosť.

Experimentálna časť bola v prvom rade zameraná na vzorkovanie. Gravitačný prašný spad sa vzorkoval Bergerhoffovou metódou (DIN/VDI, 1972). Vzorkovacia perióda bola 24 až 26 dní, pričom vzorkovanie trvalo 2 roky. Vzorkované miesta gravitačného prašného spadu a poletavého prachu boli situované približne do stredu mesta Košice.

### Sledovanie prašnosti územia

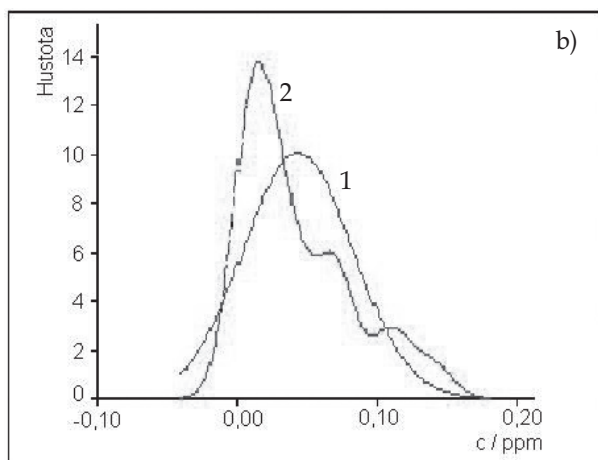
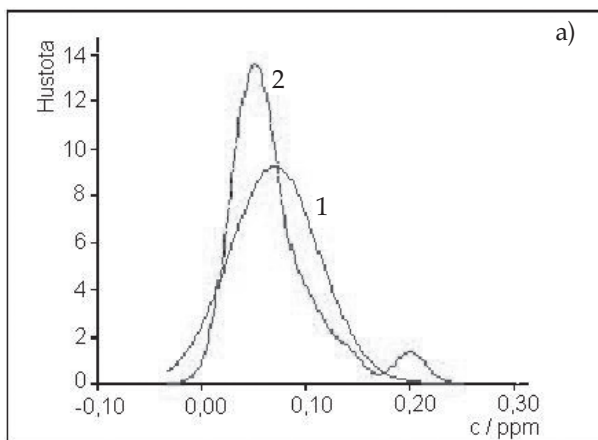
Na parametre exploratórnej analýzy (Meloun et al., 1992; Kupka, 2002) majú určujúci vplyv len dominantné vetry. Na formovanie gravitačného prašného spadu vplývajú lokálne zdroje a proporcionálne južné a severné vetry. Naproti tomu na formovanie poletavého prachu vplývajú hlavne imisie severozápadných vetrov. U toxických prvkov (Cr, Cu, Zn a Pb) je ich intenzita, až na Cu, vždy vyššia u poletavého prachu ako u gravitačného prašného spadu (tab. 1). Podobne sa správa aj medián a modus. Priebeh hustoty pravdepodobnosti rozdelenia hodnôt vlastných čísel koncentrácie Cu (obr.

2) potvrdzuje identitu charakteru hodnôt gravitačného prašného spadu a poletavého prachu. Celkom opačne sa správa parameter pravdepodobnosti rozdelenia pre Pb (obr. 3), ako aj parameter šikmosti a špicatosti. Krivka pre gravitačný prašný spad má iba jedno hlavné deformované maximum. Priebeh hustoty pravdepodobnosti Pb v gravitačnom prašnom spade nasvedčuje na lognormálne rozloženie. Naproti tomu krivka pre Pb

Obr. 1. Schéma rozloženia zdrojov prašnosti v sídelnej aglomerácii Košice

Legenda: 1 – ústie Hornádu do Košickej kotliny, 2 – vzorkovacie stanovisko, 3 – poloha teplárne voči mestu Košice, 4 – výstup Hornádu zo Slovenska; Poznámka: Magnz. – poloha demolácie starej „magnetitky“



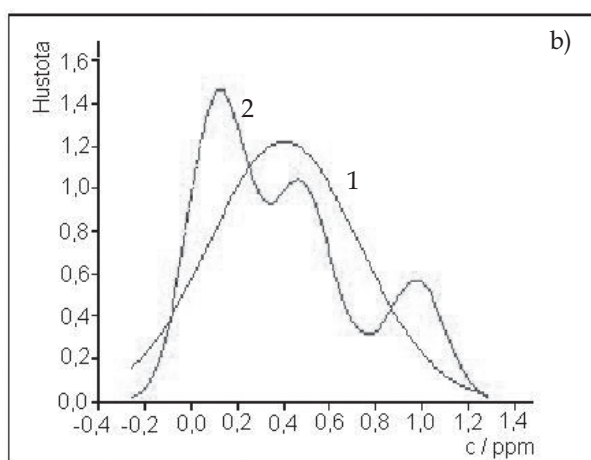
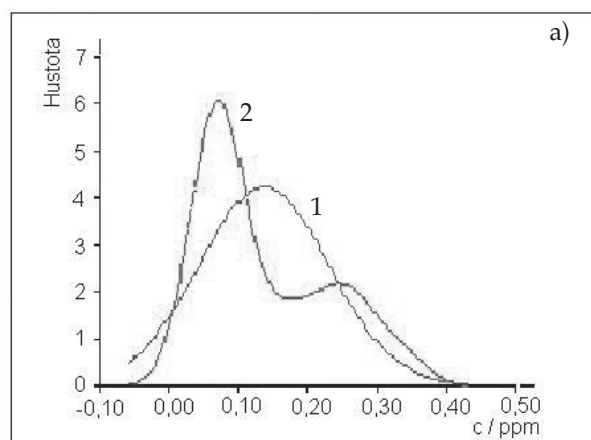


Obr. 2. Priebeh hustoty pravdepodobnosti rozdelenia Cu matrixu

Legenda: a) gravitačného prašného spad, b) poletavého prachu; porovnanie s teoretickým (normálnym) rozdelením (1) a odhadom (2)

v poletavom prachu potvrdzuje „neregulárne“ rozloženie koncentračných hodnôt. Podobne sa správajú i ďalšie toxické prvky prašnosti. Štatistická identita šikmosti s nulou sa potvrdila iba pre poletavý prach u prvkov Cr a Pb. Optimálna hodnota 3 sa u šikmosti potvrdila iba pre poletavý prach a prvok Cr. Normalita súborov bola potvrdená iba pre poletavý prach a prvok Cr. Homogenita súboru bola potvrdená pre prvky Cr a Zn, a to pre poletavý prach. Celkovo možno konštatovať, že sledované toxické prvky gravitačného prašného spad a poletavého prachu vykazujú jednoznačnú rozdielnosť.

U toxikologicky indiferentných prvkov (Mn, Ti a Fe) je situácia opačná (tab. 2). Hodnota aritmetického priemeru je zase u gravitačného prašného spad vždy vyššia ako u poletavého prachu. Podobne sa správa i medián a modus. Optimálnu hodnotu nula dosiahli



Obr. 3. Priebeh hustoty pravdepodobnosti rozdelenia Pb matrixu

Legenda: a) gravitačného prašného spad, b) poletavého prachu; porovnanie s teoretickým (normálnym) rozdelením (1) a odhadom (2)

všetky prvky v obidvoch matrixoch. Optimálna hodnota špicatosti 3 sa potvrdila jedine pre gravitačný prašný spad a prvky Mn a Ti. Normalita súborov sa dosiahla pre gravitačný prašný spad pre prvky Mn a Ti. Homogenita súborov sa potvrdila skoro pre všetky prvky a matrixi. Celkovo možno aj v tomto prípade konštatovať, že toxikologicky indiferentné prvky gravitačného prašného spad a poletavého prachu sa z chemometrického hľadiska správajú celkom rozdielne.

\* \* \*

Prašnosť danej sídelnej aglomerácie sa delí na dve kategórie, na gravitačný prašný spad a na poletavý prach. Identita alebo rozdielnosť týchto dvoch druhov prašností je podstatnou, doteraz nie celkom uspokojivo

Tab. 2. Parametre exploratórnej analýzy pre indiferentné prvky prašnosti

Prašnosť		Prvok					
		Mangán (Mn)		Titan (Ti)		Železo (Fe)	
		GPS	PP	GPS	PP	GPS	PP
Aritmetický priemer	$\bar{I}(x)$	0,37	0,28	0,95	0,32	0,32	0,29
Štandardná odchýlka	$s(\bar{I})x$	0,32	0,24	0,67	0,22	0,31	0,27
Medián	$\tilde{I}(x)$	0,27	0,12	0,81	0,23	0,21	0,18
Štandardná odchýlka	$s(\tilde{I})x$	0,08	0,07	0,17	0,06	0,08	0,08
Modus	$\hat{I}(x)$	0,09	0,06	0,56	0,06	0,02	-0,05
Šikmosť (asymetria)	$A(x)$	1,03	1,61	0,97	1,34	1,35	1,19
Špicatosť (exces)	$E(x)$	2,65	5,12	3,04	4,54	3,56	3,53
Normalita	$t_{norm}$	+	-	+	-	-	+
Homogenita	$t_{horn}$	+	+	+	-	-	+

Poznámka: Prašnosť: GPS – gravitačný prašný spad, PP – poletavý prach; Normalita a homogenita: + prijatá, - zamietnutá

zodpovedanou otázkou. Nastolený problém sa preto riešil aplikáciou exploratórnej analýzy. Bezprostredne toxický je poletavý prach. Gravitačný prašný spad je iba druhotne nebezpečný, a to cez kontamináciu pôdy a rastlínstva. Chemometrické hodnotenie exploratórnou analýzou potvrdilo podstatne rozdielny charakter oboch druhov prašnosti napriek tomu, že štandardné odchýlky ich stanovení sú rádovo rovnaké. Rozdielnosť je najvýraznejšia u aritmetického priemeru. Odlišnosti sú aj v hodnotách mediánov, modusov, šikmostí a špicatostí. Tieto zmeny najviac vplyvajú na homogenitu a normalitu koncentračných súborov. Podstatná rozdielnosť medzi gravitačným prašným spadom a poletavým prachom je v tom, že poletavý prach pre Cr, Zn, Pb, ako aj pre Mn, Ti a Fe, uprednostňuje skôr lognormálne alebo nerovnomerné rozloženie. Gravitačný prašný spad viac inklinuje k normálnemu rozloženiu koncentračných hodnôt. Spomínané rozdielnosti sú výsledkom rôzneho chemizmu jednotlivých prašností, veľkostí prašných častíc, schopnosti absorpcie prvkov s kovovým charakterom na povrch s indiferentným charakterom, či ich mobilite v životnom prostredí, čo sa v konečnom dôsledku premietne na hodnotách sledovaných parametrov.

Chemometrický pohľad príspevku umožňuje v tomto konkrétnom prípade uskutočniť jednoznačnú charakterizáciu spomínaných foriem prašnosti a všeobecne naznačuje možnosť využitia chemometrie (exploratórnej analýzy) v oblasti environmentálnej analýzy pri sledovaní zaťaženia jednotlivých zložiek životného prostredia.

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantového projektu VEGA 1/0685/11.

## Literatúra

- DIN/VDI: Handbuch Reinhaltung der Luft. Messung partickelförmiger Niederschläge. Stuttgart: VDI 2119, Blatt 2, 1972, 25 p.
- Flórián, K., Matherny, M., Ondášová, M., Pliešovská, N.: Analytické sledovanie a chemometrické zhodnotenie prašnosti sídelných aglomerácií. Chemické listy, 1992, 86, s. 617 – 623.
- Junge, Ch. E.: Air Chemistry and Radioactivity. New York: Academic Press, 1963, 385 p.
- Kupka, K.: QC Expert™ – Statistical Software. Pardubice: TriloByte, 2002.
- Leithe, W.: Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1974, 303 p.
- Malissa, H.: Analysis of Airborne Particles by Physical Methods. Palm Beach: West Palm Beach Co., 1979, 320 p.
- Matherny, M., Uhrinová, K., Ružičková, S.: Atmospheric Dusts of Residential Agglomeration and its Element Analysis. Trans. Univ. Košice, 2008, 3, p. 81 – 85.
- Meloun, M., Militký, J., Forina, M.: Chemometrics for Analytical Chemistry. Chichester: Ellis Horwood, 1992, 330 p.

**Prof. Ing. Mikuláš Matherny, CSc.,**

*mikulas.matherny@tuke.sk*

**Doc. RNDr. Silvia Ružičková, PhD.,**

*silvia.ruzickova@tuke.sk*

**Katedra chémie Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice**

**RNDr. Katarína Uhrinová, PhD.,**

*katarina.uhrinova@geology.sk*

**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves**