

STUDIUM FAKTORŮ OVLIVŇUJÍCÍCH VZNIK A ZÁNİK TROPOSFÉRICKÉHO OZONU

KAREL ŠEC, FRANTIŠEK SKÁCEL, LUKÁŠ MALEC a VIKTOR TEKÁČ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice
Karel.Sec@vscht.cz*

Došlo 22.3.06, přijato 2.2.07.

Klíčová slova: ozon, troposférický ozon, spektrometrie, korelační analýza, dendrogramy

Úvod

Ozon v atmosféře se dle místa svého výskytu obvykle rozděluje na dvě skupiny, na stratosférický a na troposférický ozon. Troposférický ozon je sekundární polutant, který je součástí fotochemického smogu. Jeho vznik v atmosféře je ovlivněn přítomností uhlovodíků (VOC), oxidu uhelnatého, oxidů dusíku (NO_x) a závisí na meteorologických podmínkách (slunečním záření). Ozonem jsou proto zatíženy hlavně oblasti městských aglomerací s velkou hustotou dopravy. Znečištění troposféry ozonem je vážný problém z několika důvodů: vznik ozonu v troposféře je složitý komplex reakcí, a jelikož se jedná o sekundární polutant, je množství ozonu těžko kontrolovatelné. Zdroje NO_x a VOC je také obtížné účinně kontrolovat (z hlediska vzniku ozonu je hlavním zdrojem těchto látek většinou automobilová doprava). Kromě chemického složení atmosféry mají na množství ozonu vliv i meteorologické podmínky a rychlost deponice O_3 na povrchu země^{1–3}.

Zvýšená množství ozonu poškozují organismy, působí škody na zemědělských plodinách, ale i na volných porostech. Ozon také, společně s oxidy síry a oxidy dusíku, poškozují a rozkládá některé materiály (guma, textilie, měď, hliník)^{4,5}.

Největší obsah ozonu v ovzduší je přibližně ve středu stratosféry (ve výšce asi 35 km). Do troposféry se ozon zčásti dostává konvekcí, difuzí a prouděním, a to především na konci zimy a na jaře. Větší část ozonu ovšem zřejmě vzniká přímo v troposféře. Jisté množství ozonu v troposféře je tedy přirozené, i bez vlivu znečištění atmosféry, jedná se o tzv. hodnotu pozadí („background“). Díky celkovému znečištění atmosféry lidskou činností je však i tato hodnota asi dvakrát větší než v tak zvané předindustriální éře, tj. na přelomu 19. a 20. století. Běžné hmotnostní koncentrace ozonu v přízemní vrstvě troposféry

jsou dnes v rozmezí 60–100 $\mu\text{g m}^{-3}$ a mají časově rostoucí trend (typické hodnoty jeho obsahu v ovzduší na přelomu 19. a 20. století byly v rozmezí 20–30 $\mu\text{g m}^{-3}$ v závislosti na lokalitě měření)⁶. V 70. letech 20. století v Los Angeles dokonce poprvé překročila hmotnostní koncentrace O_3 hodnotu 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$. Zvýšené koncentrace ozonu jsou nyní detegovány v mnoha velkoměstech po celém světě (např. Mexico City, Athény, Tokyo)⁷.

Předmětem tohoto článku je studium výškové závislosti ozonu v troposféře. Společně s výškovou závislostí bylo měřeno množství oxidů dusíku (NO a NO_2) a charakterizovány meteorologické podmínky – rychlost a směr větru, teplota, vlhkost a intenzita slunečního záření (UV-A, UV-B a VIS oblast slunečního spektra). Získaná data byla analyzována nejen klasicky formou výškových závislostí měřených polutantů, ale i multivariacními metodami analýzy dat – korelační maticí, dendrogramy a PCA (principal components analysis), přičemž jedním z úkolů této práce bylo zjistit, která z metod je nejlepší k popisu získaných dat.

Experimentální část

Metody stanovení ozonu a oxidů dusíku

Objemový zlomek oxidu dusičitého a oxidu dusnatého byl měřen přístrojem APNA-360 (Horiba, Japonsko) fungujícím na chemiluminiscenčním principu. Mez stanovitelnosti oxidu dusičitého v ovzduší je výrobcem uváděna objemovým zlomkem $0,5 \cdot 10^{-9}$. Přístroj je vybaven interferenčním filtrem, proto výrobce uvádí jen velmi malé možné interference způsobené přílišnou vlhkostí vzorku a obsahem amoniaku. Pracovní teplota přístroje APNA 360 je výrobcem udána v rozmezí 5 ± 40 °C. Z důvodu relativně velké tlakové závislosti intenzity chemiluminiscenčního záření je tento přístroj vybaven soustavou kritických dýz, senzorů a regulátorů tlaku. Nastavení měřicího rozsahu se provádí periodicky pomocí automatického kalibračního systému, a to reakcí oxidu dusnatého s ozonem, možná je samozřejmě i manuální kalibrace.

Obsah ozonu byl měřen přístrojem APOA-360 (Horiba, Japonsko) pracujícím na principu spektrometrického stanovení – měřením absorpce elektromagnetického záření v UV oblasti spektra. Mez stanovitelnosti ozonu je výrobcem uvedena objemovým zlomkem $0,5 \cdot 10^{-9}$. Pracovní teplota přístroje se pohybuje v rozmezí 5 ± 40 °C. Součástí přístroje je opět interferenční filtr a slabé interference vykazují dle výrobce pouze vodní pára a toluen. Kvůli tlakové závislosti odezvy fotonásobiče je systém vybaven tlakovými senzory, regulátory tlaku a kritickými dýzami. Nastavení měřicího rozsahu se provádí periodicky automatickým kalibračním systémem s vlastní generací ozonu, je možné kalibrovat i manuálně.

Přístroje pro měření meteorologických podmínek

Intenzita ultrafialového záření byla měřena přístrojem UVAB Sensor E 1.1 (Thies clima). Křemenná kopule snímající záření je propustná pro oba dva typy UV záření – UV-A i UV-B a její tvar koriguje kosinovou chybu. Spektrální citlivost přístroje je odlišná pro UV-A a UV-B záření. Výrobce pro intenzitu UV-A záření uvádí měřící rozsah 310–400 nm a pro UV-B 265–315 nm. Pracovní teplota přístroje je uváděna v rozmezí –30÷60 °C.

Intenzita záření ve viditelné oblasti spektra – VIS, byla měřena Pyranometrem CM 3 (Thies clima). Přístroj má měřící rozsah 305–2800 nm a pracovní teplota je výrobcem uváděna v rozmezí –40÷80 °C.

Rychlost a směr větru byly měřeny ultrazvukovým anemometrem 2D (Thies clima). Ten je složen ze čtyř ultrasonických vysílačů (přijímačů), vždy dva jsou obráceny proti sobě, ve vzdálenosti 200 mm. Složky rychlosti větru ve směru šíření zvuku podporují rychlost šíření zvuku, vedou tedy ke zvýšení rychlosti zvuku vysílaného anemometrem. Složky v opačném směru než je směr šíření zvuku naopak vedou ke snížení rychlosti propagace ultrazvukového signálu. To vede k rozdílným rychlostem šíření ultrazvukového signálu při různých rychlostech větru a při různých směrech. Rychlost zvuku je velice závislá na teplotě vzduchu, mírně na tlaku a skoro nezávislá na vlhkosti vzduchu.

Vlhkost a teplota byly měřeny přístrojem Hygro-Thermo Transmitter-compact (Thies clima). Výrobce udává měřící rozsah –40÷80 °C pro teplotu vzduchu a pro relativní vlhkost vzduchu 0–100 %. K ochraně senzoru před vlivem různých typů záření a meteorologickými podmínkami (deštěm a větrem) byl použit Weather and thermal radiation shield (Thies clima).

Použití metody analýzy získaných dat

Multivariační statistické metody slouží pro lepší popis a vizualizaci výsledků, kde je sledováno více nezávisle proměnných a klasické dvourozměrné závislosti ztrácejí smysl. V této práci byla výchozí data dána souborem měření 11 proměnných (obsah O₃, NO a NO₂, rychlost a směr větru, teplota, vlhkost, intenzita slunečního záření v UV-A, UV-B a VIS oblasti spektra) a cílem byla analýza jejich vztahů, hlavně tedy vliv na množství O₃ v přízemní vrstvě troposféry.

Korelační analýza

Pro vyjádření intenzity vztahů mezi složkami vícerozměrných systémů se používá korelačních koeficientů. V této práci je použit Pearsonův párový korelační koeficient r . Ten jednoduše vyjadřuje míru lineární vazby mezi dvěma náhodnými veličinami. Hodnota korelačního koeficientu se pohybuje od –1 do 1. Čím je jeho hodnota blíže nule, tím menší je vzájemný vztah mezi veličinami. Veliči-

ny mohou být korelovány záporně, nebo kladně. V této práci je za významnou korelaci považována hodnota koeficientu $r \geq 0,8$ a $r \leq -0,8$. Při analýze vícerozměrných dat je často používána přehledná korelační matice, kde jsou zohledněny vzájemné korelační koeficienty všech měřených proměnných. Je třeba si ovšem uvědomit, že významná korelace nemusí být důkazem příčinné souvislosti dvou veličin. Někdy vznikají falešné korelace, kdy spolu dvě veličiny silně korelují, ale příčinou je jejich korelace s třetí neuváženou proměnnou. V případě tohoto typu prací, kde jsou měřeny meteorologické proměnné, je často takovou třetí proměnnou čas. Například intenzita slunečního záření a teplota se mění s denní dobou, přičemž mohou (a nemusí) být závislé vzájemně⁸.

Dendrogramy

Dendrogramy jsou grafickou pomůckou zjišťování intenzity vzájemných závislostí měřených proměnných. Jejich konstrukce vychází z teorie Analýzy shluků (cluster analysis – CLU), tedy souboru metod zabývajících se podobností vícerozměrných objektů. V této práci byla použita Spearmanova metrika k určování vzdáleností jednotlivých proměnných a k shlukování proměnných byla použita průměrová metoda (group average, unweighted pair-group – UPGMA). Vzhledem k množství technik, které lze k sestavení dendrogramů použít, existuje míra věrohodnosti daného postupu – kofenetický korelační koeficient (C). Čím více se tato hodnota blíží jedné, tím více konstrukce dendrogramů odpovídá reálným vztahům mezi proměnnými⁸.

Analýza hlavních směrů PCA (principal components analysis)

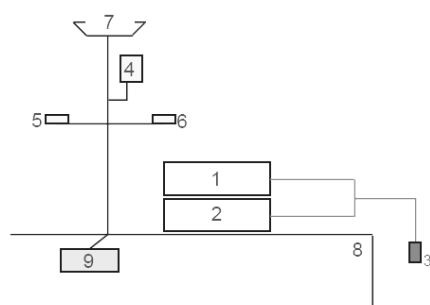
Tato metoda je jednou z moderních multivariačních statistických metod analýzy dat. Jedná se o velice užitečný matematický nástroj k snižování počtu výchozích proměnných sloučením na menší počet tzv. latentních proměnných (v ideálním případě na dvě, ve většině případů na tři a více proměnné) a následnou snadnou vizualizaci získaných dat ve formě dvourozměrných (2D) nebo trojrozměrných (3D) diagramů, v případě více latentních proměnných se používá tabulková forma. Nové latentní proměnné (PC – principal components) mají různou míru důležitosti, vyjádřenou pomocí procentuálního podílu celkové variance (popř. kumulativního podílu). Proměnná PC1 popisuje největší podíl rozptylu získaných dat^{8,9}.

Charakteristika měřících stanovišť

Radiokomunikační stanice Buková hora. Stanice leží v severních Čechách, je postavena na kopci Buková hora (čedičový vrchol Verneřického středohoří). V blízkém okolí stanice se nenachází žádné významné zdroje emisí. Nejbližší obec je Příbram pod Bukovou horou u Děčína, asi 10 km východně leží Velkého Březno. Nejbližší větší města jsou Ústí nad Labem a Děčín. Stanice se z hlediska kvality ovzduší dá popsat jako stanoviště předměstského (suburban) typu. Věž je vysoká 223,4 m, pata věže je

umístěna 683 m n. m. Měření výškové závislosti O_3 a NO_x probíhalo v intervalu 15–65 m, měřicí sestava byla umístěna ve výšce 65 m nad patou věže.

Radiokomunikační stanice Klet' se nachází asi 6 km severozápadně od Českého Krumlova. V blízkém okolí se nenachází žádný významnější zdroj emisí, stanice je obklopena hustým lesem. Tato stanice je vzhledem ke svému umístění použita jako stanice k určení pozadí (nonurban). Věž je vysoká 182 m, pata věže je umístěna 1084 m n.m. Měření probíhalo v intervalu 0–32 m, měřicí sestava byla umístěna 32 m nad patou věže.



Obr. 1. Zjednodušené schéma měřicí sestavy; 1 - APOA 360 - měření ozonu, 2 - APNA 360 - měření oxidů dusíku, 3 - odběrová sonda, 4 - Hygro termometr - měření teploty a vlhkosti, 5 - Senzor E1.1 - měření UVA, UVB, 6 - VIS pyranometr - měření VIS, 7 - ultrazvukový anemometr - rychlost a směr větru, 8 - plošina dané RKS, 9 - sběr meteorologických dat - datalogger

Radiokomunikační stanice Praha – Žižkov je městský (urban) typ měřicího stanoviště. Hlavním zdrojem emisí je v případě této stanice doprava. Věž je vysoká 474 m, pata věže je umístěna 260 m n. m. Měření probíhalo v intervalu 18–118 m, měřicí sestava byla umístěna 118 m nad patou věže.

Popis experimentů

Cílem měření bylo proměření výškových profilů O_3 , NO a NO_2 ve všech ročních obdobích a v různých denních dobách. Metodika experimentu byla určena jako měření dopoledne, odpoledne a v noci. Teflonová (PTFE) měřicí sonda byla spouštěna (vytahována) pomocí ocelového lanku, a to vždy po pěti metrech (pomocí značek na ocelovém lanku). V každém měřicím bodě byla sonda ponechána 15 min. Tento časový a prostorový (5 m) interval byly po předchozích zkouškách určeny jako dostatečné ke zjištění reprezentativní hodnoty objemového zlomku O_3 , NO a NO_2 v dané výšce, vzhledem k výkonným čerpadlům integrovaným v měřicích přístrojích APOA-360 a APNA-360. Souběžně s měřením ve výškovém profilu byly měřeny i meteorologické podmínky: teplota, vlhkost, rychlost větru, směr větru a intenzita slunečního záření (a to pomocí senzorů záření v oblastech VIS, UV-A, UV-B). Měřicí sestavu popisuje obr. 1. Získaná data byla vyhodnocována ve formě závislosti obsahu O_3 , NO a NO_2 v ovzduší na výšce (obr. 1). Celkem bylo zatím provedeno 81 experimentů, jejich přehled je uveden v tab. I.

Zdroje chyb měření

Nejvýznamnějším zdrojem chyb měření je odběr vzorku. Soubor měřeného analytu tvoří směs ozonu, oxidu

Tabulka I
Přehled měření

Datum měření	Stanoviště	Popis experimentu
13.02. – 15.02. 2003	Buková hora	pilotní studie, 4 denní měření
15.11. – 17.11. 2004	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
19.11. – 21.11. 2004	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
24.01. – 26.01. 2004	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
27.01. – 29.01. 2004	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
22.04. – 24.04. 2005	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
27.04. – 29.04. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
06.06. – 08.06. 2005	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
17.06. – 19.06. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
24.07. – 26.07. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
23.08. – 25.08. 2005	Buková hora	3 denní měření, 2 noční měření
30.08. – 31.08. 2005	Praha - Žižkov	2 denní měření, 1 noční měření
21.10. – 23.10. 2005	Klet'	4 denní měření, 2 noční měření
25.10. – 27.10. 2005	Buková hora	4 denní měření, 2 noční měření
26.04 – 27.04. 2005	Praha - Žižkov	2 denní měření, 1 noční měření

dusnatého a oxidu dusičitého (samozřejmě kromě jiných látek). Množství těchto látek se může v průběhu vzorkování měnit, a to zejména reakcí:



To znamená, že koncentrace O_3 a NO bude v průběhu vzorkování klesat a naopak NO_2 růst. Závislost rychlostní konstanty na teplotě této reakce je popsána vztahem

$$k = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-1450/T}$$

kde k je rychlostní konstanta [$\text{cm}^3 \text{s mol}^{-1}$], T teplota [K].

Při teplotě 18°C a hmotnostní koncentraci ozonu $60 \mu\text{g m}^{-3}$ (což je nejběžnější hodnota množství O_3 v troposféře) tato reakce probíhá významně již za 1–2 minuty. Při vzorkování je tedy nezbytné zajistit co nejrychlejší přenos vzorkovaného vzduchu do přístrojů. Použité normy ČSN EN 14211 (měření NO_x) a ČSN EN 14625 (měření O_3) poskytují návod k výpočtu úbytků NO a O_3 při vzorkování, odvozený z kinetické rovnice druhého řádu pro reakci ozonu a oxidu dusnatého (1). Pomocí tohoto vzorce a bilančních rovnic lze tedy určit, zda doba zdržení vzorku v měřicí trase významně ovlivňuje množství měřených polutantů. Doba zdržení byla na všech stanovištích určována pomocí vypojování a zapojování sondy k přístrojům a vyhodnocování rychlosti odezvy analyzátorů. Na stanicích Buková hora a Klet' byla tato odezva přístroje průměrně 1,5 min, na stanici Žižkov 3,5 min. Z údajů

v literatuře a získaných měření plyne závěr, že v dopravou nezatížených lokalitách je koncentrace NO velmi nízká. Na stanicích Klet' a Buková hora platí, že díky minimálnímu obsahu NO nedochází k významným změnám koncentrací polutantů v průběhu vzorkování. Přesto byly pro všechny měřicí stanoviště dle normovaného postupu vypočteny teoretické změny v množství analytů. Průměrné úbytky či přírůstky polutantů v průběhu vzorkování uvádí tab. II. Z té je evidentní, že k určitému ovlivnění analytu během vzorkování dochází, a to hlavně při měření na Žižkově, kde jsou detegovány vysoké koncentrace NO . (Relativně vysoké hodnoty NO_x byly detegovány zejména při srpnových experimentech na stanici Žižkov, a to až $50 \mu\text{g m}^{-3}$).

Výsledky a diskuse

Průměrné naměřené hodnoty všech polutantů pro jednotlivé stanice jsou uvedeny v tab. III ve formě průměrů, směrodatných odchylek a mediánů jednotlivých polutantů. Tyto hodnoty byly vypočteny ze všech 81 měřicích experimentů v průběhu roku, díky nepravidelnosti měření mají však pouze ilustrační charakter. Přesto je evidentní, že stanice Klet' je stanicí nejméně vystavenou antropogen-

Tabulka II

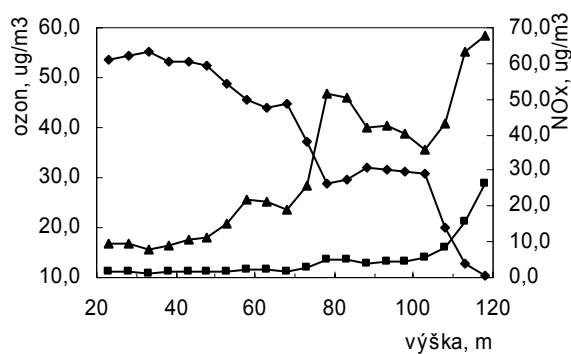
Odhad změn množství O_3 při odběru vzorku na jednotlivých stanicích

Lokalita měření	Průměrná doba zdržení vzorku v sondě [min]	Průměrný úbytek O_3 v sondě [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Maximální úbytek O_3 v sondě [$\mu\text{g m}^{-3}$], datum měření
Buková hora	1,5	5,7	14,3 (24.01.2005)
Klet'	1,5	5,3	18,0 (29.4.2005)
Žižkov	3,5	5,9	31,0 (30.8.2005)

Tabulka III

Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a mediány koncentrací sledovaných polutantů na jednotlivých stanovištích

Měřicí lokalita	průměr O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	medián O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	průměr NO [$\mu\text{g m}^{-3}$]	medián NO [$\mu\text{g m}^{-3}$]	průměr NO_2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	medián NO_2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]
<i>Denní měření</i>						
Buková hora	61,7 (23,0)	62,0	0,7 (0,8)	0,5	4,7 (4,2)	3,7
Klet'	70,5 (15,1)	70,4	0,3 (0,3)	0,3	1,6 (1,7)	1,2
Žižkov	71,7 (33,2)	81,0	12,8 (26,0)	3,1	36,5 (25,9)	26,5
<i>Noční měření</i>						
Buková hora	67,8 (28,5)	65,5	0,1 (0,1)	0,0	4,5 (3,6)	3,5
Klet'	76,4 (18,4)	77,7	0,0 (0,0)	0,0	2,2 (2,8)	1,6
Žižkov	81,6 (25,2)	79,6	1,3 (1,6)	1,0	25,9 (16,7)	22,4



Obr. 2. Příklad výškové závislosti koncentrací polutantů ze dne 30. 8. 2005; stanice Žižkov – spuštění sondy; ♦ O_3 , ■ NO , ▲ NO_2

nímu znečištění ve formě oxidů dusíku (obsah NO_x byl na RKS Klet' většinou na hranicích mezi detekce přístroje APNA-360) a naopak stanice Praha-Žižkov je celkem logicky stanice s nejvyšším obsahem všech měřených polutantů.

Z tabulky I vyplývá, že experimenty byly (kromě pilotní studie) prováděny v průběhu jednoho roku, v různých ročních obdobích. Pro určení vlivu slunečního záření byla měření také prováděna v noci. Výsledkem každého jednotlivého experimentu byla výšková závislost obsahu ozonu, oxidu dusičitého a oxidu dusnatého na výšce. Příklad takovéto závislosti je uveden na obr. 2, a to z letního měření na stanici Žižkov.

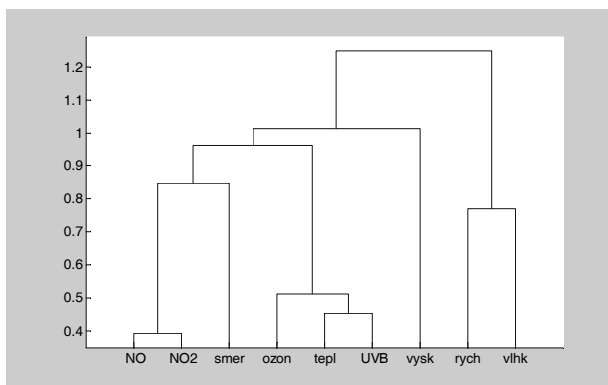
Závislost, jakou popisuje obr. 2, je ovšem informativně nedostatečná vzhledem k ostatním faktorům ovlivňujícím obsah polutantů v ovzduší – nejen vzhledem k meteorologickým podmínkám, ale také vzhledem ke vzájemně reakčně spjatému chemismu soustavy NO , NO_2 a O_3 . K popisu těchto vzájemných závislostí lze právě s výhodou použít korelační matice získaných dat, dendrogramy, či PCA metodu. Data byla také analyzována pro jednotlivé stanice s ohledem, zda se jednalo o denní či noční měření (nepřítomnost UV-A, UV-B a VIS záření). Jednotlivé měřené proměnné tedy byly: množství O_3 , NO , NO_2 , vlhkost, teplota, UV-A, UV-B, VIS, směr větru a rychlost větru. Veličiny popisující intenzitu slunečního záření velice silně korelují (korelační koeficient až 0,99), proto byla ve statistické analýze použita jako zástupce intenzity slunečního záření pouze UV-B. Typický příklad korelační matice je uveden v tab. IV. Jedná se o vztahy mezi proměnnými určené z dat získaných při denních měřeních na stanici Buková hora. V tomto případě významně korelují pouze obsahy NO a NO_2 . Obr. 3 popisuje typický příklad získaného dendrogramu, platí, že čím více se proměnné navzájem ovlivňují, tím více jsou v dendrogramu spjaty. Evidentní je vzájemná provázanost systému (grupy) NO – NO_2 a také systému O_3 –teplota–UV-B. Pozorovat lze také určitý vliv směru větru na množství NO_x . Analýza PCA toto rozdělení potvrzuje, tab. V popisuje danou ana-

Tabulka IV
Korelační matice pro stanici Buková hora, denní měření

Proměnná	O_3	NO	NO_2
NO	–0,25	1,00	0,80
NO_2	–0,11	0,80	1,00
Rychlost větru	–0,15	–0,21	–0,19
Směr větru	–0,26	0,33	0,18
Vlhkost	–0,54	–0,08	–0,18
Teplota	0,38	0,33	0,25
UV-B	0,42	0,08	–0,01
výška	0,04	–0,02	–0,03

lýzu (je nutných pět latentních proměnných, s různou mírou významu). Proměnná PC1 popisující největší podíl rozptylu dat určuje vztahy meteorologických podmínek – teploty, slunečního záření a rychlosti větru. Proměnná PC2 popisuje vztah mezi obsahy oxidů dusíku, směrem větru a naproti nim slunečního záření a obsahu ozonu. PC3 popisuje vztah rychlosti, směru větru a výšky. PC4 popisuje vztah obsahu oxidů dusíku, směru větru a výšky. PC5 popisuje vztah mezi teplotou a větrem. Největší podíl na rozptylu dat a tedy i na jejich popisu mají ovšem proměnné PC1 a PC2 jejichž interpretace odpovídá dendrogramu na obr. 3.

Stejným způsobem byly analyzovány i data z nočních měření na RKS Buková hora a z denních i nočních měření na stanici Klet' a Žižkov. Zjištěné vztahy mezi proměnnými jsou podobné jako na Bukové hoře. Stanice Klet' jako místo nejméně znečištěné oxidy dusíku nevykazují v korelačních maticích vztah mezi NO a NO_x , důvodem je velmi nízký obsah těchto látek na této stanici. Na stanici Klet' je při použití dendrogramu a metody PCA opět evi-



Obr. 3. Příklad dendrogramu; stanice Buková hora, denní měření ($C = 0,8396$)

Tabulka V

Příklad výsledků aplikace analýzy PCA pro stanici Buková hora, denní měření

Proměnná	Primární komponenty				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Teplota	-0,45	0,01	0,01	-0,2	0,44
UV-B	-0,39	0,33	-0,07	0,07	0
NO	-0,34	-0,5	-0,12	0,26	0,01
NO ₂	-0,34	-0,44	-0,2	0,42	-0,08
O ₃	-0,29	0,49	-0,06	0,05	-0,01
Směr větru	-0,19	-0,35	0,3	-0,66	0,27
Výška	-0,02	0,05	0,85	0,47	0,22
Rychlost větru	0,3	0,06	-0,34	0,24	0,82
Vlhkost	0,45	-0,28	0,06	-0,01	-0,03
Hlavní číslo	2,58	2,10	1,02	0,94	0,83
Podíl celkové variance, %	28,64	23,32	11,37	10,46	9,23
Kumulativní podíl, %	28,64	51,97	63,34	73,80	83,04

denní vztah mezi ozonem, teplotou a intenzitou slunečního záření. Při nočních měřeních na těchto celkem „čistých“ lokalitách je velmi silný vztah mezi množstvím ozonu a teplotou. Při denních i nočních měřeních se také pomocí metody PCA ukazuje vztah mezi oxidy dusíku a směrem větru, což odpovídá tomu, že NO_x na místě nevznikají, ale jsou transportovány vzduchem z míst jejich zdrojů (např. v případě stanice Buková hora se při pohledu na převládající směr větru a na mapu ukazují jako největší zdroj NO_x města Ústí nad Labem a Děčín). Obsah ozonu na regionálních stanicích Klet' a Buková hora také často klesá s rostoucí vlhkostí, což odpovídá chemismu vzniku a zániku ozonu v troposféře, kdy z vody vzniklé hydroxyradikály reagují s ozonem za jeho zániku^{1,3}.

Měření na stanici Žižkov potvrzuje obdobné souvislosti mezi proměnnými, opět se projevuje vliv teploty a intenzity slunečního záření na množství ozonu. Množství NO_x opět souvisí se směrem větru. Ačkoli Žižkov patří mezi velmi znečištěné lokality, množství ozonu je ovlivňováno stejnými parametry jako na stanici Klet', která charakterizuje pozadí v atmosféře. Dané procesy vzniku a zániku ozonu jsou pouze intenzivnější.

Pro dostatečný popis naměřených dat se korelační analýza ukázala být neuspokojivá a lze ji brát pouze jako povrchní pohled na naměřená data. Dendrogramy určené pomocí metody UPGMA vhodně vizualizují podobnost proměnných pomocí grupování. Tyto grupy ovšem spojují proměnné, které se navzájem kladně ovlivňují a lze pak např. s jistotou tvrdit, že obsah ozonu stoupá s rostoucí teplotou a intenzitou slunečního záření. V tomto případě ovšem neodhalují negativní vztahy mezi veličinami, a v tomto směru je naopak velice výhodná metoda PCA, která při vhodném použití odhalí opravdu všechny vztahy

vzájemných veličin. V této práci je to zejména potvrzení vlivu rychlosti a zejména směru větru na obsah NO_x, a to zejména na regionálních stanicích Klet' a Buková hora.

Závěr

Experimenty na třech, z hlediska množství kvality ovzduší odlišných stanovištích, ukázaly velice podobné vztahy mezi měřenými proměnnými. Množství ozonu je samozřejmě silně závislé na obsahu NO_x, hlavní meteorologické proměnné ovlivňující obsah přízemního ozonu byly určeny jako intenzita slunečního záření (pro denní chemismus) a teplota. Faktor výšky se uplatňuje zejména za stabilních meteorologických podmínek, kdy vzniká „stabilní“ výškový profil a množství ozonu rovnoměrně klesá či stoupá s výškou v závislosti hlavně na intenzitě slunečního záření. Tento profil, tedy vznik vrstev s různými koncentracemi ozonu, je možný pouze, jsou-li nízké rychlosti větru a neproměnlivá teplota. Zkoumaný faktor výšky nepotvrdil v mnoha případech hypotézu o růstu obsahu ozonu s výškou, tento obsah ovšem ve všech případech s výškou souvisí, v některých případech se vytváří pásy s větším obsahem ozonu a poté opět jeho obsah klesá. Tento výškový profil je tedy velmi závislý na meteorologických podmínkách. Na to je třeba brát ohled při možném modelování smogových situací, pro různé oblasti, s různou výškou nad zemí (např. větší poškození vyšších pater výškových budov účinky znečištění ovzduší oproti nižším patřům a podobně).

Tento článek vznikl v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.

LITERATURA

1. Jenkin M. E.: Atmos. Environ. 34, 2499 (2000).
2. Atkinson R.: Atmos. Environ. 34, 2063 (2000).
3. Bednář J.: *Meteorologie: Úvod do studia dějů v zemské atmosféře*. Portál, Praha 2003.
4. Kley: Environ. Pollut. 100, 19 (1999).
5. Oesch S., Faller M.: Corros. Sci. 39, 1505 (1997).
6. Vingarzan R.: Atmos. Environ. 38, 3431 (2004).
7. Crutzen P. J., Lelieveld J.: Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 29, 17 (2001).
8. Meloun M., Mílitký J.: *Kompendium statistického zpracování dat*. Academia, Praha 2002.
9. Shiva Negendra S. M., Khare M.: Transportation Res., D 8, 285 (2003).
10. ČSN EN – 14211: *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení oxidu dusičitého a oxidu dusnatého na principu chemiluminiscence* (2005).
11. ČSN EN – 14625: *Kvalita ovzduší – Normovaná metoda stanovení ozonu na principu ultrafialové fotometrie* (2005).

K. Šec, F. Skácel, L. Malec, and V. Tekáč
(*Department of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Study of Factors Affecting Formation and Destruction of Tropospheric Ozone**

A series of ozone concentration measurements were performed at various distances from terrain, in three localities with various immission loadings in the course of one year. The data were evaluated by correlation analysis, the dendrogram method and principal components analysis. Significant differences in pollution in the localities were confirmed. The mechanisms of formation and destruction of ozone were identical, differing only in intensity. The height above the ground was a significant factor which should be taken into account in construction of the respective mathematical models.