

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí

**VÝPOČET EXPOZIČNÍHO INDEXU AOT40
Z PRŮMĚRNÝCH KONCENTRACÍ PŘÍZEMNÍHO OZONU**

Klára Koželková

září 2006

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přijaté) informace budou řádně citovány.

28. 8. 2006 v Praze



.....
datum

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji upřímně své školitelce RNDr. Ivě Hůnové, CSc. za námět a vedení mé diplomové práce a za její velikou ochotu při konzultacích. Děkuji také Ing. Sieglerové z ČHMÚ za poskytnutí dat z kontinuálního monitoringu a Markétě Holečkové, Mgr. Leoně Matouškové, Mgr. Andree Šikýřové, letošním i loňským diplomantům z ÚŽP PřFUK, kteří prováděli měření pasivními dosimetry v terénu za poskytnutí zjištěných dat. Za rady při statistickém zpracování dat děkuji Ing. Luboši Matějčíkovi.

OBSAH

ABSTRAKT	5
ABSTRACT	7
1. ÚVOD	9
1.1. OZON – VÝSKYT A VLASTNOSTI	9
1.2. CHEMIE TROPOSFÉRICKÉHO OZONU	10
1.2.1. REAKCE V ČISTÉ ATMOSFÉŘE	10
1.2.2. FOTOCHEMICKÝ SMOG	11
1.3. VLIV OZONU NA VEGETACI	14
1.3.1. PRŮNIK OZONU DO ROSTLINY	14
1.3.2. FOTOOXIDATIVNÍ STRES	15
1.3.3. VLIV NA LESNÍ EKOSYSTÉMY, ROZDĚLENÍ DŘEVIN DLE CITLIVOSTI	15
1.3.4. OBJEKTIVNÍ ZPŮSOBY HODNOCENÍ VLIVU OZONU	16
1.4. KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V EVROPĚ A V ČR	19
1.4.1. LEGISLATIVA OCHRANY OVZDUŠÍ EVROPSKÉHO SPOLEČENSTVÍ	19
1.4.2. KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V EVROPĚ	21
1.4.3. LEGISLATIVA V ČR	27
1.4.4. KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V ČR.....	28
1.5. CÍLE PRÁCE	31
2. METODY	32
2.1 ZDROJE DAT O KONCENTRACÍCH PŘÍZEMNÍHO OZONU	33
2.1.1 HODINOVÉ KONCENTRACE MĚŘENÉ ČHMÚ	33
2.1.2 POPIS STANIC AIM	35
2.1.3 PRŮMĚRNÉ KONCENTRACE MĚŘENÉ PASIVNÍ DOSIMETRIÍ	36
2.1.4 LOKALITY S MĚŘENÍM PASIVNÍMI DOSIMETRY	40

2.2	ODHAD INDEXU AOT40 NA LOKALITÁCH S PASIVNÍ DOSIMETRIÍ	44
2.2.1	VÝPOČET ROVNICE REGRESE Z DAT AIM	44
2.2.2	ODHAD CHYBĚJÍCÍCH DAT PASIVNÍ DOSIMETRIE (FAKTOR LOKALITY)	46
2.2.3	ROZDĚLENÍ VEGETAČNÍCH SEZÓN DO 14TI-DENNÍCH OBDOBÍ	47
2.2.4	VÝPOČET INDEXU AOT40 NA JEDNOTLIVÝCH LOKALITÁCH	48
3.	VÝSLEDKY	51
3.1.	ROVNICE REGRESE PRO JEDNOTLIVÉ STANICE AIM	51
3.2.	INDEXY AOT40 PRO JEDNOTLIVÉ LOKALITY	58
4.	DISKUSE	61
4.1.	POROVNÁNÍ REGRESNÍCH ROVNIC	61
4.1.1.	REGRESNÍ ROVNICE PRO JEDNOTLIVÉ LOKALITY	61
4.1.2.	REGRESNÍCH ROVNICE PRO AOT40F A AOT40C	64
4.2.	POROVNÁNÍ INDEXŮ AOT40 V JEDNOTLIVÝCH LETECH A NA JEDNOTLIVÝCH LOKALITÁCH	67
4.3.	POROVNÁNÍ INDEXŮ AOT40 Z AIM A Z PASIVNÍ DOSIMETRIE	69
4.4.	POROVNÁNÍ S METODOU IVL	72
5.	ZÁVĚR	75
6.	SEZNAM LITERATURY	76

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je navrhnout vhodnou metodu odhadu expozičního indexu AOT40 z průměrných koncentrací přízemního ozonu měřených pasivními dosimetry.

Koncentrace přízemního ozonu jsou u nás kontinuálně měřeny v síti stanic automatického imisního monitoringu (AIM) provozovaného ČHMÚ. Přízemní ozon je měřen na 61 stanicích AIM (r. 2004), z toho 27 stanic je pozad'ových a je na nich relevantní odhad vlivu ozonu na vegetaci. Vzhledem k vysoké proměnlivosti koncentrací O₃ není tato síť dostačující pro odhad vlivu ozonu na vegetaci, nicméně optimální hustota sítě stanic AIM by byla příliš ekonomicky náročná.

Řešení se nabízí v doplnění stanic AIM měřením pasivními dosimetry. Pasivní dosimetrie je výrazně levnější metodou monitoringu oproti AIM. Měření pasivními dosimetry nám podává informaci o průměrné koncentraci přízemního ozonu za celé jedno měřicí období, které trvá zpravidla 2 týdny.

Důležitým indikátorem potenciálního vlivu ozonu na vegetaci je expoziční index AOT40. Ten je definován jako suma hodinových koncentrací nad prahovou hodnotu 40 ppb (80 µg.m⁻³ při t = 20°C, p = 1013 hPa) v hodinách s denním světlem za celé vegetační období.

Pasivní dosimetrie podává data o průměrné koncentraci přízemního ozonu za celé jedno měřicí období (zpravidla 2 týdny), zatímco pro standardní výpočet AOT40 potřebujeme znát každou jednotlivou hodinovou koncentraci.

Pro odhad expozičního indexu AOT40 z průměrné koncentrace je v diplomové práci využita polynomičká regrese podobně jako v publikovaném skandinávském projektu (Karlsson et al., 2002).

Rovnice regrese pro výpočet AOT40F (pro lesy) resp. AOT40C (pro zemědělské plodiny a přírodě blízká společenstva) byla sestavena z dat kontinuálního měření poskytnutých ČHMÚ z pěti stanic AIM (Šerlich, Hojná Voda, Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov-Sedlec), za období duben-září, resp. květen-červenec let 2000 až 2005. V blízkém okolí stanic probíhá měření koncentrací přízemního ozonu pasivními dosimetry v rámci projektu ČHMÚ ve spolupráci s diplomanty ÚŽP PŘFUK. Byly spočítány hodnoty průměrné koncentrace a indexu AOT40 za každé 14-ti denní období. Párové hodnoty byly vyneseny do grafu a byla sestavena polynomičká rovnice popisující křivku závislosti pro každou se stanic $AOT40 = ax^2 + bx + c$, kde x je průměrná koncentrace a konstanty a , b , c jsou různé pro každou stanic. Koeficient determinace R^2 se přitom pohyboval od **0,9454** do **0,9787**.

Získané rovnice byly vzájemně porovnány a bylo navrženo **rozdělení stanic do kategorií** s podobným průběhem závislosti podle typu stanice (dle znečištění a reprezentativnosti, podobně jako legislativní klasifikace na pozad'ové stanice příměstské, regionální, odlehlé) a podle nadmořské výšky. Při zařazení stanice do kategorie pak lze index AOT40 vypočítat z regresní rovnice platné pro celou kategorii, není nutné mít k dispozici kontinuální monitoring a sestavovat rovnici z hodinových

koncentrací. Nicméně pro podrobný návrh rozdělení stanic do kategorií a sestavení regresních rovnic pro každou kategorii nebyl k dispozici dostatek dat z kontinuálního měření v této diplomové práci.

Byly porovnány regresní rovnice pro výpočet indexu **AOT40F** a **AOT40C**. Rovnice jsou velmi podobné, rozdílný průběh závislosti byl pozorován jen při nízkých a vysokých průměrných koncentracích. Vzhledem k tomu, že rovnice pro index AOT40F byla počítána z 80ti párových dat a rovnice pro výpočet AOT40C jen ze 30ti párových dat, rozdílný průběh byl vysvětlen nedostatkem dat pro sestavení rovnice pro AOT40C v oblasti nízkých a vysokých koncentrací a bylo navrženo, že AOT40C lze počítat z regresní rovnice sestavené pro výpočet AOT40F.

Byla spočítána **hodnota indexů AOT40F a AOT40C** pro všechny **lokality s měřením pasivními dosimetry** ve vegetačních sezónách 2004 a 2005. Kritická hodnota pro ochranu lesů AOT40F $20\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ byla v roce 2004 překročena na 3 lokalitách, na 9 lokalitách byl index nižší. V roce 2005 byla kritická hodnota překročena na 10 lokalitách, na 4 lokalitách byl index nižší. Kritická hodnota pro ochranu zemědělských plodin, přirozených a přírodě blízkých společenstev AOT40C $6000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$, která je zároveň dlouhodobým imisním cílem, byla v roce 2004 překročena na 4 lokalitách, na 8 lokalitách byl index nižší. V roce 2005 byla kritická hodnota překročena na 11 lokalitách, na 4 lokalitách byl index nižší.

Indexy AOT40 spočítané pomocí regresní rovnice na lokalitách s pasivní dosimetrií byly **porovnány** s indexy spočítanými z dat **kontinuálního monitoringu**. Byl zjištěn průměr z absolutních hodnot relativní chyby **4,7 %**. Data ovšem nejsou na sobě nezávislá.

ABSTRACT

The project's aim was to develop a suitable method for AOT40 index estimation when only passive sampler measurements of tropospheric ozone are provided.

Ground-level ozone concentrations are measured at 61 different sites (y. 2004) by the Automatic Imission Monitoring (AIM) network in the Czech Republic. AIM is operated by the Czech Hydrometeorological Institute (CHMI). 27 stations are background types, where the impact of the ozone on vegetation has been estimating. Regarding a relatively large spatial variability of tropospheric ozone concentrations, this network has no optimal resolution for estimating the impact of the ozone on vegetation. It would be necessary to have a higher resolution of monitoring network, however, increasing it to an optimal number of monitoring sites would be very costly.

Passive sampler measurements could be a good solution for enlarging number of monitoring sites. Measuring with passive samplers is much cheaper compared to AIM, but it gives information about average concentration over a whole measuring period only. This period is 14 days usually.

An important indicator of the negative effects of ozone on the vegetation is the exposure index AOT40. It has been defined as accumulated exposure over the threshold 40 ppb in one hour ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in conditions $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$) during daylight hours over whole growing season. For AOT40 calculation we need to know each hourly concentration, but from passive sampler measurements we have information about average concentration in 14 days only.

For the AOT40 estimation the polynomial regression is used in this study, similarly to the published scandinavian project (Karlsson et al., 2002).

The relationship of AOT40F (for forests), resp. AOT40C (for crops and semi-natural plant communities) and average concentration was calculated from concentrations measured on 5 different sites in AIM (Šerlich, Hojná Voda, Sněžník, Rudolice v Horách and Mikulov-Sedlec) from April - September, resp. May - July during the years 2000 - 2005. These sites were chosen because passive sampler measurements were provided nearby to these sites in a project by CHMI in cooperation with students of the Faculty of Science, Charles University. For each 14-day period the average concentration of ozone and AOT40 was counted from AIM-measured hourly concentrations. The data were recorded in a graph and a polynomial equation describing the curve was counted: $AOT40 = ax^2 + bx + c$, where x means average concentration and a , b , c are different for each site. R^2 coefficients were from **0,9454** up to **0,9787**.

The comparison of the polynomials for each site was provided and the categories for other sites with **similar polynomials** were estimated according to **type of site** (air pollution and area of representation, similarly to legislative classification) and **altitude**. The categories and their average polynom equation may be later used for AOT40 estimations on the sites, where continual monitoring

is not provided and hourly concentrations are not accessible. However, for the detailed concept of dividing sites into categories there was lack of data in this project.

The comparison of polynom equation for AOT40F and AOT40C indices was provided. The curves were very similar for both indices, the differences was observed in parts of graph with low and high average ozone concentrations only. Regarding more datas for AOT40F polynom calculation (80 pairs comparing to 30 pairs for AOT40C), the differences were interpreted as lack of data from high/low average concentrations for AOT40C polynom calculation. It was suggested that AOT40C may be counted from equation prepared for AOT40F.

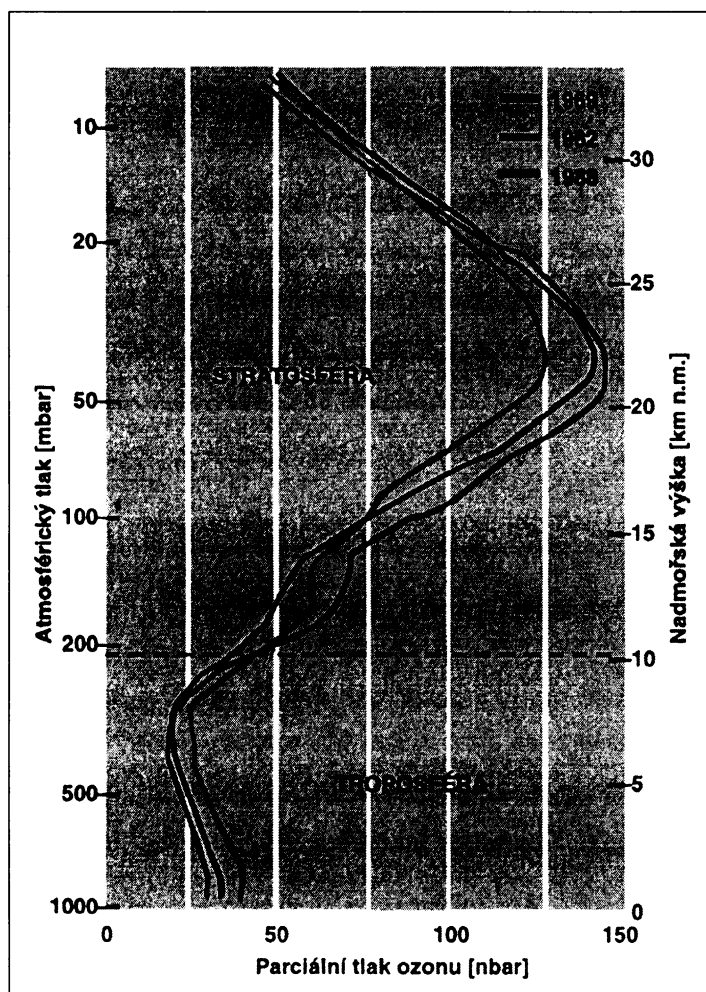
The exposure indices AOT40F and AOT40C were counted for sites with passive sampler measurements during the growing season 2004 and 2005. Critical level for forests AOT40F 20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ was exceeded in y. 2004 on 3 sites, on 9 other sites the index was lower. In y. 2005 the critical level for forests was exceeded on 10 sites, on 4 other sites the index was lower. Critical level for crops and semi-natural plant communities AOT40C 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$, what is long term objective level as well, was in y. 2004 exceeded on 4 sites, on 8 other sites the index was lower. In y. 2005 it was exceeded on 11 sites, on 4 other sites the index was lower.

The indices AOT40 calculated with help of polynom equation on sites with passive sampler measurements were compared with the indices AOT40 counted from hourly concentrations measured by AIM. The average relative error was 4,7 % (from absolute values), but the compared data were not independent.

1. ÚVOD

1.1 OZON – VÝSKYT A VLASTNOSTI

Ozon byl vědecky objeven v roce 1840 a v roce 1864 byl identifikován jako nestabilní forma kyslíku složená ze tří atomů. Byl pojmenován objevitelem Schönbeimem (ozon z řečtiny „zapáchající“). V atmosféře se vyskytuje ve stopovém množství, přitom vykazuje dvě maxima koncentrací: **stratosférické maximum** ve výškách 22 – 25 km nad zemským povrchem v našich zeměpisných šířkách a **troposférická přízemní zvýšená koncentrace**. 90 % atmosférického ozonu je obvykle ve stratosféře, pouze 10 % v přízemních vrstvách (Viden, 2005). Koncentrace ozonu v přízemních vrstvách jsou dnes nejčastěji 40 – 50 ppb na severní polokouli (Guiherit and Roemer, 2000, Brasseur et al., 2001), ve více znečištěných oblastech 50 – 60 ppb (Brasseur et al., 2001). Na jižní polokouli jsou obvyklé koncentrace nižší, mezi 30 – 40 ppb (Brasseur et al., 2001).



Obr.1.1: Parciální tlak ozonu v atmosféře podle výšky (Hůnová a Janoušková, 2004, RIVM, 1992)

Stratosférický ozón je nejdůležitějším činitelem při absorpci UV záření vstupujícího do atmosféry. Záření o vlnové délce kratší 290 nm neprojde díky stratosférickému ozonu k zemskému povrchu a fauna i flóra jsou tak chráněny před jeho škodlivými účinky. Ozonová vrstva je mezinárodně chráněna **Vídeňskou konvencí** v rámci Programu OSN pro životní prostředí (UNEP).

Oproti tomu zvýšené koncentrace ozonu v přízemních vrstvách mají negativní vliv na lidské zdraví a na vegetaci. Ozon je agresivní oxidant, je součástí fotochemického smogu, zatěžujícího zdraví organismů včetně člověka, působí slzotvorně a dráždivě na plíce a sliznice. Do rostlin vniká otevřenými průduchy, poškozuje buňky a zpomaluje růst. Je zřejmé, že zvýšené koncentrace přízemního ozonu jsou významným faktorem podílejícím se na rozpadu lesních ekosystémů.

Koncentrace přízemního ozonu v ovzduší rostou zejména na severní polokouli v posledních sto letech, největší nárůst je přitom sledován v posledních desetiletích. Vliv přízemního ozonu na vegetaci se dostal do centra zájmu v Evropě (Führer et al., 1997), podobně jako v Severní Americe (Samuelson and Kelly, 2001).

1.2 CHEMIE TROPOSFÉRICKÉHO OZONU

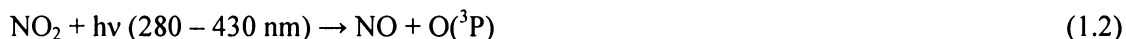
1.2.1 REAKCE V ČISTÉ ATMOSFÉŘE

Ozón v atmosféře vzniká převážně chemickými reakcemi nebo působením elektrických výbojů jako sekundární polutant. Neexistují žádné významné přímé antropogenní emise ozonu do ovzduší (WHO, 1987). V troposféře může být ozon přítomen i díky klesání z vyšších hladin, nebo díky transportu ze vzdálených zdrojů.

Základní reakcí pro vznik ozonu v atmosféře je adice atomu kyslíku O v základním stavu $O(^3P)$ na molekulu kyslíku O_2 za přítomnosti další nezávislé molekuly M, energetického pufru, který odnímá přebytečnou energii reakce (Viden, 2005):



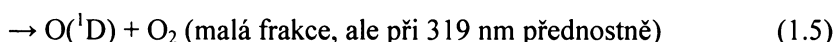
Přitom ve stratosféře vzniká atomární kyslík fotodisociací molekulárního O_2 zářením o vlnové délce 190 až 210 nm. Do troposféry takto krátkovlnné záření neproniká, atomární $O(^3P)$ vzniká fotolýzou NO_2 zářením o vlnové délce 280 až 430 nm (Hůnová a Janoušková, 2004):



Současně probíhá zpětná oxidace NO, způsobující úbytek ozonu (Hůnová a Janoušková, 2004):



Zánik ozonu v přirozené, čisté troposféře probíhá ozářením hv o vlnové délce 290 až 360 nm za rozpadu zpět na atomární O v základním $\text{O}({}^3\text{P})$ a excitovaném $\text{O}({}^1\text{D})$ stavu a na molekulární O_2 (Víden, 2005):



Životnost $\text{O}({}^1\text{D})$ je velmi malá, zaniká srážkou s $\text{O}({}^3\text{P})$, nebo předá srážkou energii neutrálním molekulám M. Reaguje také s vodou za vzniku $\text{HO}\cdot$ radikálu:



Ztráta ozonu reakcemi 1.4 – 1.6 je reverzibilní a tak nemůže představovat skutečný mechanismus úbytku ozonu (Guderian, 1985).

Ozon zaniká reakcemi s radikály $\text{HO}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$ (Guderian, 1985):



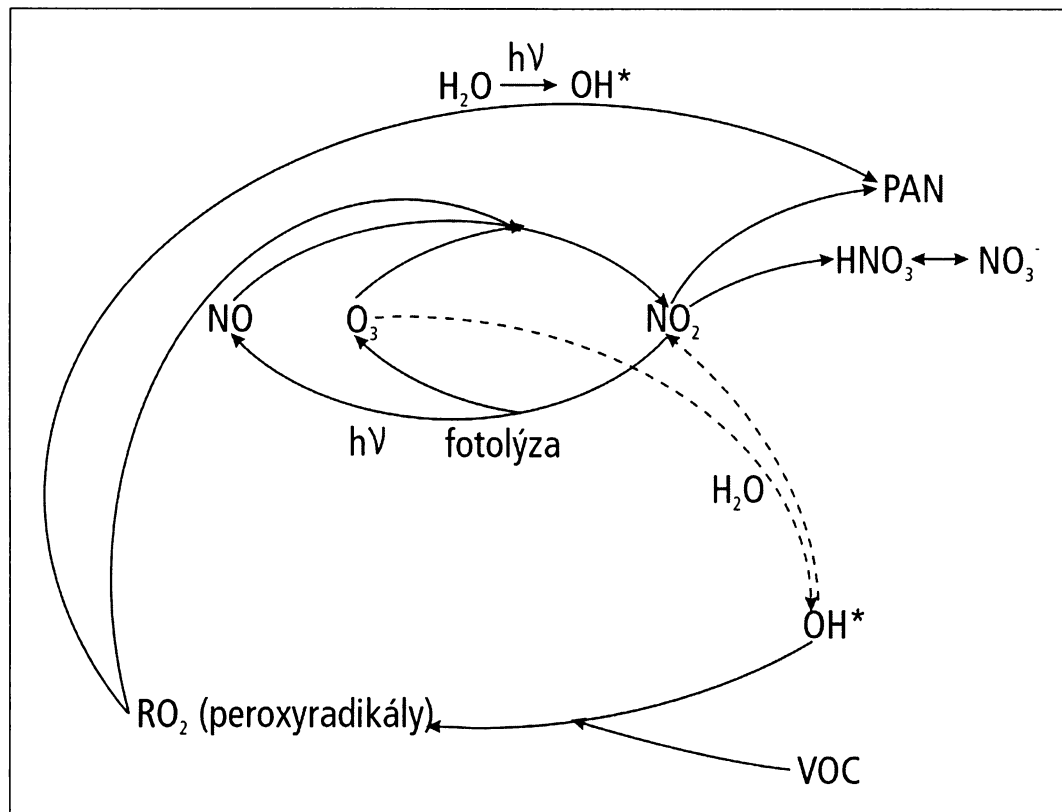
Dominantní příčinou úbytku ozonu v ovzduší je suchá depozice následovaná destrukcí na povrchu, která je většinou výsledkem termodynamického rozkladu katalyzovaného povrchem (Fiala a Závodský, 2003):



1.2.2 FOTOCEMICKÝ SMOG

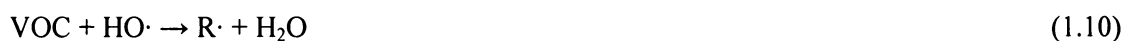
V čisté troposféře („troposférickém pozadí“) reakce systému $\text{NO} - \text{NO}_2 - \text{O}_3$ vedou k rovnovážnému stavu ozonu v ovzduší, k významnému zvýšení koncentrací ozonu nedochází. Oproti tomu v troposféře znečištěné těkavými organickými látkami (VOC) a dalšími látkami je jimi ozon nahrazen při oxidaci NO na NO_2 a dochází ke zvyšování koncentrace O_3 v troposféře. Spolu s dalšími látkami pak zvýšené koncentrace O_3 vytváří podmínky **fotochemického (losangeleského, oxidačního) smogu**, typicky se vyskytujícího v letních měsících ve městech a jejich závětrí, ale i

v pozad'ových oblastech. Znečištění troposféry VOC je způsobeno především spalovacími procesy, průmyslovými zdroji, či užíváním rozpouštědel. V relativně čistých lokalitách pak i emise isoprenu listnatými rostlinami a terpenů jehličnatými lesy (Váňa, 1997).



Obr. 1.2: Schéma reakcí fotochemického smogu (Bednář, 2004, přednáška Šíření exhalací v atmosféře)

V přítomnosti VOC a slunečního záření dochází k řetězové reakci radikálů, kde RO₂· radikály oxidují NO na NO₂. Reakcí mezi VOC a HO· radikálem se spouští sled reakcí vedoucí k tvorbě ozonu ve znečištěné atmosféře. VOC jsou přednostně oxidovány hydroxylovým radikálem a dochází k uvolnění vodíkového atomu z uhlovodíkového řetězce:



Poté adicí molekulárního kyslíku O₂ dochází ke vzniku RO₂· radikálu (Warneck, 1988):



Peroxyradikál $\text{RO}_2\cdot$ oxiduje NO na NO_2 :



Vzniklý NO_2 je za intenzivního slunečního záření disociován na NO a atomární kyslík $\text{O}(^3\text{P})$ (reakce 1.2), který následně reaguje s molekulárním kyslíkem O_2 za vzniku ozonu O_3 (reakce 1.1).

Radikál $\text{RO}\cdot$ reaguje s molekulárním kyslíkem O_2 za vzniku karbonylové sloučeniny a hydroperoxylového radikálu $\text{HO}_2\cdot$:



Nebo disociuje na radikál R, který reaguje s molekulárním kyslíkem O_2 za opětovného vzniku $\text{RO}_2\cdot$ radikálu:



Dynamika chemických procesů vedoucích ke zvýšeným koncentracím troposférického ozonu je velmi složitá a je dána nejen koncentrací primárních polutantů (NO_x , VOC), ale také jejich vzájemným poměrem (Hůnová a Janoušková, 2004). Udává se, že nejpříznivější podmínky pro vznik ozonu nastávají při poměru VOC: NO_x 4:1 – 10:1 (RIVM, 1992), jež vznikají především v závětrí aglomerací. Při nízkém poměru VOC: NO_x převládá reakce radikálu $\text{HO}\cdot$ s NO_x :



Tato reakce zpomaluje tvorbu ozonu a typicky probíhá v centrech měst (Fiala a Závodský, 2003).

Terminační reakce tohoto systému vedou ke vzniku kyseliny dusičné HNO_3 (reakce 1.15), peroxyacetylnitrátu (PAN):



a organických nitrosloúčenin:



Při terminačních reakcích dochází tedy k propadu NO_x , radikálů $\text{HO}\cdot$ a $\text{RO}_2\cdot$ z fotochemického systému (Skov et al., 1997).

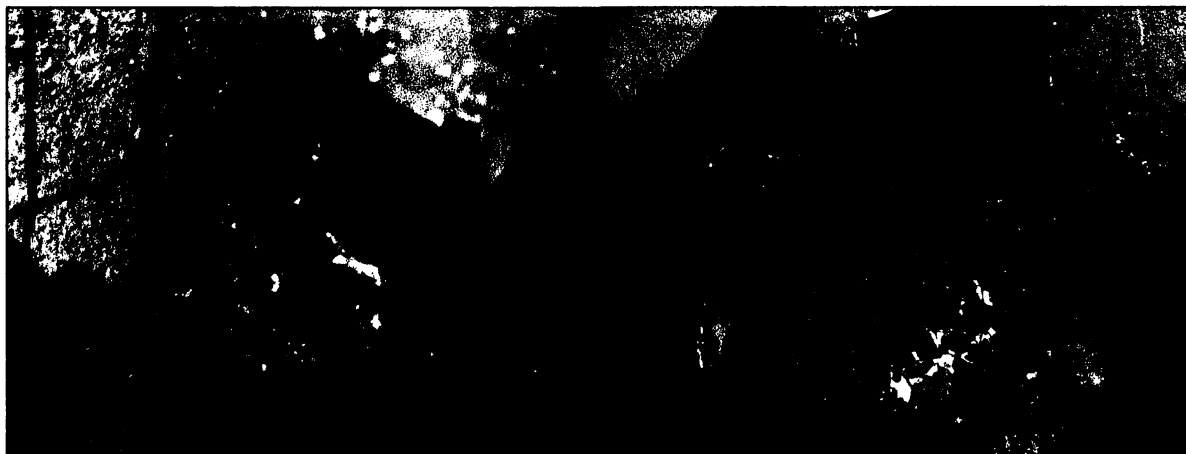
Protože v evropském měřítku se poměr mezi VOC a NO_x příliš nemění, zdá se, že omezujícím faktorem jsou při fotochemických reakcích meteorologické podmínky (teplota, sluneční záření, proudění). Pro vznik ozonu je příznivá anticyklonální situace s typickou subsidenční inverzí, vysokou

intenzitou slunečního záření, vyššími teplotami a proudění o nízké rychlosti. Tato situace přispívá zejména k vysokým koncentracím ozonu v rámci menších oblastí (Colbeck a Mackenzie, 1994). Naopak oblastech ovlivněných dálkovým přenosem dochází k výskytu vyšších koncentrací O₃ při proudění mírném (US-EPA, 1998).

1.3 VLIV OZONU NA VEGETACI

Ozon je hlavní složkou fotochemického smogu jež působí na rostliny. Působí oxidačně a narušuje buněčné membrány rostlin. Skvrny bílé barvy, nebo tmavě zbarvené „spálené“ skvrny se mohou vyskytovat u senzitivních rostlin (např. tabák) už při koncentracích nad 0,2 ppm při době působení tří hodin (Brimblecombe, 2000). Ozon ovlivňuje chod fotosyntézy, dýchání, syntézu aminokyselin i mastných kyselin a metabolismus bílkovin, cukrů a tuků (Symon et al., 1988, Brimblecombe, 2000).

Rostliny vykazují vysokou sensitivitu vůči krátkodobému i chronickému působení ozonu. V důsledku krátkodobého působení vysokých koncentrací ozonu i sekundárních radikálů může docházet k výskytu **akutních známek poškození**, **chronické účinky** vznikají dlouhodobou opakovanou expozicí nižším koncentracím, jsou však zpravidla závažnější.



Obr.1.3: Skvrny způsobené ozonem na listech svlačce (foto autorka)

1.3.1 PRŮNIK OZONU DO ROSTLINY

Ozon proniká do rostlin otevřenými průduchy v době, kdy jsou fotosynteticky aktivní. Velikost stomatárního otvoru a tím i intenzita **stomatárního příjmu** ozonu rostlinou je ovlivněna environmentálními podmínkami, jako je teplota vzduchu, vzdušná a půdní vlhkost, světelná intenzita a koncentrace oxidu uhličitého. Druhou cestou vstupu (**nestomatární**) by mohla být kutikula. Dle

některých studií tento tok může dominovat na tokem stomatárním (Zhang et al., 2002), podle jiných autorů je naopak průnik kutikulou zanedbatelný (Gerosa et al., 2003). Koncentrace ozonu i příjem plynů rostlinou jsou vyšší ve dne, noční příjem rostlinou je obvykle minimální a neuvažuje se. Přesto noční koncentrace můžou být místy značně vysoké (zejména v horských oblastech) a tak zde může být příjem ozonu rostlinou značný i v noci. Rostliny navíc mohou být v noci citlivější k expozici, protože jejich obranné mechanismy jsou méně účinné (Hůnová a Janoušková, 2004).

1.3.2 FOTOOXIDATIVNÍ STRES

Negativní působení ozonu na rostliny je dáno jeho vysokou oxidační schopností. Ozon prochází biologickými membránami a reaguje s nimi za vzniku dalších toxických produktů. Nejreaktivnější z rozkladných produktů jsou **hydroxylový radikál HO·** a **superoxidový radikál ·O₂⁻** (Pell, 1997). Tyto produkty, způsobující další oxidaci organických látek, jsou v literatuře označovány jako **AOS (Active oxygen species)** (Pell et al., 1997, Long and Naidu, 2002). Fyziologické změny způsobené ozonem začínají ztrátou permeability buněčné membrány následované ztrátou schopnosti transportu chemických látek a ztrátou iontové rovnováhy v buňce (Skärby et al. 1998). Proces, kdy napadá buněčné struktury přímo molekula ozonu, se nazývá **ozonolýza**. Ozon reaguje s organickými látkami, napadá vazbu mezi atomy uhlíku za vzniku meziprojektu molozonidu. Dochází k včlenění tří atomů kyslíku mezi dva atomy uhlíku. Konečným produktem je ozonid. Ozon také napadá bílkoviny, zejména aminokyseliny tryptofan (rozbití pyrolového jádra), cystein (oxidace -SH skupiny) a methionin (vznik disulfidické vazby) (Long and Naidu, 2002). Ozon nebo AOS také mohou částečně proniknout do vnitřních systémů chloroplastů, kde napadají membrány thylakoidů a následuje rychlá ztráta jejich funkce (Long and Naidu, 2002).

Rostlina reaguje na působení ozonu vývojem tzv. **antioxidativního systému**, který může snížit negativní dopad ozonu. V rámci tohoto systému dochází v buňce k produkci antioxidantních enzymů (peroxidázy, reduktázy), látek o nízké molekulární hmotnosti (kyselina askorbová, glutathion, polyaminy, tokoferol) a určitých sekundárních metabolitů (flavonidy, karotenoidy). Hladiny askorbátu a dalších antioxidantů v buněčné stěně mohou výrazně omezit tok ozonu a sekundárních radikálů k cílovému místu poškození – buněčné membráně (Ashmore, 2003). V buňce dochází složitým sledem reakcí i k produkci stresového hormonu – ethylenu, který plní několik funkcí: vyvolává opad listů (zvyšuje tak expresi genů spojených se senescencí), inhibuje prodlužovací růst buňky a snižuje fotosyntetickou aktivitu v důsledku inaktivace Rubisca (Pell et al., 1997).

1.3.3 VLIV NA LESNÍ EKOSYSTÉMY, ROZDĚLENÍ DŘEVIN DLE CITLIVOSTI

Vliv ozonu na biomasu mladých stromů byl potvrzen několika experimenty (souhrn Skärby et al., 1998), mezi makroskopická poškození patří chlorózy a nekrózy - skvrny bílé barvy, nebo tmavě

zbarvené „spálené“ skvrny, defoliace a předčasné stárnutí. Celkový vliv ozonu na přírodní lesní ekosystémy je ale jen těžko odhadnutelný (Sandermann et al., 1997), přestože degradace lesů způsobená zvýšenými koncentracemi troposférického ozonu např. v San Bernardino Mountains v jižní Kalifornii je dobře zdokumentována (Miller et al., 1997).

Výsledky výzkumů naznačují, že působení ozonu na les může vést, kromě ovlivnění růstu dřevin, především k zásadním změnám v predispozici k parazitárním poškozením a ke ztrátě genetické diverzity. V souvislosti se sledováním účinků přízemního ozonu na lesy se stále více odborníků zaměřuje na studie prostorové a časové variability koncentrací ozonu v horských oblastech. **Podle citlivosti k ozonu lze dřeviny rozdělit do tří kategorií** (Guderian, 1985, Orendovici et al., 2003, VanderHeyden et al., 2003):

velmi citlivé – např. jeřáb obecný (*Sorbus acuparia*), topol osika (*Populus tremula*), modřín opadavý (*Larix decidua*), borovice černá (*Pinus nigra*), borovice žlutá (*Pinus ponderosa*), borovice Jeffreyova (*Pinus Jeffrey*), platan západní (*Platanus occidentalis*), ořešák královský (*Juglans regia*), dřezovec trojtrný (*Gleditsia triaacanthos*), třešeň ptačí (*Prunus aviaum*)

středně citlivé – např. borovice vejmutovka (*Pinus strobus*), borovice lesní (*Pinus sylvestris*), šeřík obecný (*Syringa vulgaris*), ptačí zob obecný (*Ligustrum vulgare*), javor jasanolistý (*Acer negundo*), jedlovec kanadský (*Tsuga canadensis*), dub šarlatový (*Quercus scarlet*) a

méně citlivé – buk lesní (*Fagus sylvatica*), bříza bělokorá (*Betula pendula*), lípa srdčitá (*Tilia cordata*), trnovník akát (*Robinia pseudoacacia*), javor mléč (*Acer platanoids*), dub letní (*Quercus robur*), dub červený (*Quercus rubra*), smrk ztepilý (*Picea abies*), smrk pichlavý (*Picea pungens*).

1.3.4 OBJEKTIVNÍ ZPŮSOBY HODNOCENÍ VLIVU OZONU

Nejběžnějším objektivním způsobem hodnocení vlivu přízemního ozonu na ekosystémy je konstrukce různých expozičních indexů. V nich jsou zahrnuty nejen zaznamenané koncentrace ozonu ve venkovním ovzduší, ale také doba jejich trvání.

V rámci **Konvence o dálkovém přenosu znečišťujících látek UN-ECE** bylo doporučeno, aby kritické úrovně pro expozici ozonem byly založeny na kumulované expozici v ppb-hodinách nad stanovenou prahovou koncentrací za období celé vegetační sezóny (AOT, Accumulated Exposure over Threshold). Jako prahová hodnota byla stanovena hodnota 40 ppb ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ při $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$) za hodinu. Původní metodika pro výpočet AOT40 (Führer and Achermann eds., 1994) byla později poněkud upřesněna (Werner and Spranger eds., 1996). Expoziční index AOT40 je v rámci Evropy nejpoužívanějším způsobem pro odhad potenciálního vlivu troposférického ozonu na vegetaci a je též použit pro ochranu vegetace před vlivem ozonu v ozonové direktivě EU – třetí dceřinná směrnice EC pro ozon 2002/3/EC (EC, 2002).

Pro výpočet **expozičního indexu pro lesy AOT40F** se v současné době používá vztahu (Werner and Spranger, 1996):

$$AOT40F = \sum_{i \in V} \sum_{j=1}^n \sum_{k \in D} (c_{ijk} - p) \quad (1.18)$$

kde

c_{ijk} je koncentrace ≥ 40 ppb přízemního ozonu naměřená v i -tém měsíci, j -tém dni a k -té hodině,

p je prahová hodnota 40 ppb,

V je množina měsíců vegetační sezóny,

D je množina hodin s denním světlem, které jsou definovány jako ty hodiny, ve kterých je střední globální záření větší nebo rovno hodnotě 50 W.m^{-2} ,

n je počet dnů v měsíci.

Pro lesy se expoziční index počítá pro období 6 měsíců vegetační sezóny od 1. dubna a za kritickou hodnotu pro ochranu lesů je považována hranice 10 000 ppbh.

Pro zemědělské plodiny, přirozená a přírodě blízká společenstva se expoziční index **AOT40C** počítá pro období 3 měsíců vegetační sezóny, nebo pro fixní období květen – červenec (Kärenlampi and Skärby, 1996). Za kritickou hodnotu pro ochranu vegetace je považována hranice 3 000 ppbh. Výpočet expozičního indexu AOT40C pro období 3 měsíců vegetační sezóny je následující:

$$AOT40C = \max_{i \in W} \sum_{j=i+1}^{i+91} \sum_{k \in D} (c_{jk} - p) \quad (1.19)$$

kde

c_{jk} je koncentrace ≥ 40 ppb přízemního ozonu naměřená v j -tém dni a k -té hodině,

p je prahová hodnota 40 ppb,

j je pořadí dnu vegetační sezóny od 1. dubna do 30. září,

W je z množiny $\langle 0;92 \rangle$,

D je množina hodin s denním světlem, definovaných stejně jako pro AOT40F.



Pro zjednodušení měření je jako množina hodin s denním světlem D obvykle brána fixní časová perioda 8:00 – 20:00 středoevropského času CET (tj. 7:00 – 19:00 světového času UTC), ačkoli ve studii (Hůnová a Novák, 2001) byla stanovena kratší časová perioda 9:00 – 19:00 CET (8:00 – 18:00 UTC), která nejlépe odpovídá střednímu globálnímu záření většímu nebo rovnému hodnotě 50 W.m⁻² v zeměpisné šířce České Republiky v období vegetační sezóny.

Legislativa ČR, konkrétně nařízení vlády č. 350/2002 Sb., v platném znění (novela 429/2005 Sb.), kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší, stanovuje imisní limity indexu AOT40 měřeného za období květen – červenec 8:00 – 20:00 hod CET takto: **cílový imisní limit** k 1. 1. 2010 jako 18000 µg.m⁻³. h⁻¹ (9000 ppbh při t = 20°C, p = 1013 hPa) v průměru za 5 let a **dlouhodobý imisní cíl** 6000 µg.m⁻³. h⁻¹ (3000 ppbh při t = 20°C, p = 1013 hPa).

Kromě AOT40 existují i alternativní expoziční indexy, zejména kumulativní indexy typu SUM využívané v USA, nebo indexy typu AOT dávající větší váhu vyšším koncentracím. Podle způsobu jejich výpočtu lze indexy dělit do několika skupin (ČHMÚ, 2004):

Index M-7: průměr denních sedmihodinových hodnot (9:00 – 16:00 hod) za vegetační období

Skupina SUM: suma všech průměrných hodinových koncentrací rovných nebo větších než stanovená prahová koncentrace; prahová koncentrace může nabývat hodnot 0 ppb (SUM0), 20 ppb (SUM20), 30 ppb (SUM30), 40 ppb (SUM40), 50 ppb (SUM50), 60 ppb (SUM60), 70 ppb (SUM70), 80 ppb (SUM80).

Skupina AOT: suma diferencí průměrných hodinových koncentrací vyšších než stanovená prahová koncentrace; prahová koncentrace může nabývat hodnot 10 ppb (AOT10), 20 ppb (AOT20), 30 ppb (AOT30), 40 ppb (AOT40), 50 ppb (AOT50), 60 ppb (AOT60), 70 ppb (AOT70).

Počet hodin, ve kterých průměrná hodinová koncentrace byla vyšší než stanovená prahová hodnota; prahová hodnota může být 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ppb.

Skupina sigmoid: suma průměrných hodinových koncentrací násobených vážícím faktorem, při výpočtu je větší váha přikládána vyšším koncentracím. Zástupci této skupiny jsou expoziční indexy W126 a W95.

Vícesložkové indexy kombinují vážené koncentrace s dalšími faktory zahrnujícími také změnu citlivosti rostlin k ozonu v čase.

Expoziční indexy jsou vhodným nástrojem k vymezení rizikových oblastí pro vegetaci (lesy), nelze se však domnívat, že v těchto oblastech nutně musí dojít k poškození vegetace (lesů) ozonem. Hodnocení kritických úrovní pomocí expozičních indexů se odehrává na „úrovni 1“, která však nebere v potaz všechny faktory účinky ozonu na vegetaci. Relevantní charakteristikou pro vymezení eventuelního poškození totiž není expozice počítaná na základě koncentrace ve venkovním ovzduší,

ale **stomatární příjem**, tedy dávka ozonu, která se dostane dovnitř do organismu, tedy hodnocení účinku na „úrovni 2“ (Führer et al., 1997). Stomatární tok je v současné době považován za více spolehlivý indikátor účinku ozonu na vegetaci (Kley et al., 1999). Stomatární tok ozonu je ovlivňován řadou faktorů, jako je druh rostliny a její fenologické stadium, environmentální faktory jako teplota vzduchu, vzdušná a půdní vlhkost, světelná intenzita a koncentrace oxidu uhličitého, difference mezi rostlinnými druhy ve stomatární aktivitě a další faktory. V současné době jsou intenzivně připravovány modely pro odhad stomatárního příjmu ozonu rostlinou. V literatuře se poukazuje na výrazné rozdíly v hodnocení rizik na základě expozičního indexu AOT40 a stomatárního toku. Pokud se pro analýzu rizika použije AOT40, nejvyšší hodnoty jsou modelovány v oblasti střední Evropy. Pokud se však použije stomatárního toku, hodnoty jsou ve střední Evropě srovnatelné, případně nižší než v ostatních částech kontinentu. Zejména v teplejších oblastech, např. v jižní Evropě, jsou kritické úrovně značně překračovány, přesto účinky ozonu na vegetaci jsou menší než by dalo očekávat. Naopak v severovýchodních zemích, kde je vysoká půdní i vzdušná vlhkost a dlouhé světlé dny v létě, je i přes relativně nízké koncentrace stomatární tok vyšší (Karlsson et al., 2002).

Dobrym indikačním prostředkem oxidativního stresu rostliny mohou být některé metabolity, které se v buňce nahromadí v průběhu oxidačních procesů, např. **malonyldialdehyd, MDA**. Přirozený obsah MDA v rostlinách je nulový, výskyt MDA v buňce je výsledkem destrukce lipidů ozonem. Hodnoty MDA v buňce se liší podle rozsahu oxidačního stresu a vypovídají nejen o expozici ozonu, ale také o odolnosti dřeviny (Uhlířová et al., 1997).

Další z cest jak zjistit negativní dopad koncentrací ozonu na lesy je korelace expozice ozonu s měřitelným efektem, jako je růst kmenů, nebo hustota koruny. Tento přístup byl uplatněn ve studii růstu kmenů borovice kadidlové (*Pinus taeda*) v USA (McLaughlin and Downing, 1995), nebo buků ve Švýcarsku (Braun et al., 1999). V obou případech byl vliv ozonu statisticky významný.

1.4 KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V EVROPĚ A V ČR

1.4.1 LEGISLATIVA OCHRANY OVZDUŠÍ EVROPSKÉHO SPOLEČENSTVÍ

Základní legislativní rámec řízení ochrany kvality ovzduší ES vytvořila **rámcová direktiva 96/62/EC „On ambient air quality and management“**. Znečišťující látky definuje jako látky antropogenního původu (nebo látky, jejichž koncentrace ve venkovním ovzduší je antropogenně ovlivněna), které mají pravděpodobně škodlivý účinek na zdraví člověka a/nebo na životní prostředí jako celek. Cílem rámcové direktivy je zavést takové cíle kvality ovzduší, které ochrání lidské zdraví i životní prostředí před škodlivými účinky znečištění ovzduší, tímto zajistit dobrou kvalitu ovzduší a dosáhnout zlepšení tam, kde kvalita zatím dostačující není, dále stanovit srovnatelné metody měření kvality ovzduší a zajistit informování veřejnosti (Hůnová a Šantroch, 1999). Pro jednotlivé polutanty byly dále zpracovány **dceřinné směrnice**. Dceřinné směrnice 1. generace, které vznikaly od 80. až do

počátku 90. let, byly nahrazeny směrnice 2. generace, ty jsou aktuálně platné. Dceřinná směrnice pro ozon byla přijata v roce 2002.

Při stanovení imisních limitů se vycházelo ze **směrných hodnot** Světové zdravotnické organizace (WHO), které byly poprvé publikovány v roce 1987 a v roce 1997 znovu revidovány. Směrné hodnoty vycházejí z řady experimentálních studií a pozorování, mají ochránit zdraví obyvatelstva i ekosystémů. Imisní limity se tedy snaží co nejvíce přiblížit těmto směrným hodnotám, reflektují ovšem také politické a ekonomické aspekty (Hůnová a Šantroch, 1999).

Imisní limity pro ozon jsou dvou typů - limity pro ochranu zdraví obyvatelstva a Limity pro ochranu ekosystémů a jsou stanoveny takto:

Tab.1.1: Imisní limity přízemního ozonu (EC, 2002)

Limity pro ochranu zdraví obyvatelstva	Hodnota	Doba průměrování	Poznámka
Informační práh	180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 hod	
Práh pro varování obyvatelstva	240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 hod	
Dlouhodobý imisní cíl	120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	denní maximální 8hod klouzavý průměr	
Cílová hodnota	120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	denní maximální 8hod klouzavý průměr	K 1.1.2010. Maximálně 25 překročení za rok, průměrováno přes 3 roky.
Limity pro ochranu ekosystémů	Hodnota	Doba průměrování	Poznámka
Cílová hodnota	18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$	AOT40, květen -červenec 8:00 – 20:00 CET	K 1.1.2010. Průměr za 5 let.
Dlouhodobý imisní cíl	6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$	AOT40, květen -červenec 8:00 – 20:00 CET	

Pro koncentraci přízemního ozonu není stanoven právně závazný imisní limit. **Cílová hodnota** (target value) je taková koncentrace polutantu, která nemá ani při dlouhodobé expozici škodlivý účinek na zdraví obyvatel ani životní prostředí. Této hodnoty má být podle časového harmonogramu dosaženo v oblastech, kde je to možné, hodnota ale není právně vymahatelná (Hůnová, 2003).

Do požadavků na monitorování znečištění ovzduší dále patří uvedení referenčních měřících metod pro stanovení jednotlivých polutantů a také nároky na počet a rozmístění měřících stanic.

Referenční metoda pro stanovení O₃ je UV absorbance.

Požadavky na **počet a rozmístění měřících stanic** vycházejí z obecných zásad pro prostorovou reprezentativnost měřících stanic, jak jsou uvedeny v První dceřinné direktivě. Měřící stanice se dělí podle umístění na dopravní stanice, ty by měly reprezentovat alespoň 200 m², stanice měřící městské pozadí by měly reprezentovat alespoň několik čtverečních kilometrů a stanice v relativně málo znečištěných oblastech, sledující dodržení limitů pro ochranu ekosystémů by měly reprezentovat minimálně 1000 km² (Hůnová a Šantroch, 1999).

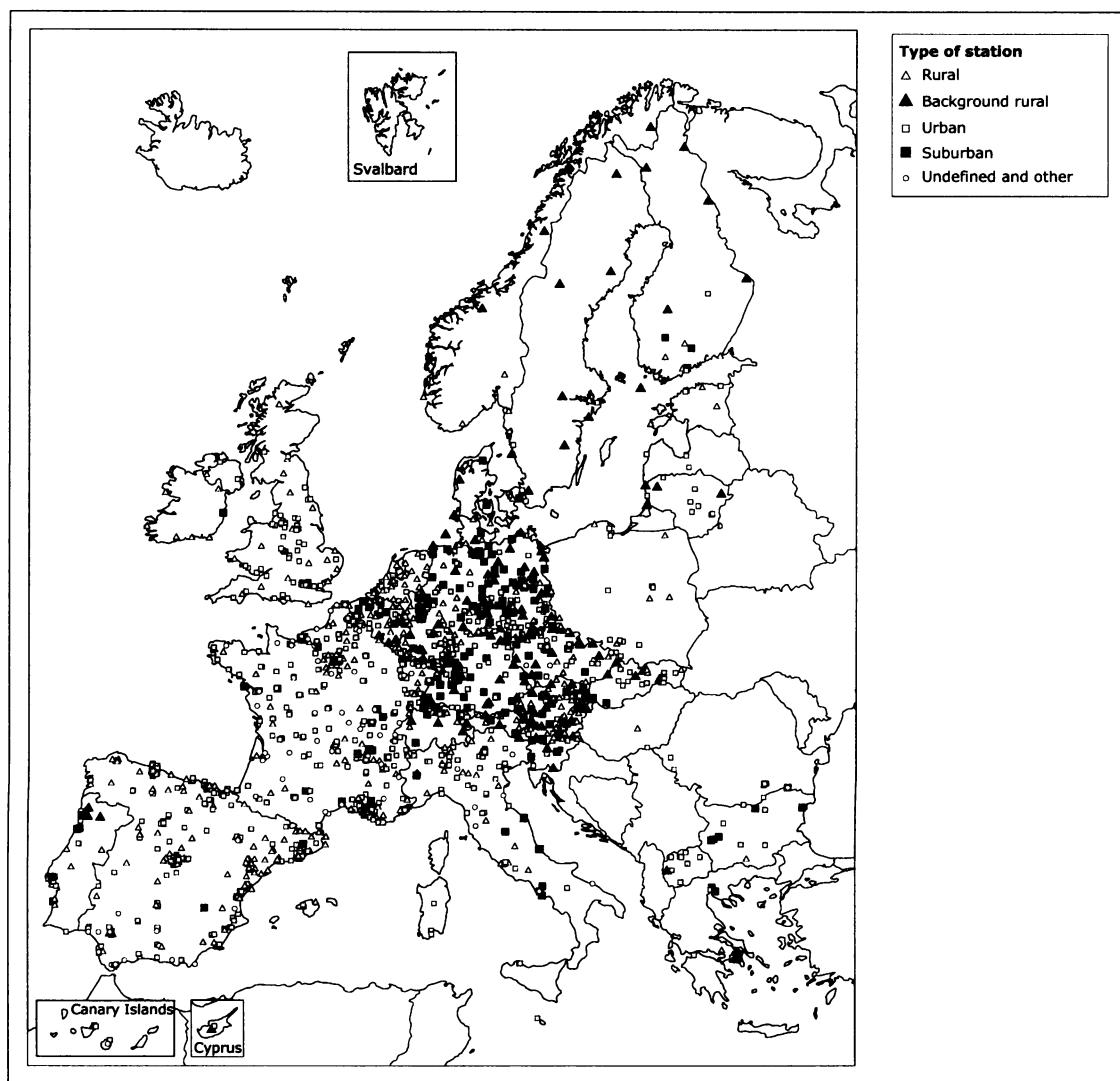
1.4.2 KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V EVROPĚ

Státy EU mají dle direktivy 96/62/EC povinnost zasílat pravidelné reporty Evropské komisi. Z těchto reportů je mj. připravována každoroční zpráva European Environmental Agency (EEA) o znečištění ovzduší ozonem v Evropě. V současné době jsou k dispozici data o koncentracích přízemního ozonu z přibližně 1850 měřících stanicích, které zahrnují městské i pozad'ové typy stanic. Z toho asi 1800 měřících stanic se nachází na území členských států EU, zbylé na území nečlenských evropských států (EEA, 2004), viz obr. 1.4.

Dle zprávy EEA v období let 1996 – 2002 nebyl prokázán žádný statisticky významný trend vývoje koncentrací přízemního ozonu. Při hloubkové analýze a korekci na meteorologické podmínky by dokonce v Evropě mohl být odhalen trend klesající, především na dopravních a městských měřících stanicích. Jedná se především o **menší četnost extrémně vysokých koncentrací** (EEA, 2004).

Variabilita koncentrací měřených v různých místech v Evropě je značná. Je to dáno velmi rozdílnými klimatickými podmínkami od teplého středomoří, před západní Evropu s přímořským klimatem až ke studenému klimatu na severu. Evropu lze rozdělit do **4 regionů** pro sledování trendu vývoje koncentrací přízemního ozonu (EEA, 2004):

1. **Severní Evropa** (Norsko, Švédsko, Finsko, Estonsko, Litva, Lotyšsko, Dánsko, Island), kde zřídka dochází k překročení informační prahu hodinové koncentrace přízemního ozonu 180 µg.m⁻³
2. **Severozápadní Evropa** (Velká Británie, Irsko, Holandsko, Belgie, Lucembursko, Francie severně od 45° severní šířky – zhruba odpovídá linii Bordeaux – Valence – Briançon)
3. **Střední a východní Evropa** (Česká Republika, Německo, Polsko, Slovensko, Maďarsko, Rakousko, Švýcarsko)
4. **Jižní Evropa** (Francie jižně od 45° severní šířky, Portugalsko, Španělsko, Itálie, Slovinsko, Řecko, Kypr a Malta), kde je informační práh koncentrací přízemního ozonu překračován velmi často

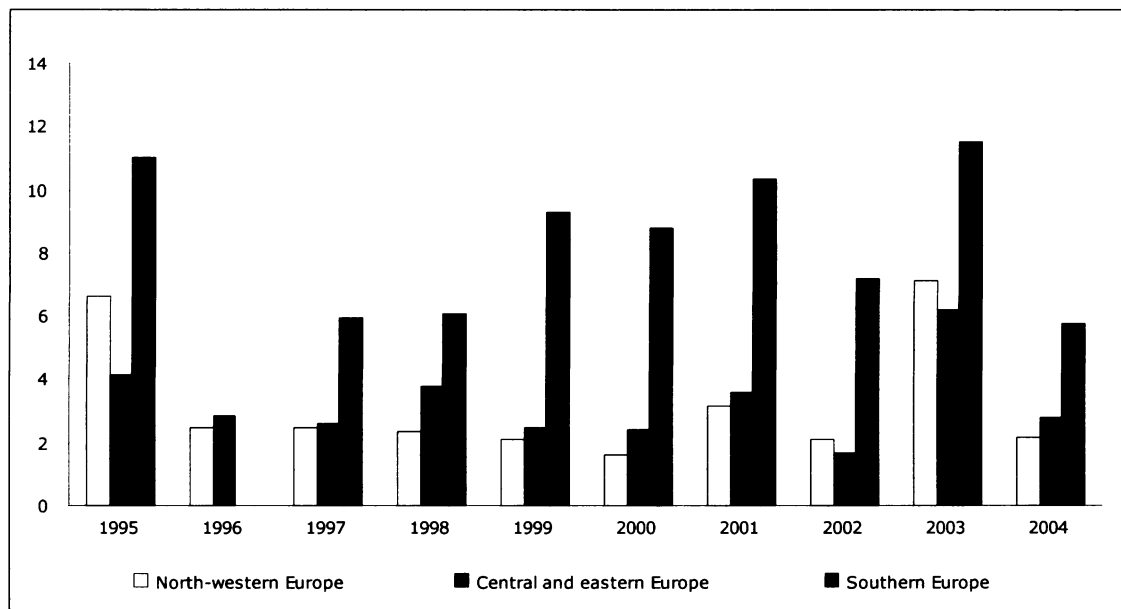


Obr. 1.4: Rozmístění stanic měřících koncentrace přízemního ozonu a poskytujících naměřená data v rámci reportingu EK (ozonová direktiva) v roce 2004 (EEA, 2004)

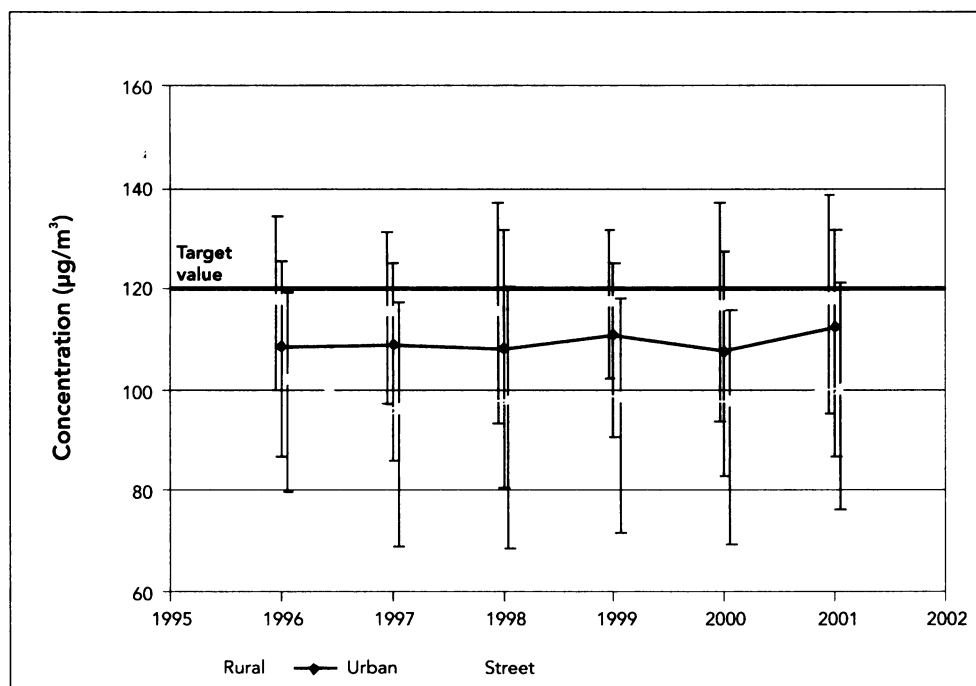
Průměrná doba **překročení informačního prahu** hodinové koncentrace $180 \mu\text{g.m}^{-3}$ (viz obr. 1.5) činila v celé Evropě od 2 do 3 hodin za celé období 1995 – 2004, s výjimkou extrémně horkého léta v roce 2003. V tomto roce průměrná doba překročení informačního prahu činila 3,5 hodiny v zemích EU. Překvapivě v zemích jižní Evropy byla tato doba nižší – 2,8 hodiny (EEA, 2004).

Cílová hodnota $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ jako maximální denní 8mi hodinový klouzavý průměr, která by měla být dosažena ve státech EU k 1.1.2010 je dalším parametrem vhodným ke sledování. 25 překročení této hodnoty za rok je povoleno. Proto je sledována **26. nejvyšší hodnota** překročení této koncentrace (EEA, 2003), viz obr. 1.6.

V období 1996 – 2001 byla tato cílová hodnota překračována na velkém množství městských i pozad'ových stanic. U dopravních stanic je 90. percentil okolo cílové hodnoty $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, tedy ca 10 % stanic překročilo cílovou hodnotu vícekrát než je povolených 25 překročení (EEA, 2003).

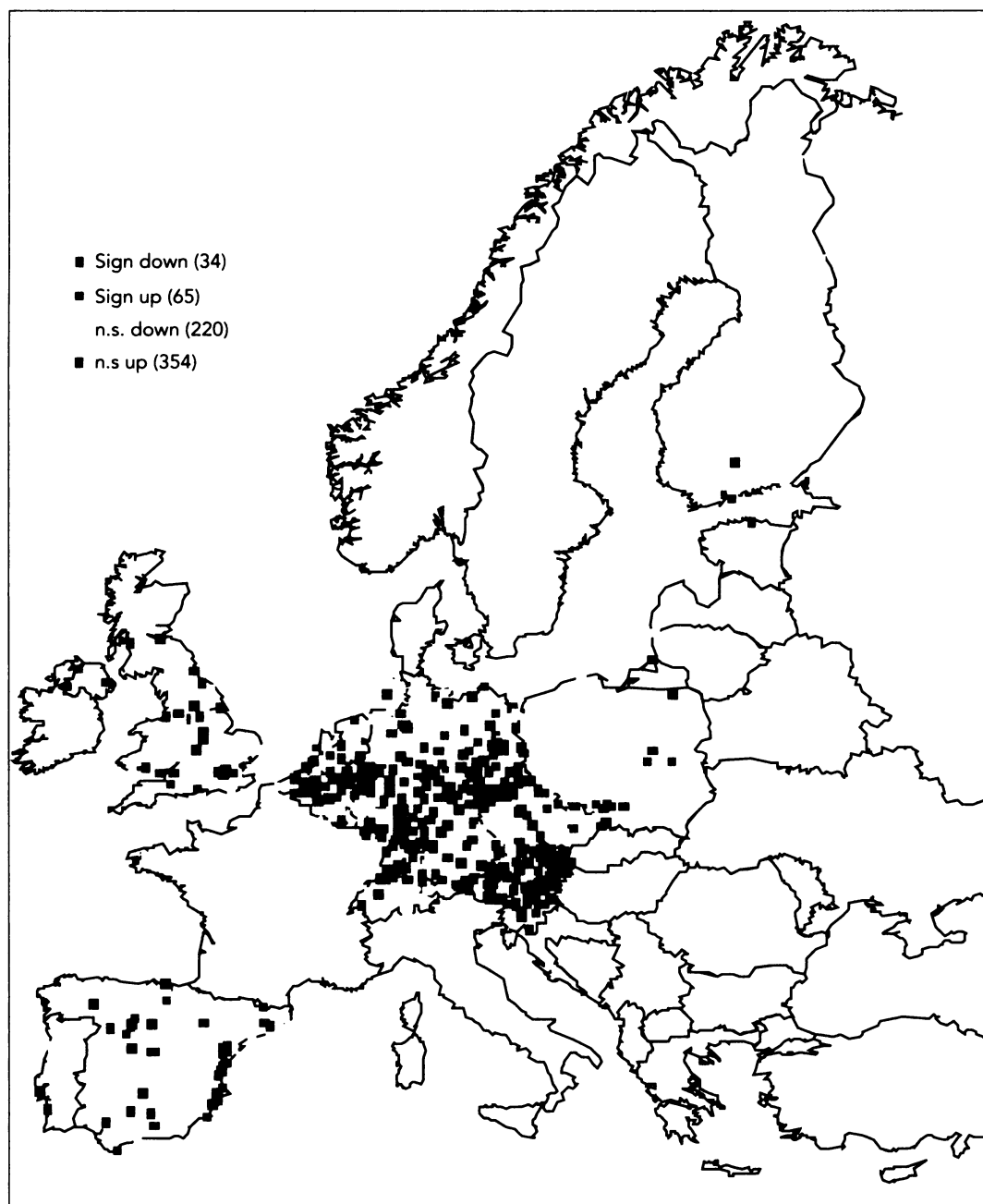


Obr. 1.5: Průměrný počet překročení informačního prahu pro přízemních ozon na stanicích v Evropě 1995 – 2004 (EEA, 2004)



Obr. 1.6: 26. nejvyšší koncentrace přízemního ozonu (maximální 8mi hodinová koncentrace) (EEA, 2003)

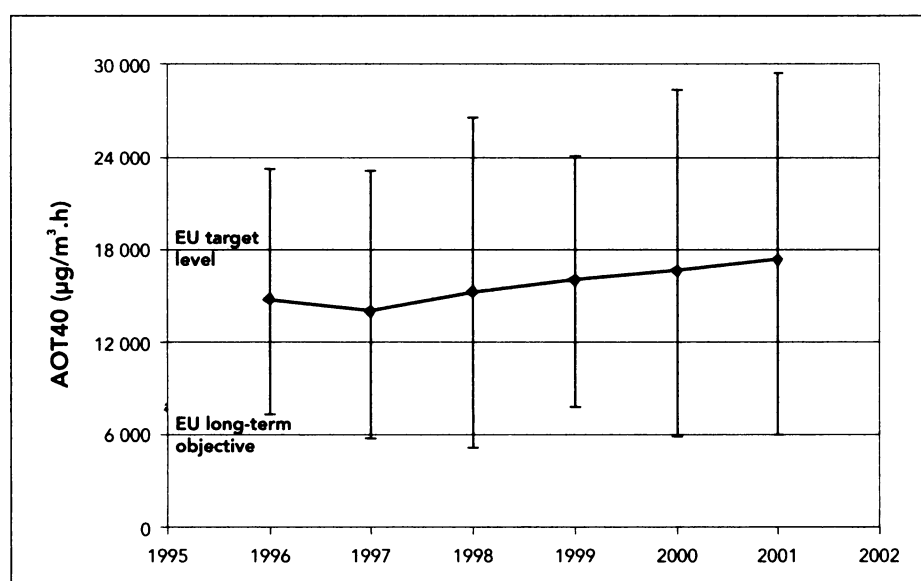
Nebyl prokázán žádný statisticky významný trend vývoje 26. nejvyšší koncentrace jako maximálního 8mi hodinového průměru v různých regionech. Některé stanice sice vykazují statistický významný trend růstu či poklesu, avšak tyto se nedají sloučit do celých regionů, ačkoli převažují stanice s trendem růstu této koncentrace (EEA, 2003), viz obr. 1.7.



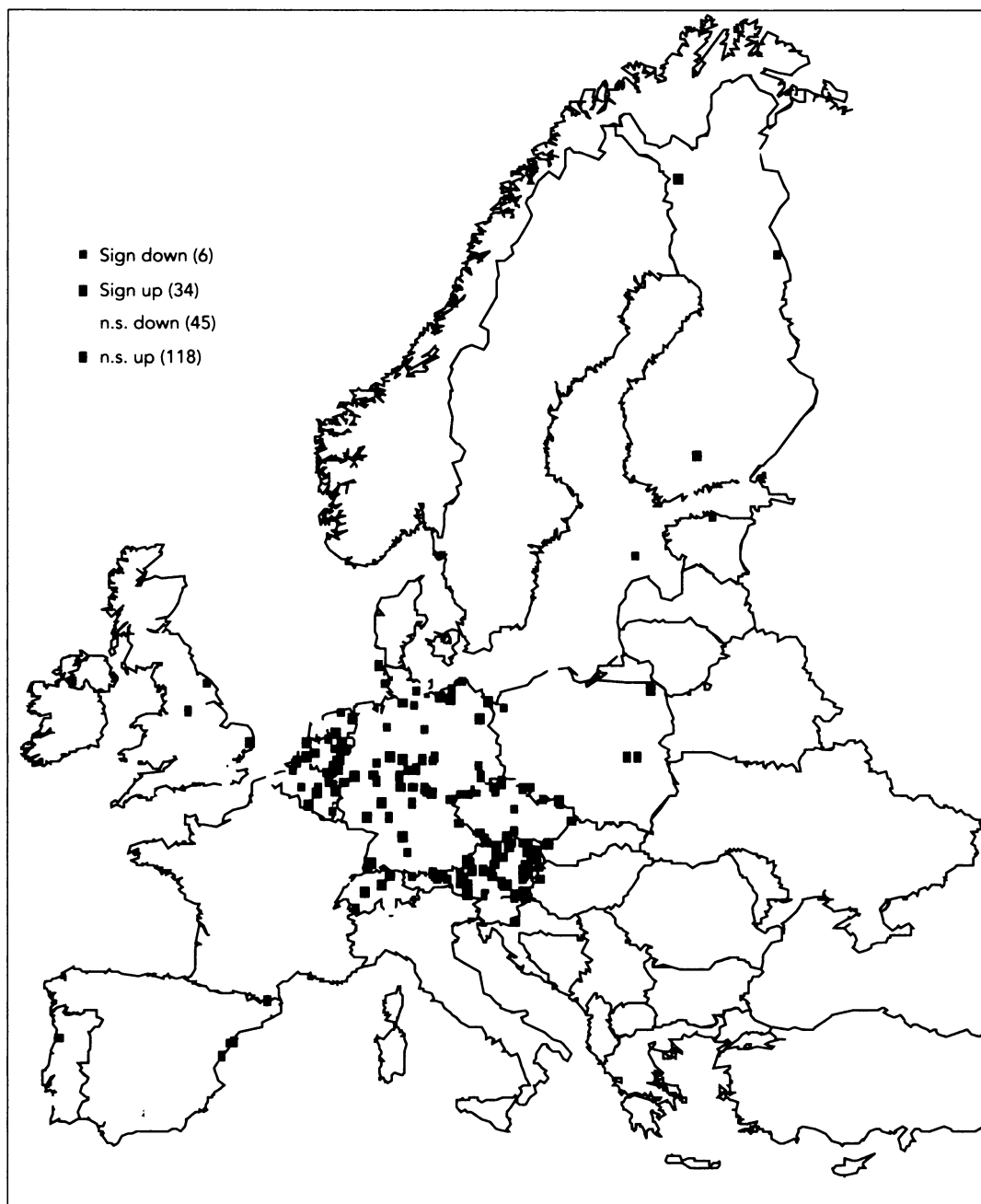
Obr. 1.7: Klasifikace pozorovaných trendů 26. nejvyšší koncentrace (maximální 8mi hodinová denní koncentrace), průměr za období 1996 – 2001 (EEA, 2003)

Při sledování stejného trendu na městských stanicích nebyl prokázán žádný statisticky významný trend, data z pozadových stanic naznačují možný pokles koncentrace ve Velké Británii a Skandinávii, avšak tento trend musí být dále studován a potvrzen (EEA, 2003).

Pro ochranu ekosystémů je ozonovou direktivou stanovena cílová hodnota **expozičního indexu AOT40** za vegetační sezónu květen – červenec 8:00 – 20:00 CET $18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ v průměru za 5 let a **dlouhodobý imisní cíl** $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$. V analýze trendu AOT40 za období 1996 – 2001 provedenou EEA bylo zahrnuto kolem 200 pozadových stanic, ze kterých byla k dispozici data za minimálně 5 let. Přes velkou variabilitu AOT40 na různých stanicích data ukázala rostoucí trend, který ale většinou nebyl statisticky významný. Jen na 34 stanicích byl statisticky významný rostoucí trend, na 8 stanicích statisticky významný klesající trend. Vybrané stanice také nejsou reprezentativní pro celou Evropu, vzhledem k chybějícím datům z mnoha regionů. Přesto se dá obecně říci, že v regionech s nízkými hodnotami AOT40 (Velká Británie, Skandinávie) převládá klesající trend, zatímco v regionech s vysokými hodnotami AOT40 (severozápadní a střední Evropa) je patrný trend rostoucí (EEA, 2003), viz obr. 1.8 a 1.9.



Obr. 1.8: Hodnoty indexu AOT40 na pozadových stanicích, ze kterých jsou k dispozici data za minimálně 5 let, průměr za období 1996 – 2001 (EEA, 2003)



Obr. 1.9: Klasifikace pozorovaných trendů indexu AOT40 na pozad'ových stanicích, ze kterých jsou k dispozici data za minimálně 5 let, průměr za období 1996 – 2001 (EEA, 2003)

Obecně lze tedy shrnout, že v období 1995-2004 nedošlo k významnému poklesu ani nárůstu koncentrací přízemního ozonu. Práh pro varování obyvatelstva $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (hodinová koncentrace) byl každoročně překročen na několika místech, informační práh $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (hodinová koncentrace) byl překračován na většině stanic ve většině zemí EU, přitom více v horkých letech. Zatímco extrémně vysoké koncentrace ozonu ukazují mírně sestupný trend, koncentrace blízké cílové hodnotě $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (maximální 8mi hodinový klouzavý průměr) ukazují minimální nebo žádný pokles.

Hodnoty indexu AOT40 na pozad'ových stanicích ukazují mírně stoupající trend a to především v severozápadní a střední Evropě, pouze 10 % stanic splnilo za období 1995 – 2001 dlouhodobý imisní cíl AOT40 $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ (EEA, 2003, 2004).

1.4.3 LEGISLATIVA V ČR

Česká Republika implementovala do své legislativy direktivu **96/62/EC** včetně dceřinných směrnic v **nařízení vlády č. 350/2002 Sb.**, v platném znění (**novela 429/2005 Sb.**), kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší. Imisní limity platné v ČR jsou tedy totožné s limity EC (viz tab. 1.1). Přitom jako **citlivá území** pro dodržování imisních limitů pro ochranu vegetace a ekosystémů (indexu AOT40) byla vymezena:

- 1) území národních parků a chráněných krajinných oblastí
- 2) území s nadmořskou výškou 800 m n.m. a vyšší
- 3) ostatní vybrané lesní oblasti podle publikace ve Věstníku MŽP

Měřicí stanice v ČR jsou tří typů (ČHMÚ, 2004, Internet 2):

Dopravní – stanice přímo ovlivněná dopravou, umístěná do 50 m od komunikace s velkou intenzitou dopravy, stanice by měla reprezentovat linii v co nejdelší délce. Reprezentativnost se určuje pomocí délky komunikace: centrum města více než 100 m, předměstí více než 1000 m.

Průmyslová – stanice přímo ovlivněná průmyslem, umístěná v areálu továrny nebo v místě předpokládaného zásahu vlečkou ze zdrojů zpravidla v převládajícím směru větru. Poloměr reprezentativnosti stanice je uváděn v hodnotách 10–100 m.

Pozad'ová – stanice v nezátížených lokalitách, měřicí pozadí regionů, měst a průmyslových oblastí. Rozhodujícím kritériem by mělo být, že stanice není přímo ovlivněna žádným zdrojem. Poloměr reprezentativnosti stanice se zde liší podle typu oblasti:

- stanic městských a předměstských: více než 1–1,5 km,
- stanic venkovských: více než 5 až asi 60 km (v ČR se většinou pohybuje od 10 do 20 km).

Od roku 2004 je zavedeno podrobnější **rozčlenění pozad'ových venkovských stanic** do podkategorií dle Rozhodnutí 2001/752/EC:

Příměstská, umístěná ve venkovských/zemědělských oblastech ve vzdálenosti 3–10 km od zastavěných oblastí a jiných významných zdrojů, poloměr reprezentativnosti větší než asi 5 km.

Regionální, umístěná ve venkovských/zemědělských oblastech ve vzdálenosti 10–50 km od zastavěných oblastí a jiných významných zdrojů, poloměr reprezentativnosti větší než asi 20 km.

Odlehlá, umístěná ve venkovských/přírodních oblastech v minimální vzdálenosti 50 km od zastavěných oblastí a jiných významných zdrojů, poloměr reprezentativnosti větší než asi 60 km.

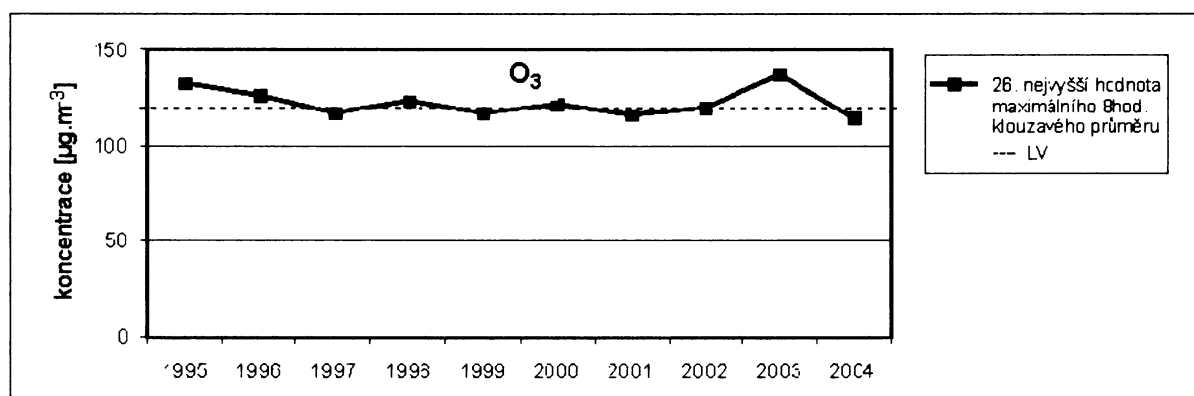
Přízemní ozon je v ČR měřen na 61 stanicích, z toho 27 stanic je stanic pozadřových (venkovských a předměstských), na kterých je dle legislativy relevantní výpočet indexu AOT40 (ČHMÚ, 2004, Internet 2).

1.4.4 KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V ČR

Koncentrace přízemního ozonu v ČR jsou dokumentovány v ročenkách ČHMÚ Stav ovzduší v České Republice. Data jsou archivována v imisní databázi Informačního systému kvality ovzduší (ISKO) České republiky. Vedle údajů ze staničních sítí ČHMÚ přispívá do imisní databáze ISKO již řadu let několik dalších organizací. Do imisní databáze ISKO jsou ukládána i data z německé a od roku 1997 i z polské strany tzv. Černého trojúhelníku (ČHMÚ, Internet 1).

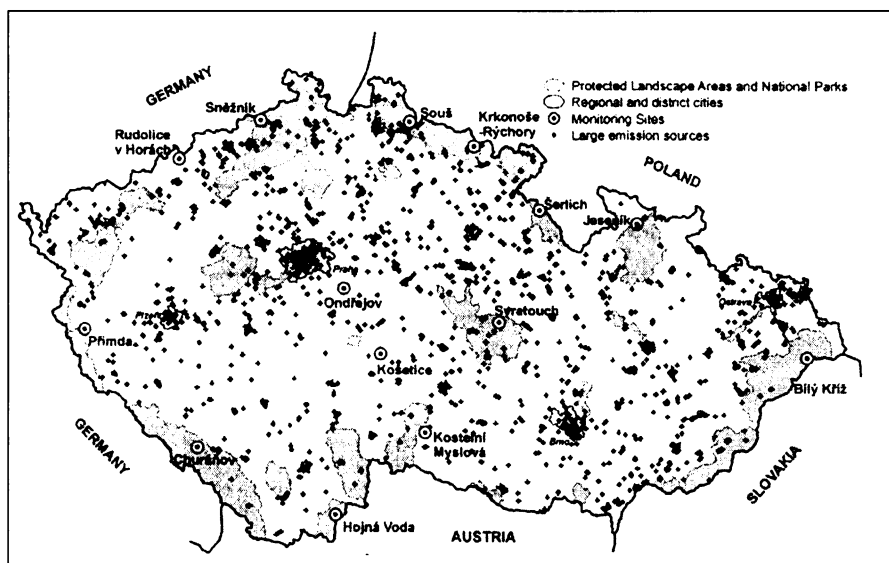
Dle dat z ročenky ČHMÚ je do roku 1997 patrný klesající trend koncentrací přízemního ozonu v ČR. V letech 1998–2002 koncentrace stagnovaly. V roce 2003 je patrný vzestup koncentrací na úroveň roku 1994, podobně jako v celé Evropě v tomto horké létě. V roce 2004 však nastal pokles O_3 zhruba na úroveň roku 2001 (ČHMÚ, 2004, Internet 2).

K překročení **cílového imisního limitu** ozonu pro ochranu zdraví došlo v průměru za roky 1992–2004 na 99,3 % území státu (ČHMÚ, 2004, Internet 2).

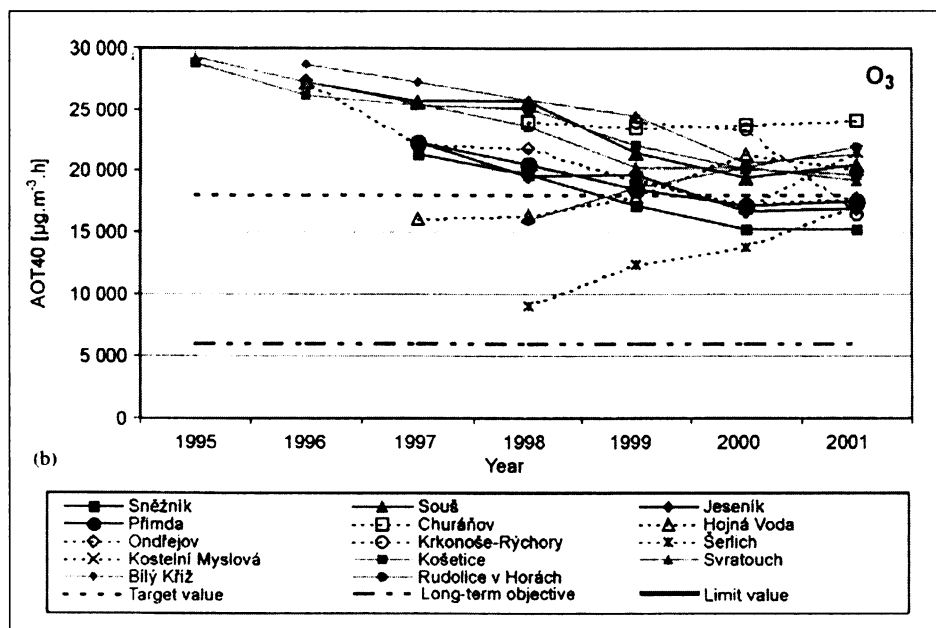


Obr. 1.10: vývoj **26. nejvyšší koncentrace** přízemního ozonu v ČR (maximální 8mi hodinová koncentrace) v letech 1995 – 2004 (ČHMÚ, 2004, Internet 2)

Trend indexu AOT40 sledovala kromě ročenky i jiná studie ČHMÚ (Hůnová et al., 2003) na 14ti vybraných pozad'ových stanicích mezi lety 1995 – 2001, viz obr. 1.11. Studie ukázala statisticky významný klesající trend na 8 stanicích (Sněžník, Přimda, Ondřejov, Bílý Kříž, Souš, Košetice, Svratouch a Jeseník). Na 3 stanicích (Šerlich, Hojná Voda a Rudolice v Horách) byl zjištěn statisticky významný stoupající trend. Na 1 stanici (Churáňov) nebyl žádný trend prokázán a z dalších dvou stanic nebylo k dispozici dostatek dat, viz obr. 1.12. K překročení cílové hodnoty 18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ došlo na většině stanic a k překročení dlouhodobého imisního cíle 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ na všech stanicích.

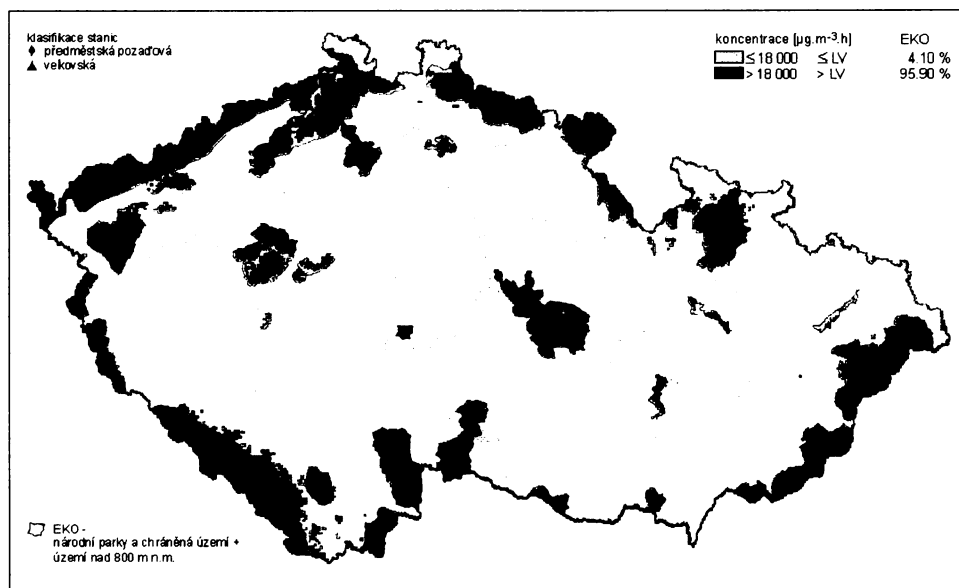


Obr. 1.11: Vybrané pozad'ové stanice pro sledování trendu AOT40 (Hůnová et al., 2003)



Obr. 1.12: Index AOT40 na vybraných stanicích v letech 1995 – 2001 (Hůnová et al., 2003)

Ročenka ČHMÚ pak ukazuje územní rozložení indexu AOT40 v České Republice v roce 2004 (průměr za roky 2000 – 2004), při interpolaci z měřicích stanic, viz obr. 1.13.



Obr. 1.13: Územní rozložení expozičního indexu AOT40 v roce 2004 (průměr za roky 2000-2004) (ČHMÚ, 2004, Internet 2)

Z celkového počtu 27 pozadových stanic, pro které je podle legislativy relevantní výpočet AOT40, došlo v roce 2004 (průměr za roky 2000–2004) k překročení cílového imisního limitu pro ochranu vegetace pro ozon na 17 lokalitách. Cílový imisní limit pro ochranu vegetace byl překročen v průměru za totéž období na 8 z 9 lokalit měřicích na území definovaném nařízením vlády, na kterém nemá dojít k překročení limitu pro ochranu vegetace (ČHMÚ, 2004, Internet 2). Při interpolaci zjištěných koncentrací do mapy České Republiky lze jinými slovy říci, že na 95,9 % území, na kterém nemá podle nařízení vlády dojít k překročení limitu pro ochranu vegetace, došlo v průměru za roky 2000–2004 k překročení (ČHMÚ, 2004, Internet 2).

1.5 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je navrhnout vhodnou metodu odhadu indexu AOT40 z průměrných koncentrací přízemního ozonu měřených pasivními dosimetry.

Koncentrace přízemního ozonu jsou u nás kontinuálně měřeny v síti stanic AIM provozované ČHMÚ. Síť AIM není dostatečně hustá pro odhad vlivu ozonu na vegetaci, nicméně optimální hustota sítě stanic AIM by byla příliš ekonomicky náročná. Řešení se nabízí v doplnění stanic AIM měřením pasivními dosimetry, které je výrazně levnější metodou monitoringu oproti AIM. Pasivní dosimetrie nám ale podává informaci o průměrné koncentraci přízemního ozonu za celé jedno měřící období, které trvá zpravidla 2 týdny, přitom důležitým indikátorem potenciálního vlivu ozonu na vegetaci je expoziční index AOT40. Ten je definován jako suma hodinových koncentrací nad prahovou hodnotu 40 ppb ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ při $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$) v hodinách s denním světlem za celé vegetační období. Pro standardní výpočet AOT40 tedy potřebujeme znát každou jednotlivou hodinovou koncentraci.

Cíle této práce tedy jsou:

- ⇒ **návrh metody pro odhad expozičního indexu AOT40** z 14ti-denních průměrných koncentrací, konkrétněji
 - 1) expozičního indexu pro lesy **AOT40F** (za období duben-září)
 - 2) expozičního indexu pro zemědělské plodiny a přírodě blízká společenstva **AOT40C** (za období květen-červenec)
- ⇒ **výpočet indexu AOT40F a AOT40C** dle navržené metody pro lokality s pasivní dosimetrií
 - 1) v Novohradských Horách, Orlických horách, Českém Švýcarsku ve vegetační sezóně 2004
 - 2) v Novohradských Horách, Orlických horách, Českém Švýcarsku, u Sněžníku, v Rudolicích v Horách a Mikulově ve vegetační sezóně 2005
- ⇒ **odhad chyb metody a zákonitostí**, podle jakých by se metoda dala aplikovat na další lokality v ČR

2. METODY

Cílem této diplomové práce je navrhnout vhodnou metodu odhadu expozičního indexu AOT40 z průměrných koncentrací přízemního ozonu měřených pasivními dosimetry.

Koncentrace přízemního ozonu jsou u nás kontinuálně měřeny v síti stanic automatického imisního monitoringu (AIM) provozovaného ČHMÚ. V posledních letech probíhá na několika pozad'ových lokalitách také měření pasivními dosimetry v rámci projektu ČHMÚ ve spolupráci s diplomantky ÚŽP PŘFUK. Pro standardní výpočet expozičního indexu AOT40, důležitého indikátoru potenciálního vlivu ozonu na vegetaci, potřebujeme znát každou jednotlivou hodinovou koncentraci. Pasivní dosimetrie ale podává informaci o průměrné koncentraci za celé jedno měřící období, které trvá zpravidla 2 týdny.

ČHMÚ poskytl pro účel diplomové práce **hodinové koncentrace** přízemního ozonu měřené referenční metodou (UV absorbance) na 5ti stanicích AIM (Hojná Voda, Sněžník, Šerlich, Rudolice v Horách, Mikulov-Sedlec) za 6 let (2000 – 2005). Pro diplomovou práci poskytuje ČHMÚ tyto data bezplatně, nicméně množství dat je limitováno. Tyto stanice byly vybrány vzhledem k tomu, že právě v okolí výše uvedených stanic AIM probíhá měření pasivními dosimetry. Data byla poskytnuta v elektronické podobě (tabulka MS Excel) a byla dále upravena, viz kapitola 2.1.1.

Diplomantky ÚŽP PŘFUK (Holečková, 2006, Matoušková, 2005 a Šikýřová, 2005) poskytly pro tuto diplomovou práci data z měření **pasivními dosimetry** z let 2004 a 2005. Měření probíhalo vždy na několika lokalitách v Novohradských horách, Orlických horách, Českém Švýcarsku a u stanic AIM Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov-Sedlec. Laboratorní zpracování zajistil ČHMÚ, terénní práce a výpočty provedly diplomantky, viz kapitola 2.1.3.

Pro odhad expozičního indexu AOT40 z průměrné koncentrace je v diplomové práci využita **polynomická regrese** podobně jako v publikovaném skandinávském projektu (Karlsson et al., 2002).

Z dat kontinuálního monitoringu byla sestavena **rovnice regrese** závislosti AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci. Byly spočítány hodnoty průměrné koncentrace a indexu AOT40 za každé 14-ti denní období. Párové hodnoty byly vyneseny do grafu a byla sestavena polynomická rovnice popisující křivku závislosti pro každou se stanic, viz kapitola 2.2.1.

Data z pasivní dosimetrie nebyla kompletní z období duben – září 2004 a 2005, jak by bylo potřeba pro jednoduchý dopočet indexu AOT40 aplikací regresní rovnice. S měřením se začínalo později a i v průběhu sezóny chybí data z některých kampaní. Aby mohl být vypočítán index AOT40

za celé vegetační období, který je dále srovnatelný a pro který jsou stanoveny limity, bylo potřeba **odhadnout průměrné koncentrace i za chybějící kampaně**. Toto bylo provedeno pomocí **faktoru lokality**, viz kapitola 2.2.2.

Některé měřící kampaně netrvaly přesně 14 dnů, ale delší či kratší období. Protože metodika je navržena pro výpočet indexu AOT40 za 14ti-denní období a ze způsobu výpočtu AOT40 je jasné, že za delší resp. kratší časové období bude hodnota AOT40 růst resp. klesat, bylo nutné **přepočítat průměrné koncentrace z pasivních dosimetrů na 14ti-denní období**, viz kapitola 2.2.3.

Nakonec byly aplikací rovnice regrese vypočítány indexy AOT40 za 14ti-denní období a tyto sečteny za celou vegetační sezónu na jednotlivých lokalitách, viz kapitola 2.2.4.

2.1 ZDROJE DAT O KONCENTRACÍCH PŘÍZEMNÍHO OZONU

2.1.1 HODINOVÉ KONCENTRACE MĚŘENÉ ČHMÚ

ČHMÚ poskytl pro účel diplomové práce **hodinové koncentrace** přízemního ozonu.

Koncentrace přízemního ozonu jsou na stanicích automatického imisního monitoringu měřeny UV absorpční fotometrií, tato metoda je referenční, tedy je doporučena legislativou ČR. Principem metody je absorpce záření o vlnové délce $\lambda = 254$ nm ozonem.

Data z manuálního i automatického imisního monitoringu jsou shromažďována v Informačním Systému Kvality Ovzduší (ISKO). Za kvalitu měření imisí a za kalibraci odpovídají Centrální laboratoř imisí (CLI), ČHMÚ Praha a laboratoře na pobočkách v Brně, Hradci Králové, Ostravě a Ústí nad Labem. Kvalita naměřených dat je kontrolována na všech úrovních. Pro měření ozonu UV absorpční fotometrií uvádí ČHMÚ mez detekce $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a standardní nejistotu absolutní $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a relativní 8 %, přičemž pro nejistotu je použito koeficientu rozšíření $k = 2$. Výsledky měření předávané do ISKO podléhají dvoustupňové revizi. 1. stupeň je prováděn měsíčně správcem oblastní sítě ještě před předáním dat do ISKO, 2. stupeň je prováděn čtvrtletně přímo v odd. ISKO. V obou revizích se uplatňují prvky formální a logické kontroly, které vedou k odhalení především hrubých chyb. V druhém stupni revize jsou data jsou kontrolována databázovým systémem, jsou porovnávána s koncentracemi v 5ti předchozích a 5ti následujících dnech a s koncentracemi na 7mi nejbližších stanicích (Internet 3, ČHMÚ, 2005).

ČHMÚ poskytl pro účel diplomové práce hodinové koncentrace přízemního ozonu měřené referenční metodou na 5ti stanicích AIM (Hojná Voda, Sněžník, Šerlich, Rudolice v Horách, Mikulov-Sedlec) za 6 let (2000 – 2005). Pro diplomovou práci poskytuje ČHMÚ tato data bezplatně, nicméně množství dat je limitováno. Tyto stanice byly vybrány vzhledem k tomu, že právě v okolí výše

uvedených stanic AIM probíhá měření pasivními dosimetry. V ideálním případě by pro sestavení regresních rovnic byla využita data ze všech 27 pozad'ových stanic, pro které je relevantní výpočet indexu AOT40. Nicméně i tak bylo množství poskytnutých dat veliké, jednalo se o cca 52 560 hodinových koncentrací přízemního ozonu z každé stanice.

Data byla poskytnuta v elektronické podobě (tabulky MS Excel). Tabulky obsahovaly kód měřicího programu a stanice, hodinové koncentrace přízemního ozonu v $\mu\text{g.m}^{-3}$ v čase UTC (jednotný světový čas). Některé měřicí dny byly v tabulkách vynechány, nejméně z AIM Sněžník (8 dnů) nejvíce z AIM Mikulov-Sedlec (57 dnů). V průměru ze všech stanic chyběla data za 24 dnů, což bylo **1,1 %** ze všech dnů za 6 let (v letech 2000 – 2005 bylo 2192 dnů).

Dále i v některých dnech obsažených v tabulce chyběla data o hodinové koncentraci, resp. byla uváděna hodinová koncentrace $-1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Data proto byla dále upravena. Dny, ve kterých chybělo 3 a více údajů o hodinové koncentraci, nebo 2 údaje z hodin následujících za sebou byly vyřazeny z výpočtu. Jedna či dvě chybějící hodinové koncentrace v jednom dni byly dopočítány jako průměr z hodiny předchozí a následující.

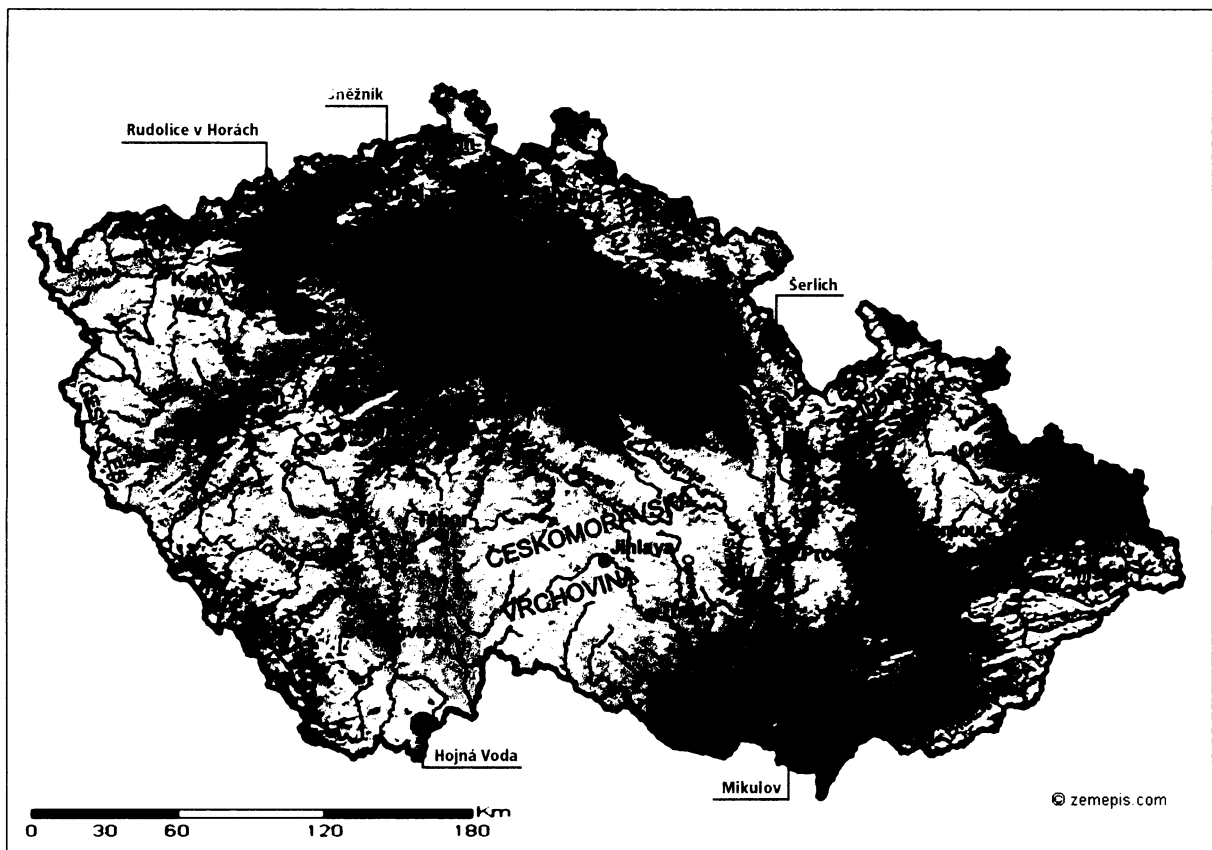
Pro výpočet regresních rovnic pro index AOT40F resp. AOT40C byla použita pouze data za období 1. duben – 30. září, resp. 1. květen – 31. červenec všech 6ti let. Vyčištěním dat od záporné koncentrace bylo z období duben – září vyřazeno od 46 dnů (AIM Sněžník) do 89 dnů (AIM Hojná Voda). V průměru ze všech stanic bylo vyřazeno 67 dnů, což bylo **6,1 %** ze všech dnů z období duben – září za 6 let (v letech 2000 – 2005 bylo v období duben – září 1098 dnů). Z období květen – červenec bylo vyřazeno od 22 dnů (AIM Sněžník) do 45 dnů (AIM Hojná Voda). V průměru ze všech stanic bylo vyřazeno 33 dnů, což bylo **5,9 %** ze všech dnů z období květen – červenec za 6 let (v letech 2000 – 2005 bylo v období květen – červenec 552 dnů).

2.1.2 POPIS STANIC AIM

Regresní rovnice byly počítány z 5ti stanic AIM, které jsou všechny klasifikovány jako pozad'ové, viz tabulka 2.1. a obrázek 2.1.

Tab. 2.1: Popis stanic AIM, ze kterých byly sestaveny regresní rovnice (Internet 1, ČHMÚ)

Název	Nadm. výška (m n. m.)	Zeměpisná poloha (s.š., v.d.)	Klasifikace	Popis
AIM Hojná Voda	818 m	48° 43' 27,63" 14° 43' 26,77"	Pozad'ová Venkovská Přírodní Regionální	vrcholová poloha (vrchol, hřeben) v terénu do 10% trvalý travní porost, téměř bez zástavby oblastní měřítko - městské nebo venkov (4 - 50 km)
AIM Šerlich	1011 m	50° 19' 40,85" 16° 23' 44,00"	Pozad'ová Venkovská Přírodní Regionální	vrchol. poloha ve značně svažitém terénu (nad 10%) zelená plocha v intravilánu (park, lesopark) oblastní měřítko (desítky až stovky km)
AIM Sněžník	590 m	50° 47' 18,00" 14° 5' 11,00"	Pozad'ová Venkovská Přírodní Regionální	rovina, velmi málo zvlněný terén trvalý travní porost, téměř bez zástavby oblastní měřítko - městské nebo venkov (4 - 50 km)
AIM Rudolice v Horách	840 m	50° 34' 52,41" 13° 25' 16,98"	Pozad'ová Venkovská Přírodní Regionální	rovina, velmi málo zvlněný terén trvalý travní porost, téměř bez zástavby oblastní měřítko - městské nebo venkov (4 - 50 km)
AIM Mikulov- Sedlec	245 m	48° 47' 30,31" 16° 43' 28,17"	Pozad'ová Venkovská Zemědělská Příměstská	vrcholová poloha (vrchol, hřeben) v terénu do 10% zemědělská půda, převažuje orná půda oblastní měřítko (desítky až stovky km)



Obr. 2.1: Stanice AIM ze kterých byly sestaveny regresní rovnice na mapě ČR

2.1.3 PRŮMĚRNÉ KONCENTRACE MĚŘENÉ PASIVNÍ DOSIMETRIÍ

Měření pasivními dosimetry probíhalo vždy na několika lokalitách v Novohradských horách, Orlických horách, Českém Švýcarsku a u stanic AIM Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov-Sedlec. Laboratorní zpracování zajistil ČHMÚ, terénní práce a výpočty provedli diplomanti ÚŽP PŘFUK.

Principem pasivní dosimetrie je samovolná difuze, kdy na záchytné medium (impregnovaný filtr) difunduje škodlivina a při záchytu dochází buď k chemické reakci škodliviny, nebo k fyzikální sorpci škodliviny na sorbentu (Internet 3, ČHMÚ 2005).

Vztahy popisující fyzikální děje v dosimetru jsou dány Fickovým **1. zákonem difuze**, kdy lze rovnováhu jednosměrné difuze plynného polutantu ve vzduchu při konstantní teplotě popsat takto (Molín, 2000):

$$J = -D \frac{dx}{dz} \quad (2.1)$$

kde

J je difusní tok látky ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$),

D je difusní koeficient polutantu ve vzduchu ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$),

x je koncentrace polutantu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

z je délka ve směru difuze (m).

Koncentrační gradient vyvolá **difusní tok sledované látky do dosimetru**, který je v souladu s Fickovým 1. zákonem definován následovně (Willems and Hofschreuder, 1991, Breugelmans and Van Teeseling, 1992):

$$F = \frac{D \cdot A \cdot (C_1 - C_0)}{l} \quad (2.2)$$

kde

F je permeační tok plynného polutantu dosimetrem ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$),

D je difusní koeficient polutantu ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$),

A je vnitřní difusní plocha (m^2),

c_1 je koncentrace polutantu v okolní atmosféře (u vstupu látky do dosimetru) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

c_0 je koncentrace polutantu na sorbentu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

l je délka dosimetru ve směru difuze (m).

Difusní koeficient D závisí na teplotě a tlaku. Hodnota difusního koeficientu pro ozon je rovna $1,55\cdot 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ za standardních podmínek ($t = 0^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$).

Za reálných podmínek však dochází k určitému ovlivnění nerušeného toku polutantu do dosimetru. Tyto odpory se uplatňují v jednotlivých částech dosimetru. Dohromady skládají **celkový odpor** R_t , který ovlivňuje difusní tok (Breugelmans and Van Teeseling, 1992, Hofschreuder et al., 1999):

$$R_t = R_h + R_m + R_d + R_c \quad (2.3)$$

kde

R_t je celkový odpor dosimetru ($s \cdot m^{-3}$),

R_h je odpor stagnantní hraniční vrstvy u vstupu do dosimetru ($s \cdot m^{-3}$),

R_m je odpor membrány (polopropustné přepážky u vstupu do dosimetru) ($s \cdot m^{-3}$),

R_d je difusní odpor, tedy odpor vzduchové vrstvy mezi membránou a filtrem ($s \cdot m^{-3}$),

R_c je odpor chemický ($s \cdot m^{-3}$).

Rovnici (2.2) lze tedy upravit v následující vztah (Schreen and Adema, 1996):

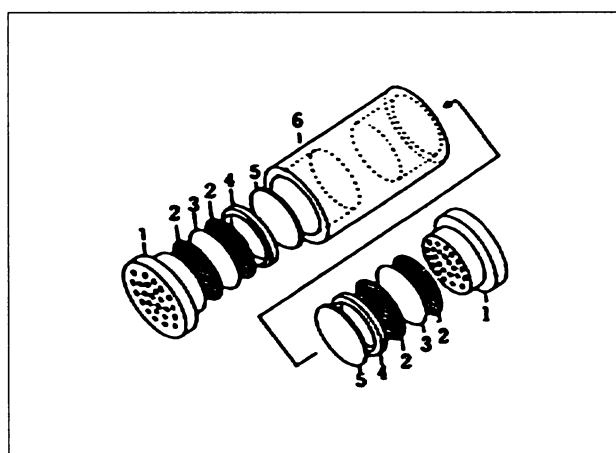
$$F = \frac{A \cdot (C_1 - C_0)}{R_t} \quad (2.4)$$

Celkový odpor dosimetru byl diplomanty ÚŽP PřFUK vypočítán z poměru koncentrace měřené pasivním dosimetrem přímo u stanice AIM a koncentrace měřené touto stanicí referenční metodou. Pro tento účel byl v každé oblasti vždy minimálně jeden dosimetr umístěn přímo u kontejneru AIM. V Českém Švýcarsku, kde není žádná stanice AIM, byl odpor R_t počítán jako průměr ze stanice Hojná Voda a Šerlich v r. 2004 resp. Rudolice v Horách a Sněžník v r. 2005.

Diplomanti používali k měření průměrných 14ti-denních koncentrací přízemního ozonu pasivní dosimetry Ogawa. Tyto se v současné době se používají pro detekci celé řady plynných atmosférických polutantů – NO, NO₂, SO₂, O₃, HCl, VOC, NH₃ a HF (Ogawa USA, Internet 4). Dosimetr se skládá z umělohmotného válce o délce 3 cm a průměru 2 cm, děleného vnitřní přepážkou na dvě na sobě nezávislé části (dutiny), z nichž každá je krytá perforovaným uzávěrem a obsahuje filtr se sorbentem umístěný mezi dvěma ocelovými mřížkami. Z jednoho dosimetru lze tedy získat dva údaje o koncentraci polutantu, což umožňuje kontrolu chyb měření. Při měření je dosimetr chráněn shora a ze stran krytem a během transportu před expozicí a po ní je uchováván ve speciálních plastových nádobách (Matoušková, 2005).



Obr. 2.2: Pasivní dosimetr Ogawa s krytem (Ogawa USA, Internet 4)



1. Perforovaný uzávěr
2. Ocelová mřížka
3. Filtr se sorbentem
4. Fixační kroužek
5. Vnitřní vycpávka
6. Válec

Obr. 2.3: Části pasivního dosimetru Ogawa (Ogawa USA, Internet 4)

Veškeré části pasivního dosimetru mohou být použity v několika měřicích kampaních, kromě filtru. Filtr je pro detekci ozonu napuštěn roztokem s obsahem dusitanových solí. **Principem detekce ozonu je oxidace dusitanových solí na soli dusičnanové:**



Množství dusičnanového iontu ve filtračním výluhu je detekováno iontovou chromatografií. Analýzu exponovaných filtrů prováděly laboratoře ČHMÚ.

Nejnižší resp. nejvyšší měřená průměrná 14ti-denní koncentrace uvažovaná v této diplomové práci byla cca 0,8 ppb resp. 93 ppb při 14ti-denní kampani, tj. 268,8 ppbh resp. 31 248 ppbh.

Výrobce udává dolní mez detekce ozonu pasivním dosimetrem Ogawa je cca 65 ppbh, horní mez cca 19 000 ppbh, horní mez tedy byla překročena.

Podle studie A. Bytnerowicze et al. (Forest Service, U.S. Department of Agriculture, Internet 5) ale měření pasivními dosimetry Ogawa vykazuje vysokou korelaci s referenční metodou (UV absorbance) až do hodnoty 52 500 ppbh, což je cca 2,7 krát více než horní mez udávaná výrobcem a zároveň méně než nejvyšší koncentrace uvažovaná v této diplomové práci. Korelace měření pasivními dosimetry s referenční metodou UV absorbance je v této studii popsána koeficientem determinace $R^2=0,9949$ a relativní směrodatnou odchylkou R.S.D. (směrodatná odchylka/průměr) měření dosimetry 4,8 %, s rozptylem od 1,2 % do 22,0 %. Tento experiment byl ale prováděn v laboratorních podmínkách bez dalších rušivých vlivů, zejména turbulence. Hodnota koeficientu $R^2 = 0,9949$ tedy nemusí odpovídat míře korelace s referenční metodou v reálných podmínkách, kdy jsou dosimetry umístěny volně ve venkovním ovzduší, i když jsou chráněné krytem a membránou.

Další studie prováděly měření kolokovanými dosimetry kolem stanice s automatickým imisním monitoringem, míra korelace tedy odpovídá reálným podmínkám ve venkovním ovzduší. Studie z USA (Varns et al., 2001) dokumentující měření 24 hodinových průměrných koncentrací přízemního ozonu pasivními dosimetry Ogawa během 8mi týdnů v létě 1998 v Dallasu udává hodnoty R^2 ze 4 dosimetrů měřících v těsné blízkosti stanice AIM 0,95 – 0,97.

Podobně byla kontrolována i data měřená diplomanty PřFUK v letech 2004 a 2005. Korelační analýza dat z měření pasivními dosimetry kolokovanými stanicí AIM Hojná Voda v létě 2004 (Matoušková, 2005), ovšem provedená neparametrickým Wilcoxonovým testem, ukázala Spearmanův korelační koeficient $r_s = 0,95$.

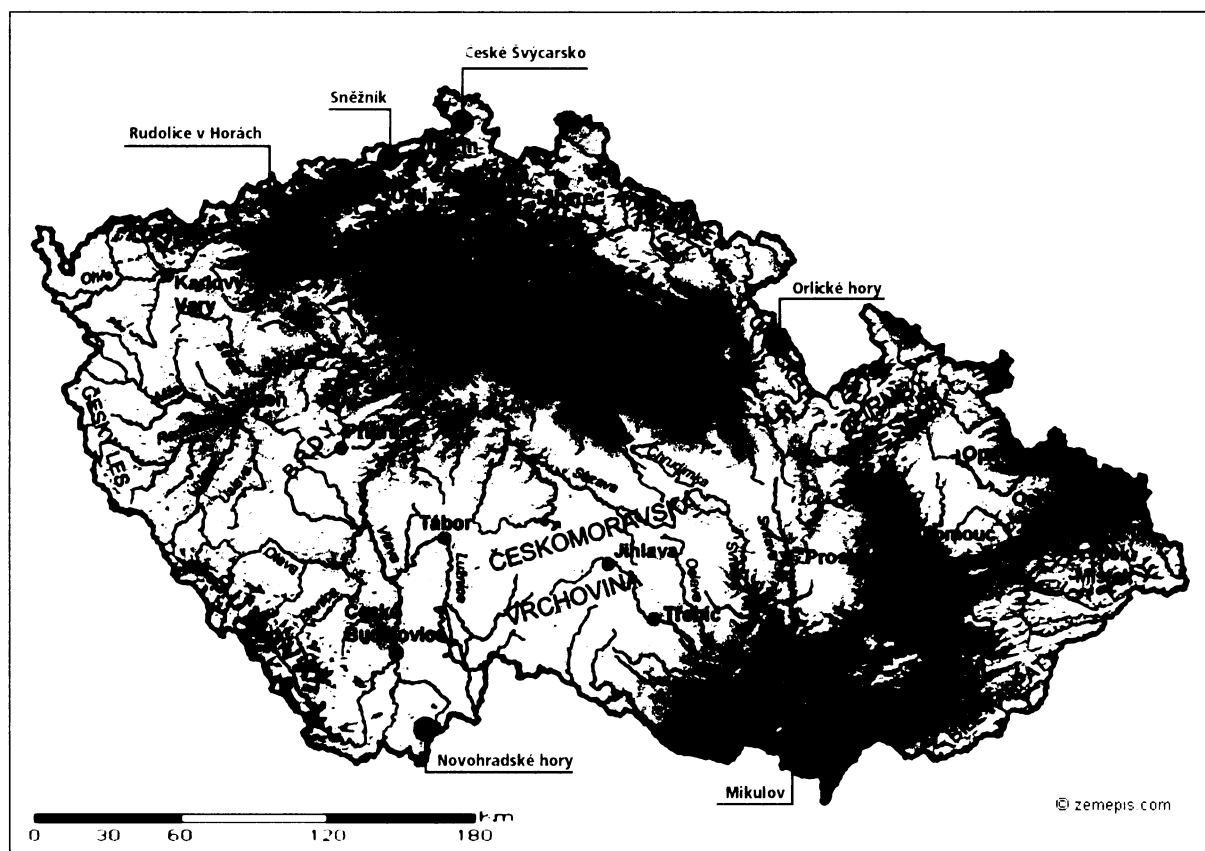
2.1.4 LOKALITY S MĚŘENÍM PASIVNÍMI DOSIMETRY

Lokality s měřením pasivními dosimetry se všechny nacházely v **požad'ových oblastech** s potenciálním ohrožením vegetace a lesních ekosystémů přízemním ozonem. V těchto požad'ových lokalitách je v posledních letech sledována stagnace, případně dokonce růst koncentrací ozonu (viz kapitola 1.4.4).

Důvodem je především **vysoký poměr VOC / NO_x**, kdy VOC jsou emitovány do ovzduší lesními porosty (terpeny jehličnatými lesy, isopren listnatými) a NO_x, které běžně pocházejí především z dopravy, tu chybí. Při určitém optimálním poměru VOC / NO_x (4:1 – 10:1) je produkce ozonu maximální. Toto je běžné především pro lokality zasažené polutanty z aglomerací (ČHMÚ, 2004).

V horských lokalitách je dalším důvodem **denní chod koncentrací ozonu**. V městských lokalitách je běžné odpolední maximum, následný úbytek a velmi nízké koncentrace ozonu v noci (je odbouráván NO), oproti tomu na horských lokalitách nedochází v noci k odbourání ozonu (NO není přítomný) (ČHMÚ, 2004).

Měření pasivními dosimetry probíhalo v sezónách 2004 a 2005 v šesti oblastech: Novohradské hory, Orlické hory, České Švýcarsko, Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov.



Obr. 2.4: Oblasti, ve kterých probíhalo měření pasivními dosimetry ve vegetačních sezónách 2004 a 2005 na mapě ČR

V **Novohradských horách** probíhalo měření pasivními dosimetry na 3 lokalitách v širším okolí a na dvou lokalitách u stanice AIM Hojná Voda (z lokalit u AIM byl pro účel této diplomové práce brán průměr). Všechny lokality byly umístěny na jihozápadním úpatí hory Vysoká. Měření dosimetry Ogawa ve čtrnáctidenních kampaních probíhalo na nezastíněných lokalitách mimo porost (Matoušková, 2005) viz tabulka 2.2.

V **Orlických horách** probíhalo měření na 3 lokalitách v širším okolí a 2 lokalitách u stanice AIM (z lokalit u AIM byl pro účel této diplomové práce brán průměr). Lokality byly umístěny na hřebenových partiích Orlických hor, s výjimkou lokality ORL-2A v Luisině údolí. Měření dosimetry Ogawa ve čtrnáctidenních kampaních probíhalo na nezastíněných lokalitách mimo porost (Šikýřová, 2005) viz tabulka 2.3.

V Českém Švýcarsku probíhalo měření na 5 lokalitách v roce 2004 a na 4 lokalitách v roce 2005, lokality byly v širším okolí, stanice AIM zde není. Pro výpočet celkového odporu dosimetrů R , byl použit průměrný odpor dosimetrů u stanice AIM Hojná Voda a Šerlich v roce 2004 a u stanic AIM Rudolice v Horách a Sněžník v roce 2005. Měření dosimetry Ogawa probíhalo ve čtrnáctidenních kampaních (Holečková, 2006, Matoušková, 2006 – ústní konzultace) viz tabulka 2.4.

Tab. 2.2: Popis lokalit s měřením pasivními dosimetry v Novohradských horách, ve vegetační sezóně 2004 a 2005 (Matoušková, 2005)

Lokalita	Nadm. výška (m n. m.)	Zeměpisná poloha (s.š., v.d.)	Popis
NOV-1A	1021 m	48° 43' 1,2" 14° 44' 33,3"	Mýtina cca 20 x 10 m
NOV-2A	943 m	48° 42' 50,1" 14° 43' 53,6"	Mýtina cca 10 x 5 m
NOV-3A	814 m	48° 42' 45,4" 14° 43' 26,1"	Rozlehlá louka
NOV-0 (AIM)	818 m	48° 43' 27,6" 14° 43' 21,4"	Rozlehlá louka

Tab. 2.3: Popis lokalit s měřením pasivními dosimetry v Orlických horách, ve vegetační sezóně 2004 a 2005 (Šikýřová, 2005)

Lokalita	Nadm. výška (m n. m.)	Zeměpisná poloha (s.š., v.d.)	Popis
ORL-1A, Šerlich (AIM)	1011 m	50° 19' 29" 16° 22' 58"	Uzavřená menší louka
ORL-2A, Luisino údolí	940 m	50° 17' 37" 16° 23' 27"	Rozlehlá louka
ORL-3, Homole	975 m	50° 16' 7,5" 16° 26' 25,1"	Odlesněný SZ svah, malé semenáčky, umístění na bývalém bunkru
ORL-4, Zakletý	990 m	Údaj není k dispozici	Z okraj lesa, mimo porost

Tab. 2.4: Popis lokalit s měřením pasivními dosimetry v Českém Švýcarsku ve vegetační sezóně 2004 a 2005 (Holečková, 2006)

Lokalita	Nadm. výška (m n. m.)	Zeměpisná poloha (s.š., v.d.)	Popis
CES-1, Kuní vrch	412 m	50° 54' 31" 14° 25' 23"	Uzavřená louka 110 x 65 m, travní porost
CES-2, Loučka na jedlině	420 m	50° 52' 38" 14° 21' 10"	Uzavřená louka 70 x 45 m, travní porost
CES-3, Stříbrné stěny	297 m	50° 52' 56" 14° 15' 12"	Uzavřená louka 140 x 40 m, travní porost
CES-4, Nad Dolským mlýnem	270 m	50° 51' 06" 14° 20' 13"	Rašeliniště 30 x 20 m, nízký rašeliništní porost
CES-5, Rokle u zadní vyhlídky (pouze 2004)	210 m	Údaj není k dispozici	Paseka ve svahu rokle, nízký porost (borůvčí)

U stanic AIM Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov-Sedlec probíhalo měření dosimetry Ogawa vždy na jedné lokalitě ve vegetační sezóně 2005 ve 14ti-denních kampaních (Matoušková, 2006 – ústní konzultace) viz tabulka 2.5.

Tab. 2.5: Popis lokality s měřením pasivními dosimetry u stanic AIM Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov-Sedlec v sezóně 2005 (Zdroj: ČHMÚ, Internet 1)

Lokalita	Nadm. výška (m n. m.)	Zeměpisná poloha (s.š., v.d.)	Popis
Sněžník SNE-1 (AIM)	590 m	50° 47' 18,00" 14° 5' 11,00"	Otevřená krajina, trvalý travní porost
Rudolice v Horách RUD-1 (AIM)	840 m	50° 34' 52,41" 13° 25' 16,98"	Otevřená krajina, náhorní rovina, trvalý travní porost
Mikulov MIK-1 (AIM)	245 m	48° 47' 30,31" 16° 43' 28,17"	Vrcholová poloha v terénu

2.2 ODHAD INDEXU AOT40 NA LOKALITÁCH S PASIVNÍ DOSIMETRIÍ

2.2.1 VÝPOČET ROVNICE REGRESE Z DAT AIM

Prvním krokem k odhadu indexu AOT40 na lokalitách s měřením pasivními dosimetry byla **regresní analýza** dat ze stanic automatického imisního monitoringu Hojná Voda, Šerlich, Sněžník, Rudolice v Horách, Mikulov-Sedlec. **Hodinové koncentrace** přízemního ozonu z těchto stanic poskytl pro účel diplomové práce ČHMÚ za roky **2000 – 2005**.

Aby mohla být sestavena **rovnice regrese** pro výpočet **AOT40F**, byly z hodinových koncentrací spočítány **průměrné 14ti-denní koncentrace** a za **stejná 14ti-denní období i index AOT40 za 6 měsíců počínaje 1. dubnem**.

Podobně pro sestavení **rovnice regrese** pro výpočet **AOT40C** byly vypočteny **14ti-denní průměrné koncentrace a AOT40 za stejná 14ti-denní období za 3 měsíce počínaje 1. květnem**.

Průměrné 14ti-denní koncentrace byly spočítány ze všech hodin každého 14ti-denního období, tak jak je měří pasivní dosimetrie. Indexy AOT40 byly spočítány podle metodiky ČHMÚ za hodiny 8:00 – 20:00 CET. Jako prahová hodnota byla brána koncentrace $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (tj. 40 ppb při $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$).

Pro každou stanicí AIM byly sestaveny párové hodnoty ze všech 6ti vegetačních sezón (2000 – 2005), za období duben – září to bylo obvykle přes 80 párových hodnot, za období květen – červenec přes 30 párových hodnot. Tyto párové hodnoty byly vyneseny proti sobě do grafu. Takto bylo pro 5 stanic AIM získáno 5 grafů a přidáním spojnic trendu také **5 rovnic regrese** vyjadřujících závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci. Nejlépe odpovídala trendu rovnice pro **polynom 2. stupně**, což bylo testováno jednak vizuálně a jednak koeficientem determinace R^2 . Obecný tvar rovnice je tento:

$$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (2.6)$$

kde

y je závisle proměnná hodnota indexu AOT40 za 14 dnů ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$),

x je nezávisle proměnná hodnota průměrné 14ti-denní koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

a, b, c jsou bezrozměrné konstanty pro každou z lokalit.

Polynom 2. stupně jako výstup regrese je uváděn i ve studii, která byla předlohou této diplomové práce (Karlsson et al. 2002).

Protože indexy AOT40 nedosahují nikdy záporných hodnot, byl stanoven definiční obor x pro každou rovnici jako množina koncentrací větších než kořen kvadratické rovnice (hodnota x pro kterou y (AOT40) je rovno nule). Kvadratické rovnice pro stanice AIM Hojná Voda, Šerlich, Sněžník a Rudolice v Horách mají dva kořeny (parabola protíná osu x ve dvou bodech) a definiční obor platných x jsou koncentrace vyšší než větší z kořenů rovnice, který se vypočítá následovně (Vygodskij, 1957):

$$0 = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (2.7)$$

$$x = \frac{-b + \sqrt{D}}{2a} \quad (2.8)$$

$$D = b^2 - 4ac \quad (2.9)$$

kde

x je hodnota průměrné 14ti-denní koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a kořen kvadratické rovnice,

a, b, c jsou bezrozměrné konstanty pro každou z lokalit,

D je diskriminant v kvadratické rovnici.

Kvadratická rovnice $0 = ax^2 + bx + c$ pro stanici AIM Mikulov nemá řešení z oboru reálných čísel – parabola neprotíná osu x a diskriminant D je záporné číslo. Jako definiční obor platných x byla tedy stanovena množina koncentrací větších než hodnota x v bodě vrcholu paraboly. Souřadnice x vrcholu paraboly se vypočítá následovně (Vygodskij, 1957):

$$x = \frac{-b}{2a} \quad (2.10)$$

kde

x je hodnota průměrné 14ti-denní koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a první souřadnice vrcholu paraboly,

a, b jsou bezrozměrné konstanty pro každou z lokalit.

V praxi byly počítány indexy AOT40 pro všechna 14ti-denní období a následně sečteny za celou sezónu pouze kladné indexy, což bylo jednodušší, než vynechávat období s nižší průměrnou koncentrací než je definiční obor x pro každou z rovnic.

2.2.2 ODHAD CHYBĚJÍCÍCH DAT PASIVNÍ DOSIMETRIE (FAKTOR LOKALITY)

Na všech lokalitách se v obou vegetačních sezónách 2004 i 2005 započalo s měřením pasivními dosimetry až v měsíci květnu a i v průběhu sezóny chybí data z některých kampaní. Chybějící koncentrace byly odhadnuty podle dat z automatického imisního monitoringu a podle **faktoru lokality**.

Faktor lokality byl počítán ze všech koncentrací naměřených pasivními dosimetry, které byly z dané lokality k dispozici. Ze stanice AIM, které se nachází nejbližší sledované lokalitě, byly vypočítány průměrné koncentrace za stejná období. Následně z poměru **koncentrace na lokalitě s pasivní dosimetrií ku koncentraci z AIM** byl vypočítán faktor lokality.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n c_{PDi}}{n \cdot c_{AIMi}} \quad (2.11)$$

kde

F je bezrozměrný faktor lokality,

c_{PDi} je průměrná koncentrace měřená pasivní dosimetrií v i -té kampani ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

c_{AIMi} je průměrná koncentrace vypočítaná z AIM v i -té kampani ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

n je počet měřících kampaní.

Za období, ve kterých chyběla data z pasivní dosimetrie na lokalitě, byla data z AIM přenásobena faktorem lokality a takto vypočítané koncentrace byly dále použity pro výpočet indexu AOT40.

$$c_{PDi} = F \cdot c_{AIMi} \quad (2.12)$$

kde

c_{PD} je koncentrace na lokalitě s pasivní dosimetrií v i -té kampani ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

c_{AIM} je průměrná koncentrace vypočítaná z AIM v i -té kampani ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

F je bezrozměrný faktor lokality.

Problematický byl odhad koncentrací pro lokality v Českém Švýcarsku, kde nejsou dosimetry kolokované žádné stanici AIM. Zde bylo přistoupeno k výpočtu faktoru a následně i průměrných koncentrací z dat stanice AIM Sněžník. Stanice je vzdálena zhruba 30 km od lokalit v Českém Švýcarsku a tak byly předpokládány podobné meteorologické podmínky, důležité pro tvorbu přízemního ozonu.

2.2.3 ROZDĚLENÍ VEGETAČNÍCH SEZÓN DO 14TI-DENNÍCH OBDOBÍ

Měřicí kampaně na lokalitách s pasivní dosimetrií netrvaly vždy 14 dnů. Někdy byly filtry dosimetrů vyměněny dříve, někdy po delší době. Na taková data nelze aplikovat regresní rovnici, počítanou pro 14-ti denní období. Vzhledem k charakteru indexu AOT40 jako sumy koncentrací nad prahovou hodnotu je index samozřejmě větší resp. menší pro delší resp. kratší časové období, i když průměrná koncentrace zůstává stejná.

Byla zkoumána tři možná řešení:

- 1) Výpočet AOT40 pomocí rovnice regrese pro 14ti denní období a následné **přenásobení výsledku koeficientem $k = \text{počet dnů} / 14$**
- 2) Sestavení **rovnice regrese pro všechny délky měřících období**, pro které je index AOT40 počítán
- 3) **Rozdělení vegetační sezóny do 14ti-denních období** počínaje 1. dubnem, resp. 1. květnem a výpočet průměrných koncentrací pro každé takové období z dat pasivní dosimetrie

První řešení pomocí koeficientu k bylo testováno na datech z AIM Hojná Voda. Byly sestaveny empirické rovnice regrese pro období 1 týden, 2 týdny a 3 týdny a tyto rovnice vzájemně porovnány. Konstanty (a , b , c) první, druhé a třetí výsledné rovnice nebyly zdaleka v poměru 1:2:3, proto bylo toto řešení zamítnuto.

Druhé řešení se jeví jako časově nejnáročnější, což ho nepředurčuje k budoucímu možnému využití, proto bylo také zamítnuto.

Bylo tedy přistoupeno k třetímu řešení, k **rozdělení vegetační sezóny do 14ti-denních období** počínaje 1. dubnem, resp. 1. květnem a výpočet průměrných koncentrací pro každé takové období z dat pasivní dosimetrie metodou váženého průměru (kde váhou je počet dnů).

$$c_i = \frac{\sum_j n_j \cdot c_j}{14} \quad (2.13)$$

kde

c_i je průměrná koncentrace přízemního ozonu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) za i -té 14ti-denní období,

c_j je koncentrace přízemního ozonu v j -té měřicí kampani ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

n_j je počet dnů v j -té měřicí kampani zahrnutých do i -tého 14ti-denního období

2.2.4 VÝPOČET INDEXU AOT40 NA JEDNOTLIVÝCH LOKALITÁCH

Pro 14ti-denní období vegetační sezóny byla spočítána **hodnota indexu AOT40** z regresní rovnice. Následně byly kladné hodnoty AOT40 **sečteny za celou vegetační sezónu** 6ti měsíců počínaje 1. dubnem resp. 3 měsíců počínaje 1. květnem a byl tak dopočítán **AOT40F** resp. **AOT40C** na všech lokalitách s měřením pasivními dosimetry ve vegetačních sezónách 2004 a 2005, viz tabulky 2.6 a 2.7.

Na lokality v Českém Švýcarsku byla aplikována rovnice z AIM Sněžník, přestože leží ve vyšší nadmořské výšce. Relevance vypočítaných indexů je proto nejistá. Některé lokality jsou nadmořskou výškou blíže AIM Mikulov-Sedlec, ale chemie atmosféry je zde jiná. Mikulov je více ovlivněn tvorbou NOx z dopravy.

V roce 2004 bylo započato s měřením na lokalitě NOV-2A v Novohradských horách až 13. 7. 2004, proto výpočet obou indexů z této lokality je málo relevantní.

V roce 2005 došlo k zcizení pasivního dosimetru z lokality CES-2 Loučka na jedlině v Českém Švýcarsku již po 4. měřicí kampani (konec 12. 7. 2005), výpočet AOT40F (za duben-září) je opět málo relevantní.

Byl také dopočítán index AOT40F resp. AOT40C v sezónách 2004 a 2005 z dat AIM a tento porovnán s indexy vypočítanými pomocí regresní rovnice na lokalitách s pasivní dosimetrií, které byly umístěny přímo u stanice AIM (lokality NOV-0, ORL-1A, SNE-1, RUD-1, MIK-1).

Tab. 2.6: Lokality s pasivní dosimetrií, na kterých byl proveden výpočet indexu AOT40F. Červeně zvýrazněné jsou lokality, kde byl index AOT40F porovnán s indexem počítaným z dat stanice AIM. Škrtnuté jsou lokality, kde byl vzhledem k nedostatku dat výpočet málo relevantní.

Rovnice regrese počítaná z dat AIM za duben – září 2000-2005 (výpočet AOT40F)	
aplikovaná na lokality s měřením pasivní dosimetrií v roce 2004	
Stanice AIM, ze které byla počítána rovnice regrese	Lokality s pasivní dosimetrií, na které byla aplikována
AIM Hojná Voda	Novohradské hory NOV-0 (AIM), NOV-1A, NOV-2A , NOV-3A
AIM Šerlich	Orlické hory ORL-1A (AIM), ORL-2A, ORL-3, ORL-4
AIM Sněžník	České Švýcarsko CES-1, CES-2, CES-3, CES-4, CES-5
AIM Rudolice v Horách	---
AIM Mikulov-Sedlec	---
aplikovaná na lokality s měřením pasivní dosimetrií v roce 2005	
AIM Hojná Voda	Novohradské hory NOV-0 (AIM), NOV-1A, NOV-2A, NOV-3A
AIM Šerlich	Orlické hory ORL-1A (AIM), ORL-2A, ORL-3, ORL-4
AIM Sněžník	České Švýcarsko CES-1, CES-2 , CES-3, CES-4 Sněžník SNE-1 (AIM)
AIM Rudolice v Horách	Rudolice v Horách RUD-1 (AIM)
AIM Mikulov-Sedlec	Mikulov MIK-1 (AIM)

Tab. 2.7: Lokality s pasivní dosimetrií, na kterých byl proveden výpočet indexu AOT40C. Červeně zvýrazněné jsou lokality, kde byl index AOT40C porovnán s indexem počítaným z dat stanice AIM. Škrtnuté jsou lokality, kde byl vzhledem k nedostatku dat výpočet málo relevantní.

Rovnice regrese počítaná z dat AIM za květen – červenec 2000-2005 (výpočet AOT40C)	
aplikovaná na lokality s měřením pasivní dosimetrií v roce 2004	
Stanice AIM, ze které byla počítána rovnice regrese	Lokality s pasivní dosimetrií, na které byla aplikována
AIM Hojná Voda	Novohradské hory NOV-0 (AIM), NOV-1A, NOV-2A , NOV-3A
AIM Šerlich	Orlické hory ORL-1A (AIM), ORL-2A, ORL-3, ORL-4
AIM Sněžník	České Švýcarsko CES-1, CES-2, CES-3, CES-4, CES-5
AIM Rudolice v Horách	---
AIM Mikulov-Sedlec	---
aplikovaná na lokality s měřením pasivní dosimetrií v roce 2005	
AIM Hojná Voda	Novohradské hory NOV-0 (AIM), NOV-1A, NOV-2A, NOV-3A
AIM Šerlich	Orlické hory ORL-1A (AIM), ORL-2A, ORL-3, ORL-4
AIM Sněžník	České Švýcarsko CES-1, CES-2, CES-3, CES-4 Sněžník SNE-1 (AIM)
AIM Rudolice v Horách	Rudolice v Horách RUD-1 (AIM)
AIM Mikulov-Sedlec	Mikulov MIK-1 (AIM)

3. VÝSLEDKY

3.1 ROVNICE REGRESE PRO JEDNOTLIVÉ STANICE AIM

Z hodinových koncentrací přízemního ozonu měřených na stanicích automatického imisního monitoringu v obdobích **duben – září** 2000 – 2005 byly sestaveny tyto rovnice regrese:

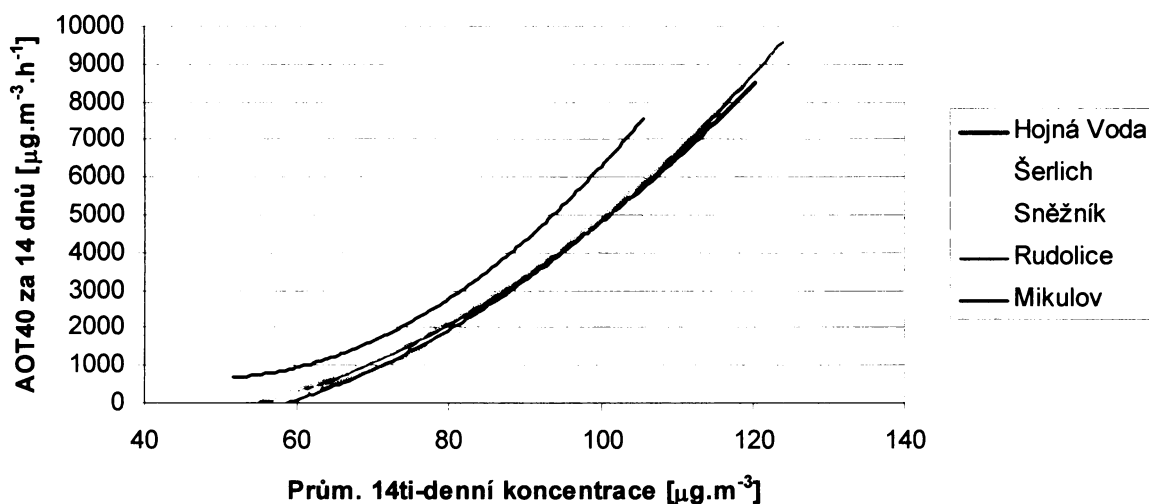
$$\text{AIM Hojná Voda: } y = 1,1367x^2 - 69,072x + 364,34 \quad x > 53,9303 \quad R^2 = 0,9760 \quad (3.1)$$

$$\text{AIM Šerlich: } y = 1,1245x^2 - 83,519x + 1229,90 \quad x > 54,0286 \quad R^2 = 0,9634 \quad (3.2)$$

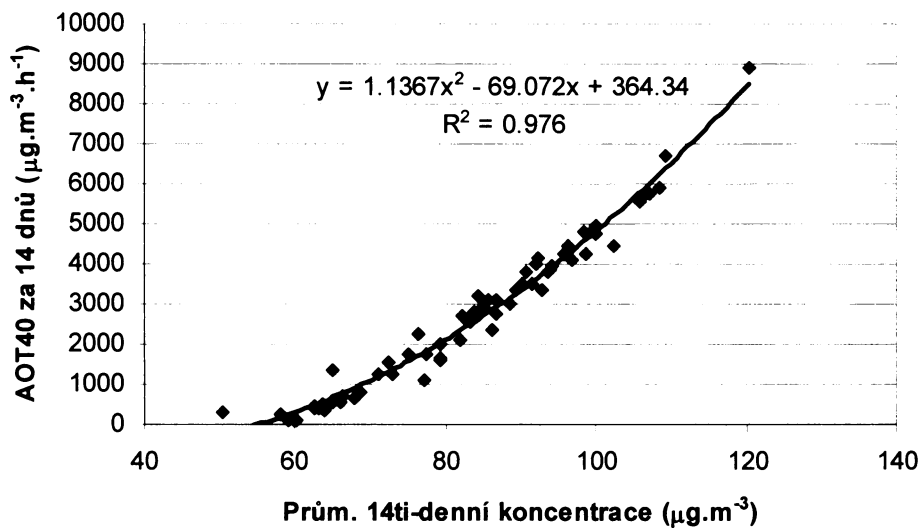
$$\text{AIM Sněžník: } y = 1,2364x^2 - 83,144x + 904,69 \quad x > 53,5939 \quad R^2 = 0,9524 \quad (3.3)$$

$$\text{AIM Mikulov-} \\ \text{Sedlec: } y = 2,1031x^2 - 202,96x + 5555,5 \quad x > 48,2526 \quad R^2 = 0,9454 \quad (3.4)$$

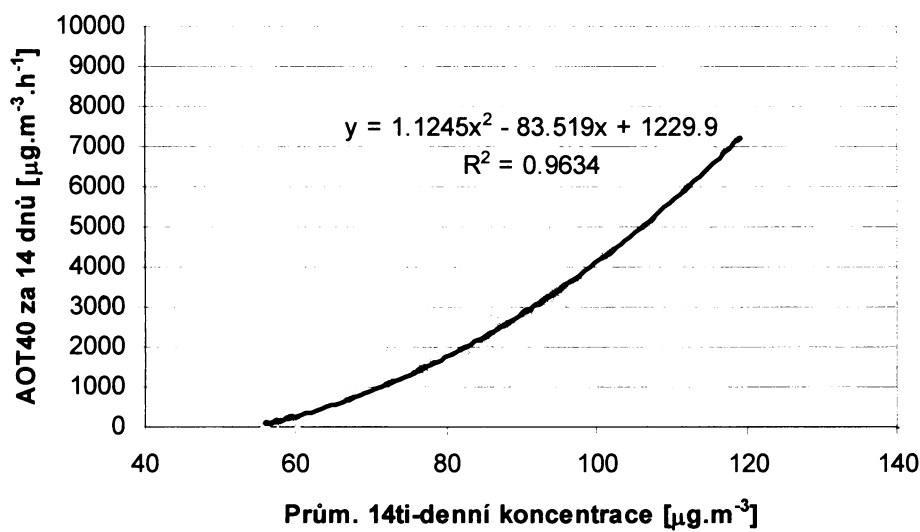
$$\text{AIM Rudolice} \\ \text{v Horách: } y = 1,2811x^2 - 86,936x + 697,5 \quad x > 58,5636 \quad R^2 = 0,9506 \quad (3.5)$$



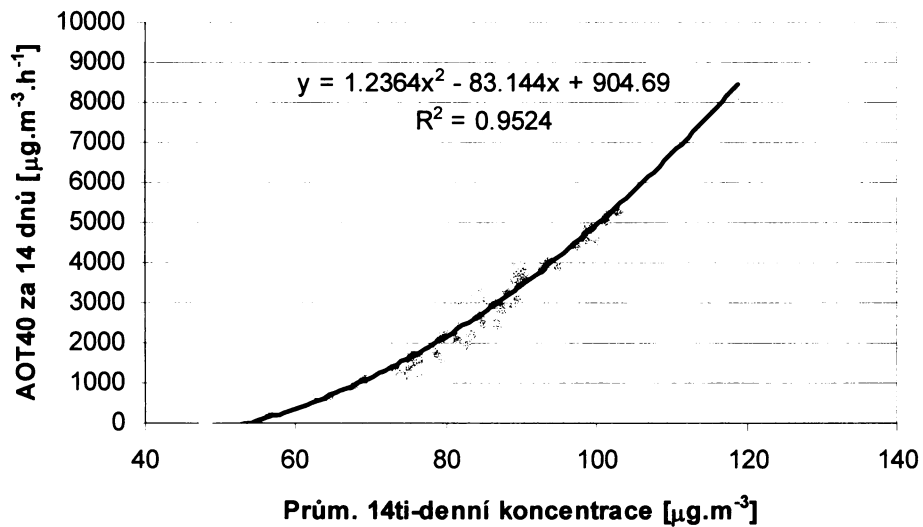
Obr. 3.1: Závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanicích AIM, aproximovaná regresní rovnicí za duben – září 2000 – 2005.



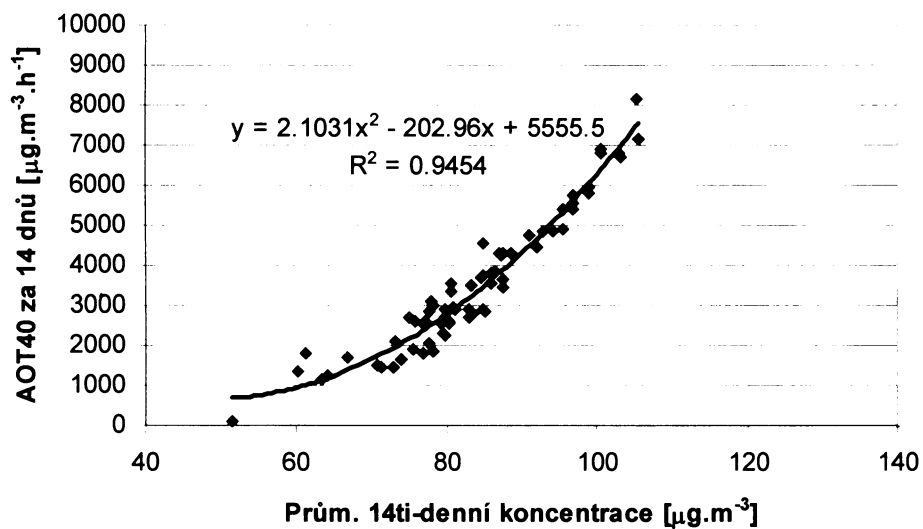
Obr. 3.2: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Hojná Voda, duben – září 2000 – 2005.



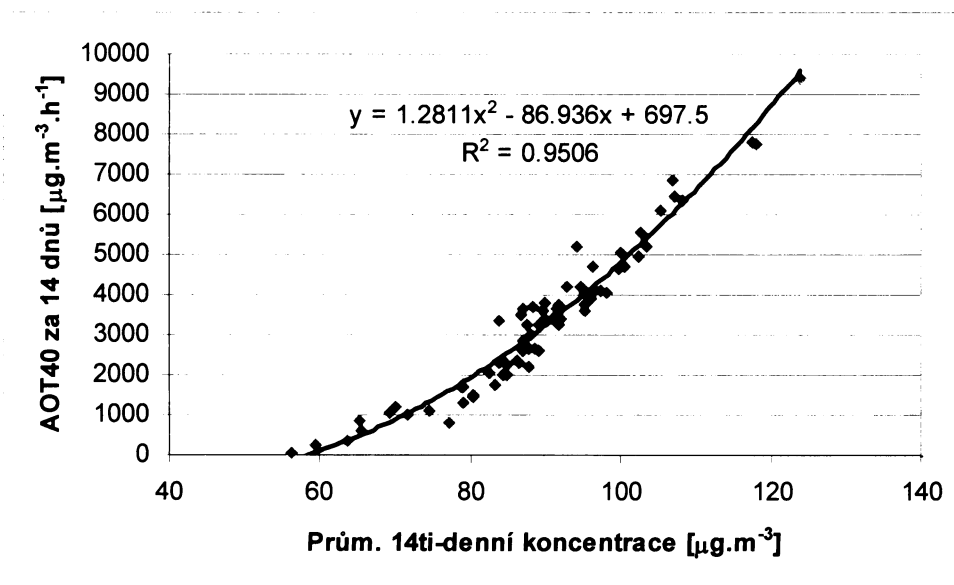
Obr. 3.3: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Šerlich, duben – září 2000 – 2005.



Obr. 3.4: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Sněžník, duben – září 2000 – 2005.



Obr. 3.5: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Mikulov-Sedlec, duben – září 2000 – 2005.



Obr. 3.6: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Rudolice v Horách, duben – září 2000 – 2005.

Z hodinových koncentrací přízemního ozonu měřených na stanicích automatického imisního monitoringu v obdobích květen - červenec 2000 – 2005 byly sestaveny tyto rovnice regrese:

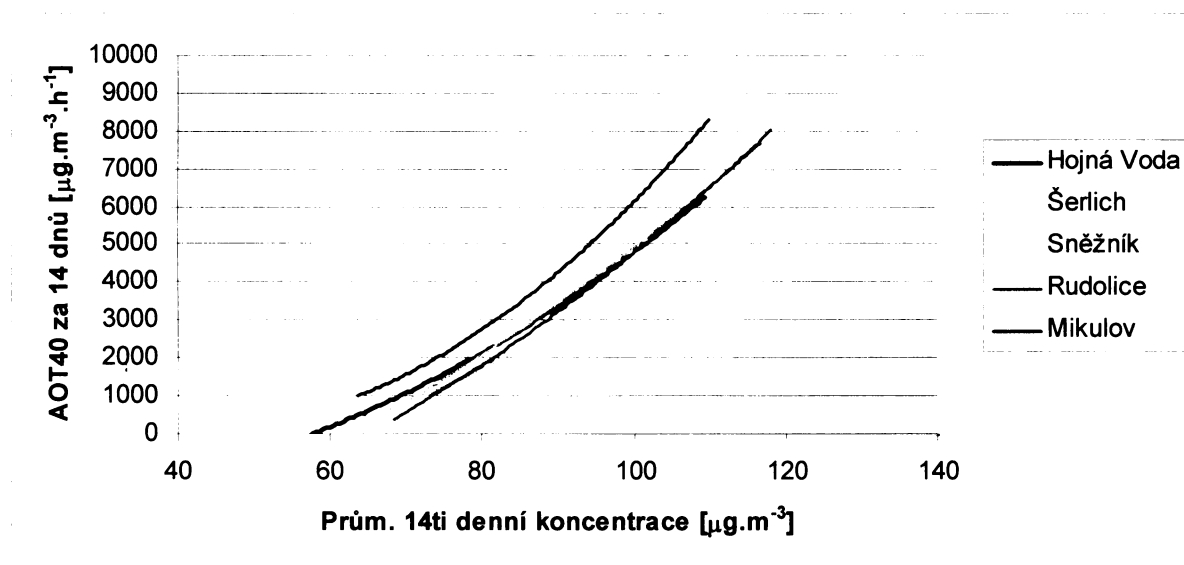
AIM Hojná Voda: $y = 0,8631x^2 - 23,058x - 1535,2$ $x > 57,5971$ $R^2 = 0,9787$ (3.6)

AIM Šerlich: $y = 0,9569x^2 - 53,483x - 114,44$ $x > 57,9555$ $R^2 = 0,9624$ (3.7)

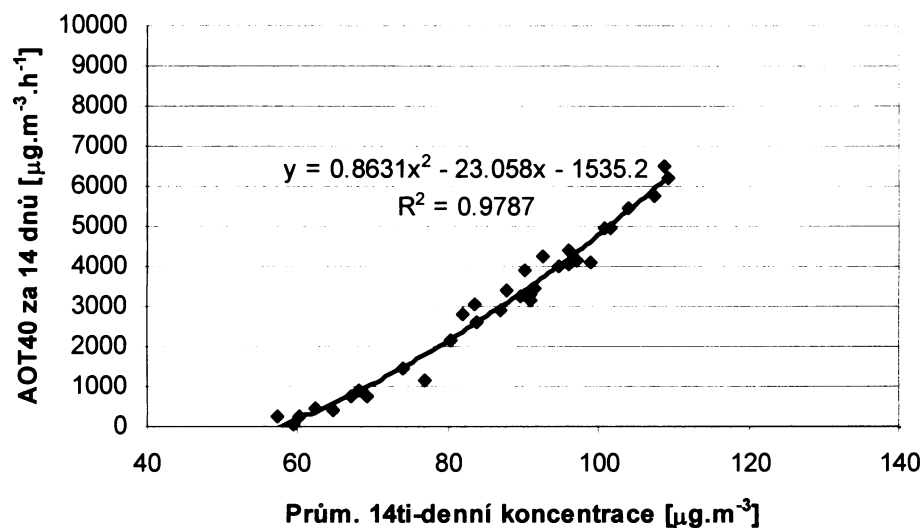
AIM Sněžník: $y = 0,5406x^2 + 45,369x - 4991,9$ $x > 62,8943$ $R^2 = 0,9532$ (3.8)

AIM Mikulov-Sedlec: $y = 1,7228x^2 - 140,49x + 2963,5$ $x > 40,773$ $R^2 = 0,9623$ (3.9)

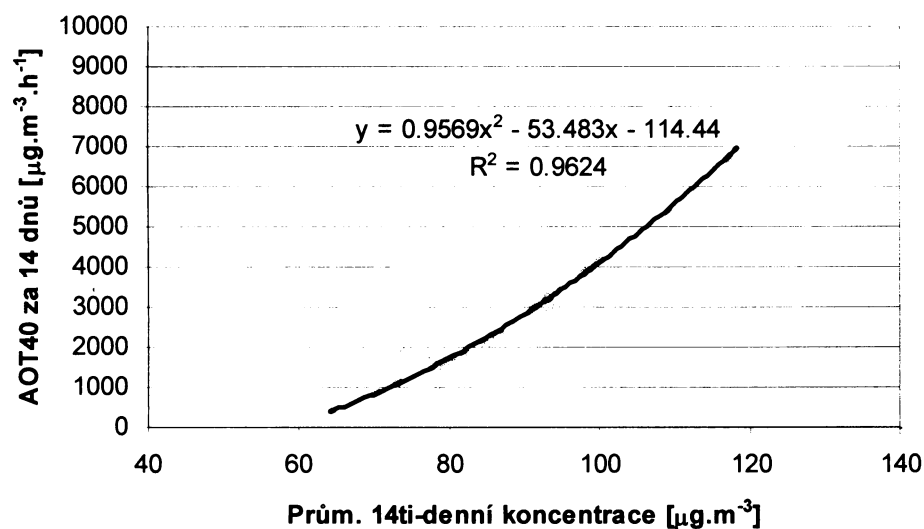
AIM Rudolice v Horách: $y = 0,817x^2 + 1,6932x - 3543,2$ $x > 64,8266$ $R^2 = 0,9481$ (3.10)



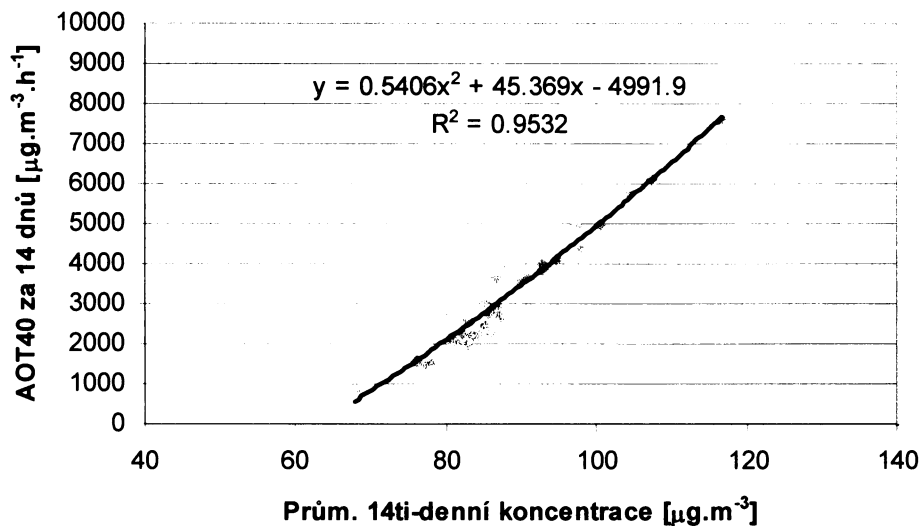
Obr. 3.7: Závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanicích AIM, aproximovaná regresní rovnicí za květen - červenec 2000 – 2005.



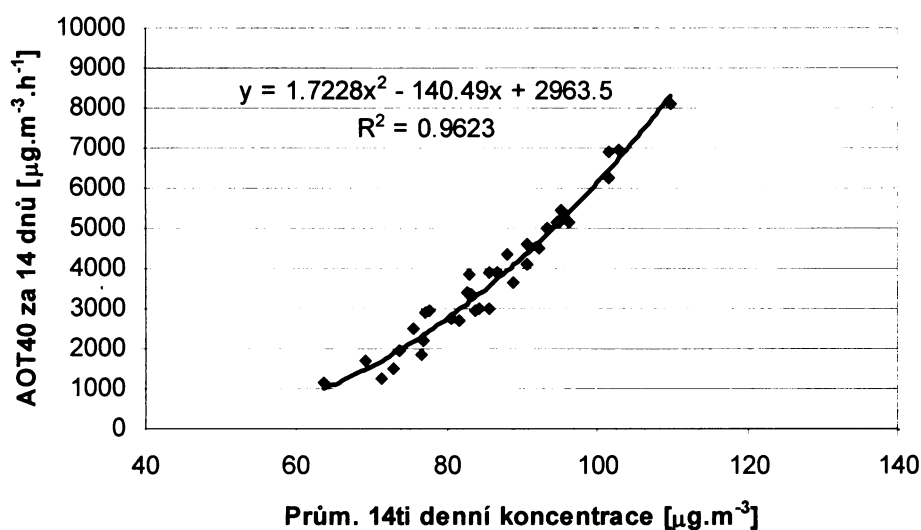
Obr. 3.8: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Hojná Voda, květen - červenec 2000 – 2005.



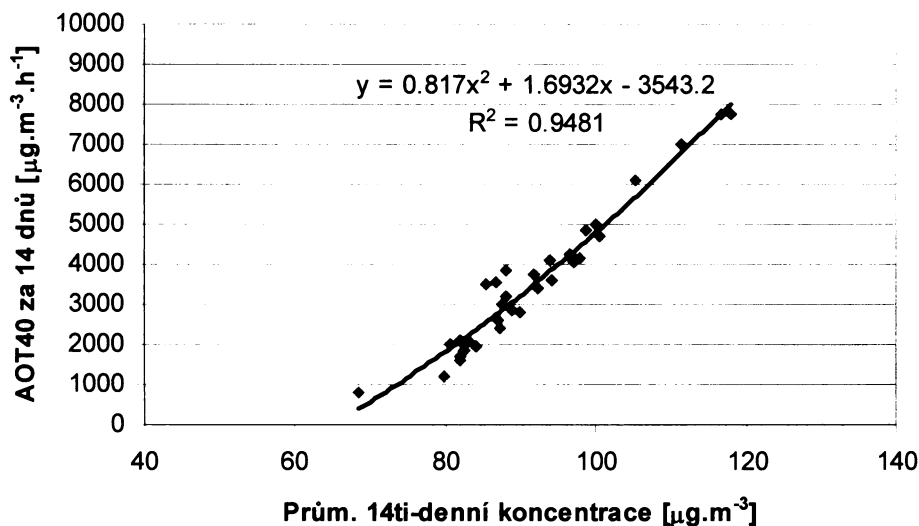
Obr. 3.9: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Šerlich, květen - červenec 2000 – 2005.



Obr. 3.10: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Sněžník, květen - červenec 2000 – 2005



Obr. 3.11: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Mikulov-Sedlec, květen - červenec 2000 – 2005



Obr. 3.12: Regresní závislost AOT40 za 14 dnů na průměrné 14ti-denní koncentraci přízemního ozonu na stanici AIM Rudolice v Horách, květen - červenec 2000 – 2005

3.2 INDEXY AOT40 PRO JEDNOTLIVÉ LOKALITY

Pro jednotlivé lokality byly vypočítány indexy AOT40 za 14ti-denní období z regresní rovnice nejbližší stanice AIM a následně sečteny všechny kladné indexy za celou vegetační sezónu. Pokud index AOT40 vycházel záporný za nějaké 14ti-denní období, bylo pro takové období počítáno s indexem rovným nule.

Pro výpočet **AOT40F** byly sečteny indexy za třináct 14ti-denních období od 1. dubna do 29. září. Pro výpočet **AOT40C** byly sečteny indexy za sedm 14ti-denních období od 1. května do 6. srpna. Výsledné hodnoty indexů AOT40F a AOT40C ukazuje tabulka 3.1.

Pro výpočet expozičních indexů na lokalitách v Českém Švýcarsku byla použita rovnice z AIM Sněžník, relevance je ale nejistá.

V roce 2004 bylo započato s měřením na lokalitě NOV-2A v Novohradských horách až 13. 7. 2004, proto indexy z této lokality jsou málo relevantní.

V roce 2005 došlo k zřízení pasivního dosimetru z lokality CES-2 v Českém Švýcarsku již po 4. měřící kampani (konec 12. 7. 2005), proto index AOT40F z této lokality je málo relevantní.

Tab. 3.1: Odhad indexů AOT40F a AOT40C na lokalitách s pasivní dosimetrií v letech 2004 a 2005.

Červeně jsou výsledky na lokalitách u stanic AIM. ~~Škrtnuté~~ výsledky jsou málo relevantní vzhledem k nedostatku dat. **Tučně** jsou výsledky překračující kritickou hodnotu pro ochranu lesů AOT40F 20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$, resp. pro ochranu zemědělských plodin, přirozených a přírodě blízkých společenstev AOT40C 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$.

Oblast	Lokalita	Nadmořská výška	Aplikována regresní rovnice z AIM	2004		2005	
				AOT40F ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$)	AOT40C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$)	AOT40F ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$)	AOT40C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$)
Novohradské hory	NOV-0 (AIM)	818 m	Hojná Voda	8 464	3 119	40 242	25 179
	NOV-1A	1021 m	Hojná Voda	7 165	2 771	32 292	19 149
	NOV-2A	943 m	Hojná Voda	830	128	37 638	22 926
	NOV-3A	814 m	Hojná Voda	3 715	1 009	27 777	17 369
Orlické hory	ORL-1A (AIM)	1011 m	Šerlich	30 679	14 804	20 163	11 661
	ORL-2A	940 m	Šerlich	17 683	8 981	1 953	540
	ORL-3	975 m	Šerlich	88 750	43 932	27 982	16 050
	ORL-4	990 m	Šerlich	71 824	35 086	44 584	26 436
České Švýcarsko	CES-1	448 m	Sněžník	10 076	5 542	9 156	6 807
	CES-2	400 m	Sněžník	8 714	4 693	3 789	469
	CES-3	297 m	Sněžník	10 378	5 637	597	478
	CES-4	250 m	Sněžník	2 386	474	3 949	3 997
	CES-5	210 m	Sněžník	505	0	---	---
Sněžník	SNE-1	590 m	Sněžník	---	---	39 543	22 677
Rudolice v Horách	RUD-1	840 m	Rudolice v Horách	---	---	36 914	21 270
Mikulov-Sedlec	MIK-1	245 m	Mikulov-Sedlec	---	---	35 675	22 856

Byly vypočítány také indexy AOT40F a AOT40C za období 1. duben – 29. září a 1. květen – 6. srpen 2004 a 2005 z hodinových koncentrací automatického imisního monitoringu stanic AIM, viz tabulka 3.2. Tyto indexy byly porovnávány s odhadem indexů na lokalitách s pasivní dosimetrií, které se nacházely přímo u stanic AIM.

Tab. 3.2: Indexy AOT40F a AOT40C na stanicích automatického imisního monitoringu v letech 2004 a 2005. **Tučně** jsou výsledky překračující kritickou hodnotu pro ochranu lesů AOT40F 20000 $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$, resp. pro ochranu zemědělských plodin, přirozených a přírodě blízkých společenstev AOT40C 6000 $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$.

Stanice AIM	2004		2005	
	AOT40F ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	AOT40C ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	AOT40F ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	AOT40C ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)
Hojná Voda	7 277	3 350	41 289	26 150
Šerlich	31 850	14 165	20 246	11 890
Sněžník	33 046	17 901	37 080	21 997
Rudolice v Horách	34 582	19 748	35 432	21 442
Mikulov-Sedlec	30 804	16 467	33 679	21 809

4. DISKUSE

4.1 POROVNÁNÍ REGRESNÍCH ROVNIC

Regresní rovnice mají tvar **polynomu 2. stupně**. Obecný tvar polynomu je tento:

$$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (4.1)$$

kde

y je závisle proměnná hodnota indexu AOT40 za 14 dnů ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$),

x je nezávisle proměnná hodnota průměrné 14ti-denní koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

a, b, c jsou bezrozměrné konstanty pro každou z lokalit.

Konstanty a, b, c , jsou různé pro jednotlivé lokality a i na stejných lokalitách jsou různé pro výpočet indexu AOT40F a AOT40C. **Konstanta „a“** přitom udává zakřivení paraboly, čím je větší, tím je větší i křivost paraboly. **Konstanty „b“ a „c“** udávají pomyslný vrchol paraboly, který se nachází v bodě $(-\frac{b}{2a}; c - \frac{b^2}{4a})$ (Vygodskij, 1957).

4.1.1 REGRESNÍ ROVNICE PRO JEDNOTLIVÉ LOKALITY

Regresní rovnice sestavené z hodinových koncentrací přízemního ozonu měřených stanicemi AIM vykazují jistou **podobnost pro stanice podobného typu a v podobné nadmořské výšce** – Hojná Voda, Sněžník, Rudolice v Horách (viz obr. 3.1 a obr. 3.7). Pro Šerlich, který leží výše, je regresní křivka rovnější a naopak pro nízko položený Mikulov-Sedlec je zakřivenější. Při nižších průměrných koncentracích má křivka pro Mikulov jiné chování než u ostatních stanic, index AOT40 je tu vyšší než na jiných stanicích i při stejných hodnotách průměrné koncentrace. To zřejmě vypovídá o rozdílu v denním chodu přízemního ozonu na uvedených stanicích AIM. Všechny stanice jsou klasifikovány jako „**pozdřové – venkovské**“, ale jediné stanice Mikulov-Sedlec je dále klasifikována jako „**zemědělská – příměstská**“, ostatní čtyři stanice jsou „**přírodní – regionální**“. Dá se tedy předpokládat, že stanice Mikulov je ovlivněna znečištěním přicházejícím z města a především tvorbou NO_x z dopravy a proto jsou zde četnější stavy vysoké koncentrace přízemního ozonu, ale ty jsou zase rychleji odbourávané NO_x . Na dalších stanicích je spíše vyrovnanější denní chod koncentrací, nejvíce vyrovnaný chod je přitom na nejvýše položené stanici AIM Šerlich.

Koeficient determinace R^2 regresní závislosti AOT40 na průměrné koncentraci se pohyboval od 0,9454 do 0,9787 pro jednotlivé stanice AIM. Pro porovnání podobnosti regresních křivek byl testován koeficient determinace pro data ze všech pěti stanic AIM za období duben – září 2000 – 2005 v jednom souboru.

Pro data ze stanic AIM Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách v jednom souboru je $R^2 = 0,9585$. Pro stanice Hojná Voda + Sněžník v jednom souboru je $R^2 = 0,9651$, pro stanice Hojná Voda + Rudolice je $R^2 = 0,9626$ a pro stanice Sněžník + Rudolice je $R^2 = 0,9485$. Přidáním dat ze stanice Šerlich se R^2 ještě příliš nesnížil, pro soubor Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách + Šerlich je $R^2 = 0,9394$, ale přidáním dat i ze stanice Mikulov již je $R^2 = 0,9046$ pro soubor dat ze všech stanic.

Změny koeficientu determinace popisuje tabulka 4.1 a obrázky 4.1 a 4.2.

Výše uvedené výsledky naznačují vhodný způsob **rozdělení stanic AIM s podobnou rovnicí pro výpočet AOT40 do kategorií** podle

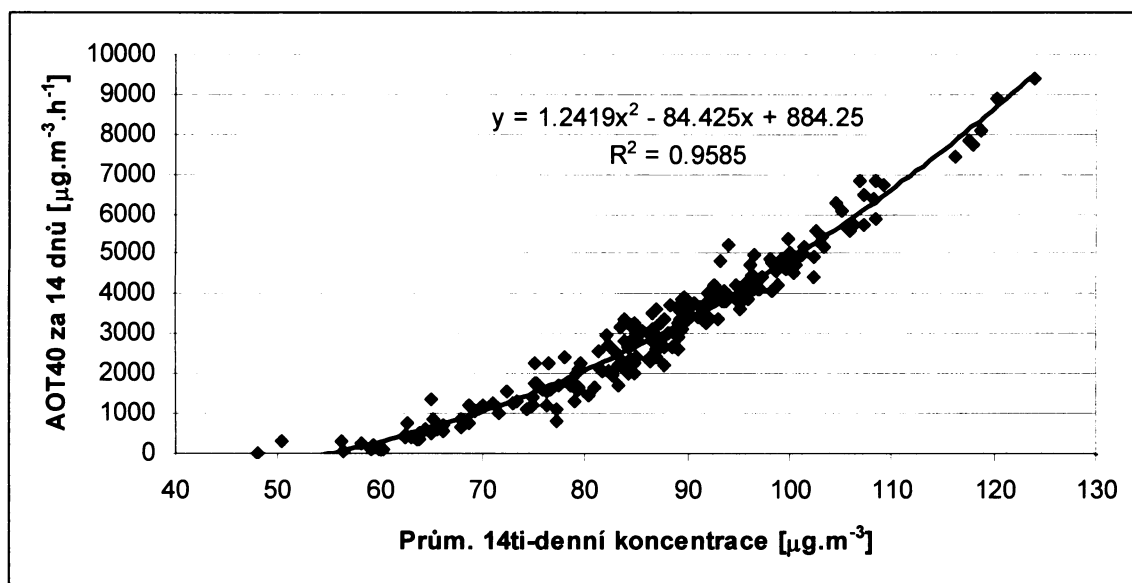
- 1) **Typu stanice** (znečištění ovzduší a reprezentativnost, podobně jako legislativní klasifikace na pozad'ové stanice příměstské, regionální, odlehlé)
- 2) **Nadmořské výšky** (např. po 200 m)

Pro podrobný návrh členění by bylo třeba provést regresní analýzy hodinových koncentrací z více stanic AIM.

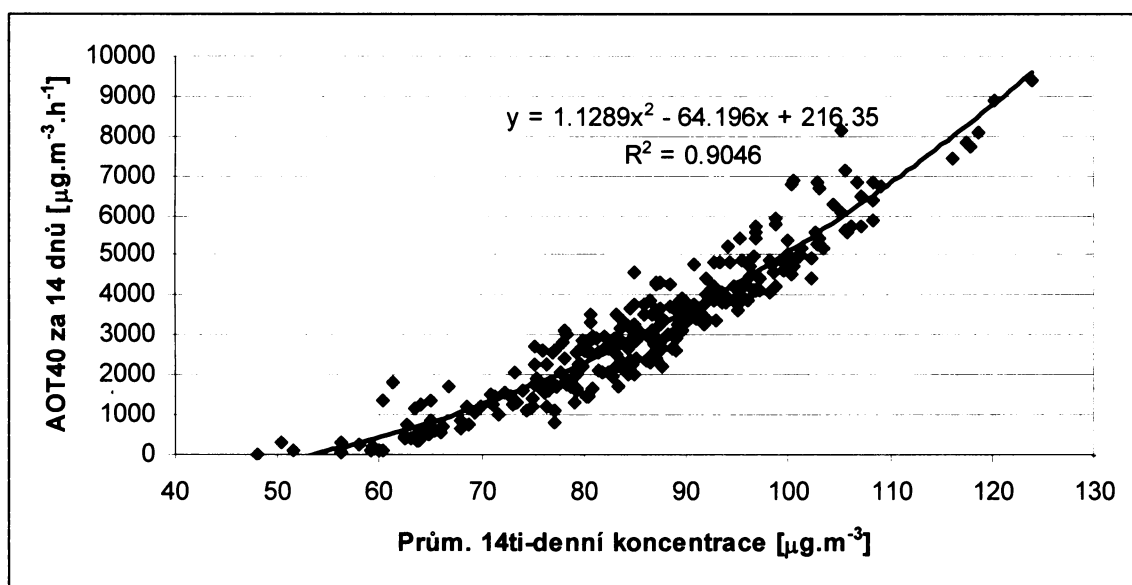
Po sestavení regresních rovnic pro každou kategorii by pak bylo možné aplikovat rovnice i na lokality s pasivní dosimetrií, které nejsou kolokované žádnými stanicemi AIM.

Tab. 4.1: Koeficient determinace R^2 pro regresní závislost AOT40 na průměrné koncentraci při různých souborech dat ze stanic AIM za období duben – září 2000 – 2005

Soubor dat ze stanic AIM	R^2
Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách	0,9585
Hojná Voda + Sněžník	0,9651
Hojná Voda + Rudolice v Horách	0,9626
Sněžník + Rudolice v Horách	0,9485
Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách + Šerlich	0,9394
Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách + Šerlich + Mikulov-Sedlec	0,9046



Obr. 4.1: Regresní závislost AOT40 na průměrné koncentraci pro soubor dat ze stanic AIM Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách

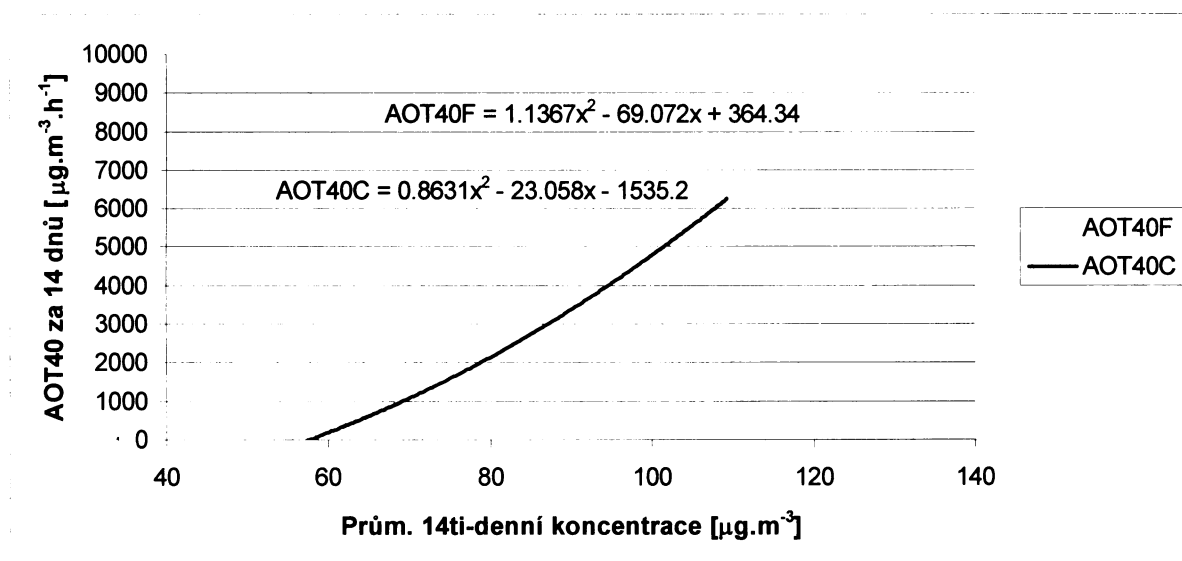


Obr. 4.2: Regresní závislost AOT40 na průměrné koncentraci pro soubor dat ze stanic AIM Hojná Voda + Sněžník + Rudolice v Horách + Šerlich + Mikulov-Sedlec

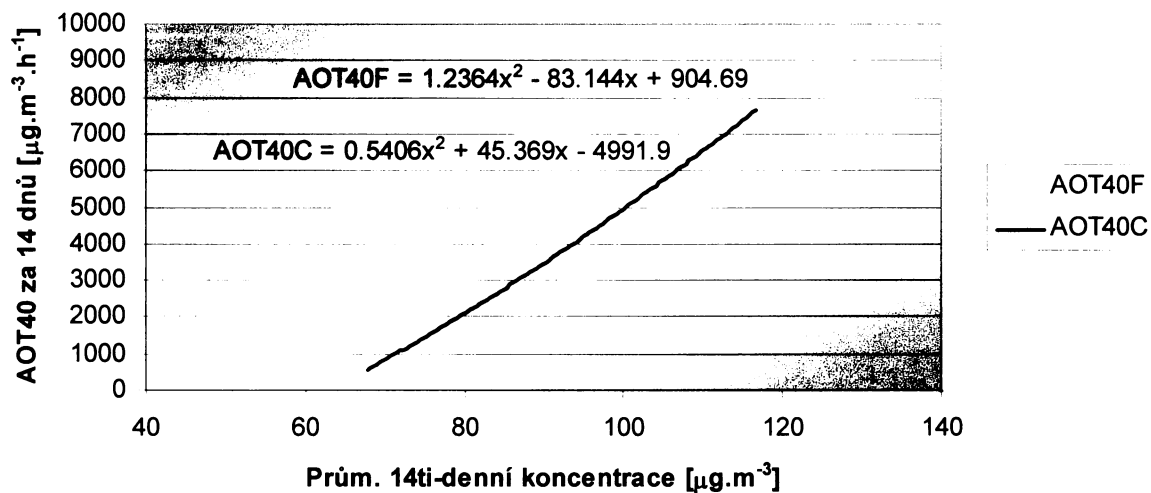
4.1.2 REGRESNÍ ROVNICE PRO AOT40F A AOT40C

Regresní rovnice pro indexy AOT40F a AOT40C na stejných lokalitách jsou sice rozdílné, nicméně průběh křivky je velmi podobný. Konstanta „a“ polynomu je na všech lokalitách menší v rovnici pro výpočet AOT40C, takže parabola je rovnější. Při nízkých a vysokých průměrných koncentracích se tedy grafy rozbíhají, ale při středních koncentracích jsou prakticky totožné. Protože nebylo nalezeno žádné jasné zdůvodnění, proč by v období květen-červenec vykazovala závislost více „lineární“ chování, nabízí se vysvětlení, že to je způsobeno menším počtem dat použitých pro výpočet rovnice pro AOT40C, zejména v okrajových oblastech průměrných koncentrací (nízkých a vysokých). Pro sestavení rovnice pro AOT40C bylo použito cca 30 párových dat, pro AOT40F přes 80 párových dat. Pro výpočet AOT40C by tedy mohla být použita rovnice formulovaná pro výpočet AOT40F, **není zřejmě nutné sestavovat dvě různé rovnice.**

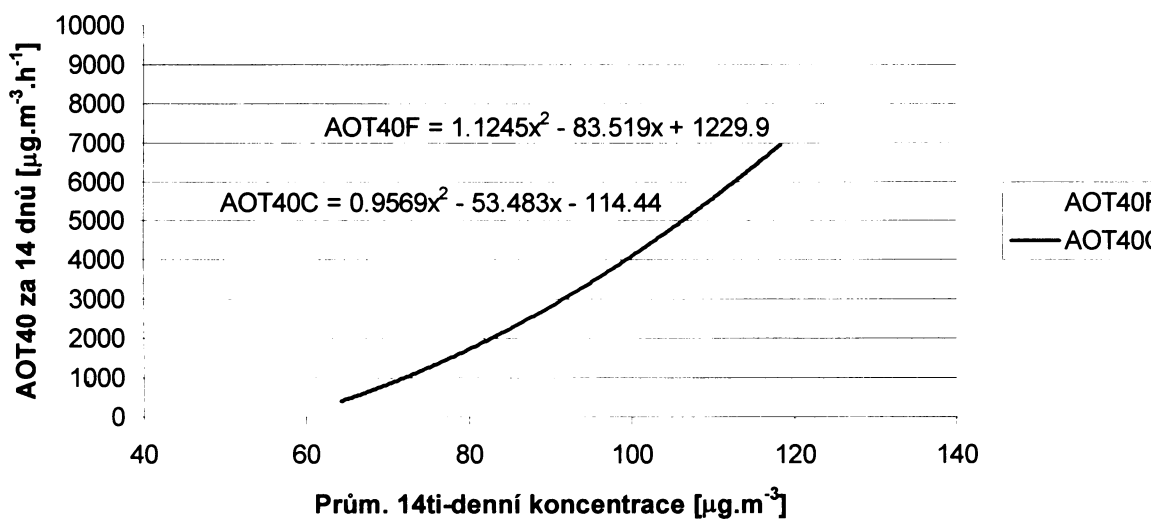
Průběh závislosti AOT40F a AOT40C na průměrné koncentraci pro jednotlivé stanice AIM ukazují obrázky 4.3 – 4.7.



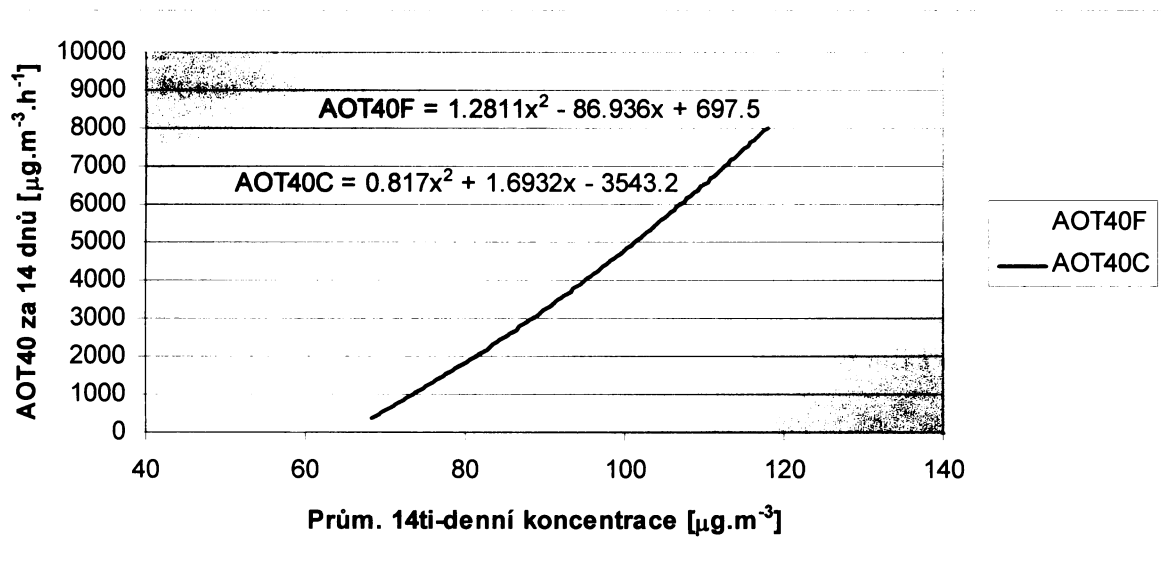
Obr. 4.3: Závislost AOT40F a AOT40C na průměrné koncentraci na stanici AIM Hojná Voda



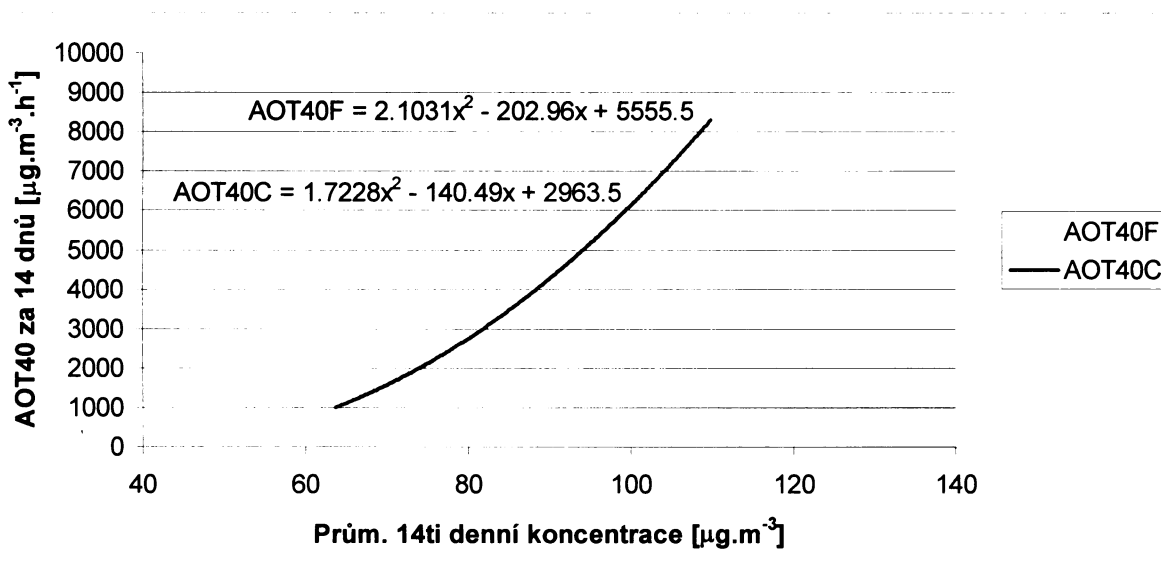
Obr. 4.4: Závislost AOT40F a AOT40C na průměrné koncentraci na stanici AIM Sněžník



Obr. 4.5: Závislost AOT40F a AOT40C na průměrné koncentraci na stanici AIM Šerlich



Obr. 4.6: Závislost AOT40F a AOT40C na průměrné koncentraci na stanici AIM Rudolice v Horách



Obr. 4.7: Závislost AOT40F a AOT40C na průměrné koncentraci na stanici AIM Mikulov - Sedlec

4.2 POROVNÁNÍ INDEXŮ AOT40 V JEDNOTLIVÝCH LETECH A NA JEDNOTLIVÝCH LOKALITÁCH

Index AOT40F a AOT40C byl spočítán na všech lokalitách s měřením pasivními dosimetry aplikací regresní rovnice z nejbližší stanice AIM, výsledky shrnuje tabulka 3.1 a obrázky 4.8, 4.9.

V roce 2004 bylo započato s měřením na lokalitě NOV-2A v Novohradských horách až 13. 7. 2004, indexy AOT40 sice byly spočítány, nicméně relevance výsledků je nízká a do diskuse nejsou zahrnuty.

V roce 2005 došlo k zcizení pasivního dosimetru z lokality CES-2 v Českém Švýcarsku již po 4. měřicí kampani (konec 12. 7. 2005), proto je do diskuse zahrnut jen index AOT40C pro tuto lokalitu.

V Českém Švýcarsku byly indexy počítány pomocí regresní rovnice z AIM Sněžník. Nadmořskou výškou je většina lokalit v Českém Švýcarsku (kromě CES-1) blíže stanici AIM Mikulov, nicméně charakterem spíše stanici AIM Sněžník. Relevance výsledků je opět sporná.

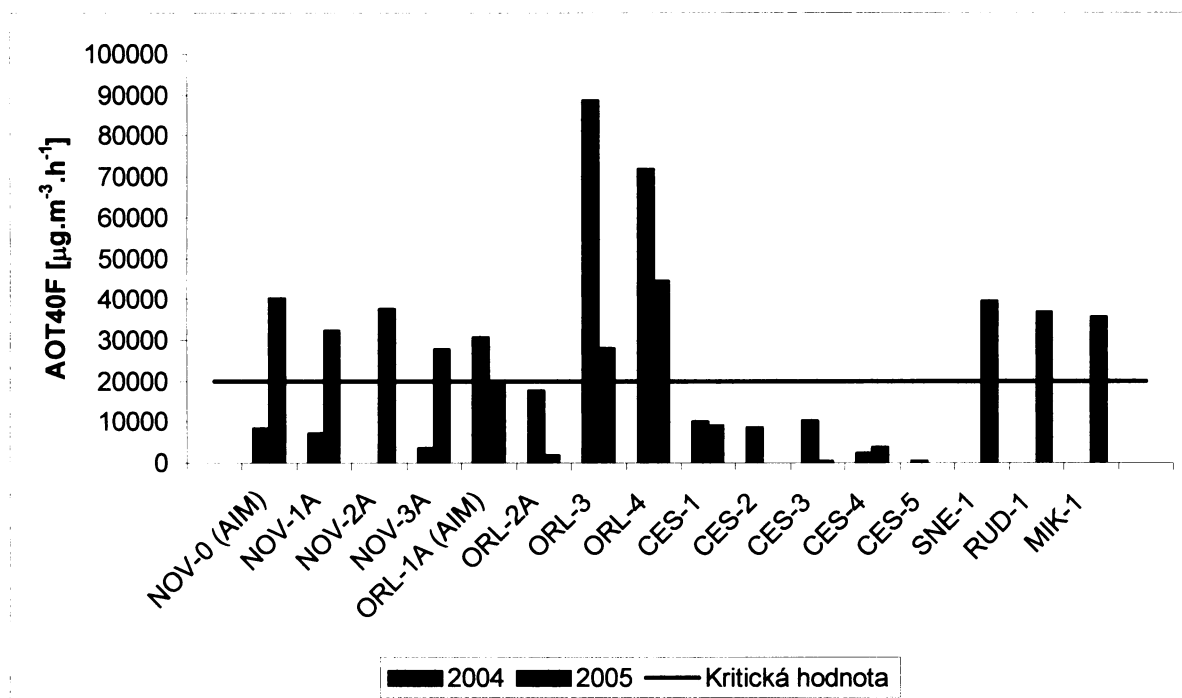
Za kritickou hodnotu pro ochranu lesů je považována hranice **AOT40F 20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$** (10 000 ppbh při $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$), pro ochranu zemědělských plodin, přirozených a přírodě blízkých společenstev hranice **AOT40C 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$** (3000 ppbh při $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$).

Imisní limity dané legislativou ES i ČR jsou ustaveny jen pro **AOT40C**, cílová hodnota k 1.1.2010 je **18 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$** (počítáno jako průměr za 5 let) a dlouhodobý imisní cíl je **6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$** .

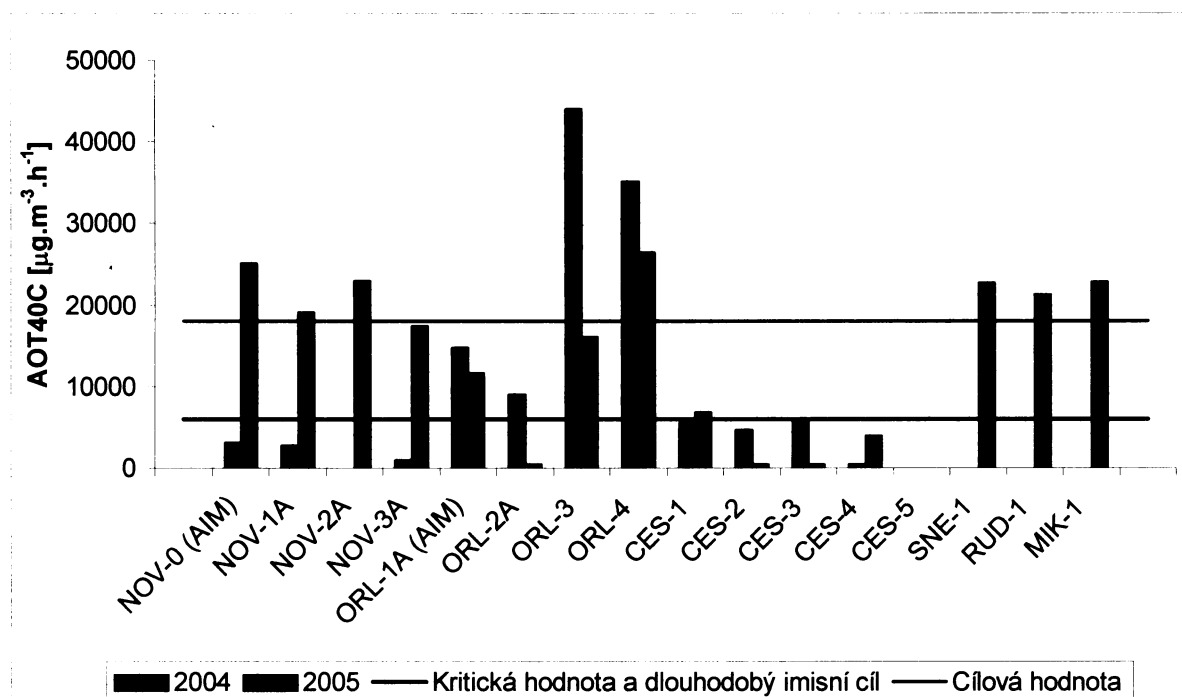
Kritická hodnota pro ochranu lesů AOT40F 20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ byla v roce 2004 překročena na 3 lokalitách, na 9 lokalitách byl index nižší. V roce 2005 byla kritická hodnota překročena na 10 lokalitách, na 4 lokalitách byl index nižší.

Kritická hodnota pro ochranu zemědělských plodin, přirozených a přírodě blízkých společenstev AOT40C 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$, která je zároveň dlouhodobým imisním cílem, byla v roce 2004 překročena na 4 lokalitách, na 8 lokalitách byl index nižší. V roce 2005 byla kritická hodnota překročena na 11 lokalitách, na 4 lokalitách byl index nižší. Cílová hodnota 18 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hod}^{-1}$ byla v roce 2004 překročena na 2 z celkových 12 lokalit, v roce 2005 na 7 z celkových 15 lokalit. Celkově byly tedy hodnoty obou indexů vyšší v roce 2005.

V roce 2004 byly nejvyšší hodnoty indexů AOT40 na lokalitách v Orlických horách, nejnižší v Novohradských horách. V roce 2005 byly nejvyšší hodnoty naopak v Novohradských horách a u třech stanic AIM – Sněžník, Rudolice v Horách a Mikulov Sedlec, nejnižší v Českém Švýcarsku.



Obr. 4.8: Hodnoty indexu AOT40F na lokalitách s pasivní dosimetrií v r. 2004 a 2005



Obr. 4.9: Hodnoty indexu AOT40C na lokalitách s pasivní dosimetrií v r. 2004 a 2005

4.3 POROVNÁNÍ INDEXŮ AOT40 Z AIM A Z PASIVNÍ DOSIMETRIE

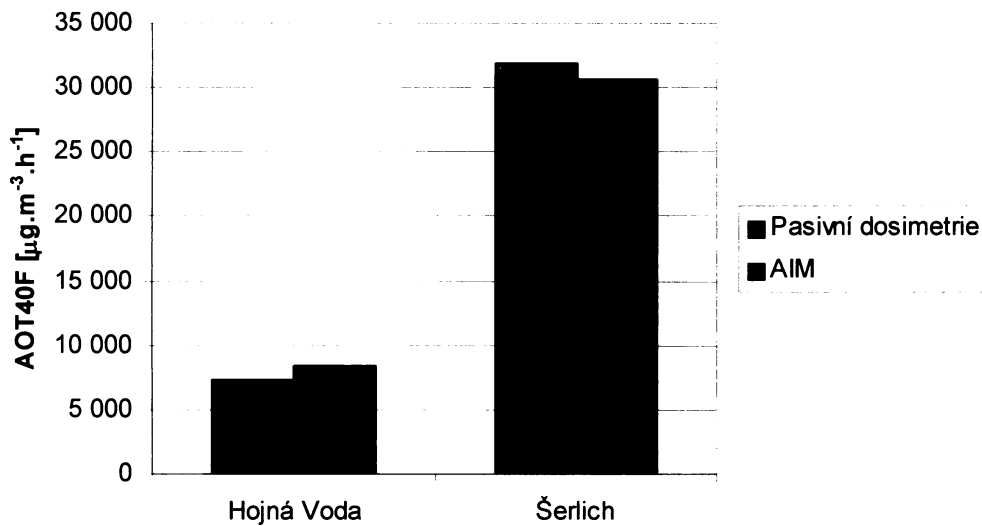
Byly spočítány hodnoty indexu AOT40F a AOT40C z hodinových koncentrací měřených stanicemi AIM v roce 2004 a 2005 za stejná období, jako indexy počítané z dat pasivní dosimetrie (tedy 1. dubna – 29. září pro AOT40F a 1. května – 6. srpna pro AOT40C). Výsledky ukazuje tabulka 3.2. Indexy z AIM byly porovnány s indexy z pasivní dosimetrie na lokalitách, které leží u stanic AIM. Tato data ovšem nejsou na sobě nezávislá, regresní rovnice byly počítány právě z hodinových koncentrací měřených stanicemi AIM za roky 2000 – 2005 a data z pasivní dosimetrie jsou upravena celkovým odporem dosimetru R_t tak, aby na lokalitách u stanic AIM byly průměrné koncentrace stejné jako koncentrace měřené referenční metodou AIM.

Rozdíly v hodnotě indexů AOT40 na stanici AIM a na lokalitě s pasivní dosimetrií tedy vypovídají jen o rozptylu dat, ze kterých byla sestavena regresní rovnice. Podobný účel má i koeficient determinace R^2 , který znamená kolik procent dat lze vysvětlit pomocí regresní závislosti.

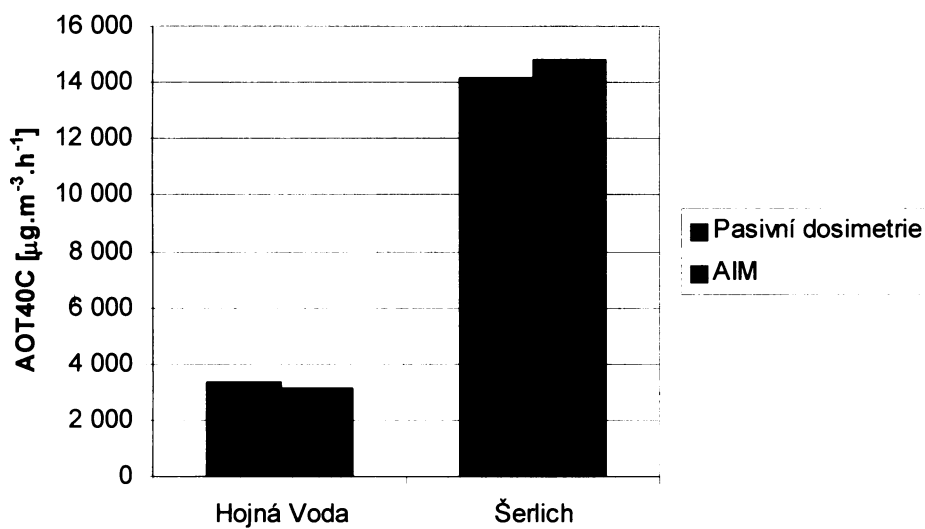
Výsledky byly porovnány pomocí relativní chyby δ_r , tj. rozdíl indexů na lokalitě s pasivní dosimetrií a na stanici AIM, dělený indexem na stanici AIM a absolutní hodnoty relativní chyby $|\delta_r|$ podobně jako ve skandinávském projektu (Karlsson et al., 2002). Absolutní hodnota relativní chyby $|\delta_r|$ porovnávaných indexů je v rozmezí od 0,4 % (AOT40F na stanici Šerlich v r. 2005) do 16,3 % (AOT40F na stanici Hojná Voda v r. 2004). Průměr kladných relativních chyb je 6,5 %, průměr záporných relativních chyb je -2,9 %, indexy počítané regresní rovnicí jsou tedy mírně nadhodnocené v letech 2004 a 2005. Průměr z absolutních hodnot relativní chyby $|\delta_r|$ je 4,7 %. Porovnání jednotlivých indexů AOT40 v letech 2004 a 2005 je v tabulce 4.2 a na obrázcích 4.10 - 4.13.

Tab. 4.2: Indexy AOT40F a AOT40C měřené na stanici AIM a odhadované na lokalitě s pasivní dosimetrií (PD) u stanice AIM pomocí regresní rovnice.

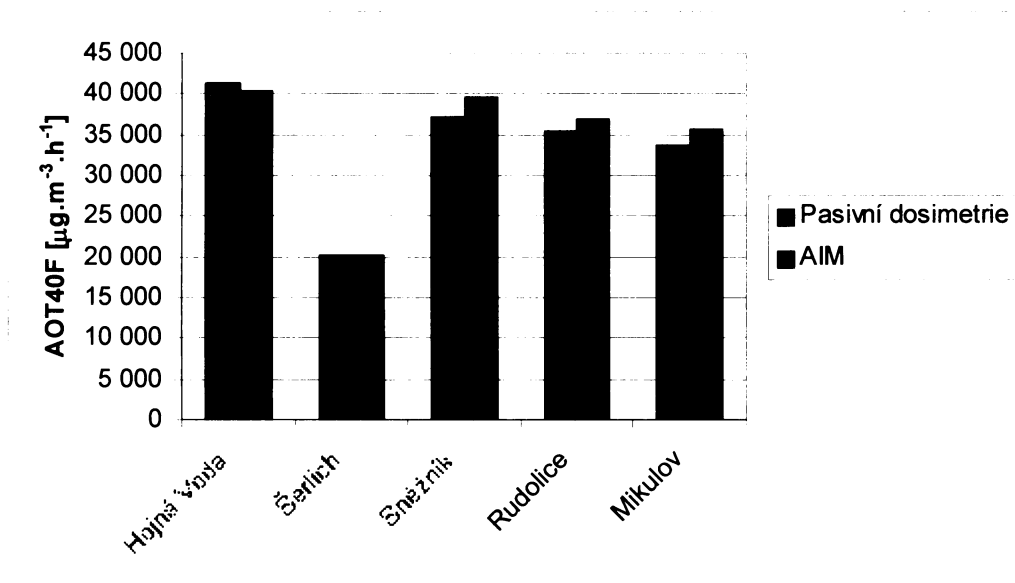
Stanice AIM	Lokalita s PD	2004					
		AIM AOT40F ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	PD AOT40F ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	Rel. chyba	AIM AOT40C ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	PD AOT40C ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	Rel. chyba
Hojná Voda	NOV-0	7 277	8 464	16.3%	3 350	3 119	-6.9%
Šerlich	ORL-1A	31 850	30 679	-3.7%	14 165	14 804	4.5%
Stanice AIM	Lokalita s PD	2005					
		AIM AOT40F ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	PD AOT40F ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	Rel. chyba	AIM AOT40C ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	PD AOT40C ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$)	Rel. chyba
Hojná Voda	NOV-0	41 289	40 242	-2.5%	26 150	25 179	-3.7%
Šerlich	ORL-1A	20 246	20 163	-0.4%	11 890	11 661	-1.9%
Sněžník	SNE-1	37 080	39 543	6.6%	21 997	22 677	3.1%
Rudolice v Horách	RUD-1	35 432	36 914	4.2%	21 442	21 270	-0.8%
Mikulov-Sedlec	MIK-1	33 679	35 675	5.9%	21 809	22 856	4.8%



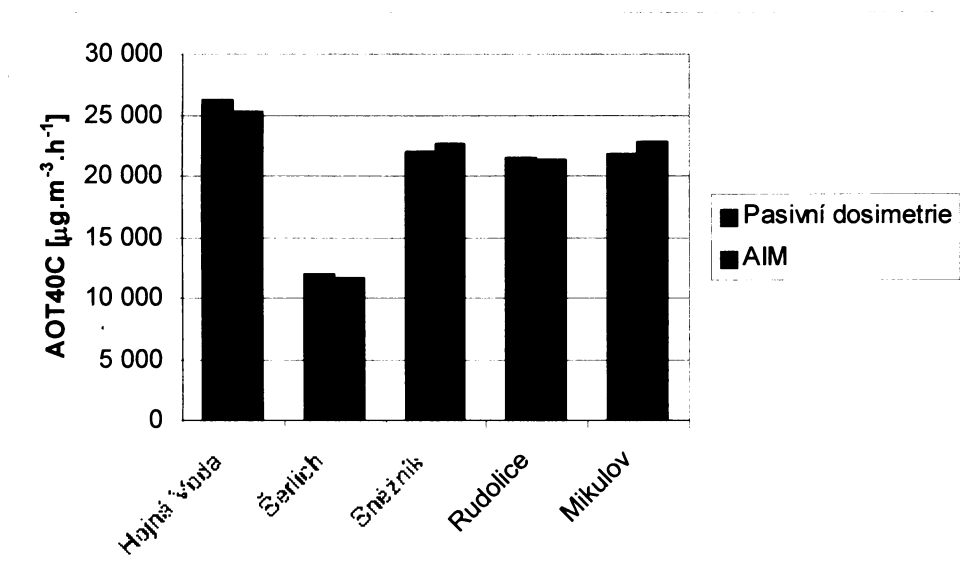
Obr. 4.10: Index AOT40F měřený AIM a odhadovaný pomocí regresní rovnice na lokalitě s pasivní dosimetrií v roce 2004



Obr. 4.11: Index AOT40C měřený AIM a odhadovaný pomocí regresní rovnice na lokalitě s pasivní dosimetrií v roce 2004



Obr. 4.12: Index AOT40F měřený AIM a odhadovaný pomocí regresní rovnice na lokalitě s pasivní dosimetrií v roce 2005



Obr. 4.13: Index AOT40C měřený AIM a odhadovaný pomocí regresní rovnice na lokalitě s pasivní dosimetrií v roce 2005

4.4 POROVNÁNÍ S METODOU IVL

Hlavním zdrojem při zpracování této diplomové práce byla zpráva IVL (Švédský Environmentální Výzkumný Ústav) zpracovaná v r. 2002 (Karlsson et al.). Zpráva se zabývá expozičními indexy přízemního ozonu a působení ozonu na lesy ve skandinávských zemích.

Autoři navrhuji metody pro odhad průměrných koncentrací ozonu, indexu AOT40 a stomatárního příjmu ozonu rostlinami na lokalitách, kde neprobíhá žádné měření a na lokalitách, kde jsou měřeny průměrné 14-ti denní koncentrace.

Pro odhad průměrných koncentrací ozonu jsou popisovány dvě metody:

- 1) Interpolace mezi nejbližšími lokalitami kde probíhá měření
- 2) Modelování pomocí EMEP modelu

Pro odhad indexu AOT40 z průměrných 14ti-denních koncentrací jsou popisovány také dvě metody:

- 1) Statistický model založený na předpokladu normálního rozdělení hodinových koncentrací přízemního ozonu během dne. Tato metoda byla představena již dříve (Tuovinen, 2001) a předpokládá kalibraci pomocí hodinových koncentrací pro každou lokalitu.
- 2) Využití regresní závislosti indexu AOT40 a průměrné koncentrace. Tato metoda byla upravena a využita pro tuto diplomovou práci.

V projektu IVL byl počítán pouze index AOT40F (pro lesy, od 1. dubna do 30. září, 8:00 – 20:00 CET).

Regresní rovnice byly sestaveny z koncentrací měřených na **24 stanicích za 2 – 7 vegetačních sezón**. Byly vypočítány průměrné koncentrace za 14 dnů a AOT40 za stejné 14ti-denní období z hodinových hodnot měřených stanicemi automatického imisního monitoringu. Regresní rovnicí byl polynom 2. stupně s různými konstantami a , b , c pro každou z lokalit. Koeficient determinace R^2 se pohyboval **od 0,62 do 0,98**.

Stanice byly rozděleny do 3 kategorií s podobnou regresní rovnicí pomocí **3 parametrů**:

- 1) stupeň znečištění
- 2) topografie
- 3) stupeň přímořského klimatu

Následně byly vypočítány regresní rovnice pro každou kategorii. Definiční obor x byl stanoven pro všechny kategorie $x > 23$ ppb ($46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ při $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013$ hPa).

Regresní rovnice nebyla aplikována na data z pasivní dosimetrie. Pasivní dosimetry nebyly v projektu využity, místo toho byla **spočítána průměrná 14ti-denní koncentrace** na každé stanici a z této koncentrace byl vypočítán index AOT40 pomocí **regresní rovnice podle kategorie**, do které stanice spadala. V projektu tedy nebyla zahrnuta nepřesnost měření pasivními dosimetry, ale zase zde byla zahrnuta nepřesnost vzniklá zařazením stanice do kategorie.

Při aplikaci regresní rovnice nebyla zahrnuta 14ti-denní období ve kterých **chybělo >10 % dat**. Při sčítání indexu AOT40 za všechna 14ti-denní období vegetační sezóny **byly vynechány roky**, ve kterých **chyběla data za 3 a více 14ti-denních období**.

Index AOT40 odhadnutý regresní rovnicí byl porovnán s indexem vypočítaným z hodinových hodnot. Průměr z absolutních hodnot relativní chyby odhadovaného indexu byl **13,3 %**, ovšem data nejsou na sobě nezávislá.

V diplomové práci byly počítány indexy **AOT40F** (pro lesy, od 1. dubna do 29. září, 8:00 – 20:00 CET) a **AOT40C** (pro zemědělské plodiny a přírodě blízká společenstva, od 1. května do 6. srpna, 8:00 – 20:00 CET).

Regresní rovnice byly sestaveny z koncentrací měřených na **5 stanicích za 6 vegetačních sezón**. Byly vypočítány průměrné koncentrace za 14 dnů a AOT40 za stejné 14ti-denní období z hodinových hodnot měřených stanicemi automatického imisního monitoringu. Regresní rovnicí byl polynom 2. stupně s různými konstantami a , b , c pro každou z lokalit. Koeficient determinace R^2 se pohyboval od **0,9454** do **0,9787**. Definiční obor x byl stanoven zvlášť pro každou rovnici.

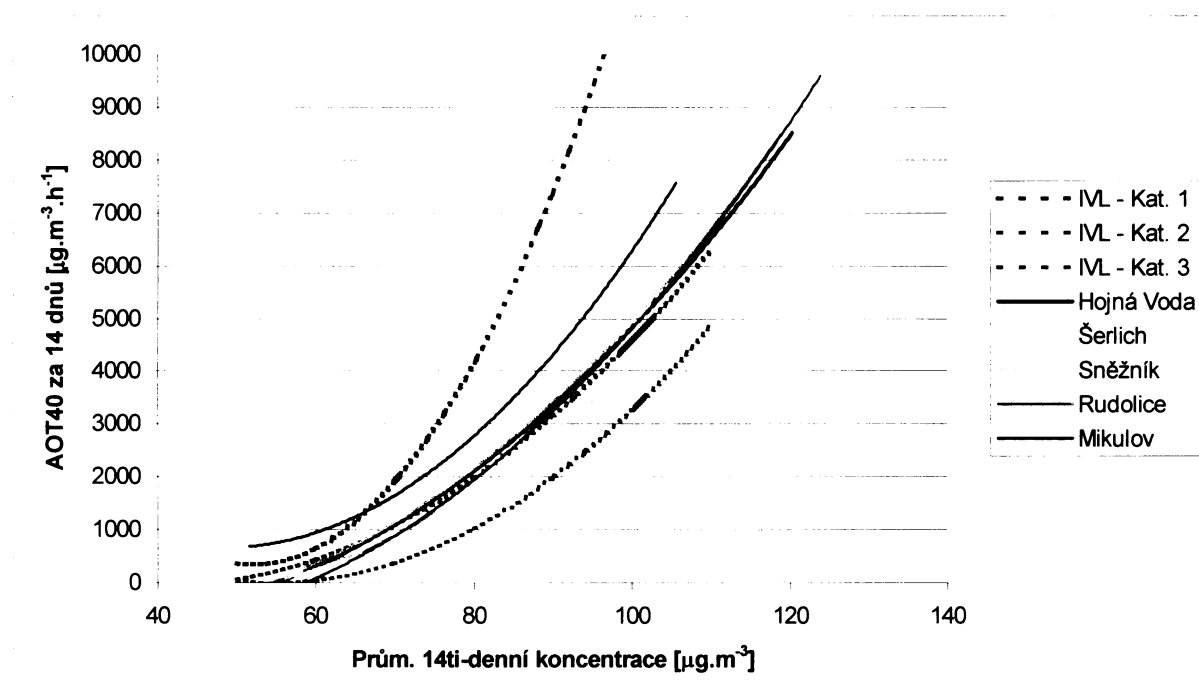
K dispozici nebyla data z dostatečného množství stanic AIM, aby mohl být jednoznačně navržen systém rozdělení stanic do kategorií s podobnou regresní rovnicí, nicméně přes nejistotu bylo naznačeno rozdělení podle **dvou parametrů**:

- 1) Legislativní klasifikace (pozařovné stanice příměstské, regionální, odlehlé)
- 2) Nadmořské výšky (např. po 200 m)

Při **konstrukci regresní rovnice** vynechány dny, ve kterých **chyběla data ze 3 a více hodin** nebo ze **2 hodin po sobě jdoucích**. Při **aplikaci regresní rovnice** (výpočtu AOT40) bylo využito faktoru lokality pro dopočítání průměrné koncentrace za období s chybějícími daty. Byly vynechány pouze lokality a roky, ve kterých **chyběla data za 9 a více 14ti-denních období**.

Regresní rovnice byla aplikována **na data z pasivní dosimetrie**. Nebyla aplikována průměrná regresní rovnice dle kategorie jako v projektu IVL, ale přímo rovnice počítaná **pro nejbližší stanici AIM**. Přesnost odhadu na lokalitách s pasivní dosimetrií, které se nenacházejí přímo u stanice AIM nemohla být ověřena, protože zde není k dispozici žádná jiná metoda odhadu indexu AOT40. Na lokalitách, které se nacházejí přímo u stanice AIM byla přesnost ověřena, průměr z absolutních hodnot

relativní chyby je 4,7 %. Porovnávaná data jsou ale také na sobě závislá, dokonce je závislost ještě větší než v projektu IVL, protože koncentrace měřené na těchto lokalitách s pasivní dosimetrií byly upraveny celkovým odporem dosimetru R_i na stejné koncentrace, jaké byly měřené stanicí AIM a na koncentrace měřené dosimetry byla aplikována rovnice počítaná pro danou stanicí AIM, nikoliv pro kategorii jako v projektu IVL.



Obr. 4.14: Křivky regresní závislosti AOT40 na průměrné koncentraci pro stanice AIM v diplomové práci a pro kategorie stanic dle IVL (Karlsson et al., 2002)

Pozn.: Rozdělení stanic do kategorií dle IVL (Karlsson et al., 2002):

IVL – Kat. 1: nížiny málo vystavené turbulentnímu proudění, vysoký stupeň znečištění

IVL – Kat. 2: značné turbulentní proudění, nízký až střední stupeň pobřežního klimatu s vysokým stupněm znečištění

IVL – Kat. 3: nízký stupeň znečištění, nebo vysoké znečištění ale zároveň značné turbulentní proudění s vysokým stupněm pobřežního klimatu

5. ZÁVĚR

⇒ Expoziční index AOT40 lze odhadnout z průměrných koncentrací pomocí regresní rovnice, která má tvar polynomu 2. stupně $y = ax^2 + bx + c$, s konstantami a, b, c různými pro různé lokality. Koeficient determinace regresní závislosti R^2 se na pěti sledovaných stanicích pohyboval od 0,9454 do 0,9787.

Expoziční index pro zemědělské plodiny a přírodě blízká společenstva **AOT40C** lze odhadnout z rovnice pro expoziční index pro lesy **AOT40F**, není nutné sestavovat dvě různé rovnice.

⇒ Odhadované hodnoty expozičních indexů v roce 2004 byly poměrně nízké v Novohradských horách a v Českém Švýcarsku. V Orlických horách byly hodnoty expozičních indexů vysoké, na lokalitách ORL-3 a ORL-4 byly několikanásobně překročeny kritické hodnoty pro ochranu lesů i vegetace.

V roce 2005 byly odhadované hodnoty expozičních indexů v průměru vyšší. Velmi vysoké hodnoty byly tentokrát i v Novohradských horách, kritické hodnoty zde byly překročeny téměř na všech lokalitách. V Českém Švýcarsku byly hodnoty indexů nízké stejně jako v roce 2004. V Orlických horách byla překročena kritická hodnota pro ochranu lesů i pro ochranu vegetace na třech lokalitách ze čtyř, nejvyšší hodnoty indexů byly na lokalitě ORL-4. Na lokalitách u třech stanic AIM (Sněžník, Rudolice v Horách, Mikulov-Sedlec), kde se začalo s měřením až v roce 2005, byly překročeny kritické hodnoty i cílová hodnota imisního limitu.

⇒ Je možné rozdělit lokality do kategorií s podobnou regresní závislostí AOT40 na průměrné koncentraci podle **dvou parametrů**:

- 1) typu stanice (znečištění a reprezentativnost, podobně jako legislativní klasifikace),
- 2) nadmořské výšky.

Pro podrobný návrh rozdělení lokalit by bylo třeba analyzovat regresní závislost na více lokalitách, než bylo 5 stanic AIM v této diplomové práci.

Indexy AOT40 na lokalitách u stanic AIM byly odhadovány s průměrem z absolutních hodnot relativní chyby 4,7 %, porovnávaná data ale nebyla na sobě nezávislá.

6. SEZNAM LITERATURY

Ashmore, M. R., 2003. Surface ozone effects on vegetation. In: Holton J. R., Curry J.A. and Pyle J.A. (eds.). Encyclopedia of Atmospheric Sciences. Academic Press, Elsevier Science, Ltd., London. p. 1663 - 1671.

Brasseur, G.P., Muller, J.-F., Tie X., Horowitz, L., 2001. Tropospheric ozone and climate: past, present and future. In: Matsuno T., Kida H. (eds.), present and future of Modeling Global Environmental Change: Toward Integrated Modeling, TERRAPUB. p. 63 - 75.

Braun, S., Rihm, B., Schindler, C., Fluckiger, W., 1999. Growth of mature beech in relation to ozone and nitrogen deposition: an epidemiological approach. Water, Air and Soil Pollution 116. p. 357 - 364.

Breugelmans, O., Van Teeseling, V., 1992. Passive sampling of sulphure dioxide and nitrogen dioxide with the Willems badge. Agriculture University, Wageningen. 58 p.

Brimblecombe, P., 2000. Air composition and chemistry, Cambridge University Press, Cambridge.

Colbeck, I., Mackenzie, A. R., 1994. Air Pollution by Photochemical oxidants. Elsevier Amsterdam. 376 p.

Cox, R. M., 2003. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂; a review and case studies. Environmental Pollution 126. p. 301 - 311.

ČHMÚ, 2004. Znalecké posouzení imisní zátěže troposférických ozonem na území České Republiky a jeho vlivu na lesní porosty. ČHMÚ, ÚOČO, Praha.

EC, 2002. Directive 2002/3/EC of the European Parliament and the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. Jazykově a odborně revidovaný překlad, MŽP, Praha, 2004.

EEA, 2003. Air pollution by ozone in Europe in summer 2003; overview of exceedances of EC ozone threshold values during the summer season April - August 2003 and comparison with previous years. EEA Topic report, No. 3/2003.

EEA, 2004. Air pollution by ozone in Europe in summer 2004; overview of exceedances of EC ozone threshold values during April - September 2004. EEA technical report, No. 3/2005.

Fiala, J., Závodský, D., 2003. Chemické aspekty znečištěného ovzduší - troposférický ozon. Příloha časopisu Ochrana ovzduší, Praha.

Führer, J., Achermann, B. (eds.), 1994. Critical Levels for Ozone. A UN-ECE workshop report. FAC, Liebefeld, Bern.

Führer, J., Skärby, L., Ashmore, M. R., 1997. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution* 97. p. 91 - 106.

Gerosa, G., Cielsik, S., Ballarin - Denti, A., 2003. Micrometeorological determination of time-integrated stomatal ozone fluxes over wheat: a case study in northern Italy. *Atmospheric Environment* 37. p. 777 - 788.

Guderian, R. (eds.), 1985. Air pollution by photochemical oxidants. Formation, Transport, Control and effects on plants. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Germany. 346 p.

Guiherit, R., Roemer, M., 2000. Tropospheric ozone trends. *Chemosphere - Global Change Science* 2. p. 167-183.

Hofschreuder, P., Meulen, W., Heeres, P., Slanina, S., 1999. The influence of geometry and draught shields on the performance of passive samplers. *Journal on Environmental Monitoring* 1. p. 143 - 147.

Holečková, M., 2006. Měření koncentrací přízemního ozonu pasivní dosimetrií v Českém Švýcarsku. Diplomová práce, ÚŽP PŘFUK, Praha - *v přípravě*.

Hůnová, I., 2003. Nové imisní limity pro ochranu vegetace a ekosystémů v české legislativě. *Ochrana ovzduší* 15, No. 4. p. 4 - 8.

Hůnová, I., Janoušková, S., 2004. Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší. Univerzita Karlova v Praze - Nakladatelství Karolinum, Praha. 144 p.

Hůnová, I., Livorová, H., Ostatnická, J., 2003. Potential ambient ozone impact on ecosystems in the Czech Republic as indicated by exposure index AOT40. *Ecological Indicators* 3. p. 35 - 47.

Hůnová, I., Novák, J., 2001. Expoziční index AOT40 jako nástroj pro odhad účinku přízemního ozonu na ekosystémy. *Meteorologické zprávy* 54, No. 3. p. 65 - 72.

Hůnová, I., Šantroch, J., 1999. Promítnutí právních předpisů Evropské Unie do legislativy upravující ochranu kvality ovzduší v České Republice. *Ochrana ovzduší* 11, No. 4. p. 1 - 7.

Kärenlampi, L. and Skärby, L. (eds.), 1996. Critical levels for ozone in Europe: Testing and Finalizing the Concepts. University of Kuopio, Kuopio. 363 p.

Karlsson, P. E., Tuovinen, J. P., Simpson, D., Mikkelsen, T., Ro-Poulsen, H., 2002. Ozone Exposure Indices for ICP-Forest Observation Plots within the Nordic Countries. IVL Final Project Report, Göteborg. 49 p.

Kley, D., Kleinmann, M., Sandermann, H., Krupa, S., 1999. Photochemical oxidants: state of the science. *Environmental Pollution* 100. p. 19 - 42.



Koutrakis, P., Wolfson, J. M., Bunyaviroch, A., Froehlich, S. E., Hirano, K., Mulik, J. D., 1993. Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. *Analytical chemistry* 65. p. 209 - 214.

Long, S., Naidu, L., 2002. Effects on oxidants at the biochemical, cell and physiological levels, with particular reference to ozone. In: Bell JNB and Treshow M eds. *Air Pollution and Plant life*. John Wiley and sons, Chichester.

Matoušková, L., 2005. Měření koncentrací přízemního ozonu pasivní dosimetrií v Novohradských horách na lokalitě Vysoká. Diplomová práce, ÚŽP PřFUK, Praha. 111 p.

McLaughlin, S. B. and Downing, D. J., 1995. Interactive effects of ambient ozone and climate measured on growth of mature forest trees. *Nature* 374. p. 252 - 254.

Miller, P. J., Arbaugh, M. J., Temple, P. J., 1997. Ozone and its known and potential effects on forests in western United States. In: *Forest Decline and Ozone*. Sandermann, H., Wellburn, A. R., Heath, R. L., 1997. *Ecological Studies* vol. 127. p. 36 - 69.

Molín, R., 2000. Pasivní dozimetr nové konstrukce. *Meteorologické zprávy* 53. p. 89 - 92, 118 - 123.

Molín, R., Přibil, R., 1998. Pasivní dozimetrie. *Chemické listy* 92. p. 784 - 788.

Orendovici, T., Skelly, J. M., Ferdinand, J. A., Savage, J. E., Sanz, M. J., Smith, G. C., 2003. Response of native plants of north eastern United States and southern Spain to ozone exposure; determining exposure / response relationships. *Environmental Pollution* 125. p. 31 - 40.

Pell, E. J., Schlagnhauser, C. D., Artega R. N., 1997. Ozone induced oxidative stress: Mechanism of action and reaction. *Physiologia Plantarum* 100. p. 264 - 273.

RIVM, 1992. The environment in Europe: A Global Perspective. RIVM, Bilthoven.

Samuleson, L., Kelly, J. M., 2001. Scaling ozone effects from seedlings to forest trees. *New Phytologist* 149. p. 21 - 41.

Sandermann, H., Wellburn, A. R., Heath, R. L., 1997. Forest decline and ozone: synopsis. In: Sandermann, H., Wellburn, A. R., Heath, R. L (eds.). *Forest decline and ozone - a comparison of controlled chamber and field experiments*. *Ecological Studies* vol. 127. Springer - Verlag, Berlin. p. 369 - 377.

Schreen, B. A. and Adema, E. H., 1996. Monitoring ambient ozone with a passive ozone measurement technique method, field results and strategy. *Water, Air and Soil Pollution* 91. p. 335 - 350.

Skärby, L., Ro-Polusen, H., Wellburn, F. A. M., Sheppard, L. J., 1998. Impacts of ozone on forests: a European perspective. *New Phytologist* 139. p. 109 - 122.

Skov, H., Egelov, A. H., Granby, K., 1997. Relationships between ozone and other photochemical products at L1, valby, denmark. *Atmospheric Environment* 31. p. 685 - 691.

Symon, K., Bencko, V. a spolupracovníci, 1988. Znečištění ovzduší a zdraví. Avicenum, Praha.

Šikýřová, A., 2005. Měření koncentrací přízemního ozonu pasivní dosimetrií v Orlických horách. Diplomová práce, ÚŽP PŘFUK, Praha.

Tuovinen, J. P., 2002. Assessing vegetation exposure to ozone: is it possible to estimate AOT40 by passive sampling. *Environmental Pollution* 119. p. 203 - 214.

Tuovinen, J. P., Simpson, D., Mikkelden, T. N., Emberson, L. D., Ashmore, M. R., Aurela, M., Cambridge, H. M., Hovman, M. F., Jensen, N. O., Laurila, T., Pilegaard, K., Ro-Poulsen, H., 2001. Comparisons of measured and modelled ozone deposition to forests in northern Europe. *Water, Air and Soil Pollution, Focus* 1. p. 263 - 274.

Uhlířová, H., Šrámek, V., Pasuthová, J., 1997. Znečištění ovzduší a lesy. IV. Oxidy dusíku a ozon. *Zprávy lesnického výzkumu* 2. p. 28 - 32.

US-EPA, 1998. Guideline on ozone monitoring site selection. US-EPA, New York.

Váňa, M., 1997. Monitoring přízemního ozonu na regionální úrovni České republiky. *Ochrana ovzduší* 5. p. 2 - 7.

VanderHeyden, D., Skelly, J. Innes, J., Hug, C., Zhang, J., Landolt, W., Bleuler, P., 2003. Ozone exposure thresholds and foliar injury on forest plants in Switzerland. *Environmental Pollution* 111. p. 321 - 331.

Varns, J. L., Mulik, J. D., Sather, M. E., Glen, G., Smith, L., Stallings, C., 2001. Passive Ozone Network of Dallas: A Modeling Opportunity with Community Involvement. *Environmental Science & Technology* Vol. 35, No. 5. p. 845 - 855.

Víden, I., 2005. Chemie ovzduší. Vysoká škola Chemicko-technologická v Praze, Praha. 98 p.

Vygodskij, M. J., 1957. Průručka elementárnej matematiky. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava. 482 p.

Warneck, P., 1988. Chemistry of the natural atmosphere. Academia Press, San Diego, USA. 753 p.

Werner, B., Spranger, T. (eds.), 1996. Manual on Metodologies and Criteria for Mapping Critical Levels / Loads and Geographical Areas where they are Exceeded. Berlin, UBA.

WHO, 1987. Air Quality Guidelines for Europe. MŽP Praha 1996.

Willems, J. J. H. and Hofschreuder, P., 1991. A passive monitor for measuring ammonia. In: Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C. (eds.). Fiels intercomparsion exercise of ammonia and ammonium measurment. Commision of the European Comunities. p. 56 - 63.

Zhang, L., Brook, J. R., Vet, R., 2002. On ozone dry deposition - with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies. Atmospheric Environment 36. p. 4787 - 4799.

Internet 1, webové stránky ČHMÚ,
Úsek ochrany čistoty ovzduší

http://www.chmi.cz/uoco/oco_main.html

Internet 2, ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ
NA ÚZEMÍ ČESKÉ REPUBLIKY V
ROCE 2004, elektronická verze grafické
ročenky ČHMÚ

<http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr04cz/obsah.html>

Internet 3, ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ
NA ÚZEMÍ ČESKÉ REPUBLIKY V
ROCE 2005, elektronická verze
tabelární ročenky ČHMÚ

http://www.chmi.cz/uoco/isko/tab_roc/tab_roc.html

Internet 4, webové stránky výrobce
pasivních dosimetrů Ogawa, USA.

www.ogawausa.com.

Internet 5, webové stránky Forest
Service, U.S. Department of Agriculture

<http://www.fs.fed.us>

