

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze

Katedra fyzické geografie a geoekologie



Ovlivnění režimu přízemního ozonu vybranými
meteorologickými prvky ve středních Čechách

The influence of selected meteorological elements on
ground-level ozone regime in Middle Bohemia

(Magisterská práce)

zpracoval: Bc. Roman HYBLER

vedoucí práce: RNDr. Jiří KASTNER

Nymburk 2008

prohlášení:

Tímto prohlašuji, že magisterskou práci „*Ovlivnění režimu přízemního ozonu vybranými meteorologickými prvky ve středních Čechách*“ jsem zpracoval sám a veškeré použité zdroje jsem uvedl v seznamu citované literatury.

V Nymburce, dne 25. srpna 2008

.....
Roman HYBLER

poděkování:

Rád bych poděkoval panu RNDr. Jiřímu Kastnerovi za odborné vedení práce, cenné rady a připomínky, které mi poskytl v průběhu jejího zpracování. Dále bych chtěl poděkovat paní Ing. Sieglerové z ČHMÚ za poskytnutí dat ze sítě Automatizovaného imisního monitoringu. V neposlední radě děkuji všem ostatním, kteří byť i minimální měrou přispěli k dokončení této práce.

ABSTRACT

This thesis is concerned with the regime of ground-level ozone and influence of selected meteorological elements on its concentration. Due to short time of persistence in the tropospheric air ground-level ozone has temporally and spatially variable concentration. Therefore we especially in the warm seasons observe high-level concentrations having a negative impact on human health and ecosystems. The aim of this thesis is to recover a possible links of the selected meteorological elements and pollutants concentrations to the ground-level ozone concentration.

We discovered that annual regime is managed by sun declination. At comparison of winter minimum and summer maximum the effect of sun declination was express in numbers in order 75 % as far as 80 % for all three stations. But when we focus on short time episodes, e. g. daily changes, the influence of sun declination is almost negligible.

The extinction of solar radiation in atmosphere and concentrations of ozone precursors are factors which decisive of ground-level ozone concentration during this short time episodes. When occur a conditions for increased penetration of solar radiation to the earths surface, especially low cloudiness, low absolute humidity and low column of total ozone, photochemical activity becomes more intensive and concentration of ground-level ozone raises. The stronger correlation between radiation factors and ground-level ozone concentration was detected at the stations in countryside or elevated environment.

At the stations situated in urban environment this relation is not so strong. On the contrary at this stations we prove negative strong correlation between ground-level ozone and its precursors concentrations. So if we take a profil from urban environment to countryside and mountains, rate of dependence will step by step escalate for factors biasing solar radiation and step by step sink for ozone precursors. Of course we can also consider shift of main cause of high concentrations of ground-level ozone.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	KYSLÍK, OZON	8
3	STRATOSFÉRICKÝ OZON	9
3.1	VZNIK STRATOSFÉRICKÉHO OZONU	9
3.2	ZÁNİK STRATOSFÉRICKÉHO OZONU	10
4	TROPOSFÉRICKÝ OZON	12
4.1	VZNIK TROPOSFÉRICKÉHO OZONU	12
4.2	ZÁNİK TROPOSFÉRICKÉHO OZONU	15
5	ZDROJE DAT	19
6	KONTROLA DATOVÝCH SOUBORŮ A ELIMINACE CHYB	22
6.1	VIZUÁLNÍ KONTROLA A BĚŽNÁ STATISTIKA	22
6.2	DOPLNĚNÍ CHYBĚJÍCÍCH HODNOT	22
6.3	ÚPRAVA ČASOVÉHO KROKU	25
7	ZMĚNY KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V EVROPĚ BĚHEM 20. STOLETÍ	26
7.1	TRENDY KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V POSLEDNÍCH LETECH.....	27
8	ÚLOHA SLUNEČNÍHO ZÁŘENÍ	30
9	OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU SLUNEČNÍ DEKLINACÍ	33
10	OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU STAVEM CELKOVÉHO OZONU	37
10.1	VÝMĚNA VZDUCHOVÝCH HMOT MEZI STRATOSFÉROU A TROPOSFÉROU	37
10.2	OVLIVNĚNÍ ZÁŘENÍ ABSORPCÍ OZONEM	39
11	OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU OBLAČNOSTÍ A ABSOLUTNÍ VLHKOSTÍ	47

12	OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU	
	PREKURZORY	52
12.1	VÝVOJ ANTROPOGENNÍCH EMISÍ PREKURZORŮ PŘÍZEMNÍHO OZONU	52
12.2	PODMÍNKY PRO VZNIK A UDRŽENÍ VYSOKÉ KONCENTRACE OZONU V OVZDUŠÍ	55
12.3	VZTAH OXIDŮ DUSÍKU K VYSOKÝM KONCENTRACÍM PŘÍZEMNÍHO OZONU	56
13	ZÁVĚR.....	62
14	CITOVANÁ LITERATURA	64
14.1	INTERNETOVÉ ZDROJE	67

1 ÚVOD

Problematika přízemního ozonu a obecně fotochemického smogu se v současné době neřadí mezi nejpálčivější celosvětové problémy, kterými jsou skleníkový efekt a z něho plynoucí klimatická změna. Toto téma je spíše diskutováno na regionální úrovni v pozadí těchto globálních změn.

V dnešní době prakticky neexistuje část globální troposféry, která by nebyla ovlivněna antropogenním znečištěním. Přesto stále existují pozadové oblasti vzdálené od průmyslových center a sídelních aglomerací, tedy oblasti méně znečištěné. Přibližně od sedmdesátých let minulého století jsou zvýšené koncentrace zaznamenávány i v těchto poměrně odlehlých lokalitách a problematika přízemního ozonu přestává být problémem pouze průmyslových center a městských aglomerací a její vyřešení si vyžaduje komplexnější přístup.

Kvůli nízké době setrvání v troposférickém vzduchu má troposférický ozon časově i prostorově poměrně proměnlivou koncentraci, a přestože rozumíme základním mechanismům jeho tvorby, stále nejsme schopni účinně předcházet postupnému růstu ani náhlým epizodám vysokých koncentrací. Od přelomu 19. a 20. století tak stoupla hladina ozonu v troposféře přibližně čtyřnásobně (*Guicherit; Roemer, 2000*), přičemž celá střední Evropa patří k nejvíce zatíženým regionům. Lidé, ostatní populace i celé ekosystémy jsou vystaveny nadlimitním koncentracím přízemního ozonu, s nimiž se jen obtížně vyrovnávají. Konkrétně v České republice bylo v letech 2004 až 2006 postiženo 88 % území dlouhodobě nadlimitními koncentracemi (*CENIA, 2007*).

Jako zájmové území byly zvoleny dvě stanice v lokalitě pražské aglomerace, Náměstí Republiky a Praha 4 – Libuš, a dále stanice Ondřejov na vrcholu Pecný jihovýchodně od Prahy. V této práci jsou popsány mechanismy vzniku a propadu přízemního ozonu, dále je kladen důraz na kvantifikaci vlivu jednotlivých faktorů a určení hlavní příčiny vysokých koncentrací. Práce volně navazuje na řadu předchozích diplomových prací zpracovaných na Katedře fyzické geografie a geoekologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze (*Borovanský 2003; Balcar, 2005; Waldhauserová, 2007*).

2 KYSLÍK, OZON

Kyslík je jedním z nejrozšířenějších prvků na Zemi, je součástí mnoha organických i anorganických sloučenin. Jedná se o důležitý makrobiogenní prvek. Kyslík má dvě alotropické modifikace, první je molekulový kyslík (O_2), druhou je trikyslík (ozon, O_3).

Atomy molekulového kyslíku jsou spojeny dvojnou vazbou, zatímco molekula ozonu je lomená a úhel, který svírají vazby mezi atomy kyslíku, je $116,8^\circ$. Na prostředním atomu se vytváří kladný náboj, zatímco na obou krajních atomech je záporný náboj poloviční velikosti. Díky tomuto má molekula značný dipólový moment.

Přítomnost dipólového momentu napomáhá, spolu s vyšší hmotností molekuly, jednak ke snížení těkavosti v porovnání s kyslíkem O_2 a také ke schopnosti absorbovat infračervené záření zemského povrchu a tím přispívat ke skleníkovému efektu atmosféry.

V tepelných i tlakových podmínkách troposféry se ozon vyskytuje jako namodralý plyn s intenzivním pachem, který člověk registruje již při koncentraci 2 ppm, odtud také původ jména – z řeckého *οζω* (*ozó*) čili voním.

Ozon se vyskytuje pouze v nejnižších 50 km atmosféry (troposféra a stratosféra). Zhruba 90 % z celkového vertikálního sloupce ozonu se nachází ve stratosféře, největší koncentrace, až 10 ppm, jsou dosaženy ve výškách 15 až 30 km, v tzv. ozonosféře. Zbylých 10 % vytváří troposférický ozon.

3 STRATOSFÉRICKÝ OZON

Vrstva stratosférického ozonu není konstantní, koncentrace ozonu ve stratosféře je funkcí zeměpisné šířky (nejnižší koncentrace nad oblastmi tropů, nejvyšší ve vyšších středních šířkách) a také se mění v přirozených cyklech různého časového měřítka. Existuje roční cyklus, kdy se na jaře vyskytují vyšší koncentrace ozonu než na podzim, přibližně dvouletý cyklus související se změnou síly Brewer-Dobsonovy cirkulace a jedenáctiletý cyklus spojený se sluneční aktivitou a slunečními skvrnami (*Webb, 1997*).

Sloupec stratosférického ozonu je dále ovlivněn troposférickými tlakovými útvary, oblasti vysokého tlaku mají tendenci redukovat mocnost ozonové vrstvy, naopak nízký tlak u zemského povrchu umožňuje dosažení mocnější ozonové vrstvy.

Měření stratosférického ozonu nad určitým místem v krátkém časovém úseku může tedy vykazovat značné fluktuace vyvolané výše uvedenými cykly a změnou troposférického tlaku. Ovšem pokud dojde k prodloužení časové řady měření, režim ozonu je ustálen s odpovídající průměrnou hodnotou a také očekávanými maximy i minimy koncentrace.

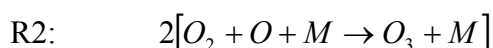
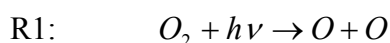
3.1 VZNIK STRATOSFÉRICKÉHO OZONU

V atmosféře dochází ke vzniku ozonu reakcí mezi atomovým kyslíkem O a molekulovým kyslíkem O_2 . Ve vyšších vrstvách atmosféry (≈ 20 km a výše) dochází ke vzniku atomového kyslíku fotochemickou disociací kyslíku molekulového, při které je pohlceno záření o délkách odpovídajícím 242 nm a kratším (*Webb, 1997*). Tento atomový kyslík posléze reaguje s kyslíkem molekulovým za vzniku ozonu (reakce 1 a 2).

Reakce popisující vznik ozonu fotochemickou disociací molekulového kyslíku.

$h\nu$... kvantum energie o $\lambda \leq 242$ nm

M ... třetí těleso účastnící se reakce (např. N_2 nebo O_2), jenž energeticky stabilizuje vzniklý ozon



Zdroj: Webb, 1997

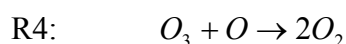
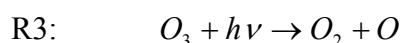
Poslední uvedená reakce je exotermická, dochází během ní k uvolňování tepla, což se zdá být příčinnou izotermie a růstu teploty ve stratosféře.

3.2 ZÁNIK STRATOSFÉRICKÉHO OZONU

Destrukce ozonu ve stratosféře probíhá dvěma hlavními mechanismy, prvním je opět fotochemická disociace a následné navázání atomového kyslíku na molekulový kyslík (reakce 3 a 4), druhým je katalyzovaný destrukční cyklus vyvolaný např. fotodisociací chlorovaných nebo fluorovaných uhlovodíků (reakce 5 a 6).

Reakce popisující rozklad ozonu fotochemickou disociací ve stratosféře.

$h\nu$... kvantum energie o $\lambda \leq 325$ nm



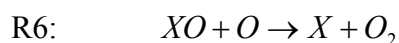
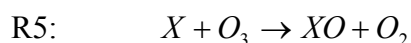
Zdroj: Webb, 1997

Chlorované nebo fluorované uhlovodíky (CFCs) zaznamenaly velmi prudký růst koncentrace zejména v 60. a 70. letech 20. století, kdy byly obecně halogenové uhlovodíky používány hlavně v chladicí technice, jako aerosolová rozpouštědla atd.

CFCs jsou v přízemní vrstvě atmosféry inertní substance, ale ve stratosféře, kde nejsou chráněny před krátkovlnným zářením o vysoké energii ($\lambda \leq 220$ nm), se molekuly CFCs disociují a uvolňují atomy i podružné molekuly, jenž při destrukci ozonu vystupují v roli katalyzátorů.

Reakce popisující katalyzovaný destrukční cyklus ozonu.

X ... katalyzátor urychlující chemickou reakci, jenž se sám nespotřebává; jeden atom či molekula tedy může způsobit destrukci mnoha tisíců molekul ozonu; může se jednat o Cl, Br nebo F



Zdroj: Webb, 1997

Poslední uvedený cyklus se ve stratosféře vyskytuje i v přirozené formě. Poté jsou atomy CFCs nahrazeny převážně hydroxylovými radikály nebo oxidem dusnatým.

4 TROPOSFÉRICKÝ OZON

4.1 VZNIK TROPOSFÉRICKÉHO OZONU

V troposféře nemůže vznikat atomový kyslík podobně jako ve vyšších vrstvách atmosféry, jelikož zde není přítomná UV radiace požadovaných vlnových délek a nedochází tedy k fotochemické disociaci molekulového kyslíku. Veškeré záření o vlnové délce pod 242 nm je spotřebováno při fotodisociaci molekulového kyslíku již ve stratosféře a pouze v omezené míře případů je energie z krátkovlnného UV záření, potřebná pro disociaci molekulového kyslíku, nahrazena energií elektrických výbojů, např. při bouřce.

Za běžných troposférických podmínek vzniká ozon prostřednictvím prekurzorů, zejména oxidu dusnatého NO a oxidu dusičitého NO₂ (NO + NO₂ = NO_x), metanu CH₄, nemetanických organických těkavých sloučenin (NMVOC, někdy označované pouze jako VOC, ve volné troposféře lze nalézt nejvyšší koncentrace etanu a propanu) a oxidu uhelnatého CO. Samozřejmě existují další, méně významné prekurzory jako acetaldehyd atd.

Tabulka č. 1: Prekurzory ozonu.

látka	zdroje	
	přírodní	antropogenní
NO	lesní požáry, anaerobní procesy v půdě, atmosférické výboje	vysokoteplotní spalovací procesy (ropa, uhlí, plyn)
NO ₂	lesní požáry, elektrické výboje	vysokoteplotní spalovací procesy (ropa, uhlí, plyn)
CH ₄	produkty fermentace volně žijících zvířat, emise z bažin, přírodních mokřých ploch, oceánů	produkty fermentace velkochovů zvířat, emise z rýžových polí, úniky přírodních plynů, důlní plyny
NMVOC	emise z vegetace a volně žijících živočichů, lesní požáry, anaerobní procesy v bažinách a močálech	rozpouštědla, výfukové plyny dopravních prostředků, spalování biogenních a fosilních paliv
CO	oxidace přírodního metanu a uhlovodíků, oceány, lesní požáry	oxidace antropogenního metanu a uhlovodíků, nedokonalé spalování dřeva, uhlí, plynu a ropy

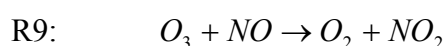
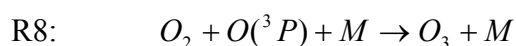
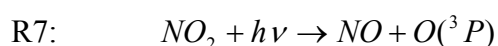
Zdroj: Holoubek et al., 2005

Podle některých kritérií se řadí metan také mezi organické těkavé látky (VOC), ovšem díky přírodnímu původu, odlišnému chemickému chování a odlišným fyzikálním vlastnostem je z oficiální definice Evropské hospodářské komise OSN vyjmut.

V pozadové troposféře je koncentrace ozonu určena třemi reakcemi mezi ozonem, oxidem dusnatým a oxidem dusičitým.

Reakce popisující vznik ozonu prostřednictvím fotolýzy NO_2 .

$h\nu$... kvantum energie o $\lambda \leq 400$ nm



Zdroj: Guicherit; Roemer, 2000

Oxid dusičitý je fotolyzován a vytváří se molekulový kyslík a atomový kyslík v základním tvaru $\text{O}({}^3\text{P})$, tedy atom kyslíku s normální energetickou hladinou. Tento atom nemá dostatek energie, aby vytvářel hydroxylové radikály, ale má dostatečnou energii pro vytvoření molekuly ozonu. A pokud je v prostředí i nadále přítomna molekula NO , následuje zpětná reprodukce NO_2 podle reakce 9.

Sekvence reakcí 7 až 9 tedy vede k vytvoření ustáleného stavu mezi O_3 , NO_2 a NO , kdy rychlost úbytku ozonu se rovná rychlosti jeho vzniku. Lze tedy vypočítat výslednou koncentraci ozonu v takovémto systému.

Výpočet koncentrace ozonu.

$c(X)$... koncentrace prvku X

j ... rychlost fotolýzy NO_2

k ... rychlostní konstanta reakce R9

$$c(\text{O}_3) = \frac{j}{k} \cdot \frac{c(\text{NO}_2)}{c(\text{NO})}$$

Zdroj: Holoubek et al., 2005

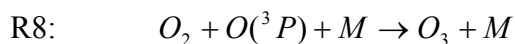
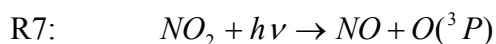
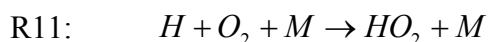
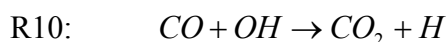
Stacionární koncentrace ozonu ve výše popsaném systému pro počáteční koncentrace $c(\text{NO}_2)_0 = 100$ ppb, $c(\text{O}_3)_0 - c(\text{NO})_0 = 0$ ppb je pouze 27 ppb (Holoubek et al., 2005), což je až několikrát nižší než koncentrace dosahované v reálné troposféře i při nižších koncentracích

NO₂. Musí nutně existovat mechanismus, který umožňuje oxidaci NO na NO₂ bez zániku molekuly O₃ a který tedy způsobuje kumulaci ozonu v ovzduší.

Ve skutečnosti tedy reakce 7 až 9 samy o sobě, bez přítomnosti CO, CH₄ a VOC, ozon neprodukuje. Dochází totiž pouze k neustálé recyklaci O₃ a NO₂. Teprve za přítomnosti CO, příp.organických sloučenin, dochází ke trvalému vzniku ozonu.

Reakce popisující vznik ozonu oxidací oxidu uhelnatého OH radikálem.

$h\nu$... kvantum energie o $\lambda \leq 400$ nm



Zdroj: Guicherit; Roemer, 2000

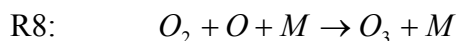
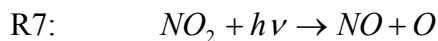
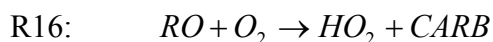
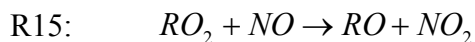
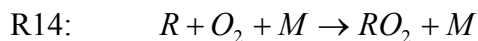
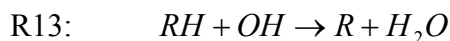
Ovšem pokud poměr koncentrací NO a O₃ klesne pod 1/4000 v blízkosti zemského povrchu, případně pod 1/9000 ve vyšší troposféře, má CO tendenci ozon spíše rozkládat.

Reakce popisující vznik ozonu oxidací organické sloučeniny OH radikálem.

RH ... organická sloučenina (např. metan CH₄, pak H představuje vodík a R metyl CH₃)

$CARB$... karbonylový produkt (při oxidaci metanu vzniká formaldehyd HCHO, jenž může být dále oxidován OH)

$h\nu$... kvantum energie o $\lambda \leq 400$ nm



Zdroj: Guicherit; Roemer, 2000

Ve výše uvedených případech je nově vzniklý ozon zachován, což je dáno charakterem prostředí. V podstatě se jedná o to, aby molekula NO nemohla oxidovat zpět na NO₂, nesmí tedy proběhnout reakce 9. Zabránění této oxidaci se děje reakcí 12, resp. 15, kdy proběhne oxidace NO prostřednictvím radikálu HO₂, resp. prostřednictvím radikálu RO₂ a tedy bez zániku vzniklého ozonu.

V ideálních podmínkách úplná oxidace jedné molekuly metanu vyprodukuje 3,7 molekuly ozonu (pokud se může oxidovat i vytvořený formaldehyd), v závislosti na výchozím uhlovodíku může potenciál tvorby ozonu dosáhnou 4 až 14 molekul (*Holoubek et al., 2005*).

4.2 ZÁNÍK TROPOSFÉRICKÉHO OZONU

Dominantní příčinou úbytku ozonu, zejména ve venkovském prostředí, je proces suché depozice (*Holoubek et al., 2005*), při kterém jsou obecně atmosférické stopové sloučeniny transportovány vzdušným prouděním do zemského povrchu (příp. pokryvu). Jedná se o primární mechanismus transportu plynů do zemského povrchu, velikost tohoto toku je obvykle vyjádřena jako součin koncentrace plynu v příslušné nadmořské výšce a depoziční rychlosti.

Velikost depozičního toku ozonu F do zemského povrchu.

c ... koncentrace ozonu v nadmořské výšce z

V_d ... depoziční rychlost v nadmořské výšce z

$$F = -c(z) \cdot V_d(z)$$

Zdroj: Pio et al., 2000

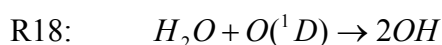
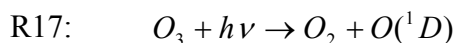
Proces suché depozice je následován destrukcí ozonu na povrchu, jenž je z převážné většiny výsledkem dvou hlavních způsobů jeho zániku. Za prvé se jedná o termodynamický rozklad katalyzovaný povrchem ($2O_3 \rightarrow 3O_2$), za druhé jde o absorpci ozonu rostlinami, při kterém, pokud množství ozonu absorbovaného receptorem překročí určitou mez, nastává tzv. červenání rostlin.

Jinou cestou propadu ozonu je jeho fotochemická disociace, dochází k ní opět působením slunečního záření. Ozon je fotodisociován na molekulový kyslík O₂ a na atomární kyslík O. Podle příkonu energie absorbovaného záření vznikají dva typy atomárního kyslíku. Při fotodisociaci zářením o vlnové délce pod cca 325 nm vzniká atomární kyslík v excitovaném stavu O (¹D) (*Guicherit, Roemer, 2000*).

Největší podíl vzniklých O (¹D) je různými srážkami s molekulami složek ovzduší zbaven části energie a deaktivován do základního stavu O (³P) s normální energetickou hladinou. Zbylé atomy O (¹D) mají dostatek energie reakcí s vodní párou vytvářet hydroxylové radikály (*Jacob, 2000*), které z velké části určují oxidační potenciál atmosféry.

Reakce popisující fotochemickou disociaci ozonu a vznik OH radikálu.

$h\nu$... kvantum energie o $\lambda \leq 325$ nm

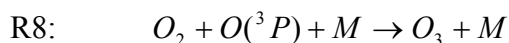
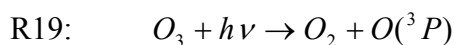


Zdroj: Crutzen et al., 1999

Při fotodisociaci zářením o vlnové délce od 325 nm do 1200 nm vzniká atomární kyslík v základním tvaru O (³P). Tento kyslík nejčastěji regeneruje ozon.

Reakce popisující fotochemickou disociaci ozonu a následnou regeneraci ozonu.

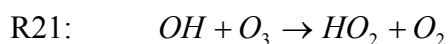
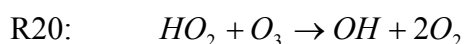
$h\nu$... kvantum energie $325 < \lambda < 1200$ nm



Zdroj: Crutzen et al., 1999

Další možnost troposférického propadu ozonu je opět jakýsi katalyzovaný destrukční cyklus za účasti hydroperoxy radikálu HO₂.

Reakce popisující destrukční cyklus troposférického ozonu.



Zdroj: Jacob, 2000

Dále existují i nepřímé cesty destrukce ozonu, například pokud NO₂ nebude disociovat, ale proběhne jeho reakce s hydroperoxy HO₂ radikály a organickými peroxy RO₂ radikály, případně reakce mezi radikály samotnými. Tyto reakce jsou typické pro oblasti

s nízkou koncentrací NO_x, ve kterých dochází obecně k fotochemickému vzniku pouze malého množství ozonu.

Účinek těchto nepřímých destrukčních mechanismů se projevuje jejich schopností odebrat určité radikály ze systému reakcí popisujících vznik ozonu v troposféře (Guicherit; Roemer, 2000).

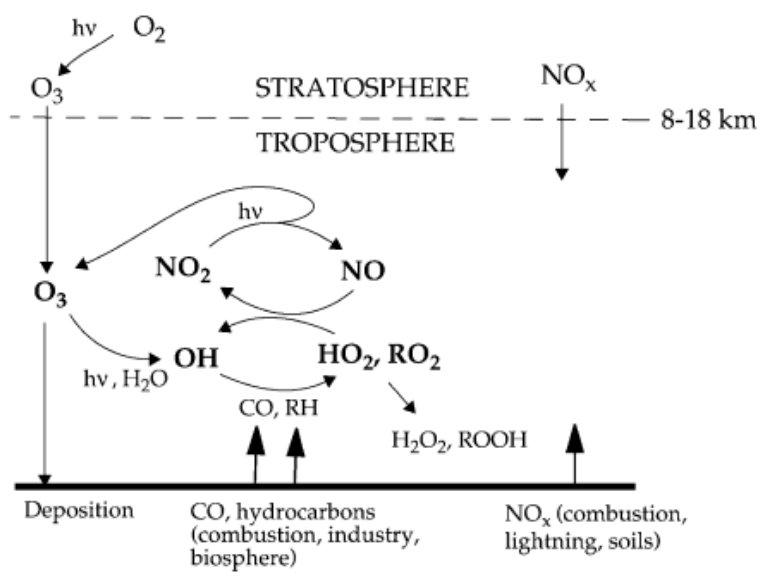
Tabulka č. 2: Celková bilance troposférického ozonu [Tg · rok⁻¹] pro rok 1990.

- [1] ... Mueller, J. F.; Brasseur, G. (1995): *Images: a three dimensional chemical-transportmodel of the global troposphere*. Journal geophysical research, ročník 100, s. 16 445 – 16 490.
- [2] ... Guicherit, R. (1995): *Atmospheric processes & UV-B radiation*. In: Zwerker, S. et al. (1995): *Climate change research: Evaluation and policy implication*. Elsevier, Amsterdam, s. 155 – 279.
- [3] ... Houweling, S. et al. (1998): *The impact of non-methane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry*. Journal geophysical research, ročník 103, s. 10 673 – 10 696.
- [4] ... Wang, Y. (1998): *Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry, 2, Model evaluation and global ozone budget*. Journal geophysical research, ročník 103, s. 10 727 – 10 756.

zdroj / propad	převzato z ...			
	[1]	[2]	[3]	[4]
fotochemická produkce	4 550	5 450	3 980	4 100
fotochemická destrukce	-4 000	-4 770	-4 065	-3 680
čistý výtěžek z fotochemie	550	680	-85	420
vtok ze stratosféry	550	700	770	400
suchá depozice	-1 100	-1 380	-685	-820
celkem	0	0	0	0

Zdroj: Guicherit; Roemer, 2000

Schéma č. 1: Schématické znázornění chemie troposférického ozonu.



Zdroj: Jacob, 2000

5 ZDROJE DAT

Práce se zabývá čtyřletým obdobím, a to od počátku roku 2003 do konce roku 2006. Jsou použita data převzatá ze tří následujících zdrojů.

Solární a ozonová observatoř Hradec Králové

Ze Solární a ozonové observatoře v Hradci Králové byla použita data o celkovém množství ozonu v atmosféře. Měření jsou vypovídající pro oblast střední Evropy a tudíž pro účel této práce vyhovující. Zároveň představují jednu z nejdelších evropských řad tohoto druhu, která je z hlediska své kvality hodnocena jako referenční. Datové výstupy z observatoře v Hradci Králové jsou používány v několika mezinárodních programech a rovněž ke kalibračním družicovým měření. Část dat je mimo jiné posílána do Světového ozonového datacentra v Torontu, odkud jsou pro nekomerční účely volně k dispozici.

Na observatoři se provádějí denní měření již od roku 1962 pomocí Dobsonova spektrofotometru č. 74. Měření z tohoto přístroje byla postupně doplněna paralelním měřením Brewerova spektrofotometru č. 98 (rok 1993) a č. 184 (rok 2003).

Byly využity denní hodnoty celkového ozonu uveřejněné na serveru Světového ozonového datacentra Kanadské meteorologické služby (www.woudc.org), práce vychází z výstupu z Brewerova spektrofotometru č. 98, jenž vykázal v letech 2003 až 2006 nejmenší počet výpadků. Zároveň velmi dobře koreluje s dlouhodobou řadou Dobsonova spektrofotometru (Pearsonův korelační koeficient 0,993). Přístroj je plně automatický, kromě celkového množství ozonu ve vertikálním sloupci měří rovněž intenzitu slunečního UV-B záření a celkové množství některých polutantů. Určení celkového množství ozonu probíhá na principu vyhodnocování příkonu slunečního UV-B záření v šesti pevně daných vlnových délkách. Díky znalosti procesů průchodu paprsků atmosférou z naměřeného příkonu určuje množství O_3 s maximální odchylkou 1 až 2 % (Vaniček, 1994).

Meteorologická stanice Pecný

Z meteorologické stanice Pecný (MSP) byla získána data o příkonu globálního záření, přímé viditelnosti Slunce, teplotě vzduchu ve dvou metrech nad zemí a relativní vlhkosti. Z údajů o teplotě a relativní vlhkosti byla přes stavovou rovnici vodní páry a polynom šestého stupně pro výpočet maximálního tlaku vodní páry dopočítána absolutní vlhkost.

Meteorologická stanice se nachází v areálu Geodetické observatoře Pecný, umístěné na stejnojmenném vrcholu o výšce 546 m n. m. Stanice zahájila provoz během června 2002.

Každou sekundu zaznamenává měřená data, jejichž desetiminutové průměry jsou ukládány v databázi počítače instalovaného na stanici, který je přes lokální síť observatoře připojen do sítě internet. Údaje o teplotě a relativní vlhkosti byly pořízeny snímačem teploty a relativní vlhkosti finské firmy Vaisala, údaje o globálním záření a přímé viditelnosti Slunce radiometrem nizozemské firmy Kipp&Zonnen.

Meteorologická data ze stanice Pecný jsou jediným zdrojem meteorologických dat použitých v této práci. Důvodem je krátký interval mezi jednotlivými měřeními zaručující přesnost dat při zvětšení časového kroku a také, vzhledem k faktu, že v současné době je stanice pod správou Katedry fyzické geografie a geoekologie Univerzity Karlovy v Praze, snadná dostupnost dat.

Automatizovaný imisní monitoring

Ze sítě stanic Automatizovaného imisního monitoringu (AIM) byla získána data o koncentracích NO_x , NO_2 a O_3 . V současné době síť AIM zahrnuje 97 stanic provozovaných Českým hydrometeorologickým úřadem (ČHMÚ) a několik účelových stanic přispívajících organizací. Spolu se sítí Manuálních imisních stanic představuje zdroj dat o imisích pro Informační systém kvality ovzduší (ISKO). ISKO soustřeďuje a všeobecně zpřístupňuje naměřená data z významných sítí monitorujících látky znečišťující ovzduší, čímž umožňuje efektivnější využití nákladně získávaných dat.

Byly vyhodnocovány údaje ze tří stanic AIM, a to Praha 1 - Náměstí Republiky, Praha 4 - Libuš a Ondřejov. Na všech třech stanicích probíhalo do konce roku 2003 vyhodnocování měření v intervalu 30 min., od počátku roku 2004 se interval zdvojnásobil na 1 hod. a zároveň se zajistila dostupnost dat v reálném čase. Práce ovšem vychází z denních průměrných hodnot.

Ve všech případech probíhá měření polutantů referenční metodou, NO_x a NO_2 se tedy měří chemiluminiscencí a přízemní ozon UV absorpční fotometrií. Při chemiluminiscenci je molekula oxidu dusíku excitována chemickou reakcí s ozonem, při přechodu do základního stavu přeměňuje chemickou energii na světelnou a uvolňuje chemické světlo (chemiluminiscenci). Z celkové energie zachyceného světla je určena koncentrace oxidu dusíku. UV absorpční fotometrie pro stanovení koncentrace O_3 spočívá v ozařování vzorku vzduchu zářením o vlnové délce 254 nm. Střídavě se provádí u čistého a analyzovaného vzorku a z rozdílu prošlého UV záření se vypočítá koncentrace ozonu.

Tabulka č. 3: Bližší popis jednotlivých stanic.

název a kód stanice	Praha 1 – Náměstí Republiky [AREP]	Praha 4 – Libuš [ALIB]	Ondřejov [SONR]
typ stanice	dopravní	pozaďová	pozaďová
typ zóny	městská	předměstská	venkovská
souřadnice	50° 5' 18" s.š. 14° 25' 46" v.d.	50° 0' 27" s.š. 14° 26' 56" v.d.	49° 54' 57" s.š. 14° 46' 56" v.d.
nadmořská výška [m n. m.]	195	301	514
terén	rovina, velmi málo zvlněný terén	vrcholová poloha v terénu se sklonem do 10 %	vrcholová poloha svahu se sklonem nad 8 %
reprezentativnost	několik m až 100 m	0,5 až 4 km	4 až 50 km
umístění	na náměstí ve středu města u parkoviště s hustým provozem automobilů	v areálu ČHMÚ na Libuši asi 50 m od komunikace	v areálu Astronomického ústavu

Zdroj: ČHMÚ

6 KONTROLA DATOVÝCH SOUBORŮ A ELIMINACE CHYB

Před samotným zpracováním dat bylo nutné provést kontrolu datových souborů, která by odhalila chyby v získaných datech. Jedná se zejména o nahodilé chyby vzniklé při přerušení měření z různých důvodů (výpadky elektrického proudu, zavádění nových technologií atd.), nebo při naměření evidentně chybné hodnoty.

Jelikož se jedná pouze o čtyřleté období, byly časové řady automaticky považovány za homogenní. V největším počtu případů totiž shledáme, že příčiny porušení homogenity časových řad jsou způsobeny přemístěním stanice na jiné místo, do zcela jiné expozice a do zcela jiných místně klimatických poměrů (*Nosek, 1972*), což není případ ani jednoho použitého zdroje dat. Rovněž systematické chyby pořizování dat, vycházející např. ze špatného umístění měřícího přístroje, pokud vůbec existují, byly zanedbány.

S přihlédnutím k výše uvedenému proběhla kontrola dat a eliminace chyb celkem ve třech následujících krocích.

6.1 VIZUÁLNÍ KONTROLA A BĚŽNÁ STATISTIKA

Všechna získaná data prošla vizuální kontrolou a zároveň na ně byly aplikovány informační a vyhledávací funkce běžných statistických softwarů (MS Excel, MS Acces), což umožnilo odhalení mezer v časových řadách.

Dále za použití běžné statistiky (určení maxima, minima atd.) byly vyhledány evidentně chybné hodnoty. Vzniklé mezery v časových řadách a chybné hodnoty byly, pokud to podmínky připouštěly, nahrazeny podle následujících postupů.

6.2 DOPLNĚNÍ CHYBĚJÍCÍCH HODNOT

Pro časové řady pocházející z různých zdrojů byly použity různé metody doplnění.

Solární a ozonová observatoř Hradec Králové

Pro časovou řadu Brewerova spektrofotometru č. 98 byl použit dopočet přes regresní přímku nejprve podle řady Brewerova spektrofotometru č. 184 (Pearsonův koeficient korelace 0,995). Pokud toto nebylo možné, byla použita řada Dobsonova spektrofotometru (Pearsonův koeficient korelace 0,993). Pokud všechny tři časové řady zaznamenaly výpadek měření, den byl vypuštěn. Celkem muselo být vypuštěno sedm dní.

Meteorologická stanice Pecný

V případě meteorologické stanice Pecný byla doplněna krátkodobá selhání měřicího systému v řádu desítek minut. V úvahu přicházely tři hlavní způsoby nahrazení chybějících nebo chybou zatížených dat.

- ① náhrada chybějících dat jejich aktuálními hodnotami

Meteorologická stanice zaznamenává kromě desetiminutových průměrů od počátku listopadu 2004 také aktuální hodnoty, jenž jsou zaznamenány vždy při přechodu do následujícího intervalu. Při náhradě chybějících desetiminutových průměrů může být využita tato aktuální hodnota.

- ② náhrada chybějících dat průměrem z maximální a minimální hodnoty

Pro teplotu vzduchu jsou od počátku sledovaného období zaznamenávány maximální a minimální hodnoty dosažené v každém desetiminutovém intervalu. Při náhradě chybějících desetiminutových průměrů může být využit průměr z těchto dvou hodnot.

- ③ náhrada chybějících dat interpolací

Chybějící data nahradíme pomocí lineární interpolace podle následujícího vzorce.

Výpočet chybějících údajů interpolací.

Z_1 ... poslední známá hodnota

Z_2 ... první následující známá hodnota

N_k ... neznámá hodnota

k ... pořadí nahrazovaného údaje v řadě neznámých dat

n ... znamená počet neznámých dat v řadě

$$N_k = Z_1 + k \cdot \frac{Z_2 - Z_1}{n + 1}$$

Pro dosažení co největší přesnosti při nahrazování dat byl náhodně zvolen trénovací soubor dat o rozsahu 144 desetiminutových průměrů (celkem 24 hod.). Na tento soubor, jenž neobsahuje jediný výpadek, byly postupně aplikovány výše popsané metody náhrady dat.

Výsledkem byly absolutní hodnoty odchylek od skutečných (tj. naměřených) údajů (tabulka č. 4). Pro náhradu údajů byla vždy použita metoda s nejnižší odchylkou, např. pro teplotní řadu se jako nejvhodnější metoda projevila náhrada průměrem z maximální a minimální hodnoty s průměrnou absolutní odchylkou 0,058 °C. Pokud se vyskytl výpadek měření teplotních maxim a minim, k nahrazení jednoho až tří v řadě chybějících údajů byla

použita interpolace. Náhrada čtyř a více v řadě chybějících údajů proběhla nahrazením aktuální hodnotou.

Tabulka č. 4: Absolutní hodnoty odchylek od skutečně naměřených hodnot.

	náhrada interpolovanou hodnotou pro jeden až čtyři v řadě chybějící údaje				náhrada aktuální hodnotou	náhrada průměrem z maximální a minimální hodnoty
	1	2	3	4		
teplota [°C]	0,063	0,076	0,088	0,101	0,091	0,058
globální záření [W/m ²]	5,163	5,851	6,502	7,761	10,008	
relativní vlhkost [%]	0,370	0,465	0,515	0,567	0,799	

Zdroj: MSP

Pokud se jednalo o příliš dlouhý časový úsek v řádu více hodin až několika dní a nemohla být zaručena spolehlivost doplňovaných dat, časový interval byl vypuštěn. Během čtyřletého sledovaného období bylo vypuštěno v případě relativní vlhkosti 12 dní, v případě teploty 14 dní a nejvíce v případě globálního záření, celkem 16 dní.

Pokud se vyskytl výpadek dat o přímé viditelnosti Slunce, nebylo možné použít ani jednu z metod. Kratší výpadky do 30 min. byly nahrazeny vždy předcházejícím údajem, při delším výpadku byl příslušný vypuštěn. Během let 2005 a 2006 byly vypuštěny tři dny.

Automatizovaný imisní monitoring

Datové soubory ze stanic Automatizovaného imisního monitoringu zaznamenaly nejvíce přerušení měření. Vzhledem k nízkým korelačním koeficientům mezi jednotlivými řadami a z toho vyplývající nízké spolehlivosti doplňovaných údajů nebyly mezery v datech doplněny.

6.3 ÚPRAVA ČASOVÉHO KROKU

Hodnocení režimu přízemního ozonu vychází z denních hodnot, veškeré datové soubory musely být upraveny na tento časový krok. Jak je uvedeno v předešlé kapitole, data o celkovém množství ozonu a data ze stanic AIM byla získána jako soubor denních hodnot, data z meteorologické stanice Pecný jako soubor desetiminutových hodnot.

Desetiminutové průměry musely tedy být náležitě upraveny na požadovaný časový krok. V případě všech časových řad byl denní průměr vytvořen jako průměrná hodnota 144 desetiminutových údajů v příslušném jednom dni.

7 ZMĚNY KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V EVROPĚ BĚHEM 20. STOLETÍ

První měření koncentrace ozonu pocházejí z poloviny 19. století, kdy více než 300 stanic, zatím pouze v Evropě a Severní Americe zaznamenávalo koncentrace přízemního ozonu. Bohužel měření jen malého počtu těchto stanic přesáhlo časový horizont několika let. Navíc data z těchto stanic jsou použitelná pouze po kalibraci, jenž je očistí od odlišností způsobených různou metodou měření.

Mezi evropskými stanicemi vynikají zejména observatoře Moncalieri poblíž Turína a Montsouris nedaleko Paříže. Na observatoři Moncalieri bylo v letech 1868 až 1893 prováděno každodenní měření ozonu, průměrná koncentrace přízemního ozonu se pohybovala mezi 9 až 12 ppb¹, ovšem v době fohnů, kdy dochází k sestupnému proudění, koncentrace dosahovala až 16 ppb. Z observatoře Montsouris pochází data z let 1880 až 1900, zde byla průměrná koncentrace přízemního ozonu rovna přibližně 10 ppb (*Guicherit; Roemer, 2000*).

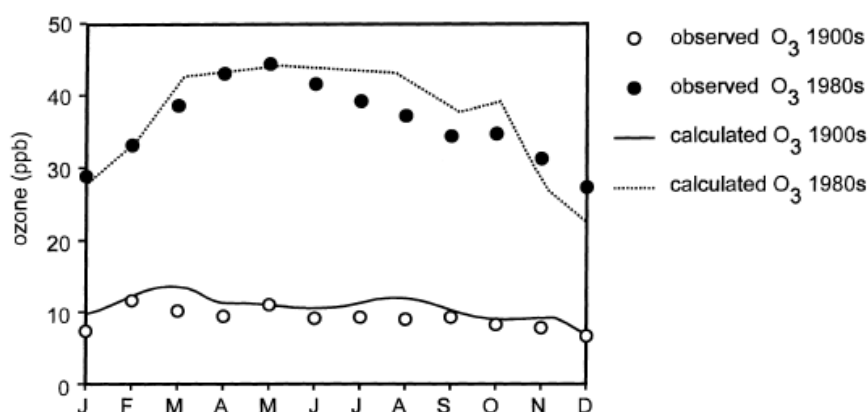
Na přelomu 19. a 20. století tedy dosahovala průměrná koncentrace přízemního ozonu 10 až 15 ppb, ovšem během první poloviny minulého století zaznamenala nárůst, nejprve na 20 ppb v letech 1935 až 1940, později, v letech 1950 až 1953, již dosahovala 25 ppb. Tento vzestup potvrzují různé série měření, např. z Atén v letech 1901 až 1940, kde se průměrná koncentrace přízemního ozonu pohybovala okolo 20 ppb (*Guicherit; Roemer, 2000*).

V 50. a 60. letech koncentrace přízemního ozonu dále rostla, až na počátku 70. let bylo na observatoři Hohenpeissenberg (975 m n. m.) v Německu dosaženo průměrné koncentrace 30 ppb. V 70. letech prudce vzrostly emise, což způsobilo další nárůst koncentrace ozonu, a to o více než 3 % ročně, na 40 až 50 ppb. Od 80. let koncentrace vzrostla jen nepatrně, trend růstu 80. a 90. let na evropských stanicích zdaleka nedosahoval hodnoty 70. let. V 90. letech činila koncentrace přízemního ozonu na observatoři Hohenpeissenberg 45 ppb a na observatoři Pic du Midi 49 ppb.

¹ Partes per bilion vyjadřuje počet molekul ozonu v miliardě molekul vzduchu. Vztah mezi hmotnostní koncentrací K_m (jednotky např. $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) a objemovou koncentrací K_v (jednotky např. ppb) může být vyjádřen jako $K_m = K_v \cdot \frac{273,15}{T} \cdot \frac{p}{1013,25} \cdot \frac{\sum RAH}{V_m}$, kde T , resp. p představuje teplotu, resp. tlak,

$\sum RAH$ relativní molekulovou hmotnost a V_m molární objem ideálního plynu (22,4 l). V průměrných podmínkách zemského povrchu pro ozon přibližně platí $K_m \approx 2K_v$.

Graf č. 1: Pozorované a vypočítané sezónní cykly koncentrace přízemního ozonu pro Evropu.



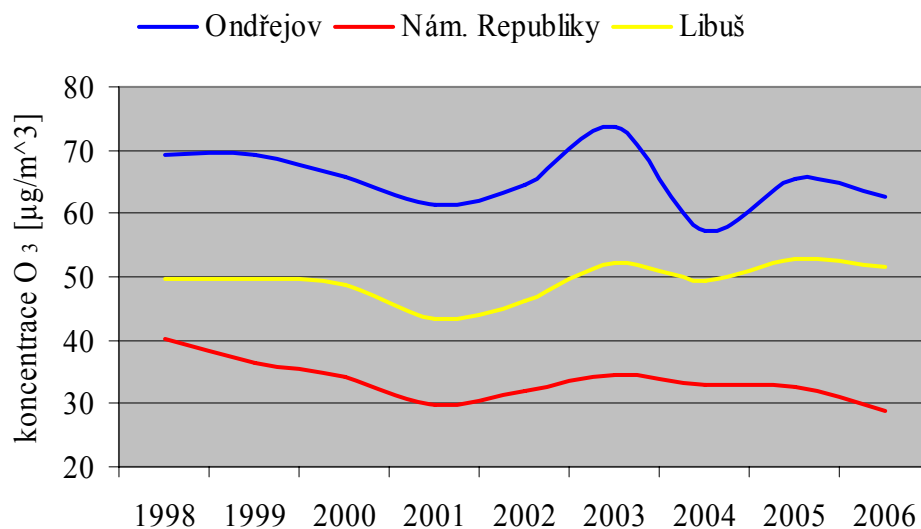
Zdroj: Guicherit; Roemer, 2000

7.1 TRENDY KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU V POSLEDNÍCH LETECH

Od 90. let minulého století a během 21. století v Evropě se míra růstu průměrné koncentrace ozonu významně přiblížila nule. Na několika málo, zatím pouze mimoevropských stanicích je pozorován dokonce trvalý, i když zatím mírný, pokles.

Ani hodnocené stanice nevykazují jednoznačný trend, ve všech případech koncentrace spíše oscilují okolo hladiny přibližně 66 až $67 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ v případě Ondřejova, okolo $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ na Náměstí republiky a okolo $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ na Praze Libuši.

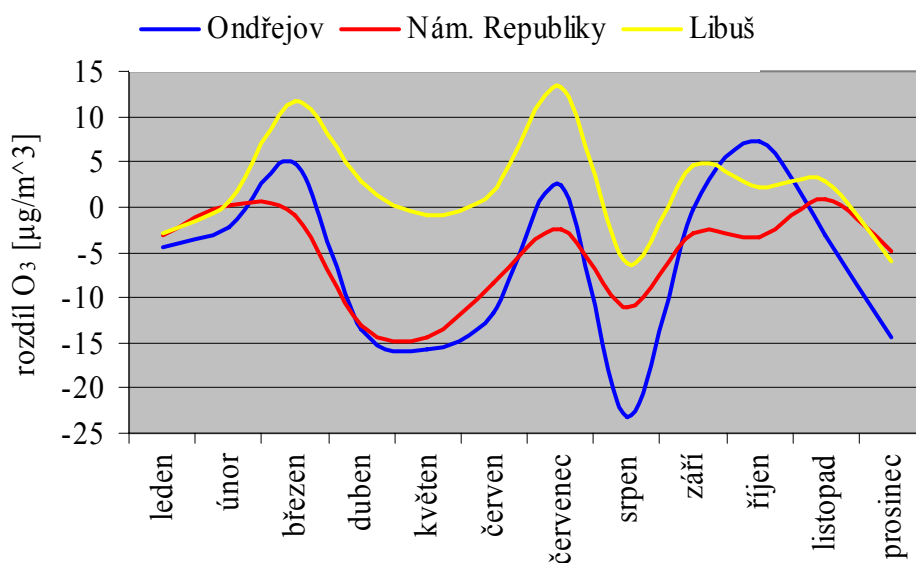
Graf č. 2: Průměrné roční koncentrace přízemního ozonu.



Zdroj: ČHMÚ

Významnější trendy lze nalézt v hodnocení rozdílů průměrných měsíčních koncentrací z tříletých období 1998 až 2000 a 2004 až 2006. Na všech stanicích došlo k poměrně významnému poklesu během srpna, na Ondřejově a Náměstí Republiky i během dubna až června. Naopak nebyl zaznamenán jediný měsíc, během kterého by došlo k nárůstu koncentrace u všech třech stanic zároveň.

Graf č. 3: Odchylka průměrných měsíčních koncentrací z období 2004 až 2006 oproti období 1998 až 2000.



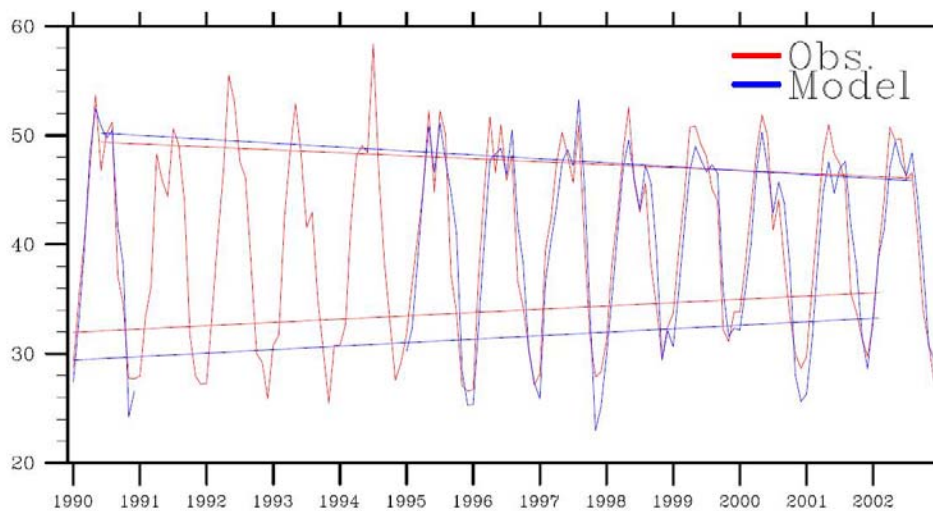
Zdroj: ČHMÚ

Dále na většině evropských stanic dochází ke snižování maximálních denních koncentrací v jarní a letní části roku. A naopak, zejména v zimní části roku, k růstu těchto koncentrací. Tento trend je nejvíce patrný v sousedním Německu, Polsku a částečně i v severozápadních Čechách.

Graf č. 4: Měsíční průměry maximálních denních koncentrací z 54 evropských stanic.

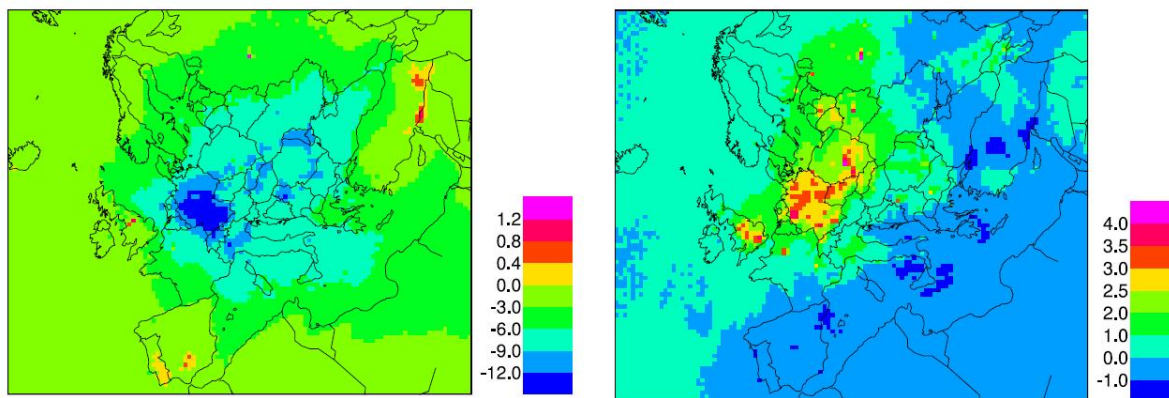
červená linie ... naměřené hodnoty

modrá linie ... vypočítané hodnoty pomocí fotochemického modelu EMEP



Zdroj: Jonson et al., 2006

Graf č. 5: Rozdíl (ppb 2002 – ppb 1990) průměrů denních maxim koncentrace ozonu během června, července a srpna (vlevo) a ledna a února (vpravo).



Zdroj: Jonson et al., 2006

8 ÚLOHA SLUNEČNÍHO ZÁŘENÍ

Z předcházejících kapitol je zřejmé, že tvorba troposférického ozónu je závislá na dodávané energii. Za běžných atmosférických podmínek látky v ovzduší spolu totiž jen zřídka reagují (*Fiala, Závodský, 2003*), tepelná energie molekul většinou nepostačuje na termické aktivace reakcí a elektrické výboje a kosmické záření jsou z globálního hlediska nevýznamné (*Holoubek et al., 2005*). Potřebná energie k iniciaci chemické reakce je nejčastěji získána absorpcí fotonu slunečního záření, hovoříme tedy o fotochemické aktivaci.

Získanou energii může částice předat jiným částicím (prostřednictvím srážek nebo přenosu energie), nebo vyzářit formou fluorescenčního záření. V případě, že kvantum absorbované energie je vyšší než vazebné síly v molekule, dojde k fotodisociaci (rozpad molekuly na více částí).

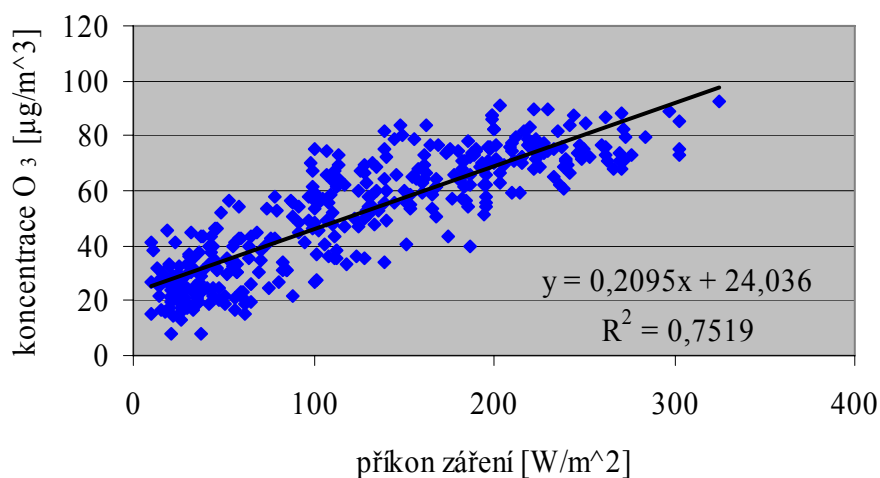
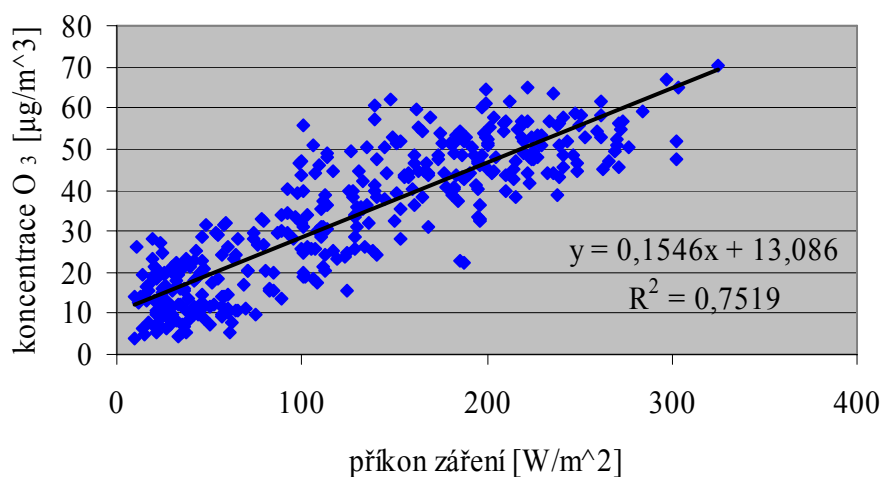
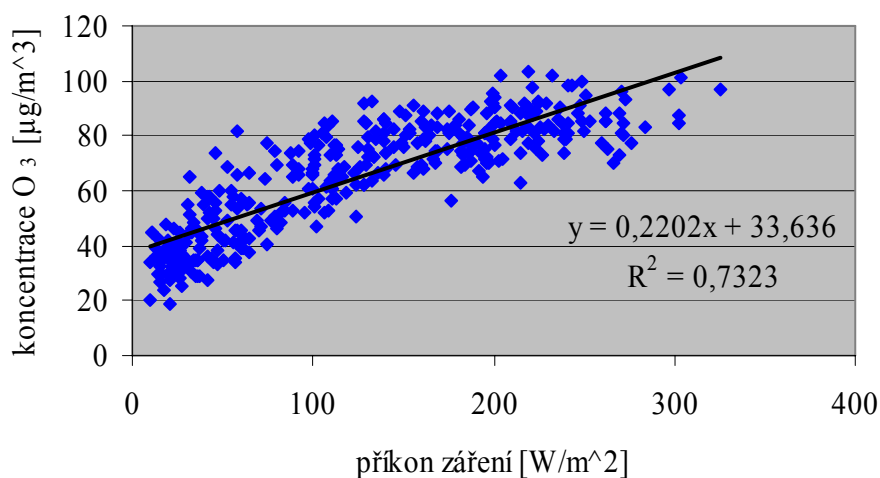
Sluneční záření je elektromagnetické vlnění, které lze podle vlnové délky dělit na několik oblastí – ultrafialové, viditelné, infračervené atd. Celkový příkon slunečního záření oproštěný od vlnové délky se označuje jako globální záření.

Klíčovou úlohu při vytváření ozónu hraje UV záření o vlnových délkách 100 až 400 nm. Spektrum UV záření lze podrobněji členit na vzdálenou oblast s vlnovými délkami pod 200 nm a na blízkou oblast s vlnovými délkami od 200 do 400 nm. Blízkou oblast UV záření můžeme s ohledem na biologické účinky i nadále rozlišovat podle vlnových délek, pásmo nejkratších ultrafialových délek o rozsahu 200 až 280 nm se nazývá UV-C záření, pásmo o rozsahu 280 až 320 nm UV-B záření a pásmo o rozsahu 320 až 400 nm UV-A záření (*Kane, 2002*).

Před vstupem do atmosféry tvoří ultrafialové záření přibližně 7 % energie slunečního záření (*Bednář, 2003*) a jeho význam spočívá ve fotodisociaci molekul NO_2 , zatímco globální záření zvyšuje teplotu, což urychluje průběh chemických reakcí vedoucích k produkci ozónu.

Vztah průměrné denní koncentrace troposférického ozónu a denního příkonu globálního záření lze nejlépe popsat lineární závislostí. Pouze v případě Ondřejova je nepatrně těsnější mocninná funkce, ovšem vzhledem k pozdějším analýzám je vhodnější použít ve všech třech případech stejný typ závislosti.

Graf č. 6: Závislost průměrných denních hodnot koncentrace přízemního ozónu a globálního záření na stanici Ondřejov (nahore), Náměstí republiky (uprostřed) a Libuš (dole).



Zdroj: MSP; ISKO

Denní úhrn dopadajícího záření je obecně ovlivněn dvěma hlavními faktory, a to množstvím záření dopadajícího na horní hranici atmosféry a zeslabením (extinkcí) záření při průchodu atmosférou. Množství záření dopadajícího na horní hranici atmosféry odpovídá deklinaci Slunce, jejíž změny jsou patrné pouze během delšího časového úseku, proto je hodnocení vztaženo na roční režim.

Extinkce záření atmosférou je ve vztahu k troposférickému ozónu určena zejména absorpcí celkovým ozónem, oblačností a absolutní vlhkostí. Z prostorového hlediska změny těchto faktorů odpovídají zejména nadmořské výšce. Nad vyššími polohami uvažujeme méně mocný sloupec vzduchu a zároveň klesá obsah vodní páry ve vzduchu, proto předpokládáme intenzivnější radiaci a tedy i vyšší ovlivnění faktory souvisejícími s extinkcí záření pro stanice s vyšší nadmořskou výškou. Tyto faktory se mohou rapidně měnit i během krátkého úseku v řádu dvou až tří dní, proto je hodnocení vztaženo na krátkodobé epizody.

Ostatní vlivy týkající se průchodu záření jsou v této práci považovány za nepodstatné a jejich působení bude považováno za nulové, pozornost je věnována zejména výše zmíněným faktorům. V následující části se pokusíme popsat působení jednotlivých faktorů a také kvantifikovat míru jejich vlivu na koncentraci troposférického ozónu.

9 OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU SLUNEČNÍ DEKLINACÍ

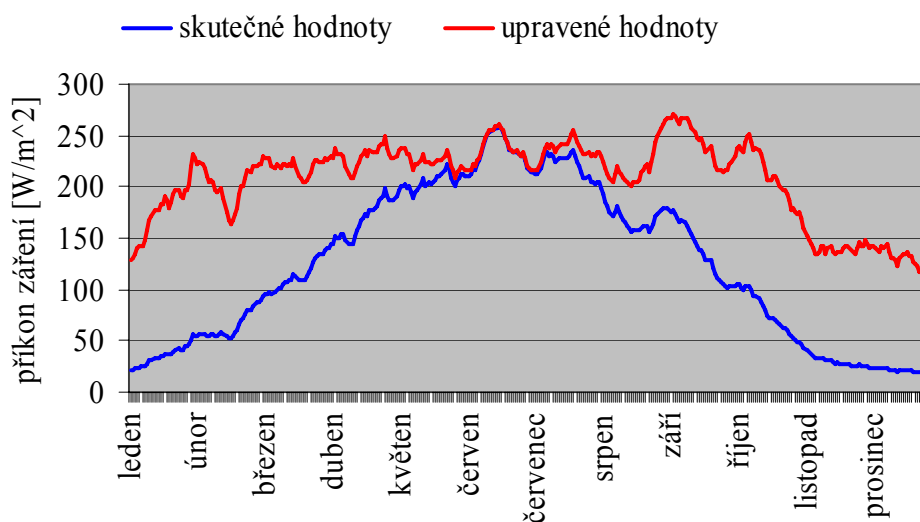
Výškou Slunce nad obzorem je dán úhel, pod kterým radiace dopadá na horní hranici atmosféry a tedy i na zemský povrch a zároveň určuje dobu trvání slunečního svitu. Pokud Slunce během dne vrcholí vysoko nad obzorem, bude záření dopadat pod nejmenším úhlem a bude dlouhá doba slunečního svitu, důsledkem čehož bude vysoký i denní úhrn záření. Ovšem pokud hodnotíme změny vůči předcházejícímu dni, je denní změna maximální výšky Slunce nad obzorem zanedbatelná. Nejvyšších hodnot dosahuje v období rovnodenností, přibližně 0,4 stupně, nejnižších v období slunovratů, přibližně 0,25 úhlových minut.

Při odfiltrování vlivu délky časového úseku, po který je Slunce nad obzorem, a vlivu úhlu, při kterém Slunce vrcholí, vycházíme z denních údajů o východu, západu a deklinaci Slunce převzatých z Hvězdářské ročenky vždy pro příslušný rok. Určíme maximální dobu, po kterou je Slunce nad obzorem, a maximální deklinaci a poté vynásobíme ostatní dny koeficienty, které tyto rozdíly vyrovnají. Denní úhrn záření dopadající na horní hranici atmosféry během každého dne v roce bude poté vždy konstantní na určité zeměpisné šířce a bude odpovídat maximálnímu možnému příkonu (pro 50. stupeň severní zeměpisné šířky přibližně 550 W/m^2). Ovšem hodnota 550 W/m^2 je snížena v důsledku zeslabení záření při průchodu atmosférou. Minimální úroveň zeslabení dosahuje zhruba 60 W/m^2 .

Graf č. 7 znázorňuje hodnoty průměrného denního příkonu globálního záření odpovídající skutečnosti (tj. skutečně naměřené) a hodnoty upraveného příkonu zbavené vlivu oběhu Země kolem Slunce (tj. skutečné hodnoty vynásobené příslušnými koeficienty). Po odstranění tohoto vlivu je režim globální radiace v místě pozorování určen výhradně extinkcí záření při průchodu atmosférou, která dosahuje nejvyšších hodnot v období listopadu až ledna. Jak bude vysvětleno v následujících kapitolách, míra zeslabení záření souvisí zejména s oblačností, jejíž roční maximum právě v těchto měsících je dáno častým výskytem vrstevnatých oblaků.

Rozdíl mezi křivkami v grafu č. 7 odpovídá vlivu výšky Slunce nad obzorem. V období zimního slunovratu se skutečné hodnoty pohybují na úrovni 15 % upravených hodnot, dopadá tedy přibližně šestkrát méně záření než v období letního slunovratu.

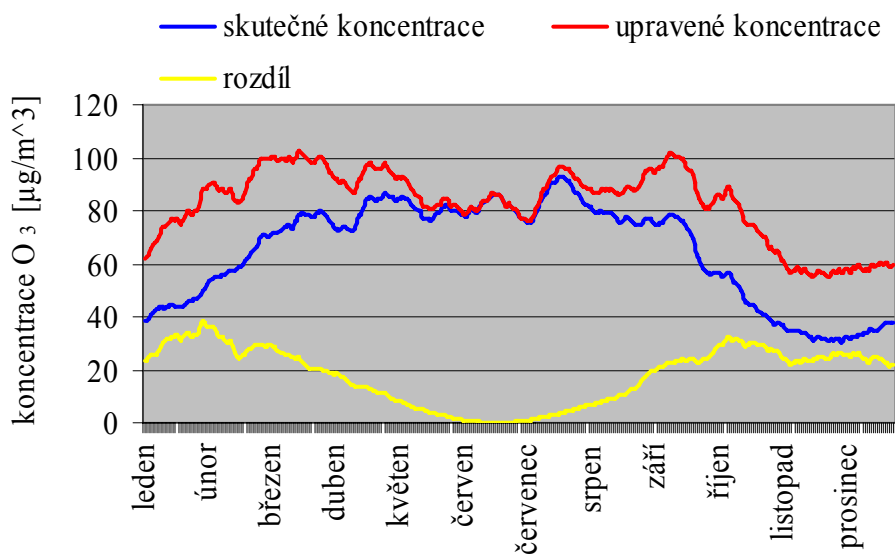
Graf č. 7: Roční režim globálního záření pro skutečně naměřené hodnoty a pro hodnoty zbavené vlivu dráhy oběhu Země. Shlazeno 15denním klouzavým průměrem.

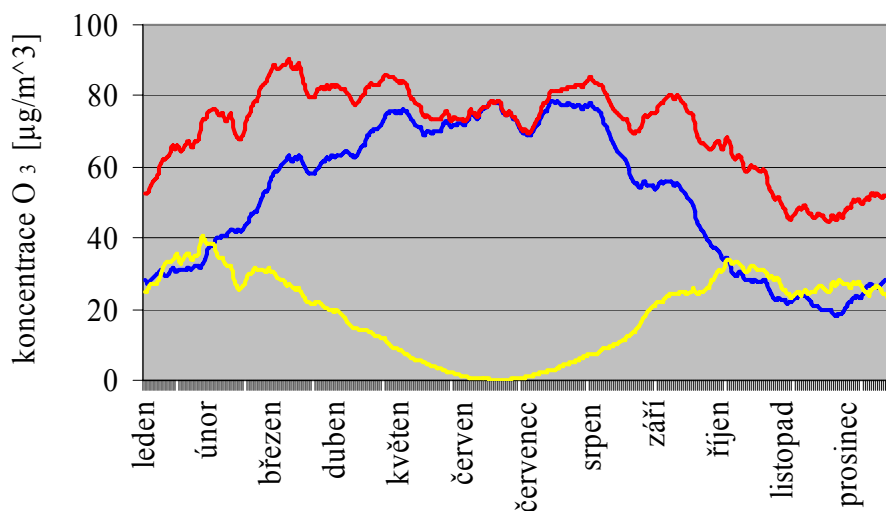
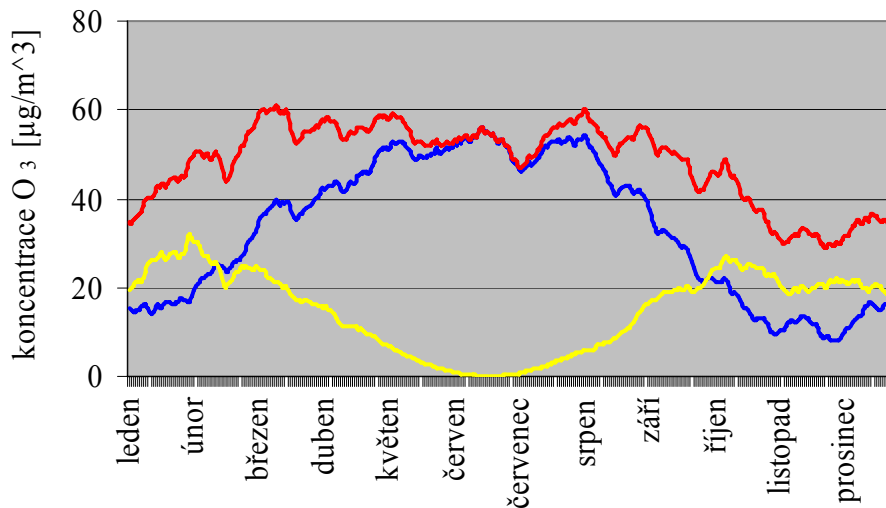


Zdroj: MSP

Pokud křivky z grafu č. 7 dosadíme do rovnic pro výpočet koncentrace přízemního ozonu z průměrného denního příkonu globálního záření, získáme snížení koncentrace ozonu v důsledku změny výšky Slunce nad obzorem oproti dni s nejvyšší deklinací Slunce.

Graf č. 8: Vztah skutečné a upravené koncentrace přízemního ozonu na stanici Ondřejov (nahore), Náměstí republiky (uprostřed) a Libuš (dole). Shlazeno 15denním klouzavým průměrem.





Zdroj: MSP; ISKO

Při odfiltrování změny výšky Slunce nad obzorem je poté roční režim přízemního ozonu (červená linie) více vyrovnaný, určený pouze ročním chodem jednotlivých faktorů – oblačnosti, celkového ozonu atd. Minimum připadá na konec podzimu až počátek zimy, nevýrazná maxima na jaro a konec léta.

Dále je patrné, že na stanici Ondřejov a Libuš působí vliv výšky Slunce nad obzorem na průměrnou denní koncentraci přízemního ozonu až na úrovni 40 µg/m³, zároveň variační rozpětí koncentrace přízemního ozonu (modrá linie) na obou stanicích je přibližně 50 µg/m³. Lze tedy vyvodit, že z dlouhodobého hlediska se pokles deklinace na zimním poklesu koncentrace podílí přibližně 80 %.

Situace na stanici Náměstí republiky je víceméně podobná, snížení koncentrace přízemního ozonu v důsledku deklinace dosahuje přibližně $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, což představuje asi 75 % variačního rozpětí koncentrace přízemního ozonu.

Nutno však dodat, že výška Slunce nad obzorem nemá výraznější vliv na krátkodobé epizody prudkého zvýšení či snížení koncentrace přízemního ozonu v řádu dvou až tří dní. Během této poměrně krátké doby můžeme deklinaci Slunce považovat za konstantní, kdežto faktory týkající se zeslabení při průchodu paprsku atmosférou se mohou během této krátké epizody prudce měnit. Změna koncentrace přízemního ozonu v důsledku náhlé změny extinkce záření při průchodu atmosférou může v těchto případech dosáhnout až několik desítek $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vůči koncentraci během předcházejícího dne, přičemž vliv výšky Slunce nad obzorem je zanedbatelný.

10 OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU STAVEM CELKOVÉHO OZONU

V této kapitole objasníme vliv celkového množství ozonu na koncentraci přízemního ozonu, z globálního měřítka změna celkového množství ozonu ovlivňuje celkovou produkci a destrukci ozonu prostřednictvím dvou mechanismů, a to změnou velikosti toku ozonu ze stratosféry do této oblasti a změnou příkonu UV-B záření dopadajícího do této oblasti.

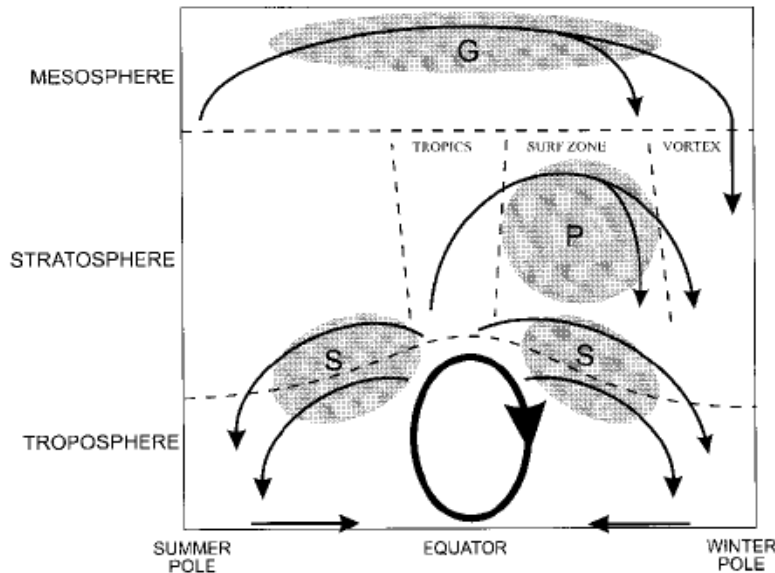
10.1 VÝMĚNA VZDUCHOVÝCH HMOT MEZI STRATOSFÉROU A TROPOSFÉROU

Před 25 lety se myslelo, že veškerý troposférický ozon, vyjma regionů s vysokou mírou urbanizace, původně vznikl ve stratosféře a posléze byl klesajícím prouděním transportován do troposféry, kde vyvažoval úbytek ozonu v blízkosti zemského povrchu. Dnes víme, že ve většině regionů převládá lokální produkce i destrukce přízemního ozonu prostřednictvím fotochemických reakcí nad množstvím ozonu transportovaného ze stratosféry (*Crutzen et al., 1999*), což ovšem neznamená, že množství takto transportovaného ozonu není významné.

Meridionální transport plynných polutantů ve stratosféře je řízen Brewer-Dobsonovou cirkulací, jenž si lze představit jako systém buněk globálního měřítka, ve kterém dochází k pohybu vzduchu od oblastí tropických šířek k směrem k pólům. Časový rozsah cirkulace jsou dva roky.

V nižší stratosféře v sobě tento systém zahrnuje výstupné proudění skrze tropickou tropopauzu, transport vzduchu do středních a vyšších zeměpisných šířek a jeho sestupné proudění. V horní části stratosféry je tento systém dán jednoduchou buňkou, ve které je po výstupu nad tropickými šířkami vzduch transportován buď jižním nebo severním směrem vždy k zimnímu pólu.

Schéma č. 2: Meridionální cirkulace v atmosféře. Tučně tištěná elipsa představuje Hadleyho buňku, stínované regiony označují oblasti zodpovědné za řízení stratosférické a mezoférické cirkulace a šipky ukazují na hlavní směry pohybu vzduchu.



Zdroj: Plumb, 2002

Transportovaný ozon ze stratosféry do troposféry může mít tedy dvojitý původ. Může se jednat o ozon, jenž vznikl v troposféře, prodělal výstup tropickou tropopauzou, následně byl přemístěn a sestupným prouděním se dostal opět do troposféry. V druhém případě jde o ozon, který vznikl ve stratosféře a sestupným prouděním se dostal do troposféry.

V důsledku úbytku ozonu zejména ve spodní vrstvě stratosféry došlo v letech 1970 až 1995 k poklesu transportovaného ozonu až o 30 % (*Fusco, Logan, 2003*). Nicméně od konce 90. let minulého století se pokles transportovaného ozonu zastavil a jeho množství se obnovuje (*Newchurch et al., 2003*). V současné době je množství takto do troposféry transportovaného ozonu odhadováno přibližně na $420 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$ (*Grewe, 2006*), graf č. 9 zachycuje průměrnou distribuci tohoto toku. Výsledkem je, že tok vzduchových hmot ze stratosféry přispívá k množství ozonu v troposféře nad Evropou přibližně 18 % (*Derwent et al., 2004*).

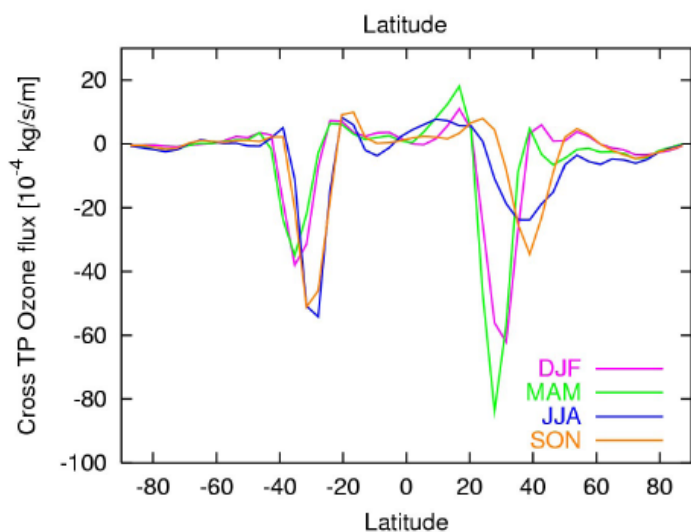
Graf č. 9: Průměrný tok ozonu ze stratosféry do troposféry.

DJF ... prosinec, leden, únor

JJA ... červen, červenec, srpen

MAM ... březen, duben, květen

SON ... září, říjen, listopad



Zdroj: Grewe, 2006

S přihlédnutím k výše uvedenému lze vyslovit předpoklad, že závislost koncentrace přízemního ozonu na sestupném proudění stratosférického ozonu je pozitivní. S vyšším množstvím stratosférického ozonu bude vyšší i tok do troposféry a tedy i koncentrace přízemního ozonu. Ovšem k potvrzení této závislosti je třeba využít geochemického modelu atmosféry, jenž je schopen velikost tohoto toku vymodelovat, proto se zaměříme spíše na druhý mechanismus.

10.2 OVLIVNĚNÍ ZÁŘENÍ ABSORPCÍ OZONEM

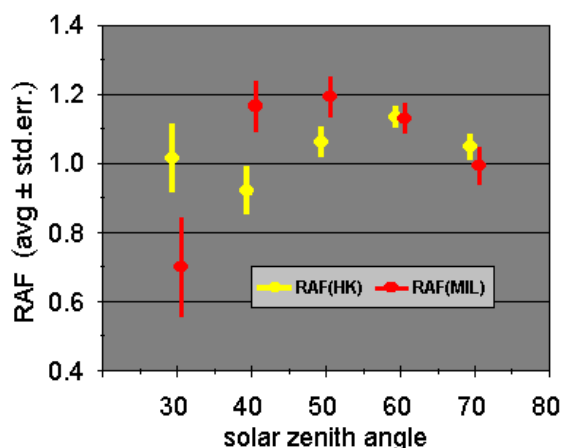
UV záření absorbují především molekulový kyslík a ozon, vedle nich jsou ale schopny UV radiaci pohlcovat i sírné a dusíkaté dioxiny (SO_2 , NO_2), ovšem přímý účinek těchto dvou sloučenin je zanedbatelný.

Působení jak kyslíku, tak ozonu na UV záření není uniformní, velmi silně závisí na vlnové délce. Krátkovlnné UV-C záření ($\lambda \leq 242$) je totálně absorbováno při fotodisociaci molekulového kyslíku, delší UV-C záření a krátkovlnné UV-B záření ($\lambda \leq 290$ nm) je v zemské atmosféře rovněž totálně absorbováno, a to zejména při fotodisociaci ozonu. V intervalu vlnových délek 290 až 325 nm postupně klesá s rostoucí délkou vln schopnost ozonu toto záření absorbovat a UV-A záření, až na nejkratší vlnové délky $\lambda \leq 325$ nm, není již téměř ozonem ovlivněno, není ani absorbováno téměř žádnou jinou složkou zemské

atmosféry (Webb, 1997; Guicherit, Roemer, 2000). Dosahuje tedy povrchu planety minimálně zeslabeno.

Výsledná intenzita záření dopadajícího do místa pozorování v oblasti od 290 nm až do 325 nm tedy velmi zobra, až o několik řádů, vzrůstá s rostoucí délkou vln. K odhadu nárůstu intenzity UV-B záření jako důsledku poklesu celkového ozonu v atmosféře slouží Radiative Amplification Factor (RAF), definovaný jako procentuální nárůst příkonu UV-B záření dopadajícího na zemský povrch způsobený snížením sloupce atmosférického ozonu o 1 % v podmínkách bezoblačné atmosféry (Mc Kenzie et al., 1991). Pro Solární a ozonovou observatoř v Hradci Králové dosahuje průměrných hodnot 0,9 až 1,2 podle výšky Slunce nad obzorem. Pro změny celkového ozonu v řádu několika procent můžeme závislost považovat za lineární, součinem RAF a skutečného poklesu celkového ozonu tedy získáme nárůst dopadajícího UV-B záření.

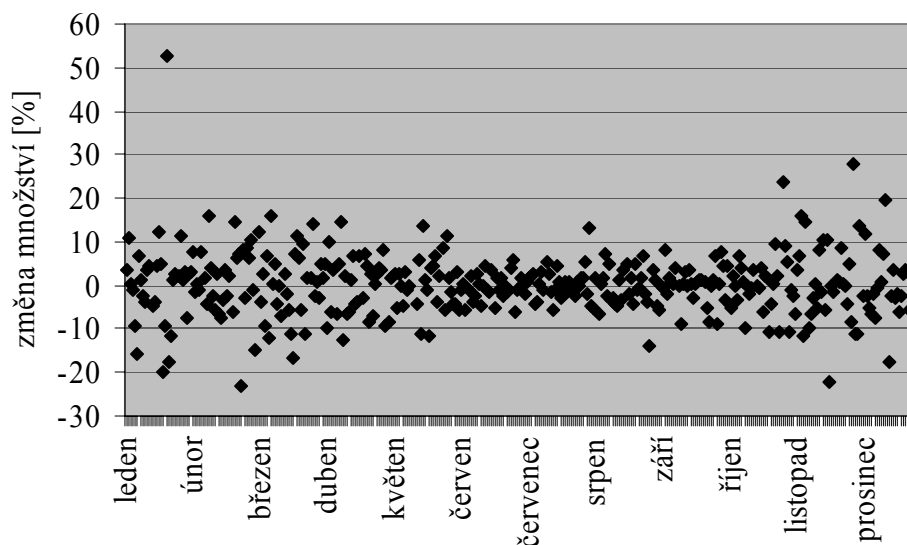
Graf č. 10: RAF pro observatoř Hradec Králové (HK) a Milešovka (MIL).



Zdroj: ČHMÚ

Graf č. 11 zobrazuje průměrnou změnu množství celkového ozonu oproti předchozímu dni za sledované období na observatoři v Hradci Králové. Největší změny připadají na období listopad až březen, v tomto období tedy předpokládáme, že se vliv příkonu UV-B záření na koncentraci přízemního ozonu bude projevovat nejsilněji. V ojedinělých případech, vyskytujících se zhruba jedenkrát ročně, může kladná změna dosáhnout téměř 55 % a záporná změna klesnout téměř k 25 %. Pro takto velké změny již lineární závislost neplatí, vypočtený pokles, resp. nárůst příkonu UV-B záření činí 38 %, resp. 37 % původního příkonu.

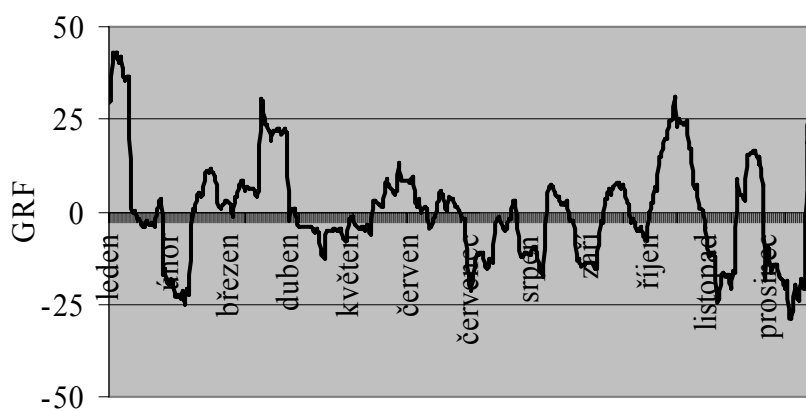
Graf č. 11: Změna celkového množství ozonu oproti předchozímu dni na observatoři v Hradci Králové pro rok 2006.



Zdroj: WOUDC

Jelikož změna množství ozonu se projevuje pouze v oblasti přibližně UV-B záření, které představuje asi 1,5 % energie globálního záření, nepředpokládáme, že by se výrazněji promítla do příkonu globálního záření. Pro tento účel definujeme faktor GRF (Global Radiation Factor) jako procentuální nárůst příkonu globálního záření způsobený poklesem celkového množství ozonu o 1 %. Maximální hodnota, které by měl GRF dosahovat je dána součinem $RAF \cdot 0,015$.

Graf č. 12: Faktor GRF pro stanici Pecný v roce 2006. Shlazeno 15denním klouzavým průměrem.



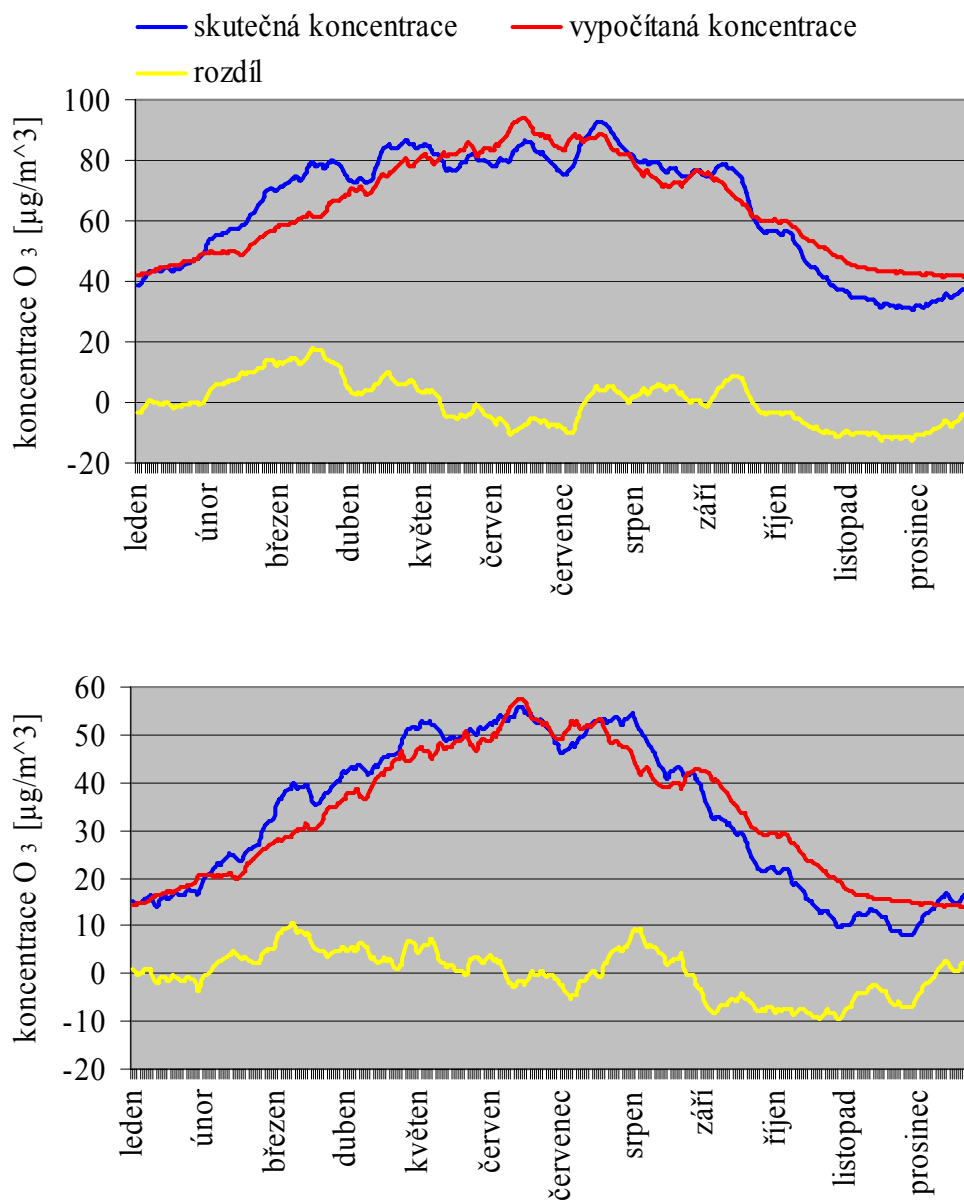
Zdroj: MSP; WOUDC

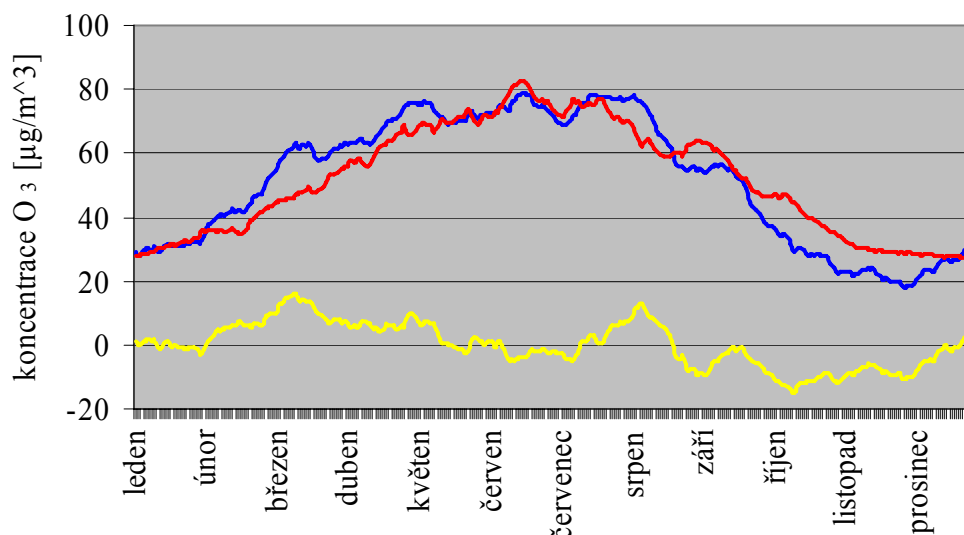
Z grafu je patrné, že GRF nemá jednoznačný průběh a skutečné hodnoty velmi výrazně převyšují hodnotu teoreticky odvozenou. Lze tedy vyvodit, že ostatní faktory, tj. oblačnost a absolutní vlhkost, mají vliv na příkon globálního záření mnohonásobně vyšší. Jelikož se režim výše uvedených prvků vždy neshoduje s režimem celkového ozonu, vyskytují se i epizody, během kterých je faktor GRF záporný. Absorpce celkovým ozonem tedy ovlivňuje globální záření zejména kvalitativně, nikoliv kvantitativně.

Při posouzení vlivu celkového ozonu na koncentraci přízemního ozonu jsou epizody nízkých stavů celkového ozonu silně spjaty s vysokou koncentrací přízemního ozonu. Jelikož je však častým průvodním jevem nárůstu tlaku snížení množství stratosférického ozonu (*Webb, 1997*), není příliš vhodné tyto prvky porovnávat přímo. S nárůstem tlaku totiž klesá oblačnost, která má zásadní vliv na příkon globálního záření. Pokud se zvýší příkon globálního záření, dojde k nárůstu koncentrace přízemního ozonu. Čelíme poté otázce, zda nebyly vysoké koncentrace přízemního ozonu vyvolány spíše vysokým příkonem globálního záření při nízké oblačnosti než UV-B zářením při poklesu celkového ozonu.

Jelikož tyto dva faktory působí velmi často souhlasně a vzájemně se zesilují, je poměrně obtížné rozlišit míru jejich vlivu, řešením by mohlo být nastavení vhodného filtru, který by omezil vliv globálního záření. Jelikož jsme dokázali, že celkové množství ozonu nemá vliv na příkon globálního záření, použijeme vztah mezi příkonem globálního záření a koncentrací přízemního ozonu. Určíme odchylku skutečně naměřené koncentrace od nejpravděpodobnější při daném příkonu globálního záření. Poté platí, že pokud bude odchylka kladná, skutečná koncentrace převyšuje teoreticky vypočítanou a naopak. Vzniklé odchylky můžeme porovnat se stavem celkového ozonu.

Graf č. 13: Skutečná koncentrace přízemního ozonu (červená linie), vypočítaná koncentrace přízemního ozonu (modrá linie) a jejich rozdíl (žlutá linie) na stanici Ondřejov (nahore), Náměstí republiky (uprostřed) a Libuš (dole). Shlazeno 15denním klouzavým průměrem.





Zdroj: MSP, ISKO

Vycházíme z předpokladu, že kladné odchylky by měly být spojeny s nízkým stavem celkového ozonu a naopak záporné odchylky s vysokým stavem. Určíme během sledovaného období všechny dny, kdy absolutní hodnota odchylky převyšovala kritickou hodnotu z tabulky č. 5 a tyto dny poté nazýváme dny zvýšené, resp. snížené koncentrace.

Tabulka č. 5: Rozložení dnů zvýšené a snížené koncentrace.

	stanice	minimální odchylka [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	počet			
			DJF	MAM	JJA	SON
dny zvýšené koncentrace	Ondřejov	+25	13	33	13	4
	Náměstí Republiky	+20	10	35	11	3
	Libuš	+25	16	37	19	5
dny snížené koncentrace	Ondřejov	-25	13	4	28	11
	Náměstí Republiky	-20	4	4	2	14
	Libuš	-25	10	4	10	30

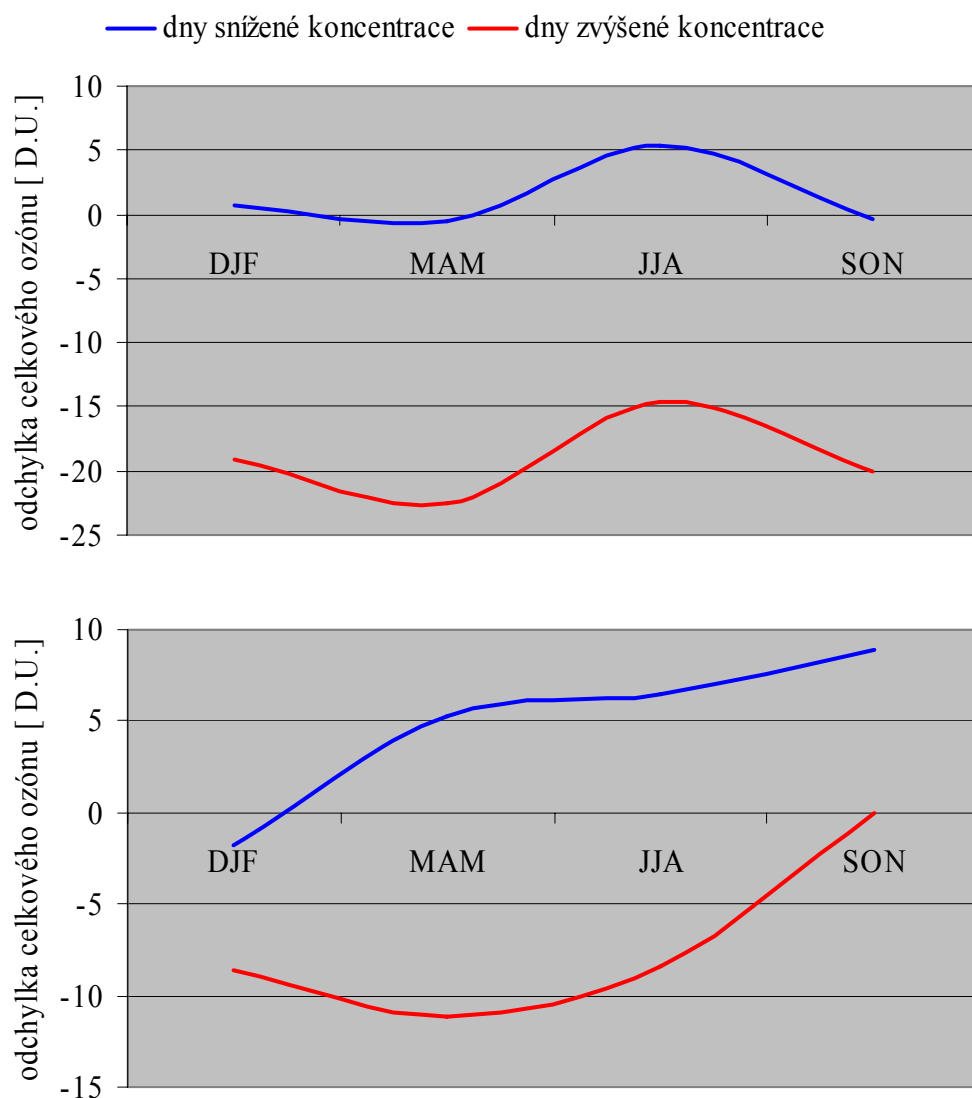
Zdroj: ISKO

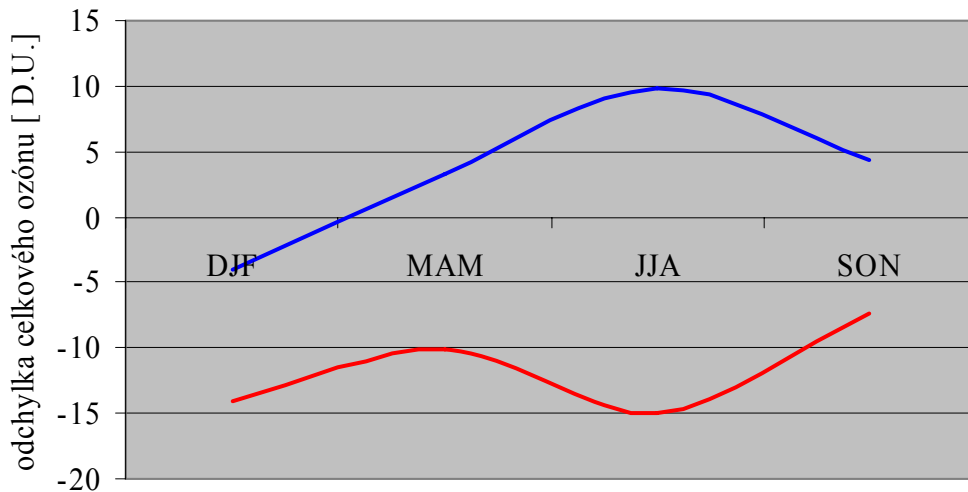
Při hodnocení stavu celkového ozonu oproti dlouhodobému průměru během těchto dní se potvrdila naše původní hypotéza. I po odfiltrování vlivu slunečního záření jsou dny zvýšené koncentrace poměrně výrazně spojeny s podprůměrným stavem celkového ozonu.

Obecně je vyšších odchylek dosaženo na stanici Ondřejov, kde díky vyšší nadmořské výšce očekáváme silnější vliv stavu celkového ozonu.

Jedinou výjimkou, kdy stav celkového ozonu nebyl za dnů zvýšené koncentrace podprůměrný, je období září až listopad na stanici Náměstí republiky, kdy průměrná odchylka od stavu celkového ozonu dosáhla přesně 0 D.U. Na této městské stanici lze ovšem předpokládat spíše vliv prekurzorů ozonu než vliv celkového ozonu.

Graf č. 14: Stav celkového ozonu vůči dlouhodobému průměru během dní se zvýšenými a sníženými koncentracemi přízemního ozonu na stanici Ondřejov (nahore), Náměstí republiky (uprostřed) a Libuš (dole).





Zdroj: ISKO, WOUDC

Naopak dny snížených koncentrací nejsou nijak výrazně spojeny s nadprůměrným stavem celkového ozonu. Na stanici Náměstí Republiky i Praha - Libuš v období prosinec až únor jsou tyto dny spojeny dokonce se zápornou odchylkou celkového ozonu, jenž by spíše odpovídala vyšším koncentracím přízemního ozonu. Ale jak už bylo nastíněno, na těchto stanicích předpokládáme výraznější vliv prekurzorů, jenž mohou díky své vysoké koncentraci silněji ovlivňovat koncentraci přízemního ozonu.

11 OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU OBLAČNOSTÍ A ABSOLUTNÍ VLHKOSTÍ

Předpokládáme, že změna oblačnosti a absolutní vlhkosti se narozdíl od změn celkového ozonu promítne do příkonu globálního záření. Tyto faktory tedy mohou být hodnoceny prostřednictvím globálního záření.

Působení oblaků spočívá zejména v odrazu záření od horní hranice oblačnosti (albedo oblaků se nejčastěji pohybuje od 50 do 80 %), aerosolovém (Mieovém) rozptylu a absorpci. Přičemž stupeň, jakým každý z procesů ovlivňuje dopadající záření, je dán zejména druhem oblaků, mocností a vlnovou délkou dopadajícího záření. Obecně však platí, že působení oblaků je s měnící se vlnovou délkou mnohem více jednotné než v případě ozonu. V prvním přiblížení můžeme dokonce zeslabení záření v rámci UV radiace považovat za nezávislé na vlnové délce a s podobným průběhem jako u viditelné části spektra (*Webb, 1997*).

Platí tedy, že jakákoliv vrstva oblaků zakrývajících Slunce zabraňuje přímému průchodu záření a redukuje tak jeho množství dopadající na zemský povrch. Bohužel při určování oblačnosti se nerozlišuje její druh, přičemž oblaka různých druhů působí různou intenzitou. Vliv oblaků vysokého patra není až tak výrazný, naproti tomu mocná temná vrstva oblačnosti může snížit příkon UV-B záření o více než 50 % (*Janouch, 1994*). Některá rozptýlená oblaka (např. *Cumulus humilis*) mohou naopak i zvýšit intenzitu ozáření zemského povrchu oproti čisté obloze, ovšem pouze během krátkého časového úseku, kdy jsou oblaka blízko Slunce, ale nepřekrývají ho.

Abychom mohli zhodnotit vliv oblačnosti, definujeme míru oslunění jako podíl doby, kdy Slunce není zakryto oblaky, a doby, kdy je Slunce nad obzorem. Doplněk míry oslunění se poté nazývá míra oblačnosti. V závislosti na změně míry oblačnosti dochází i ke změně příkonu dopadajícího záření.

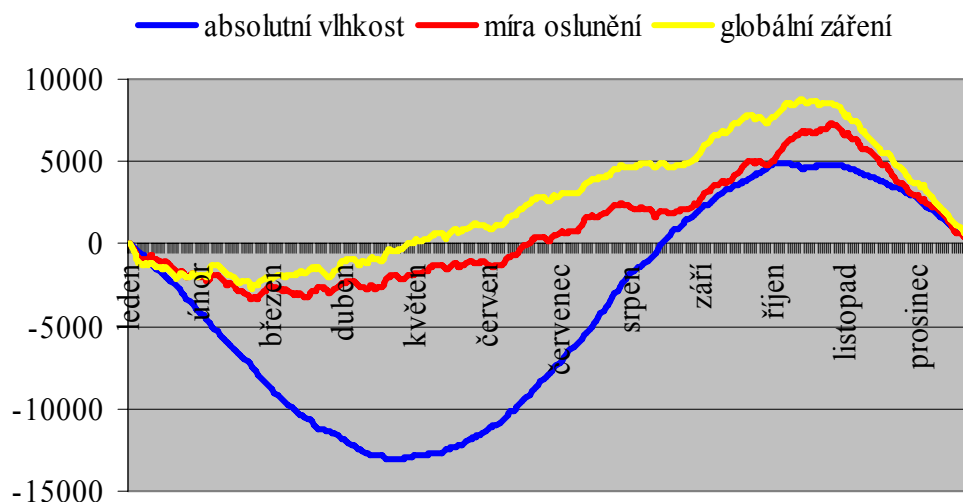
Vliv vodní páry spočívá zejména v absorpci infračerveného záření a molekulárním (Rayleighově) rozptylu. I bezoblačná atmosféra absorbuje 15 až 20 % vstupujícího záření a největší podíl má právě vodní pára. Ovšem nepředpokládáme, že by se zvýšené koncentrace vodní páry ve vztahu k absorpci záření mohly projevit ve změně příkonu UV záření, spíše ve změně příkonu infračervené radiace.

Molekulární rozptyl probíhá zejména na molekulách a jeho intenzita je dána převrácenou hodnotou čtvrté mocniny vlnové délky záření, UV záření je tedy relativně silně ovlivněno a při dopadu na zemský povrch kvantitativně dominuje difúzní složka. Změnu

absolutní vlhkosti můžeme považovat za změnu intenzity molekulárního rozptylu, s rostoucí absolutní vlhkostí by mělo docházet k zeslabení intenzity UV záření.

Při porovnání velikostí vlivů míry oslunění a absolutní vlhkosti na globální záření vycházíme z kumulativních procentuálních odchylek od průměru. Byly použity hodnoty globálního záření očištěné od vlivu oběhu Země kolem Slunce, pro které je závislost logicky těsnější. Z grafu č. 15 je patrné, že uvedené faktory mají relativně podobný režim, tedy pokud se zvyšuje míra oslunění, vzrůstá i absolutní vlhkost. Ovšem jelikož je jejich působení opačné, vlivy na globální záření se nesčítají, ale působí proti sobě. Lze tedy určit, že režim globálního záření je tedy řízen spíše mírou oslunění než absolutní vlhkostí.

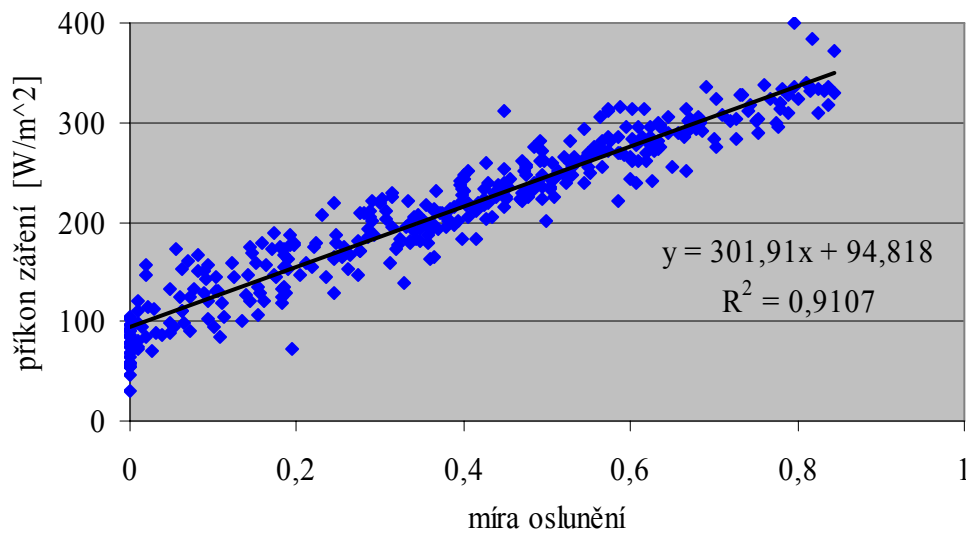
Graf č. 15: Kumulativní procentuální odchylky od průměru pro globální záření, míru oslunění a absolutní vlhkost.



Zdroj: MSP

Pokud chceme určit tvar závislosti mezi globálním zářením a mírou oslunění, nejvyšší koeficient spolehlivosti vykazuje lineární tvar. Směrnice přímky je přibližně 302 a jelikož se míra oslunění pohybuje v rozmezí od nuly do jedné, vliv míry oslunění na příkon globálního záření nepřekračuje 302 W/m².

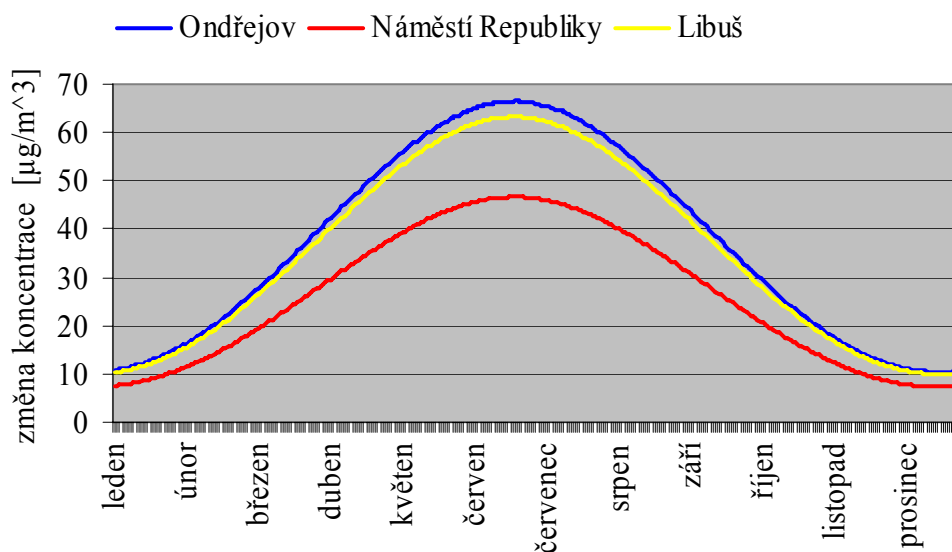
Graf č. 16: Závislost globálního záření na míře oslunění.



Zdroj: MSP

Ovšem stále se pohybujeme v hodnotách globálního záření zbavených vlivu oběhu Země kolem Slunce, rovnice tedy platí pouze pro den s maximální sluneční deklinací. Proto je nutné rovnici upravit výše popsanými koeficienty, poté lze z hodnot globálního záření určit koncentraci přízemního ozonu. Abychom odhadli maximální možný vliv míry oslunění, vypočítáme koncentraci přízemního ozonu pro dvě úrovně globálního záření. V prvním případě položíme míru oslunění rovnou nule, v druhém jedné, a rozdíl hodnot bude představovat maximální možnou změnu koncentrace přízemního ozonu způsobenou mírou oslunění.

Graf č. 17: Maximální změna koncentrace přízemního ozonu v důsledku změny míry oslunění.



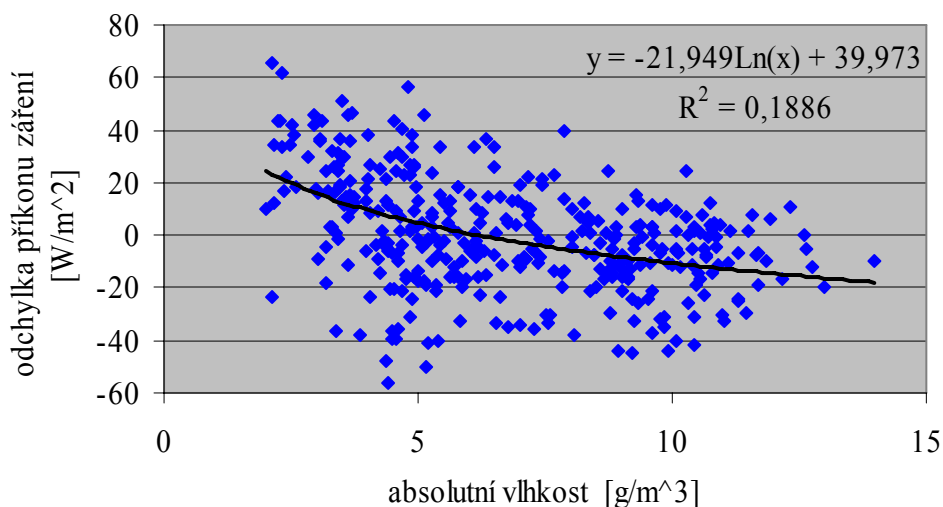
Zdroj: MSP

Je patrné, že na stanicích Ondřejov a Libuš je ovlivnění koncentrace přízemního ozonu změnou oblačnosti vyšší, a to přibližně o $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ v období nejintenzivnější sluneční radiace, což samozřejmě vychází ze silnější závislosti koncentrace přízemního ozonu na globálním záření. Kolísání míry oslunění vyvolá několikrát vyšší odezvu u koncentrace přízemního ozonu v letní části roku než v zimní. Důvodem je samozřejmě vyšší absolutní změna příkonu slunečního záření při proměnlivé míře oslunění v letních měsících než v zimních.

Denní změny míry oslunění nemají jednoznačný trend a maximální změny v řádu 0,8 jsou víceméně pravidelně rozmístěny během celého roku. To znamená, že se na změně koncentrace přízemního ozonu vůči předchozímu dni mohou podílet až 4/5 hodnoty uvedené v grafu č. 17 pro příslušné období.

Pokud od hodnot globálního záření odečteme trend oblačnosti, lze data porovnat s hodnotami absolutní vlhkosti. Nejtěsnější závislosti je popsána logaritmickou funkcí, není ovšem zdaleka tak jednoznačná jako v případě míry oslunění. Přesto je zjevný negativní vliv absolutní vlhkosti na příkon záření.

Graf č. 18: Závislost odchylky globálního záření na absolutní vlhkosti.



Zdroj: MSP

Režim absolutní vlhkosti je velmi podobný režimu teploty ve dvou metrech nad zemí, maxima dosahuje v červnu a červenci, minima v lednu a únoru, přičemž změna vůči předchozímu dni se v chladné části roku pohybuje maximálně okolo 1 g/m^3 , v teplé části roku sahá až k $2,5 \text{ g/m}^3$. Pro porovnání vlivu na změnu koncentrace přízemního ozonu vůči předchozímu dni uvedeme dvě situace platné pro stanici Ondřejov. V prvním případě pokles absolutní vlhkosti z $3,5$ na $2,5 \text{ g/m}^3$ při počáteční úrovni globálního záření 30 W/m^2 vyvolá zvýšení koncentrace přízemního ozonu přibližně o $1,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. V druhém případě pokles absolutní vlhkosti z 12 na $9,5 \text{ g/m}^3$ při počáteční úrovni globálního záření 280 W/m^2 způsobí zvýšení koncentrace přízemního ozonu zhruba o $1,1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Podobných výsledků, i když opět ne tak výrazných, tedy s nižším rozdílem mezi teplou a chladnou částí roku, dosáhneme i na ostatních stanicích.

Z výše uvedeného je vyplývající, že absolutní vlhkost má, i přes své nižší hodnoty denní změny, vliv spíše v chladné části roku, kdy se může na změně koncentrace přízemního ozonu ve srovnání s mírou oslunění podílet až $1/7$. Opačná situace nastává v letní části roku, kdy je vliv absolutní vlhkosti oproti míře oslunění minimální.

12 OVLIVNĚNÍ KONCENTRACE PŘÍZEMNÍHO OZONU PREKURZORY

Trendy koncentrace přízemního ozonu jsou v určité míře souhlasné s emisními trendy jeho prekurzorů, ovšem stále není v našich silách stanovit přesný kvantitativní vztah mezi tendencemi emisí prekurzorů a koncentrací ozonu (*Guicherit, Roemer, 2000*). Problematika spočívá, kromě provázanosti a rozsáhlosti celé troposférické chemie, zejména ve faktu, že přítomnost dusíku je předpokladem ke vzniku přízemního ozonu a zároveň představuje jednu z cest k jeho zániku.

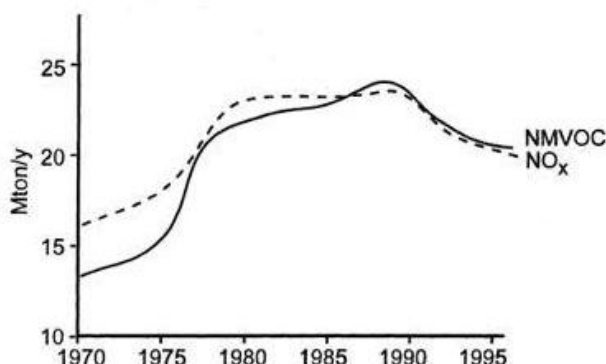
12.1 VÝVOJ ANTROPOGENNÍCH EMISÍ PREKURZORŮ PŘÍZEMNÍHO OZONU

Zvýšení antropogenních emisí, vypouštěných do ovzduší od počátku průmyslové revoluce přibližně v polovině 18. století, podstatně změnilo atmosférickou chemii a v celosvětovém měřítku vedlo k převaze produkce přízemního ozonu nad jeho destrukcí.

Obecně může být 20. století charakterizováno nárůstem antropogenních emisí prekurzorů ozonu. Na počátku minulého století byly tyto emise významně nižší než je tomu v současné době, v Evropě došlo během 20. století k jejich 8 až 10násobnému zvýšení (*Guicherit, Roemer, 2000*).

Ovšem v rámci celého století lze na území Evropy vymezit několik etap, v nichž ne vždy docházelo k růstu emisí. V období od roku 1900 do roku 1970 probíhal pozvolný nárůst, předpokládá se, že v průběhu těchto let se koncentrace dusíkatých iontů v ovzduší zvýšila čtyřikrát až pětkrát. Pro následující období 70. let bylo typické velmi prudké zvýšení emisí, během tohoto desetiletí let rostly emise NO_x až o 7 % ročně. V následujících 80. letech se nárůst výrazně snížil, nedosáhl ani 0,3 % za rok, a na konci desetiletí bylo zatím dosaženo maximálního ročního množství emitovaných látek.

Graf č. 19: Roční emise NO_x a NMVOC [Mt · rok⁻¹] pro území celé Evropy.

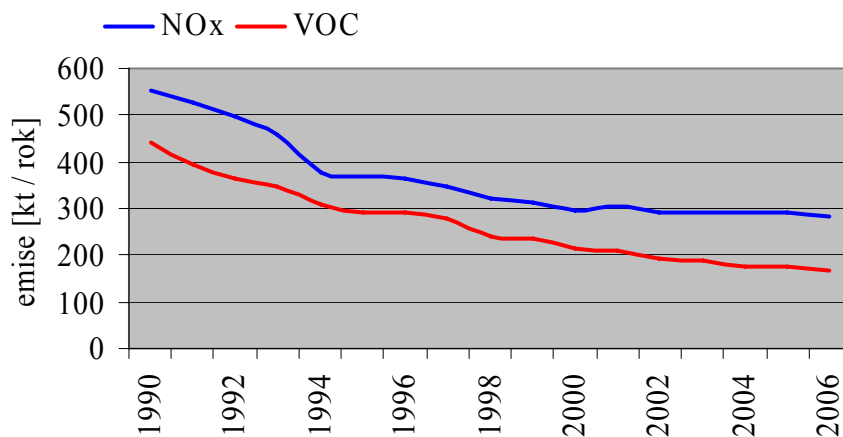


Zdroj: Guicherit, Roemer, 2000

V posledních patnácti letech, kdy si nejen Evropské země uvědomují nebezpečí znečišťování atmosféry, dochází k omezování škodlivých emisí. Tento pokles je v případě NO_x odhadován asi na 2 až 3 % ročně (Guicherit, Roemer, 2000), již v roce 1993 tedy činila koncentrace NO_x pouze 85 až 90 % koncentrace z roku 1989.

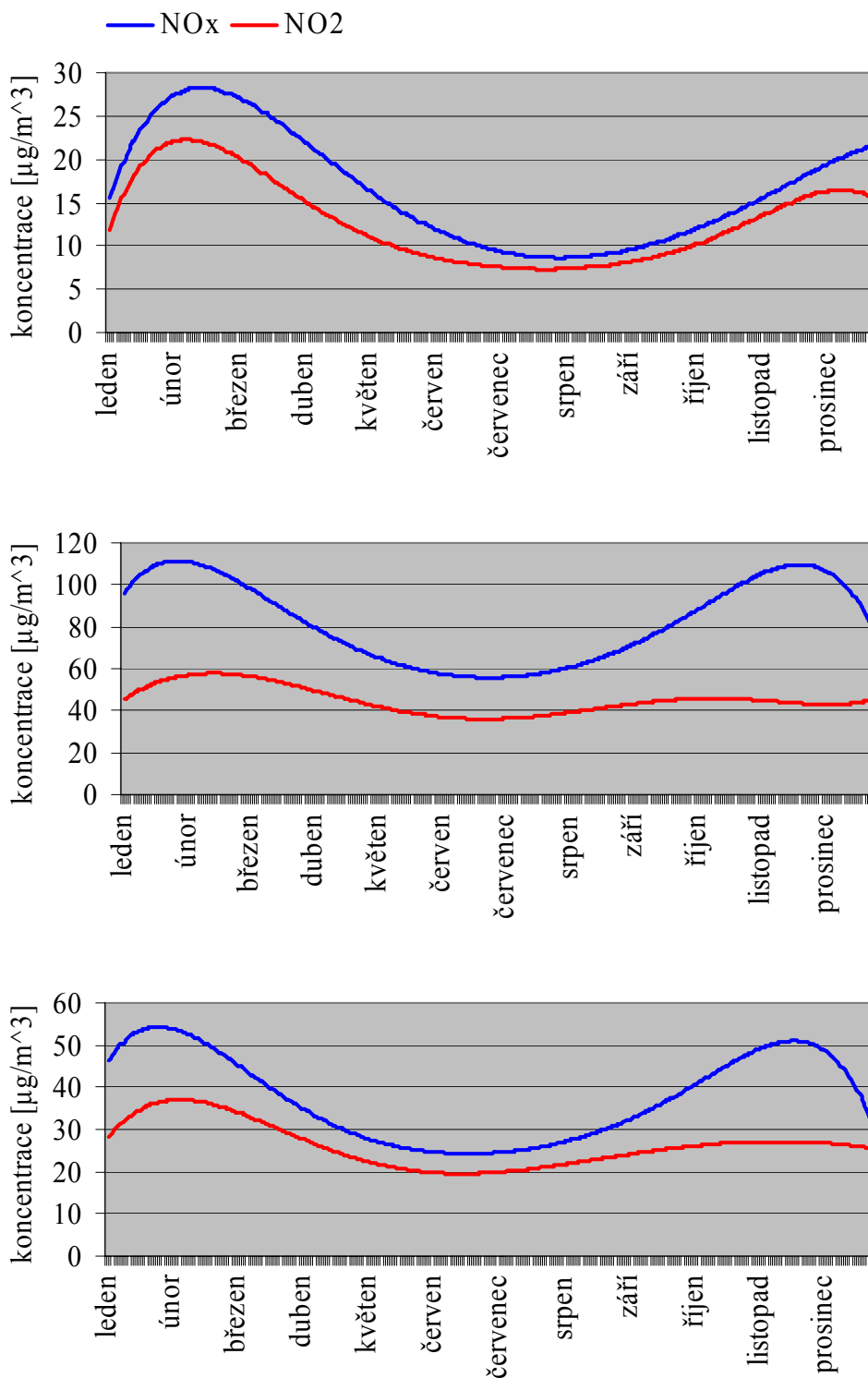
Sektory, jenž dominují v množství vypouštěných emisí NO_x, VOC a CO mají jednoznačnou roční variabilitu se zimním maximem a letním minimem. Jednou z mála výjimek je silniční doprava, která ovšem představuje ve většině evropských zemích naprosto dominantní zdroj emisí NO_x (často 40 až 50 % a tento podíl se stále zvyšuje) a jenž má obrácený roční režim s maximem v létě. V současné době dochází tedy v zimní části roku k rozsáhlejšímu omezování emisí NO_x, kdežto v letní části roku je toto snižování podstatně nižší.

Graf č. 20: Roční emise NO_x a VOC pro Českou republiku.



Zdroj: CENIA

Graf č. 21: Současný režim NO_x a NO₂ na stanici Ondřejov (nahore), Náměstí republiky (uprostřed) a Libuš (dole).



Zdroj: ISKO

12.2 PODMÍNKY PRO VZNIK A UDRŽENÍ VYSOKÉ KONCENTRACE OZONU V OVZDUŠÍ

Z reakcí uvedených v kapitole zabývající se vznikem ozonu je patrné, že schopnost vytvářet trvale vysokou koncentraci O_3 v troposféře závisí zejména na dvou hlavních podmínkách. První je oxidace VOCs, druhou je oxidace molekuly NO.

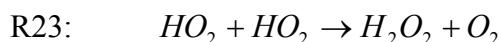
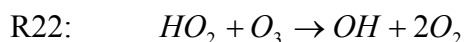
První podmínka je dána poměrem koncentrací NO_x a VOC. Nejpriznivější poměr mezi koncentracemi NO_x a VOC pro vytváření ozonu je $c(NO_x) : c(VOC) = 1 : 5$ až $1 : 10$ (Hůnová, Janoušková, 2004). Tento poměr je dán převrácenou hodnotou poměru rychlostních konstant reakcí $OH + NO_2$ a $OH + VOC$, jenž se v běžných podmínkách rovná přibližně 5,5 a závisí zejména na složení směsi VOC. Pokud tedy platí $c(NO_x) : c(VOC) \approx 1 : 5,5$, jsou množství v daný čas probíhajících reakcí NO_x a VOC s OH radikálem srovnatelná, což jsou ideální podmínky pro tvorbu ozonu.

Z pohledu časového měřítka se za běžných podmínek poměr koncentrací NO_x a VOC během delší doby příliš nemění. Z pohledu prostorového měřítka, pokud se vzdalujeme od antropogenních zdrojů emisí, koncentrace NO_x klesá rychleji než koncentrace VOC, důvodem jsou poměrně vysoké emise VOC z přirozených zdrojů (zejména terpenické uhlovodíky z vegetace), a tedy poměr $c(NO_x) : c(VOC)$ bude klesat. Výsledkem tohoto je postupný přechod z oblasti vysokého poměru do oblasti nízkého poměru. Omezujícím faktorem průběhu fotochemických reakcí na určitém jednom místě jsou tedy spíše aktuální meteorologické podmínky (sluneční záření, teplota atd.).

V oblastech s vysokým poměrem koncentrací NO_x a VOC, tedy bohatých na NO_x , převážná část OH radikálů potřebná k oxidaci VOC reaguje díky vysoké koncentraci s NO_2 a vytváří kyselinu dusičnou HNO_3 , což brzdí tvorbu ozonu. V oblastech s ideálním poměrem $c(NO_x)$ a $c(VOC)$ dochází ke kumulaci ozonu, zatímco v oblastech s nízkým poměrem se uplatňují spíše reakce alkylperoxy radikálů RO_2 směřující k tvorbě peroxidů a omezujících tvorbu ozonu.

Druhá podmínka je dána množstvím NO v ovzduší, podle koncentrace NO se dá předvídat chování HO_2 a RO_2 radikálu v prostředí. Hydroperoxy radikál HO_2 v reálné troposféře reaguje s NO (reakce 12), je-li poměr koncentrace NO a ozonu vyšší než $2 \cdot 10^{-3}$ (Holoubek et al., 2005), což při běžné koncentraci ozonu 30 až 50 ppb odpovídá minimální koncentraci NO 15 až 25 ppt. V oblastech, kde není tento limit pro tvorbu ozonu překročen dochází k jeho fotochemickému propadu. HO_2 dává přednost ozonu, případně dva radikály HO_2 reagují spolu (reakce 22 a 23).

Reakce popisující chování HO₂ radikálu v podmínkách nízké koncentrace NO.



Zdroj: Holoubek et al., 2005

Alkylperoxy radikál RO₂ v reálné troposféře reaguje s NO (reakce 15), je-li koncentrace NO vyšší než 30 ppt (*Holoubek et al., 2005*). V oblastech, kde tato podmínka není splněna, převládá reakce RO₂ radikálu s HO₂ radikálem (reakce 24), což vznik ozonu brzdí. Není totiž umožněna oxidace NO na NO₂ bez zániku ozonu.

Reakce popisující chování RO₂ radikálu v podmínkách nízké koncentrace NO.



Zdroj: Holoubek et al., 2005

Obecně tedy existují dva režimy chování HO₂ a RO₂ radikálů, v podmínkách nízké koncentrace NO vede oxidace organické sloučeniny k úbytku O₃ a naopak, v podmínkách vysoké koncentrace NO vede oxidace organické sloučeniny ke kumulaci ozonu.

Jelikož VOC v této práci nejsou diskutovány, můžeme ze získaných dat posoudit pouze druhou podmínku. Z analýzy dat ze sítě ISKO je zřejmé, že koncentrace NO prakticky neklesají pod 1 µg/m³, což při zanedbání korekce na tlak a teplotu představuje minimální koncentraci NO přibližně 0,75 ppb a peroxy radikály se tedy budou chovat ve shodě se vznikem a zachováním ozonu v prostředí.

12.3 VZTAH OXIDŮ DUSÍKU K VYSOKÝM KONCENTRACÍM PŘÍZEMNÍHO OZONU

Jak bude následně prokázáno, krátkodobé epizody zvýšených koncentrací přízemního ozonu se vyskytují za stavů nízké koncentrace oxidů dusíku a naopak. Jak už bylo zmíněno, data o VOC nebyla použita, a proto se můžeme pouze domnívat, že zkoumaná lokalita se nachází v oblasti vyššího poměru c(NO_x) : c(VOC). Po té by pokles koncentrace NO_x zákonitě vyvolal zvýšení koncentrace přízemního ozonu, jelikož by OH radikál v takovém případě nevytvářel spolu s NO₂ kyselinu dusičnou, ale dával by spíše přednost oxidaci VOC.

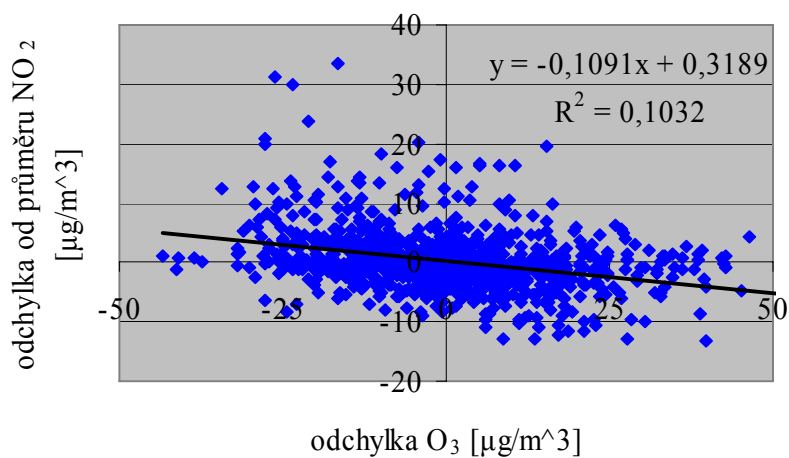
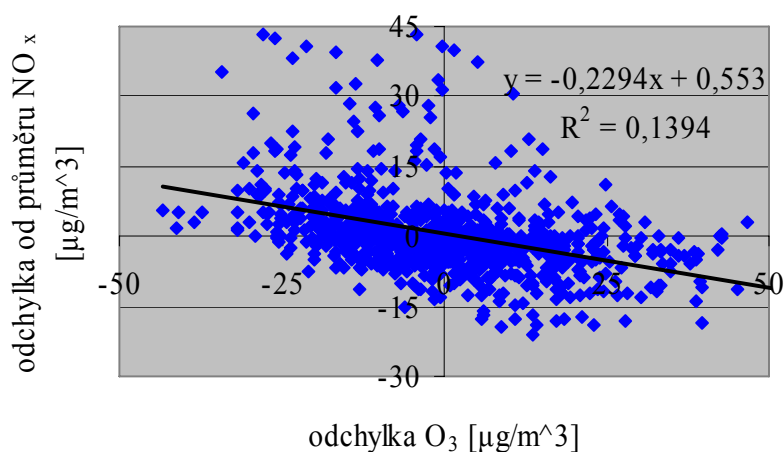
Pokles koncentrace oxidů dusíku vůči koncentraci VOC může být v prvním případě způsoben nadprůměrným příkonem záření v citlivé oblasti pod 400 nm, často spojeným s poklesem oblačnosti a stavu celkového ozonu, a zvýrazněným vysokou teplotou. Za takových podmínek by docházelo k zvýšené fotolýze NO_2 , což by s sebou neslo zdroj OH radikálů pro průběh reakcí produkujících ozon. Zároveň hlavní propad VOC (kromě nejjednoduššího aldehydu a ketonu) není fotolýza, ale oxidace OH radikálem (Holoubek et al., 2005), takže v důsledku zvýšení úhrnu UV záření koncentrace VOC příliš nepoklesne.

V druhém případě se může jednat o prostý pokles emisí ze silniční dopravy. Vliv jejich snížených emisí na koncentraci přízemního ozonu výstižně popisuje tzv. víkend efekt, kdy v Praze (a pravděpodobně i v ostatních větších městech) roste o víkendu koncentrace přízemního ozonu jako důsledek poklesu intenzity silniční dopravy (Borovanský, 2003). Jelikož emise VOC nejsou tak striktně spjaty se silniční dopravou jako NO_x , dochází opět k poklesu poměru $c(\text{NO}_x) : c(\text{VOC})$.

Závislost koncentrace přízemního ozonu na koncentraci oxidů dusíku je znázorněna na následujících grafech. Byly dány do souvislosti odchylky skutečně naměřené koncentrace přízemního ozonu od nejpravděpodobnější při daném příkonu globálního záření spolu s odchylkou koncentrace oxidů dusíku od průměru. Je vidět, že směrnice regresních přímek na stanici Náměstí Republiky dosahují výraznějších hodnot, což ukazuje na významnější závislost. Tato skutečnost byla již zmíněna v předcházejících kapitolách a je zajisté dána polohou stanice, jenž je ovlivněna městským prostředím.

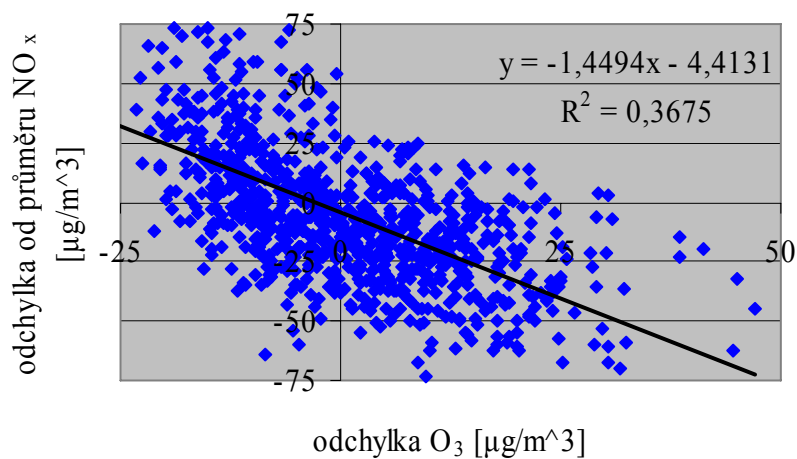
U obou stanic dosahují směrnice v případě NO_x nižších hodnot než v případě NO_2 , takže závislost mezi NO a O_3 musí být rovněž negativní a zároveň směrnice regresních přímek budou dosahovat hodnoty odpovídající rozdílu směrnic pro sumu oxidů dusíku a oxidu dusičitého. Zároveň se závislost ve všech případech ukazuje těsnější pro sumu NO a NO_2 .

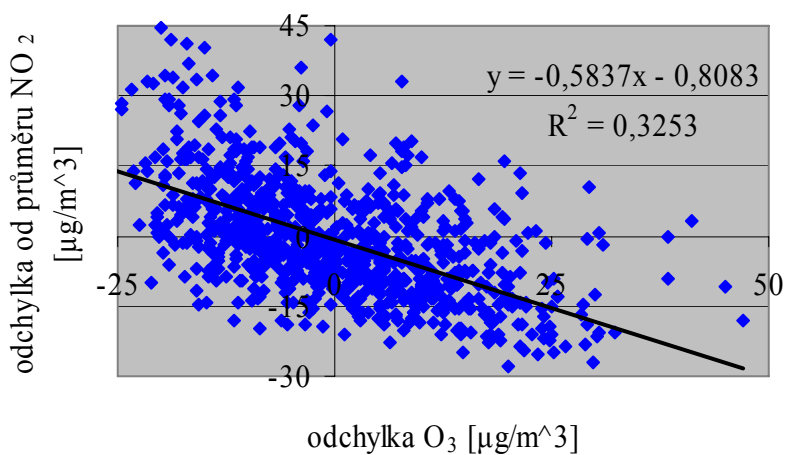
Graf č. 22: Závislost koncentrace přízemního ozonu na oxidech dusíku na stanici Ondřejov.



Zdroj: ISKO

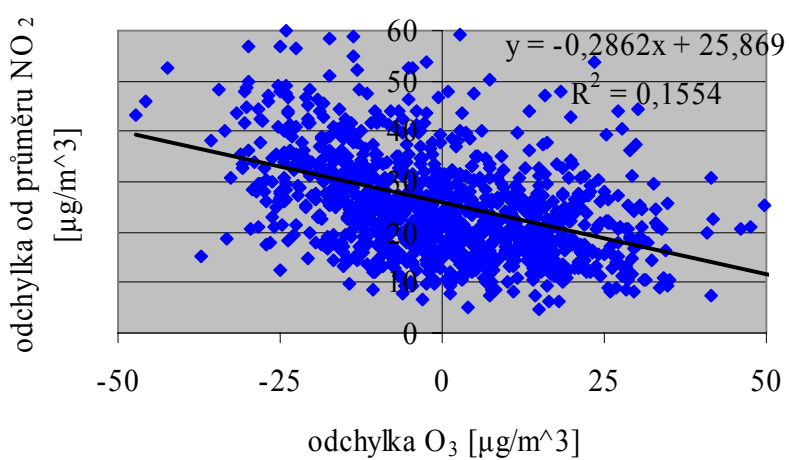
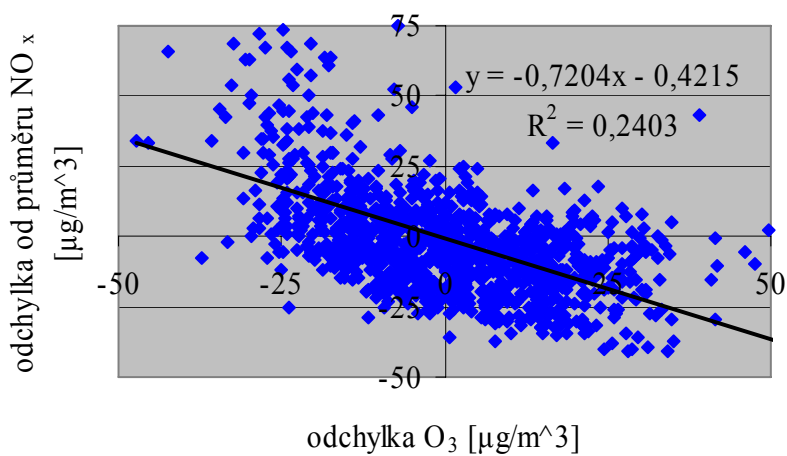
Graf č. 23: Závislost koncentrace přízemního ozonu na oxidech dusíku na stanici Náměstí Republiky.





Zdroj: ISKO

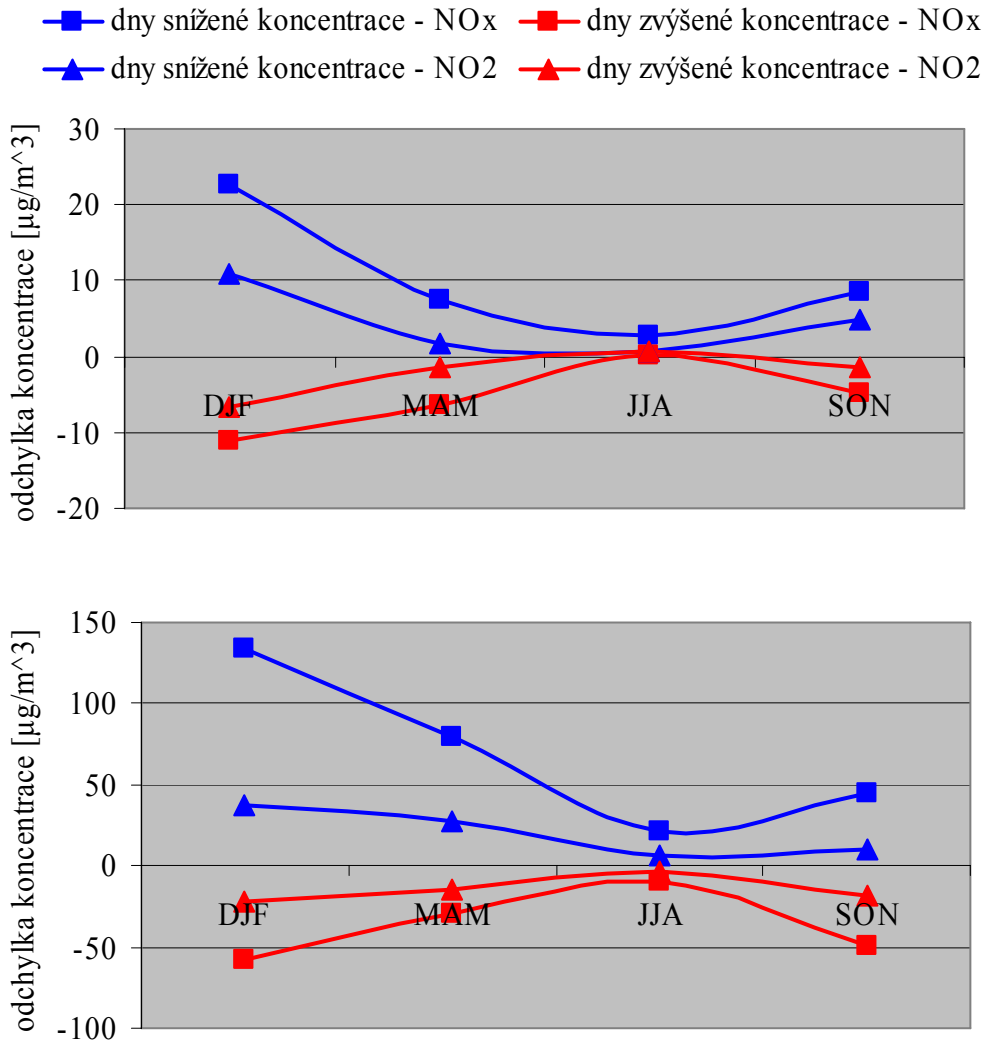
Graf č. 24: Závislost koncentrace přízemního ozonu na oxidech dusíku na stanici Praha - Libuš.

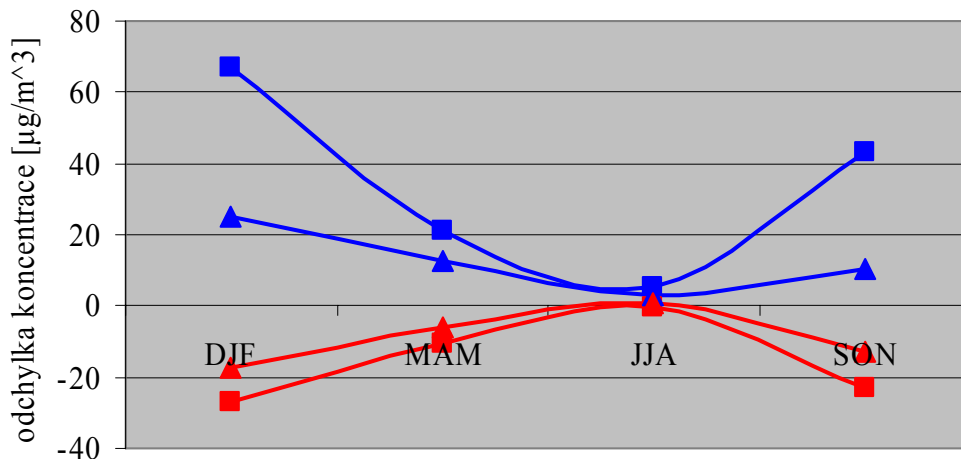


Zdroj: ISKO

Pokud zhodnotíme koncentrace oxidů dusíku během dní zvýšené, resp. snížené koncentrace přízemního ozonu určených v kapitole 10, dostaneme ještě výraznější výsledky.

Graf č. 25: Odchylka koncentrace oxidů dusíku od průměru během dní se zvýšenými a sníženými koncentracemi přízemního ozonu na stanici Ondřejov (nahore), Náměstí republiky (uprostřed) a Libuš (dole).





Zdroj: ISKO

Dny, ve kterých je koncentrace přízemního ozonu značně vyšší než by odpovídalo příkonu globálního záření (dny zvýšené koncentrace), jsou spojeny s podprůměrným stavem oxidů dusíku zejména mimo letní sezónu a tuto skutečnost lze pozorovat i během dnů snížené koncentrace. Naopak v období červen až srpen se zdá, že koncentrace oxidů dusíku nemají na přízemní ozon výraznější vliv, ve všech situacích jsou získané koncentrace relativně blízké nule. Příčinnou tohoto se zdají nejspíš být vysoké úhrny globálního záření, jenž účinně omezují vysoké letní koncentrace oxidů dusíku a transformují je do rezervoárových látek (kyselina dusičná, peroxyacylnitráty, dusičnany v aerosolových částicích atd.). Poté je dosaženo určitých minimálních koncentrací, pod které lze ovšem velmi těžko klesnout.

13 ZÁVĚR

Provedenými analýzami jsme potvrdili předpoklady představené v úvodu i v rešeršních částech jednotlivých kapitol. Na pozadových stanicích Ondřejov a Praha 4 – Libuš je režim přízemního ozonu ve srovnání s dopravní stanicí Praha 1 – Náměstí Republiky ve větší míře řízen radiačními faktory. Byla prokázána těsnější závislost na globálním záření a tedy i na faktorech ovlivňujících jeho příkon, zejména sluneční deklinaci, oblačnosti a v menší míře i absolutní vlhkosti, a to následovně:

- Na ročních minimech koncentrace přízemního ozonu během zimy se na pozadových stanicích více podílí pokles příkonu globálního záření v důsledku nízké sluneční deklinace.
- Denní změny oblačnosti a absolutní vlhkosti vyvolají na pozadových stanicích vyšší odezvu koncentrace přízemního ozonu.

Skutečnost, že se změny celkového ozonu (a tedy i takto vyvolané změny UV-B záření) neprojeví na příkonu globálního záření, nám dala možnost nastavit filtr a definovat dny zvýšených a snížených koncentrací postavené na rozdílu skutečné koncentrace přízemního ozonu a vypočtené nejpravděpodobnější koncentrace při naměřeném příkonu globálního záření. Koncentrace dosažené v těchto dnech byly následně porovnány se stavem celkového ozonu a koncentrací prekurzorů troposférického ozonu. Výsledky opět potvrdily naše prvotní teze:

- Při nadprůměrných koncentracích přízemního ozonu bylo dosaženo výraznějších poklesů celkového ozonu na pozadových stanicích. S tímto je samozřejmě spojen i vyšší příspěvek UV-B záření pro tvorbu přízemního ozonu „in situ“ a tedy i jeho vyšší koncentrace.
- V městské zóně, na stanicích mnohem silněji zatížených emisemi z dopravy jsou dny nadprůměrných koncentracích přízemního spojeny s výraznějšími poklesy koncentrace oxidů dusíku. Zejména mimo letní sezónu může pokles emisí oxidů dusíku způsobit následné zvýšení koncentrace přízemního ozonu.

Pokud bychom tedy vedli profil z městské zóny přes příměstskou až po venkovskou a případně i dále do hor, těsnost závislosti se bude postupně zvyšovat pro faktory ovlivňující

radiaci a postupně klesat pro prekurzory ozonu. Bude se měnit i hlavní mechanismus zodpovědný za nadlimitní koncentrace přízemního ozonu, zatímco v městském prostředí existuje vedle radiace i výrazný vliv stavu koncentrace prekurzorů ozonu, ve venkovském a horském prostředí je určující spíše radiace, zatímco ostatní vlivy nejsou příliš patrné, i když zdaleka ne zanedbatelné.

14 CITOVANÁ LITERATURA

- Balcar, T. (2005): *Podmíněnost zvýšených koncentrací přízemního ozonu ve východních Čechách stavem ozonosféry a vybranými meteorologickými prvky*. Diplomová práce na Katedře fyzické geografie a geoekologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, školitel Jiří Kastner, 52 s.
- Bednář, J. (2003): *Meteorologie: úvod do studia dějů v zemské atmosféře*. Portál, Praha, 224 s.
- Borovanský, J. (2003): *Přízemní ozon – sezóny, vztahy, souvislosti*. Diplomová práce na Katedře fyzické geografie a geoekologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, školitel Jiří Kastner, 61 s.
- Butchard, N. et al. (2006): *Simulations of anthropogenic change in the strenght of the Brewer-Dobson circulations*. *Climat dynamics*, ročník 27, s. 727 – 741.
- CENIA (2007): *Zpráva o životním prostředí České republiky v roce 2006*. Česká informační agentura životního prostředí, Praha, 221 s.
- Crutzen, P. J. et al. (1999): *On the background photochemistry of tropospheric ozone*. *Tellus*, ročník 51 A-B, číslo 1, s. 123 – 146.
- Derwent, R. G. et al. (2004): *Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe*. *Atmospheric environment*, ročník 38, s. 1891 – 1901.
- Fiala, J.; Závodský, D. (2003): *Kompendium ochrany kvality ovzduší, část 2: Chemické aspekty znečištěného ovzduší – troposférický ozon*. *Ochrana ovzduší*, ročník 2003, číslo 3, Občanské sdružení Ochrana kvality ovzduší, Praha, 24 s.
- Fusco, A. C.; Logan, J. A. (2003): *Analysis of 1970–1995 trends in tropospheric ozone at Northern Hemisphere midlatitudes with the GEOS-CHEM model*. *Journal of geophysical research*, ročník 108, číslo D15.

- Grewe, V. (2006): *The origin of ozone*. Atmospheric chemistry and Physics, ročník 6, s. 1495 – 1511.
- Guicherit, R.; Roemer, M. (2000): *Tropospheric ozone trends*. Chemosphere – Global change science, ročník 2, s. 167 – 183.
- Holoubek, I. et al. (2005): *Troposférická chemie*. Vydavatelství Masarykovy univerzity v Brně, Brno, 159 s.
- Hůnová, I.; Janoušková, S. (2004): *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Karolinum, Praha, 144 s.
- Jacob, D. J. (2000): *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*. Atmospheric environment, ročník 34, s. 2131 – 2159.
- Janouch, M. (1994): *Růst ultrafialového záření jako důsledek změn v ozonové vrstvě*. Meteorologické zprávy, ročník 47, číslo 1, s. 1 – 6.
- Jonson, J. E. et al. (2006): *Can we explain the trends in European ozone levels?*. Atmospheric chemistry and Physics, ročník 6, s. 51 – 66.
- Kane, R. P. (2002): *Mismatch between variations of solar indices, stratospheric ozone and UV-B observed at ground*. Journal of atmospheric and solar-terrestrial physics, ročník 64, s. 2063 – 2074.
- Li, Q. et al. (2002): *Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America*. Journal of geophysical research - Atmospheres, American Geophysical Union, ročník 107, číslo D13.
- Liang, J.; Jacob, D. J. (1997): *Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone*. Journal of geophysical research - Atmospheres, American Geophysical Union, ročník 102, číslo D5, s. 5993 – 6001.

- Mc Kenzie et al. (1991): *The relationship between erythemal UV and Ozone derived from spectral irradiance measurements*. Geophysical Research Letters, ročník 18, s. 2269 – 2272.
- Newchurch, M. J. et al. (2003): *Evidence for slowdown in stratospheric ozone loss: First stage of ozone recovery*. Journal of geophysical research, ročník 108, číslo D16.
- Nosek, M. (1972): *Metody v klimatologii*. Academia, Praha, 434 s.
- Pio, C. A. et al. (2000): *Seasonal variability of ozone dry deposition under southern European climate conditions, in Portugal*. Atmospheric environment, ročník 34, s. 195 – 205.
- Plumb, R. A. (2002): *Stratospheric transport*. Journal of the Meteorological Society of Japan, ročník 80, číslo 4B, s. 793 – 809.
- Příhoda, P. et al. (2004): *Hvězdářská ročenka 2005*. Hvězdárna a planetárium hlavního města Prahy, Praha, 272 s.
- Příhoda, P. et al. (2005): *Hvězdářská ročenka 2006*. Hvězdárna a planetárium hlavního města Prahy, Praha, 263 s.
- Vingarzan, R. (2004): *A review of surface ozone background levels and trends*. Atmospheric environment, ročník 38, s. 3431 – 3442.
- Vaníček, K. (1994): *Brewerův spektrofotometr – nové zařízení na monitoring ozónové vrstvy*. Meteorologické zprávy, ročník 47, číslo 3, s. 86 – 96.
- Waldhauserová, P. (2007): *Režim přízemního ozonu na vybraných stanicích v jihozápadních Čechách v období 1998-2005*. Diplomová práce na Katedře fyzické geografie a geoekologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, školitel Jiří Kastner, 71 s.
- Webb, A. R. (1997): *Changes in stratospheric ozone concentrations and solar UV levels*. Radiation protection dosimetry, ročník 72, číslo 3-4, s. 207 – 216.

14.1 INTERNETOVÉ ZDROJE

World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Centre [<http://www.woudc.org> – 17.10.2007]