

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí



Diplomová práce

Analýza časoprostorové variability koncentrací ozonu v Jizerských horách

Temporal and spatial analysis of ozone in the Jizerske hory Mts.

Bc. Petra Stoklasová

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Iva Hůnová, CSc.

srpen 2012

Prohlášení: Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně za využití uvedené literatury. Dále prohlašuji, že tato tištěná verze je totožná s verzí elektronickou vloženou do SIS.

V Praze dne

.....

Petra Stoklasová

Na tomto místě bych chtěla poděkovat především paní RNDR. Ivě Hůnové, CSc. za její ochotu a vstřícnost při vedení této diplomové práce. Dále mé díky patří paní Mgr. Aleně Černíkové, Ph.D., bez jejíž velké pomoci by bylo statistické zpracování dat téměř nemožné. Dále chci poděkovat celé své rodině za bezmeznou podporu po celou dobu mého studia.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je analyzovat a zhodnotit koncentrace přízemního ozonu z časového a prostorového hlediska v CHKO Jizerské hory. Jizerské hory patří v rámci České republiky k oblastem, kde jsou každoročně měřeny jedny z nejvyšších koncentrací ozonu, a proto byla na tuto oblast zaměřena pozornost.

Monitoring přízemního ozonu probíhal v letech 2006 – 2010 na 13 lokalitách (714–1000 m n. m.) v CHKO Jizerské hory. Ze vstupních dat, jimiž byly průměrné čtrnáctidenní koncentrace dusičnanů vytvořených na filtrech pasivních dozimetrů Ogawa, byly pomocí empirického účinného odběrového průtoku spočítány průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu.

Koncentrace přízemního ozonu se pohybovaly od 13,8 ppb (rok 2007) do 72,1 ppb (rok 2006). Ze studovaného pětiletého období se vymyká rok 2006, ve kterém byly naměřeny nejvyšší koncentrace ozonu. Nejnižší koncentrace se vyskytovaly v roce 2009.

Ve všech letech byl pozorován velmi strmý gradient růstu koncentrací přízemního ozonu s nadmořskou výškou, který se pohyboval od 2,7 ppb do 4,6 ppb na 100 výškových metrů. Správnost i přesnost měření vycházela velmi dobře (správnost: $R^2 = 82 \%$; přesnost: $R^2 = 98 \%$).

Mnohonásobnou lineární regresí bylo zjištěno, že koncentrace přízemního ozonu jsou kromě nadmořské výšky ovlivňovány také koncentracemi ozonu z předešlých pozorování, koncentracemi oxidu dusičitého a dusnatého, relativní vlhkostí a rychlostí větru. Intenzita slunečního záření hraje významnou roli pouze v letech 2006 a 2010. Navzdory očekávání model ukázal, že teplota spolu se směrem větru, koncentracemi oxidu siřičitého a suspendovanými částicemi nehraje při tvorbě přízemního ozonu významnou roli.

Abstract

The aim of this thesis is to analyze and evaluate temporal and spatial patterns of concentrations of ambient ozone in the CHKO Jizerské hory. The Jizerské hory Mts. are an area where one of the highest concentrations of ambient ozone are measured every year and, therefore, our attention was focused on this area.

The measurements were carried out between 2006 and 2010 at 13 sites (714–1000 m n. m.) in the CHKO Jizerské hory. From the input data, which were fortnightly average nitrate concentrations created on the filters of Ogawa passive samplers, fortnightly average concentrations of ambient ozone were computed using the empirical flow.

Ambient ozone concentrations ranged from 13,8 ppb (year 2007) to 72,1 ppb (year 2006). From the five-year period under study defy the year 2006, when the highest concentrations of ambient ozone were measured. The lowest concentrations occurred in 2009.

In all years, the concentrations of ambient ozone increased with increasing elevation and this gradient ranged from 2,7 to 4,6 ppb on 100 meters altitude. The accuracy and precision of measurement was very good (accuracy: $R^2 = 82 \%$; precision: $R^2 = 98 \%$).

By multiple linear regression it was found, that ambient ozone concentration are influenced, in addition to the altitude, by ozone concentrations from previous investigations, as well as by nitrogen monoxide and nitrogen dioxide concentrations, relative humidity and wind speed. Solar intensity played an important role just between 2006 and 2010. Despite the expectations the model showed, that temperature, wind direction, sulphur dioxide concentration and concentration of suspended particles do not play a major role with respect to ambient ozone generation.

Obsah

1. Úvod.....	6
1.1. Formování a rozklad ozonu v troposféře.....	6
1.2. Denní a sezónní chod koncentrací ozonu.....	7
1.3. Vývoj koncentrací ozonu.....	8
1.4. Změna koncentrací přízemního ozonu s nadmořskou výškou.....	9
1.5. Úrovně koncentrací přízemního ozonu ve světě.....	11
1.6. Vliv ozonu na vegetaci, AOT40.....	12
1.7. Charakteristika studovaného území – CHKO Jizerské hory.....	14
1.8. Cíle práce a pracovní hypotézy.....	16
2. Metodika práce.....	17
2.1. Vstupní data.....	17
2.2. Základní vstupní data – popis metody získání, popis lokalit a výpočet koncentrací O ₃	19
2.2.1. Měřicí lokality.....	19
2.2.2. Princip měření pasivními dozimetry.....	22
2.2.3. Výpočet koncentrací ozonu.....	24
2.3. Analýza dat.....	26
3. Výsledky.....	30
3.1. Koncentrace přízemního ozonu.....	30
3.2. Empirický versus teoretický účinný odběrový průtok.....	34
3.3. Přesnost a správnost měření.....	36
3.4. Závislost koncentrací ozonu na nadmořské výšce.....	37
3.5. Gradient koncentrací ozonu z pozad'ových stanic ČHMÚ.....	38
3.6. Vliv porostu na měřené koncentrace ozonu.....	39
3.7. Rozdíly v koncentracích přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách a v jednotlivých letech (dvojné třídění).....	40
3.8. Mnohonásobná lineární regrese.....	41
4. Diskuze.....	48
5. Závěr.....	53
6. Seznam literatury.....	55
7. Přílohy.....	62

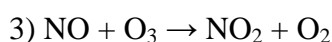
1. Úvod

1.1. Formování a rozklad ozonu v troposféře

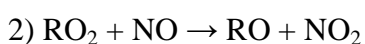
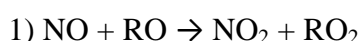
Přízemní ozon je v současné době spolu se suspendovanými částicemi považován za jednu z nejvýznamnějších látek znečišťujících ovzduší. Je to kvůli vysokým koncentracím, které se vyskytují nad rozsáhlými územími, a které velmi často překračují imisní limity stanovené právními předpisy. Ozon je vysoce reaktivní plyn se silnými oxidačními účinky. Velmi rychle reaguje s řadou jiných plynných příměsí přítomných v troposféře (McKee et al., 1994). Díky tomu se významně podílí na procesu samočištění atmosféry. Pokud přízemní ozon vystoupá nad mezní vrstvu atmosféry, může být díky své relativně dlouhé době setrvání (jeden až dva týdny) transportován na velké vzdálenosti (Reid et al., 2008).

Přízemní ozon vzniká v ovzduší sekundárně ze svých prekurzorů složitým souborem reakcí za přítomnosti slunečního záření. Mezi primární polutanty, z nichž se přízemní ozon tvoří, patří oxidy dusíku (NO_x), těkavé organické látky (VOC), oxid uhelnatý a metan (Lippert et al., 1995). Antropogenní zdroje těchto látek v současné době nabývají na významu (výfukové plyny z motorových vozidel, spalování fosilních paliv, skládky, skladování a manipulace s pohonnými hmotami) z důvodu rychlého ekonomického rozvoje a rostoucí intenzity dopravy. K celkovému množství VOC přispívají nezanedbatelným podílem také lesní porosty. Lesy produkují především terpeny a pineny, jejichž produkce roste se zvyšující se teplotou a intenzitou slunečního záření (Reid et al., 2008).

Cyklus tvorby a zániku ozonu v troposféře je tvořen komplexem několika reakcí. Všeobecně je přijímán tento zjednodušující sled reakcí (Lippert et al., 1995):



Z těchto reakcí je zřetelné, že NO_2 je látkou, která svou fotolýzou podporuje proces tvorby ozonu, zatímco NO zapříčiňuje jeho rozklad. Toto je také důvod, proč v centrech velkých měst nacházíme nižší koncentrace ozonu než v jeho přilehlých oblastech (Pires et al., 2012) – v okolí velkých měst není přítomno tolik NO jako v jejich centrech, a tudíž tu ozon není do takové míry rozkládán. Vliv VOC na koncentrace ozonu je znázorněn pomocí následujících rovnic (Braniš et al., 2009).



Těkavé organické látky tedy snižují koncentrace NO , a tím je následně zabráněno rozkládání ozonu. Jeho koncentrace tudíž mohou narůstat.

Kromě vhodných úrovní a vzájemných poměrů koncentrací prekurzorů podporují tvorbu přízemního ozonu také určité meteorologické podmínky, mezi něž patří vysoká teplota, vysoká intenzita slunečního záření, nízká relativní vlhkost a nízká rychlost větru. Meteorologická situace bývá označována za nejdůležitější parametr ovlivňující prostorovou a časovou variabilitu koncentrací přízemního ozonu.

1. 2. Denní a sezónní chod koncentrací ozonu

Jelikož je v současné době ve městech hlavním zdrojem VOC a NO_x doprava, jejíž intenzita během dne výrazně kolísá (dvě dopravní špičky – ráno a odpoledne), kolísají také koncentrace ozonu. Díky tomu je ve městských oblastech pozorována charakteristická denní variabilita koncentrací ozonu, která se vyznačuje jedním maximem v odpoledních hodinách a jedním minimem v hodinách nočních. Venkovské stanice takto výrazný denní chod nemají (Hůnová et al., 2008).

Kromě denní variability vykazuje přízemní ozon také významný sezónní chod. V oblastech severní polokoule, které nejsou pod přímým vlivem antropogenních zdrojů a

formování ozonu zde závisí především na zdrojích přírodních, je charakteristické jarní maximum. V oblastech, které jsou naopak více pod vlivem antropogenních zdrojů, se jarní maximum přesouvá k létu (Vingarzan, 1994). Minimální koncentrace přízemního ozonu bývají měřeny v zimě, kdy je na severní polokouli nízký příkon slunečního záření.

Sezónní chod koncentrací ozonu je pozorován i v ostatních částech světa, nicméně nemusí tu být z důvodu odlišných klimatických podmínek pozorováno jarní maximum a letní minimum jako na severní polokouli. Například na ostrovech v západním Pacifiku bylo zjištěno, že minimální koncentrace se v průběhu roku vyskytují v létě, zatímco v zimě jsou měřené úrovně ozonu nejvyšší (Kato et al., 2001). Je to způsobeno změnami směru převládajícího proudění během roku, kdy v létě vane vítr od moře a přináší s sebou málo znečištěný vzduch. Na podzim se směr větru otáčí a v zimě vane z oblasti kontinentální Asie, odkud přináší znečištěný vzduch.

1. 3. Vývoj koncentrací ozonu

Současný trend v koncentracích ozonu je takový, že pozad'ové koncentrace narůstají, zatímco maximální hodinové koncentrace klesají (Reid et al., 2008; Chevalier et al., 2007; Vingarzan, 1994). Pozad'ová koncentrace je definována jako úroveň, pod kterou nemůže být koncentrace dané látky eliminována pouhými zákroky v lokálním měřítku (Reid et al., 2008). Je to dáno především tím, že k těmto koncentracím přispívají zdroje, které člověk není schopen ovlivnit přímo. Mezi tyto zdroje patří dálkový přenos ozonu a jeho prekurzorů ze vzdálených geografických oblastí, přestup ozonu ze stratosféry a jeho tvorba při elektrických výbojích spojených s bouřkovými událostmi (Reid et al., 2008; Bytnerowicz et al., 2004; Chevalier et al., 2004).

Klesající maximální koncentrace ozonu se dávají do souvislosti s realizací požadavků mezinárodních úmluv a jejich protokolů na snižování emisí prekurzorů ozonu. Jedná se o

Ženevský protokol týkající se emisí těkavých organických látek (VOC) a o Sofijský protokol zabývající se emisemi oxidy dusíku. Signifikantní pokles emisí VOC a NO_x byl ověřen také v ČR za období let 1990–2008 (Hůnová and Schreiberová, 2012) a ve Francii za časové období 2000 – 2008 (Sicard et al., 2011).

Autoři zahraničních publikací, které se zabývaly studiem pozadřových koncentrací přízemního ozonu, udávají různé rozmezí hodnot, ve kterých bývají tyto koncentrace měřeny. Reid et al. (2008) uvádí rozmezí 25–40 ppb, přičemž roční nárůst koncentrací činí 0,3–0,5 ppb. Delgado-Saborit and Esteve-Cano (2008) udávají pro Evropu hodnoty pozadřových koncentrací mezi 20 a 35 ppb a Vingarzan (2004) průzkumem mnoha studií z Kanady, severní Ameriky a ostatních zemí světa zjistila, že se tyto koncentrace pohybují v rozmezí 20–45 ppb a kontinuálně narůstají o 0,5–2 % za rok. Souhrnem uvedeného se dá říci, že přízemní ozon se pohybuje ve svých pozadřových koncentracích nejčastěji mezi 20 a 45 ppb.

1.4. Změna koncentrací přízemního ozonu s nadmořskou výškou

Rostoucí koncentrace přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou jsou všeobecně přijímaným faktem. Ačkoli se toto tvrzení dnes může jevit jako samozřejmost, je nesmírně důležité stanovit na daném území gradient růstu koncentrací ozonu. Tento gradient je totiž důležitým faktorem pro tvorbu map prostorové distribuce koncentrací ozonu na území, které nemůže být z technických či finančních důvodů dostatečně pokryto monitorovacími zařízeními (Hůnová et al., 2012).

Změnou koncentrací přízemního ozonu s nadmořskou výškou se zabývá mnoho zahraničních studií (Bytnerowicz et al., 2002; Burley and Bytnerowicz, 2011; Brodin et al., 2011; Cooper and Peterson, 2000; Hunsaker et al., 2007; Chevalier et al., 2007). Ve většině těchto prací bývá zjišťován pozitivní gradient (Tab. 1). Nárůst koncentrací ozonu

s nadmořskou výškou ovšem nemusí být vždy zaznamenáván z hlediska odlišného umístění monitorovacích lokalit vůči světovým stranám nebo vůči vegetaci.

Některé publikace také dokumentují, že v jistých nadmořských výškách či ročních obdobích se gradient přízemního ozonu začíná významně měnit. Například autoři Brodin et al. (2010), kteří zkoumali chování ozonu v průběhu jednoho roku na lokalitách v různých nadmořských výškách (1600–3500 m n. m.) v pohoří Front Range Mountains v Coloradu, zjistili, že průměrný roční gradient růstu koncentrací ozonu s nadmořskou výškou se pohybuje v rozmezí 1,1–1,7 ppb na 100 metrů. Nicméně v průběhu roku se tento gradient mění. V zimě byl zjištěn konzistentní nárůst koncentrací ozonu o 1,5 ppb na 100 metrů, zatímco v létě tento nárůst nebyl tak uniformní (v nadmořských výškách 1610–1940 narůstal ozon o 15 ppb a ve výškách 3350–3530 o 10 ppb na 100 výškových metrů). Tento fakt naznačuje, že koncentrace ozonu do jisté nadmořské výšky rostou rychleji než nad ní.

Podobně také Chevalier et al. (2007) zjistili během svých měření na 11 stanicích ve Francii a na dalších 16 lokalitách ve Švýcarsku, Itálii, Rakousku, Německu a Španělsku, že nadmořská výška okolo 1000–1200 m n. m. je hranicí, kde dochází ke změně rychlosti růstu koncentrací s nadmořskou výškou (z 3 ppb na 0,3 ppb na 100 metrů). Do 1000–1200 m rostou jeho koncentrace velmi rychle, zatímco nad 1200 m je růst pomalejší. Tento výsledek vysvětlují tím, že do nadmořské výšky 1000 m n. m. se ještě projevuje vliv zemského povrchu na formování přízemního ozonu.

Na rozdíl od těchto publikací, Bytnerowicz et al. (2002) při studiu přízemního ozonu v NP Sequoia došli k poznatku, že v této oblasti dosahují koncentrace ozonu maxima v nadmořské výšce 1200 m n. m. a od této hranice směrem vzhůru jeho koncentrace dokonce klesají.

Souhrnně se tedy dá říci, že ve většině případů koncentrace přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou narůstají, přičemž při dosažení hranice 1200 m n. m. již nárůst

není tak rapidní nebo dochází k poklesu koncentrací. Důvodem je pravděpodobně zmírňující se vliv zemského povrchu na formování a zánik přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou.

Tab. 1: Gradienty koncentrací přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou (rešerše literatury).

Gradient [ppb/100 m]	Reference	Místo měření	Výškové rozmezí [m n. m.]	Termín měření
1,1–1,7	Brodin et al. (2010)	Colorado	1600-3500	2007-2008
3 → 0,3	Chevalier et al. (2007)	France	115-3550	2001-2004
1,3	Cooper and Peterson (2000)	Washington	20–1500	1996
0,42	Burley and Bytnerowicz (2011)	California	1237-4342	2009

1. 5. Úrovně koncentrací přízemního ozonu ve světě

Monitorování koncentrací přízemního ozonu se soustřeďuje převážně do zemí severní polokoule (především Severní Amerika a Evropa). Jižní polokoule (Afrika, Jižní Amerika) zůstává ve studiu této problematiky poněkud pozadu. Nejčastějším cílem monitorování bývá popis prostorové a časové variability koncentrací ozonu. Studuje se také vliv typu lokality na měřené koncentrace (Khemani et al., 1995; Blum et al., 1997; Delgado-Saborit and Esteve-Cano, 2008). Další studie se zaměřují na zjišťování koncentrací v odlehlých horských oblastech z důvodu potenciálního vlivu na zdejší zachovalé ekosystémy (Bytnerowicz et al., 2004; Manning et al., 1995; Jonnalagadda et al., 2001).

Vyšší koncentrace přízemního ozonu bývají měřeny především na severní než na jižní polokouli (Vingarzan, 2004). Z literární rešerše (Tab. 2) vyšlo najevo, že průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu měřené pasivními dozimetry se na severní polokouli pohybují od 3 do 74 ppb. Průměrné sedmidenní koncentrace jsou v této oblasti v rozmezí od 20 do 67 ppb. Na jižní polokouli je měření pasivními dozimetry v počátcích a výsledků z těchto přístrojů je málo. V Africe se průměrné sedmidenní koncentrace vyskytovaly mezi 33 a 48 ppb. Porovnávat uvedené koncentrace je ovšem vzhledem k rozdílným expozičním časům měření v daných studiích problematické.

Tab. 2: Souhrn studií zabývajících se měřením koncentrací přízemního ozonu (pozn.: PD – pasivní dozimetr; AM – aktivní monitor).

Kontinent	Lokalita	Min – Max koncentrace [ppb]	Reference	Metoda měření	Expoziční doba	Rok měření
Severní Amerika	Sequoia NP (California)	41 – 71	Bytnerowicz et al. (2002)	PD	14 dní	1999
	White Mountains (California)	39 – 53	Burley and Bytnerowicz (2011)	AM	1 hod	2009
	Sierra Nevada (California)	46 - 74	Hunsaker et al. (2007)	PD	14 dní	2004
	western Washington (USA)	34 - 67	Cooper and Peterson (2000)	PD	7 dní	1996
Evropa	La Plana de Castellon (Spain)	20 - 37	Delgado-Saborit and Esteve-Cano (2008)	PD	7 dní	2001-2003
	Pohoří střední a východní Evropy	30 - 50	Bytnerowicz et al. (2004)	PD	7 dní	1997-1999
	Ukrajina	3 - 52	Blum et al. (1997)	PD	14 dní	1995 a 1996
Afrika	Eastern Highlands (Zimbabwe)	33 – 48	Jonnalagadda et al. (2001)	PD	7 dní	1991 - 1993
Asie	Chichi-jima island (western Pacific)	13 (zima) 40 (léto)	Kato et al. (2001)	AM	1 hod	1997 - 1998
	Pune (India)	27	Khemani et al. (1995)	AM	1 hod	1991 - 1992

1. 6. Vliv ozonu na vegetaci, AOT40

Důležitost přízemního ozonu spočívá v jeho schopnosti velmi rychle reagovat s téměř všemi materiály, se kterými přijde do styku. Pozornost vlivu ozonu na receptory se podle lidských priorit soustřeďuje primárně na lidské zdraví, vegetaci (zejména plodiny a lesní ekosystémy) a materiály. O vlivu ozonu na lidské zdraví je podrobně pojednáno například v publikacích autorů Brauer and Brook (1997), McKee et al. (1994) nebo Mudway and Kelly (2000).

Silná fytotoxicita ozonu spočívá v oxidaci chemických složek rostlinného těla, především pak látek přítomných v listech, které jsou vstupní branou pro látky vyskytující se v ovzduší. Ozon rozkládá nenasycené mastné kyseliny buněčných membrán za tvorby

toxických produktů - hydroxylových a superoxidových radikálů, které následně působí na další součásti rostlinné buňky, například na chloroplasty obsahujících chlorofyl (Wright et al., 1990). Důsledkem je redukce chlorofylu, poškození buněk a celých listů, případně defoliace. Charakteristickým příznakem poškození ozonem bývají vizuální změny na listech (hnědé skvrny na listech – chlorózy a nekrózy). Ve výsledku rostliny asimilují méně zásobních látek (Calatayud et al., 2011), lesní ekosystémy chřadnou a zemědělské plodiny mají menší výnosy (Fumagalli et al., 2001; Clarke et al., 1990). Například snížení výnosů pšenice způsobené vlivem přízemního ozonu je v celosvětovém měřítku odhadováno na 7–12 % (Dingenen et al., 2009).

Pro odhad potenciálního dopadu ozonu na vegetaci a pro vymezení potenciálně ohrožených oblastí byl stanoven v roce 1999 expoziční index AOT40 (accumulated exposure over treshold of 40 ppb). Je definován jako kumulovaná expozice nad vymezenou prahovou hodnotu za dané časové období (Direktiva 2002/3/EC). Jedná se o součet rozdílů mezi hodinovými koncentracemi ozonu a stanovenou hranicí 40 ppb. Prahová hodnota byla stanovena na 5 ppm.h a měla by dostatečně ochránit ekosystémy citlivé k poškození ozonem.

Ačkoli je dnes expoziční index nejrozšířenější metodou pro zjišťování možného dopadu ozonu na vegetaci, neindikuje skutečné množství ozonu přijatého rostlinou. Z tohoto důvodu se začíná zavádět nová metoda „výpočet kumulovaného stomatárního toku AFstY přes prahovou hodnotu“. Stanovená úroveň by již měla korespondovat s dávkou ozonu, kterou rostlina přijme. Nicméně výpočet AFstY je velmi náročný na množství a kvalitu vstupních data. Pokud není tato podmínka splněna, může být výsledek značně nejistý a zkreslený. Proto je expoziční index navzdory svým nevýhodám stále nejpoužívanější metodou ke stanovení potenciálního ohrožení rostlinných porostů (Hůnová and Coňková, 2009).

Expoziční index bývá v ČR každoročně překračován. K překročení dochází většinou na začátku vegetační sezony, obvykle v měsíci květnu (Hůnová and Schreiberová, 2012).

Limitních úrovní AOT40 bývá dosahováno i v letech, kdy nejsou příznivé podmínky pro vznik ozonu a obvykle zasahuje velkou část území ČR (Hůnová et al., 2008). V potenciálním ohrožení je tedy většina ekosystémů na našem území. Je nutné mít ale neustále na zřeteli, že ačkoli jsou ekosystémy v každoročním ohrožení, nemusí k němu nutně dojít, protože skutečné účinky závisí na celé řadě dalších faktorů.

1. 7. Charakteristika studovaného území – CHKO Jizerské hory

CHKO Jizerské hory byly ke studiu přízemního ozonu vybrány kvůli vysokým koncentracím, které tu jsou každoročně monitorovány a které se řadí v rámci ČR k jedněm z nejvyšších (Hůnová et al., 2011).

Chráněná krajinná oblast Jizerské hory se nalézá v severní části České republiky. Rozprostírá se mezi městy Liberec, Frýdlant, Nové Město pod Smrkem, Kořenov, Tanvald a Jablonec nad Nisou (Int. 1). Na západě sousedí s Krkonošským národním parkem a na východě je ohraničeno státní hranicí s Polskem. Celý horský masiv zaujímá nadmořskou výšku v rozmezí 350–1126 m n. m. (Karpaš et al., 2009).

Území CHKO se rozprostírá na ploše 368 km². Z této plochy tvoří většinu lesnatý porost (269 km²), který je tvořen převážně smrkem (*Picea sp.*), kosodřevinou – borovice kleč (*Pinus mugo*) a bukem lesním (*Fagus sylvatica*). Nalézt zde můžeme také jeřáb (*Sorbus sp.*), břízu (*Betula sp.*) nebo modřín opadavý (*Larix decidua*).

Jizerské hory patří z geologického hlediska do oblasti krkonošsko – jizerského krystalinika. Oblast Jizerských hor se vyznačuje velmi rozmanitou geologickou stavbou. Na relativně malém území se do kontaktu dostává velké množství různě starých geologických útvarů (Karpaš et al., 2009). V nevelké vzdálenosti od sebe můžeme najít ortoruly, žuly, svory, fylity nebo třetihorní usazeniny (Karpaš et al., 2009).

V minulosti byla tato oblast označovaná jako Černý trojúhelník. Rozkládal se v příhraničních oblastech České republiky, Německa a Polska a vyznačoval se vysokou kumulací energetického průmyslu. Díky spalování málo kvalitního hnědého uhlí bohatého na síru docházelo k vysokým emisím oxidů síry a dusíku (Karpaš et al., 2009). Následkem bylo vysoké imisní zatížení této oblasti sírany a dusičnany, které následně vedlo k oslabování zdejších citlivých ekosystémů a odumírání lesních porostů. V důsledku těchto procesů nalézáme v současné době na území Jizerských hor množství tzv. imisních holin.

Jizerské hory mají mírně chladné klima, bohaté na srážky. V rámci České republiky patří k oblastem s nejvyššími srážkovými úhrny. Roční srážkové úhrny se zde pohybují v rozmezí 800–700 mm.rok⁻¹ (Int. 1), přičemž roční průměr pro většinu území ČR (za období 1961–1990) činí 600–800 mm (Int. 2). Z celkového ročního úhrnu se 60 % srážek vyskytuje ve vegetačním období, jehož délka je přibližně 180–120 dní (v závislosti na nadmořské výšce).

Průměrná roční teplota na území CHKO je 4–7 °C (Int. 1). V důsledku velmi různorodé morfologie oblasti se klima na jednotlivých lokalitách výrazně liší. Nejvýraznější rozdíl nalézáme mezi oblastmi horských údolí, s nízkou nadmořskou výškou (cca 400 m n. m. – meteorologické stanice v podhůří), a oblastmi ležícími ve vyšších polohách (cca 780 m n. m., stanice „Bedřichov – přehrada“). Rozdíl v ročních průměrných teplotách těchto lokalit se pohybuje okolo 3°C a rozdíl v ročních srážkových úhrnech činí 400 mm (Karpaš et al., 2009).

1. 8. Cíle práce a pracovní hypotézy

Cíle práce byly zvoleny následovně:

1) Analýza časoprostorové variability imisních koncentrací přízemního ozonu ve vegetačních sezónách 2006 - 2010.

2) Asociace mezi přízemním ozonem a poškozením vegetace v Jizerských horách (využití výsledků z DP – Bendáková).

Pracovní hypotézy jsou následující:

- koncentrace ozonu roste s nadmořskou výškou, gradient se v jednotlivých letech významně mění
- absolutní hodnoty koncentrací ozonu se významně mění v jednotlivých letech, relativní úrovně měřené na jednotlivých stanicích zůstávají stejné (stanice, které měří vyšší koncentrace, měří vyšší koncentrace ve všech letech – porovnání stanic navzájem)
- naměřené koncentrace přízemního ozonu jsou konsistentní s viditelnými symptomy poškození listů na citlivých druzích rostlin pozorovanými v rámci dalších diplomových/disertačních prací na ÚŽP
- koncentrace ozonu měřené v blízkosti porostu jsou nižší v porovnání s koncentracemi měřenými na volném prostranství
- koncentrace ozonu jsou závislé na meteorologických podmínkách a na přítomnosti konkrétních znečišťujících látek (prekurzorů)

2. Metodika práce

2. 1. Vstupní data

Veškerá data k této studii byla poskytnuta Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ). ČHMÚ také prováděl měření pasivními dozimetry na třinácti lokalitách v Jizerských horách. Základními vstupními daty, ze kterých se počítaly koncentrace přízemního ozonu, byly koncentrace dusičnanů vytvořené na filtrech pasivních dozimetrů Ogawa. Tato data pokrývají časové období 2006–2010, tedy celkem pět let. Měření probíhala každý rok ve vegetačním období, tedy od začátku června do konce října, ve dvoutýdenních intervalech. Na každé lokalitě byly umístěny dva paralelní filtry z důvodu získání věrohodnějších výsledků. V každém měřicím termínu byly jeden až dva dozimetry použity jako terénní blanky (Hůnová et al., 2008).

ČHMÚ byly poskytnuty také hodinové a denní koncentrace a hodnoty vybraných meteorologických a environmentálních ukazatelů měřených na stanici Souš za období let 2006-2010. Data byla použita pro statistickou analýzu závislosti koncentrací ozonu na zmíněných ukazatelích. Tyto ukazatele (Tab. 3) byly vybrány na základě prostudování zahraničních studií zabývajících se tímto tématem (Kovač - Andrić et al., 2009; Abdul-Wahab et al., 2005; Krupa et al., 2003). Mezi ukazatele nebyl zahrnut jeden z nejvýznamnějších prekurzorů ozonu, VOC, protože tento parametr není na stanici Souš monitorován. V roce 2010 nebyla v datech přítomna proměnná PM_{10} , protože se na stanici Souš přestala koncem roku 2009 monitorovat.

Tab. 3: Seznam vybraných meteorologických a environmentálních ukazatelů měřených na stanici Souš (ČHMÚ).

Ukazatel	Zkratka	Jednotka	Metoda měření
Rychlost větru	WV	m/s	Ultrazvukový anemometr
Směr větru	WD	Stupně [°]	Ultrazvukový anemometr
Relativní vlhkost	h	%	Kapacitní čidlo
Teplota vzduchu (2 m nad zemí)	T	°C	Odporová metoda
Globální radiace	GLRD		Metoda teplotní difference
Ozon	O ₃	μg/m ³	UV - absorpce
Oxid dusnatý	NO	μg/m ³	Chemiluminiscence
Oxid dusičitý	NO ₂	μg/m ³	Chemiluminiscence
Oxidy dusíku	NO _x	μg/m ³	Chemiluminiscence
Oxid siřičitý	SO ₂	μg/m ³	UV - fluorescence
Suspendované částice	PM ₁₀	μg/m ³	Radiometrie – absorpce beta záření

Tab. 4: Seznam lokalit použitých pro stanovení gradientu koncentrací přízemního O₃ s příslušnými nadmořskými výškami.

Název stanice AIM ČHMÚ	nadmořská výška [m n.m.]
Studénka	231
Mikulov-Sedlec	245
Lom	265
Tušimice	322
Kuchařovice	334
Valdek	438
Ondřejov	514
Kocelovice	519
Košetice	535
Kostelní Myslová	569
Sněžník	590
Štítná nad Vláří	600
Jeseník	625
Svratouch	735
Přimda	740
Červená	749
Souš	771
Hojná Voda	818
Rudolice v Horách	840
Bílý Kříž	890
Přebuz	904
Krkonoše-Rýchory	1001
Churáňov	1118

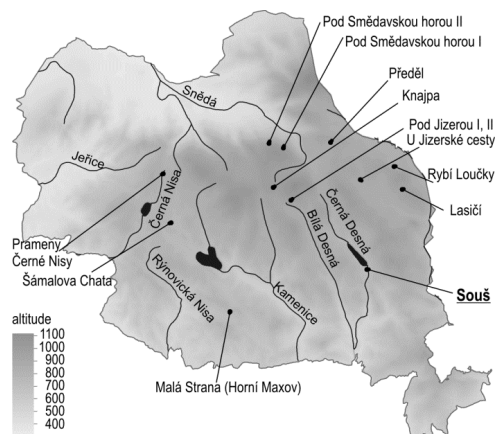
Další data, která byla v této práci využívána, byly koncentrace ozonu měřené na všech pozad'ových stanicích automatizovaného imisního monitoringu ČHMÚ za období let 1996–2010. Stanice jsou lokalizovány v různých nadmořských výškách, od 231 do 1118 m n. m. (Tab. 4), a díky tomu lze určit gradient růstu koncentrací ozonu pro území ČR. Pozad'ové lokality byly vybrány z toho důvodu, aby mohl být porovnán gradient zjištěný v CHKO Jizerské hory s gradientem zbylého území ČR.

V roce 2010 nebyly do výpočtu gradientu z pozad'ových stanic ČHMÚ zahrnuty údaje ze dvou lokalit – Přimda a Valdek. Na stanici Přimda došlo v tomto roce k velkému výpadku měření a na stanici Valdek bylo monitorování ukončeno.

2. 2. Základní vstupní data – popis metody získání, popis lokalit a výpočet koncentrací O₃

2. 2. 1. Měřící lokality

V CHKO Jizerské hory bylo rozmístěno 13 pasivních dozimetrů na lokality, které byly vybrány podle podobných klimatických podmínek. Podmínka podobných podmínek je velmi důležitá z důvodu následné srovnatelnosti nasbíraných dat mezi jednotlivými lokalitami. Lokality byly zároveň voleny tak, aby oblast CHKO pokrývaly rovnoměrně (Obr. 1), a aby jimi bylo možné postihnout gradient růstu koncentrací ozonu s rostoucí nadmořskou výškou (Hůnová et al., 2008). Lokality byly situovány v místech vzdálených od emisních zdrojů. Nicméně z důvodu pravidelné obsluhy pasivních dozimetrů, musely být lokality umístěny v dostupné vzdálenosti od některé ze zdejších menších komunikací.



Obr. 1: Mapa CHKO Jizerské hory s vyznačenými měřícími lokalitami (Hůnová et al., 2008).

Na celém území CHKO se nalézá pouze jediná stanice automatizovaného imisního monitoringu (AIM), která měří průběžně koncentrace znečišťujících látek. Tato stanice se nalézá na lokalitě Souš ($50^{\circ} 47' 22.726''$ sš; $15^{\circ} 19' 10.859''$ vd) a na mapce (Obr. 2) je zvýrazněna tučně. Byla založena roku 1970 a jedná se o stanici, která je podle klasifikace Rozhodnutí 97/101/EC o výměně informací o kvalitě ovzduší (EoI) zařazena mezi pozadřový typ stanice a její okolí je klasifikováno jako venkovská zóna. Lokalita je umístěna na vyvýšené rovině u vodní nádrže Souš, v krajině bez zástavby s trvalým travním porostem a s reprezentativností 4 – 50 km. Nalézá se v nadmořské výšce 771 m n. m. (Int. 5). Data z této stanice podléhají kontrole kvality QA/QC.



Obr. 2: Kontejner automatizovaného imisního monitoringu na stanici Souš (Int.6).

Lokalita Pod Smědavskou horou II byla uvažována pouze v prvních dvou letech studie (2006 a 2007). Na lokalitě Bukovec byly pasivní dozimetry umístěny až od roku 2007. Na lokalitě Pod Jizerou byly umístěny dva pasivní dozimetry, jeden v bezprostřední blízkosti smrkového porostu (Pod Jizerou – u porostu) a jeden na místě se standardními podmínkami (Pod Jizerou – mýtina). Dozimetry byly od sebe na této lokalitě vzdáleny přibližně dvacet metrů a jejich nadmořská výška se lišila o šest metrů, přičemž lokalita mýtina ležela níže (Hůnová et al., 2008). Seznam všech měřících lokalit a jejich stručný popis včetně zkratek, je shrnut v Tab. 5.

Tab. 5: Vybrané měřící lokality v CHKO Jizerské hory a jejich popis (Hůnová et al., 2008).

Lokalita	Zkratka	Nadmořská výška [m n. m.]	Charakterizace lokality
<i>Malá Strana</i> (Horní Maxov)	MS	714	SPR (Státní přírodní rezervace), dno údolí, podmáčená louka s vysokou trávou.
<i>Souš</i> (AIM)	S	761	Odběr vedle kontejneru AIM, od 4. odběru – na střeše kontejneru, vedle frekventovaná silnice, probíhá stavba domu.
<i>Šámalova chata</i>	SCH	776	Louka za budovou, uprostřed meteorologické ohrádky.
<i>Prameny Černé Nisy</i>	PCN	823	Podmáčená louka uprostřed porostu smrku (2-8 m vysoké stromky), vedle klimatologická zahrádka a měření usazené depozice.
<i>Rybí loučky</i>	RL	859	SPR, podmáčená smrčina, Smrk pichlavý, asi 70 m pod panelovou silnicí, severní svah obrácený do Polska.
<i>U Jizerské cesty</i>	UJC	881	Louka mělkého údolí vedle silnice mezi Jizerkou a Smědavou, asi 100 m pod silnicí (omezený průjezd-uzamykatelná závora).
<i>Předěl</i>	P	901	Mírný svah, asi 50 m od asfaltové silničky bez provozu, ostřice, nízké smrčky (1-3 m).
<i>Bukovec</i>	B	920	
<i>Lasičí</i>	L	942	Louka, asi 50 m od silničky, Smrky pichlavé i stříbrné.
<i>Pod Jizerou - Mýtina</i>	PJM	962	V mírném jižním svahu, asi 80 m nad asfaltovou silničkou, mýtina s roztroušenými smrky (pichlavý i stříbrný).
<i>Pod Jizerou – U porostu</i>	PJP	962	V bezprostřední blízkosti porostu, rozvolněné smrčky 1-3 m, 10 m

			k okraji lesa (vyšší smrky 20-30 m).
<i>Pod Smědavskou horou II</i>	PSMII	978	Strmý svah nad údolím Smědé, směrem k osadě Bílý potok, 20-30 m nad cestou, roztroušené smrky, uschlé pahýly, velmi nepřístupný terén.
<i>Knajpa</i>	K	989	Podmáčená louka, ojediněle kleč, velmi roztroušené smrky (1-7 m vysoké), 120-130 m od písčité turist. cesty, vysoce reprezentativní lokalita.
<i>Pod Smědavskou horou I</i>	PSMI	1000	Strmý svah nad údolím Smědé, směrem k osadě Bílý potok, asi 20 m pod cestou.

2. 2. 2. Princip měření pasivními dozimetry

Pasivní dozimetry byly v praxi poprvé použity v roce 1973 pro zjišťování koncentrací oxidu siřičitého na pracovištích (Brown, 2000). S postupem času stoupala potřeba měřit koncentrace znečišťujících látek i v odlehlých či obtížně dostupných oblastech, kde se aktivní odběrová zařízení nedají snadno aplikovat z důvodu jejich potřeby elektrické energie. Proto se pozornost začala věnovat i pasivním dozimetřům jakožto přístrojům, které ke svému chodu zdroj elektrické energie nepotřebují. Toto je jedna z jejich nejdůležitějších výhod. Další výhodou je malá velikost a váha dozimetrů, která usnadňuje manipulaci, a také relativně nízká cena ve srovnání s ostatními metodami. Pasivní dozimetry mají ale i řadu nevýhod, z nichž nejdůležitější je, že zjištěná koncentrace dané látky poskytuje informaci pouze o průměrné koncentraci znečišťující látky za období, ve kterém se měřilo (Brown, 2000).

U pasivních dozimetrů zajišťuje funkci „čerpadla“ proces molekulární difuze. Jedná se o proces, při kterém se zkoumaná znečišťující látka (analyt) dostává z ovzduší k povrchu sorbentu díky koncentračnímu gradientu – na povrchu sorbentu by se za ideálních podmínek měla koncentrace analytu blížit nule, zatímco jeho koncentrace v ovzduší by měla být různá od nuly (Hůnová, 2006). Rychlost difuze je závislá na difuzním koeficientu a na geometrii daného dozimetru. Difuzní koeficient je ovlivňován teplotou a tlakem (Brown, 2000), přičemž s rostoucí teplotou jeho velikost zvyšuje v důsledku rychlejšího pohybu molekul a s rostoucím

tlakem se naopak snižuje (Hůnová, 2006). Proces difuze je popisován pomocí tzv. Fickova zákona difuze (Brown, 2000):

$$J = \frac{D}{l(\rho_1 - \rho_2)}$$

kde

- J difuzní tok plynu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
D difuzní koeficient ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
l tloušťka difuzní vrstvy v dozimetru (cm)
 ρ_1 koncentrace analytu na začátku difuzní vrstvy ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
 ρ_2 koncentrace analytu na konci difuzní vrstvy ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Pasivní dozimetry Ogawa se využívají pro měření několika plyných znečišťujících látek. Jsou vyráběny společností Ogawa & Co., USA. Původně byly tyto dozimetry vyvinuty pro měření oxidů dusíku (NO_x). Dnes jsou k dispozici i dozimetry, které měří koncentrace SO_2 , O_3 a NH_3 . Filtry pro měření koncentrací ozonu, jsou impregnovány směsí látek, která zajišťuje specifitu sorpce pro ozon. Jedná se o sodné a draselné soli dusitanů a uhličitanů v roztoku glycerolu, metanolu a vody (Koutrakis et al., 1993). Dusitany jsou za přítomnosti ozonu oxidovány na dusičnany podle následující rovnice: $\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$. Množství dusičnanů se následně stanovuje v laboratoři metodou iontové chromatografie.

Nezbytnou součástí dozimetru je kryt, který chrání vlastní filtr před nepříznivými meteorologickými vlivy, které by mohly významným způsobem ovlivnit rychlost difuze a rychlost sorpce analytu na sorbentu. Jedná se především o déšť, rychlost a směr proudění vzduchu a relativní vzdušnou vlhkost (Brown, 2000). Vysoká vlhkost může totiž negativně ovlivnit sorpční kapacitu hydrofilních sorbentů a rychlost proudění (vysoká i nízká) má vliv na efektivní délku difuzní dráhy (Brown, 2000). Nicméně laboratorními testy bylo zjištěno, že relativní vlhkost (pohybující se v rozmezí 10–80 %) a teplota (od 0 do 40 °C) neovlivňuje

činnost dozimetru při koncentracích ozonu běžně se vyskytujících v ovzduší (40–100 ppb) (Koutrakis et al., 1993).

2. 2. 3. Výpočet koncentrací ozonu

Koncentrace přízemního ozonu se počítají z koncentrací dusičnanů (NO_3^-), které se za dobu expozice vytvořily na filtrech pasivních dozimetrů. V mnoha studiích zabývajících se problematikou přízemního ozonu (Koutrakis et al., 1993; Cooper and Peterson, 2000), se koncentrace ozonu počítají pomocí tzv. teoretického účinného odběrového průtoku. Tento způsob je také uváděn na stránkách výrobce pasivních dozimetrů Ogawa & Co. (Int. 3). Teoretický účinný odběrový průtok je konstanta ($21,8 \text{ cm}^3/\text{min}$), která je dána geometrií dozimetru a difuzním koeficientem (Hůnová et al., 2008) a neodráží tedy dynamiku meteorologických podmínek, které mají vliv na proces difuze. Vztah pro výpočet teoretického účinného odběrového průtoku je uveden zde (Hůnová et al., 2008):

$$C_{\text{teor}} = \frac{D \times A}{L}$$

kde

D je difuzní koeficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

A je průřezová plocha difuzní zóny (cm^2)

L je délka difuzní zóny (cm)

Dalším způsobem výpočtu je využití tzv. empirického účinného odběrového průtoku, do kterého vstupuje navíc další člen, tzv. konverzní faktor, k. Vyjadřuje podíl koncentrace ozonu naměřeného kontinuálním monitorem na stanici automatizovaného imisního monitoringu (AIM) a rychlosti vzniku dusičnanů na lokalitě, kde je umístěn současně AIM a pasivní dozimetr (v našem případě se jedná o lokalitu Souš). Z tohoto vyplývá, že pro

stanovení empirického účinného odběrového průtoku je nezbytné, aby ve studované lokalitě byla alespoň jedna stanice, která monitoruje škodlivé komponenty kontinuálně.

Díky konverznímu faktoru vstupuje do výsledných koncentrací informace o meteorologických podmínkách, které měly vliv na formování koncentrací ozonu a tudíž i na koncentraci naměřenou kontinuálním monitorem.

Vztah pro výpočet koncentrací ozonu pomocí empirického účinného odběrového průtoku je uveden zde (Hůnová, 2006):

$$m_{\text{NO}_3} = (r - r_b) \times V \times 1000$$

$$v_1 = \frac{m_{\text{NO}_3}}{t}$$

$$k = \frac{c_{\text{ref}}}{v_2}$$

$$c_{\text{pas}} = v_1 \times k$$

$$c_{\text{pas}} = \frac{m_{\text{NO}_3}}{t} \times \frac{c_{\text{ref}}}{v_2} = \frac{(r - r_b) \times V \times 1000}{t} \times \frac{c_{\text{ref}}}{v_2}$$

kde

m_{NO_3} je koncentrace dusičnanů na filtru (μg)

v_1 je rychlost vzniku dusičnanů na lokalitě s pasivním dozimetrem ($\mu\text{g NO}_3^-/\text{hod}$)

v_2 je rychlost vzniku dusičnanů na lokalitě se souběžným měřením pasivním dozimetrem a kontinuální metodou ($\mu\text{g NO}_3^-/\text{hod}$)

t je doba expozice (hod)

k je konverzní faktor ($\text{ppb O}_3 / \mu\text{g NO}_3^-/\text{hod}$)

c_{pas} je průměrná koncentrace ozonu z pasivního dozimetru (ppb O_3)

c_{ref} je průměrná koncentrace O_3 z AIMu (ppb O_3)

r je koncentrace NO_3^- v extrahovaném filtru exponovaného vzorku (mg.l^{-1})

r_b je koncentrace NO_3^- v extrahovaném filtru terénního blanku (mg.l^{-1})

V je objem extrakčního roztoku (ml)

V této práci byly koncentrace ozonu počítány oběma způsoby, aby se mezi sebou mohly výsledky porovnat. Na základě předchozích studií (Hůnová, 2006; Hůnová et al., 2009) se totiž prokázalo, že koncentrace spočtené pomocí teoretického účinného odběrového průtoku jsou 2–4 krát podhodnocené oproti koncentracím získaným z empirického účinného odběrového průtoku. Pro veškeré statistické zpracování získaných dat byly jako výchozí použity hodnoty ozonu spočtené na základě empirického odběrového průtoku.

2. 3. Analýza dat

Vypočtené koncentrace přízemního ozonu byly zpracovávány v programu Microsoft Excel a ve statistickém programu R.

Prvním krokem bylo zjištění přesnosti a správnosti měření. Porovnáním koncentrací dusičnanů (NO_3^-), které se vytvořily za dobu expozice na dvou paralelních filtrech každého dozimetru, se získala přesnost měření. Správnost měření pak byla získána porovnáním průměrných koncentrací ozonu naměřeného pasivními dozimetry a kontinuálním monitorem na téže lokalitě (Souš). K určení správnosti i přesnosti byla použita jednoduchou lineární regresi.

Závislost koncentrací přízemního ozonu na nadmořské výšce byla také analyzována jednoduchou lineární regresi. Z rovnic regrese byly určeny také gradienty růstu (regresní koeficient rovnice) koncentrací s nadmořskou výškou. Porovnáním intervalů spolehlivosti regresních koeficientů byly zjišťovány jejich statisticky významné rozdíly. Tam, kde by se

intervaly spolehlivosti vzájemně nepřekrývaly, byl by mezi koeficienty statisticky významný rozdíl.

Dále byly analyzovány spočtené koncentrace ozonu na lokalitě Pod Jizerou – u porostu a mýtina, a to odečtením koncentrací v daném expozičním termínu a lineární regresí, podle které se určila míra korelace hodnot z těchto dvou míst.

Aby bylo možné určit, zda jsou zjištěné gradienty růstu přízemního ozonu s nadmořskou výškou v rámci České republiky obvyklé či nikoliv, byl tento gradient spočten také pro celé území státu a zvlášť pro celý rok a zvlášť pro letní měsíce. Stanovení gradientu bylo opět provedeno s využitím jednoduché lineární regrese. Vzhledem k charakteru základních vstupních dat, byl k porovnání s výsledky z CHKO Jizerské hory použit gradient sezónní (za letní období).

Dvojné třídění (vícenásobná analýza rozptylu – Multiway Anova) bylo použito pro zjišťování rozdílů mezi koncentracemi ozonu měřenými na jednotlivých lokalitách a v jednotlivých letech. Do dvojného třídění tedy vstupovaly dvě kategorické (lokalita a rok) a jedna číselná proměnná (koncentrace O_3).

Aby bylo možné stanovit, které přírodní faktory ovlivňují formování ozonu, bylo využito modelu mnohonásobné lineární regrese. Mnohonásobná lineární regrese je metoda, která je hojně využívána v environmentálních vědách k určení závislosti závisle proměnné na dvou či více nezávislých (vysvětlujících) proměnných. Velmi časté je také její používání ve studiích, které mají za cíl predikovat koncentrace znečišťujících látek pomocí proměnných, které mají vliv na jejich formování (Sousa et al., 2007; Abdul – Wahab et al., 2005).

Velmi důležitá je předběžná prohlídka dat vstupujících do modelu. Nezávisle proměnné totiž mohou být mezi sebou vysoce korelovány, to znamená, že se navzájem silně ovlivňují (tzv. multikolinearita). Multikolinearita může ve výsledku způsobit, že některým nezávisle proměnným je přikládán větší význam, než jaký ve skutečnosti mají (Pires et al.,

2008) nebo jsou z modelu naopak vyřazeny proměnné, které model shledá statisticky nevýznamnými, ačkoli je jejich vliv na závisle proměnnou významný (Int. 4). Proto je nutné multikolinearitu včas identifikovat a z dat odstranit. K tomu se používá korelační matice. Pro každou dvojici nezávisle proměnných se spočte korelační koeficient. Pokud je jeho hodnota vyšší než **0,9**, existuje mezi danými proměnnými multikolinearita. Z dvojice proměnných, které tuto podmínku splňují, se vybere jedna, která se do modelu použije. Výběr se provede tak, že se nejdříve vypočítá model s jednou a poté s druhou proměnnou. Vybrána je ta, která byla součástí modelu, u něhož vyšel vyšší koeficient determinace.

V této studii byl model mnohonásobné lineární regrese použit ke zjišťování závislosti mezi koncentracemi ozonu (závisle proměnná) a meteorologickými a environmentálními faktory (nezávisle proměnné). Analýza mnohonásobnou lineární regresí byla provedena zvlášť pro celý rok a zimní a letní období daného roku. Zimní období bylo stanoveno na tři za sebou následující měsíce: prosinec, leden a únor. Letní období čítá také tři měsíce, a to červen, červenec a srpen.

Při podrobnějším prostudování vstupních dat bohužel nebylo možné využít jednoduchou metodu mnohonásobné lineární regrese. Důvodem byla vysoká autokorelace ve vstupních datech. To znamená, že jednotlivé, po sobě jdoucí hodnoty jsou na sobě silně závislé. Data všech proměnných byla totiž tvořena hodinovými koncentracemi. Koncentrace v jedné hodině ovlivňuje koncentraci, která bude naměřena v hodině následující.

Pokud by byla i přes tento fakt na data aplikována mnohonásobná lineární regrese, výsledkem by bylo, že všechny nezávisle proměnné budou mít vysoký vliv na koncentrace ozonu. Model mnohonásobné lineární regrese nemůže z důvodu autokorelace správně pracovat a podává zkreslené výsledky.

Pro vyhledání vhodného modelu mnohonásobné lineární regrese byla proto použita metoda „data mining“. Před samotnou prací s data mining byla data upravena odstíněním

denní periodicity a zároveň byla použita autoregrese prvního řádu, kdy se z původních koncentrací ozonu vytvořila nová proměnná (koncentrace ozonu vypočtené na základě předešlých pozorování).

Teorie metody data mining spočívá v rozdělení databáze na dvě části – testovací a validační soubor. Testovací soubor zaujímá valnou většinu dat (v našem případě se jednalo o 3/4 všech dat). Testovací soubor slouží k výpočtu samotných statistických modelů. Vytvořené modely se následně zkouší na zbylých datech – validačním souboru. Ze všech vytvořených modelů se následně vybere ten, který má nejmenší střední chybu residuí (s. e. (x)) a zároveň nejvyšší koeficient determinace (R^2). Tento model se následně aplikuje na celou databázi (sloučením testovacího a validačního souboru) Z takto vytvořeného modelu lze vyčíst, která z proměnných má na závisle proměnnou (koncentrace ozonu) jaký vliv. Míra vlivu se určí podle hodnoty spočtené testové statistiky (t-value) a znaménko u této hodnoty určí, jakým způsobem ovlivňuje daná veličina koncentrace ozonu.

Před samotnou analýzou bylo ještě třeba upravit proměnnou „směr větru (WD)“. Jednotky, které se používají pro vyjádření směru větru (stupně), jsou totiž nevhodné (počítač nepozná, že například 360° a 0° vyjadřuje stejný úhel). Stupně byly tedy nejdříve převedeny na radiány pomocí vztahu:

$$a = \frac{\alpha \times \pi}{180}$$

kde

a je velikost úhlu v radiánech

α je velikost úhlu ve stupních

Z radiánů byl následně vytvořen sinus daného úhlu ($\sin(a)$). Takto upravenou proměnnou bylo možné v analýze dále používat.

Výsledné testové statistiky modelů jednoduché lineární regrese a dvojného třídění byly srovnávány s hladinou významnosti $\alpha = 5 \%$. Splnění předpokladů jednoduché lineární regrese a dvojného třídění bylo zjišťováno také na hladině významnosti $\alpha = 5 \%$. Pro určení, zda je rozptyl stabilní byl použit Breusch-Paganův test a pro stanovení splnění podmínky normality reziduí Shapiro-Wilkův test.

3. Výsledky

3. 1. Koncentrace přízemního ozonu

Sezónní chod zjištěných koncentrací ozonu v průběhu jednotlivých let je zřetelný z Obr. 3–7. Rozmezí čtrnáctidenních koncentrací přízemního ozonu zjištěné pasivními dozimetry a průměrných koncentrací spočtených ze všech expozičních termínů pro dané lokality jsou uvedeny v Tab. 6. Celkový souhrn průměrných čtrnáctidenních koncentrací, jejich směrodatné odchylky a průměr je předložen v příloze.

Absolutní minimum, 13,8 ppb, zjištěné za období let 2006–2010 bylo naměřeno v roce 2007 na lokalitě Pod Smědavskou horou II v expozičním termínu 18.10.–1.11. V tomto termínu byla zjištěna roční minima i u ostatních lokalit. Absolutní maximální hodnota ze všech let byla naměřena na téže lokalitě (Pod Smědavskou horou II) v roce 2006 a její hodnota činila 72,1 ppb. V roce 2006 byly zjištěny nejvyšší koncentrace přízemního ozonu za celé sledované období. Naopak nejnižších úrovní dosáhl v roce 2009. Poměry koncentrací ozonu mezi jednotlivými lokalitami zůstávají ve všech termínech, respektive letech, přibližně stejné.

Nejvyšší čtrnáctidenní koncentrace byly měřeny na lokalitách Pod Smědavskou horou II a I a Bukovec. Naopak nejnižší koncentrace byly zjištěny na lokalitách Šámalova chata a Souš. Podobně i nejvyšší průměrné koncentrace ozonu byly nejčastěji monitorovány na

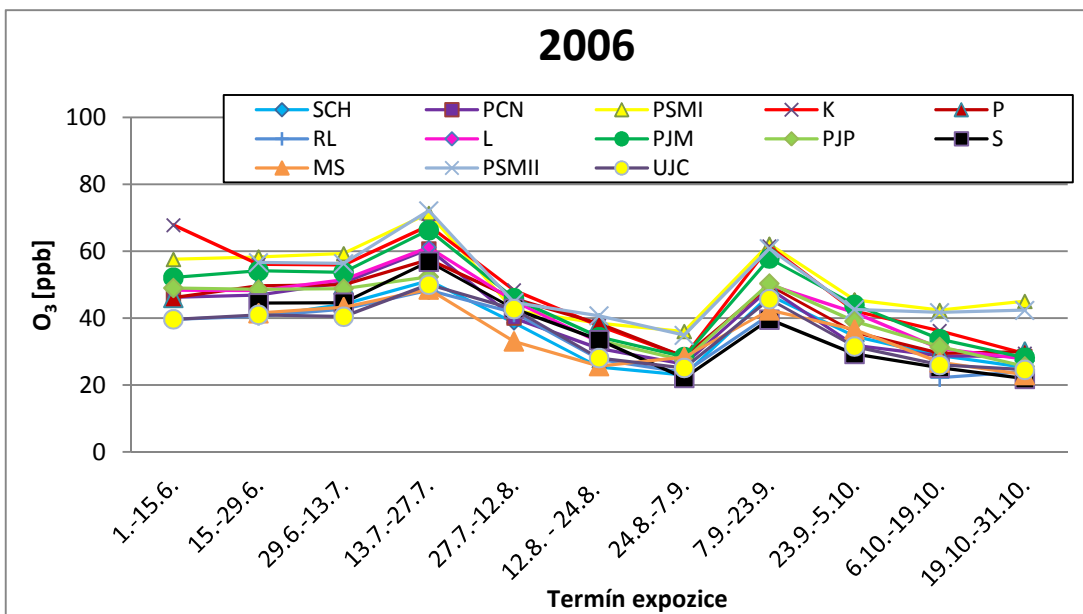
lokality Pod Smědavskou horou I a II a Knajpa a nejnižší průměry byly zjišťovány na lokalitách Rybí loučky, Souš a Šámalova chata.

V roce 2006 je patrný výrazně variabilní chod koncentrací ozonu se dvěma maximy a minimy. Hlavní maximum se vyskytovalo v expozičním termínu od 13. do 27. července a jeho průměrná koncentrace spočtená ze všech lokalit byla rovna 58,7 ppb. Podružné maximum se vyskytovalo v termínu od 7. do 23. září s průměrnou hodnotou 50,5 ppb. Hlavní minimum bylo naměřeno v posledním termínu expozice od 19. do 31. října. Ostatní roky již takto výrazný chod nemají. U těchto let je přítomno vždy jedno maximum v prvním vzorkovacím termínu a koncentrace postupně klesají s mírnými výkyvy k minimu v termínu posledním.

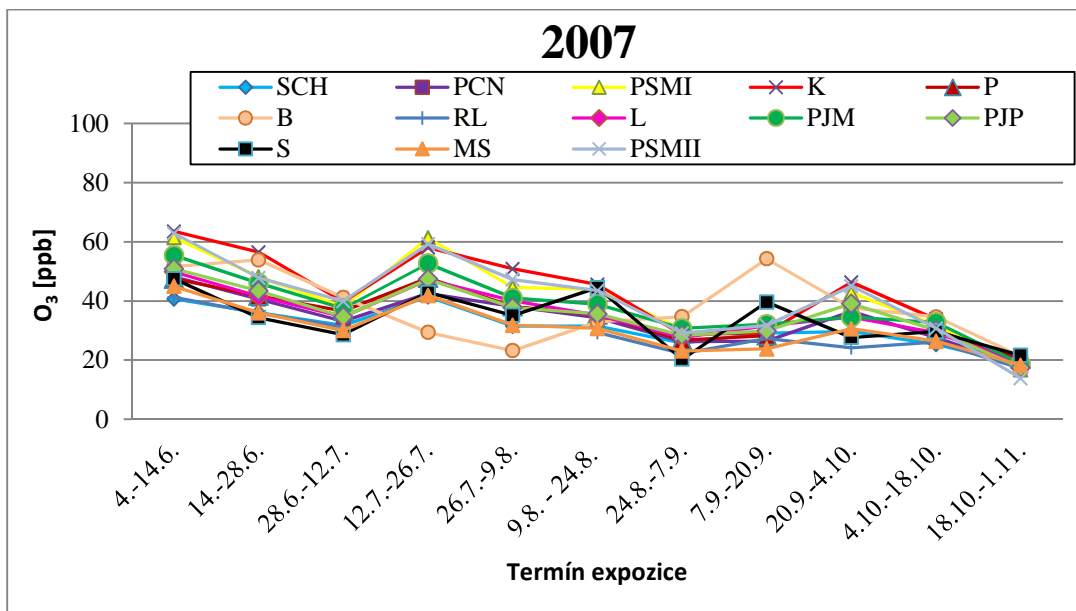
Tab. 6: Souhrn rozmezí průměrných čtrnáctidenních koncentrací a průměrných sezónních koncentrací (průměr za měřící období, pro jednotlivé lokality) a počet vyloučených hodnot.

	Průměrné čtrnáctidenní koncentrace [ppb]		Průměrné sezónní koncentrace [ppb]		Celkový sezónní průměr [ppb]	Počet vyloučených hodnot
	min (zkratka lokality)	max (zkratka lokality)	min (zkratka lokality)	max (zkratka lokality)		
2006	21,9 (S)	72,1 (PSMII)	34,9 (S)	50,7 (PSMII)	41,4	7
2007	13,8 (PSMII)	62,9 (PSMII)	28,3 (RL)	45,2 (K)	36,0	5
2008	17,2 (SCH)	60,8 (PSMI)	30,7 (RL)	42,9 (PSMI)	37,2	6
2009	18,2 (SCH)	50,0 (B)	27,2 (SCH)	40,1 (PSMI)	32,0	5
2010	19,0 (PJP)	53,0 (PSMI)	28,1 (RL)	42,9 (B)	35,0	8

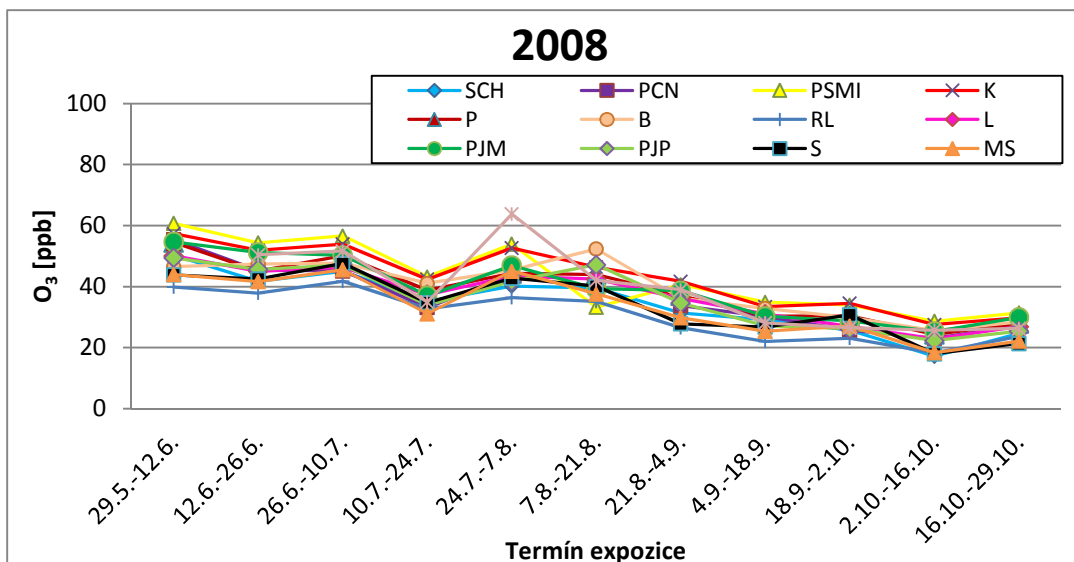
Ve studovaných letech se vyskytlo několik případů odlehlých hodnot (Tab. 6), které jsme z databáze museli vyloučit. Jednalo se o nepravděpodobné koncentrace, které se oproti ostatním jeví jako extrémně nadprůměrné či podprůměrné. V několika případech chybí pozorování úplně, což bylo většinou způsobeno chybou přístroje, navlhnutím filtrů a vandalismem.



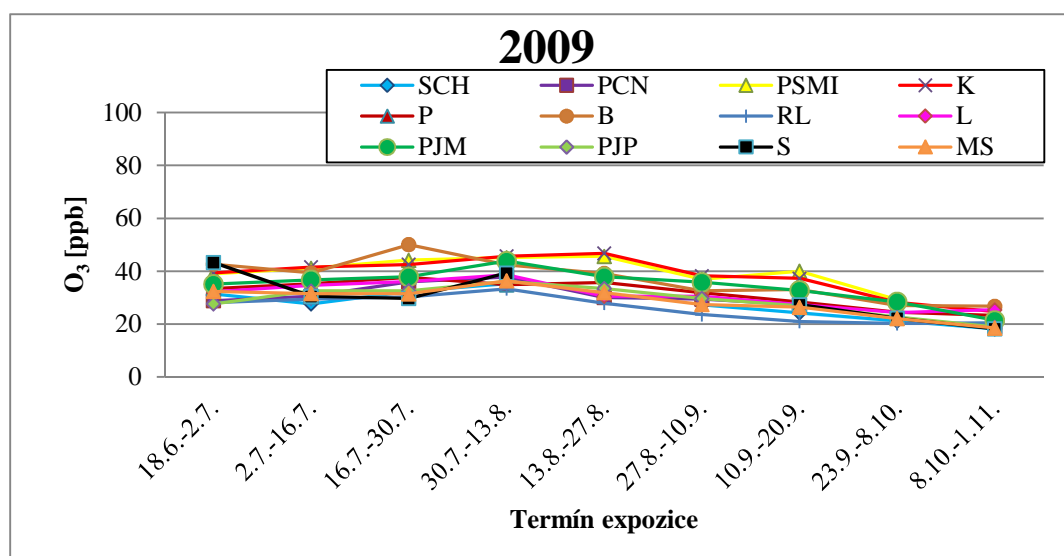
Obr. 3: Chod průměrných čtrnáctidenních koncentrací přízemního ozonu za rok 2006, zjištěných pasivními dozimetry.



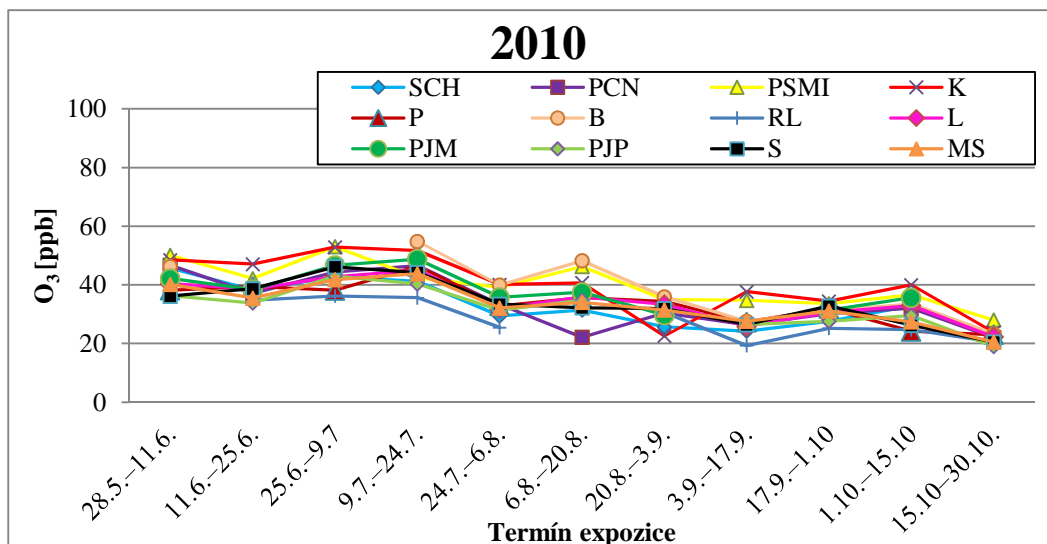
Obr. 4: Chod průměrných čtrnáctidenních koncentrací přízemního ozonu za rok 2007, zjištěných pasivními dozimetry.



Obr. 5: Chod průměrných čtrnáctidenních koncentrací přízemního ozonu za rok 2008, zjištěných pasivními dozimetry.



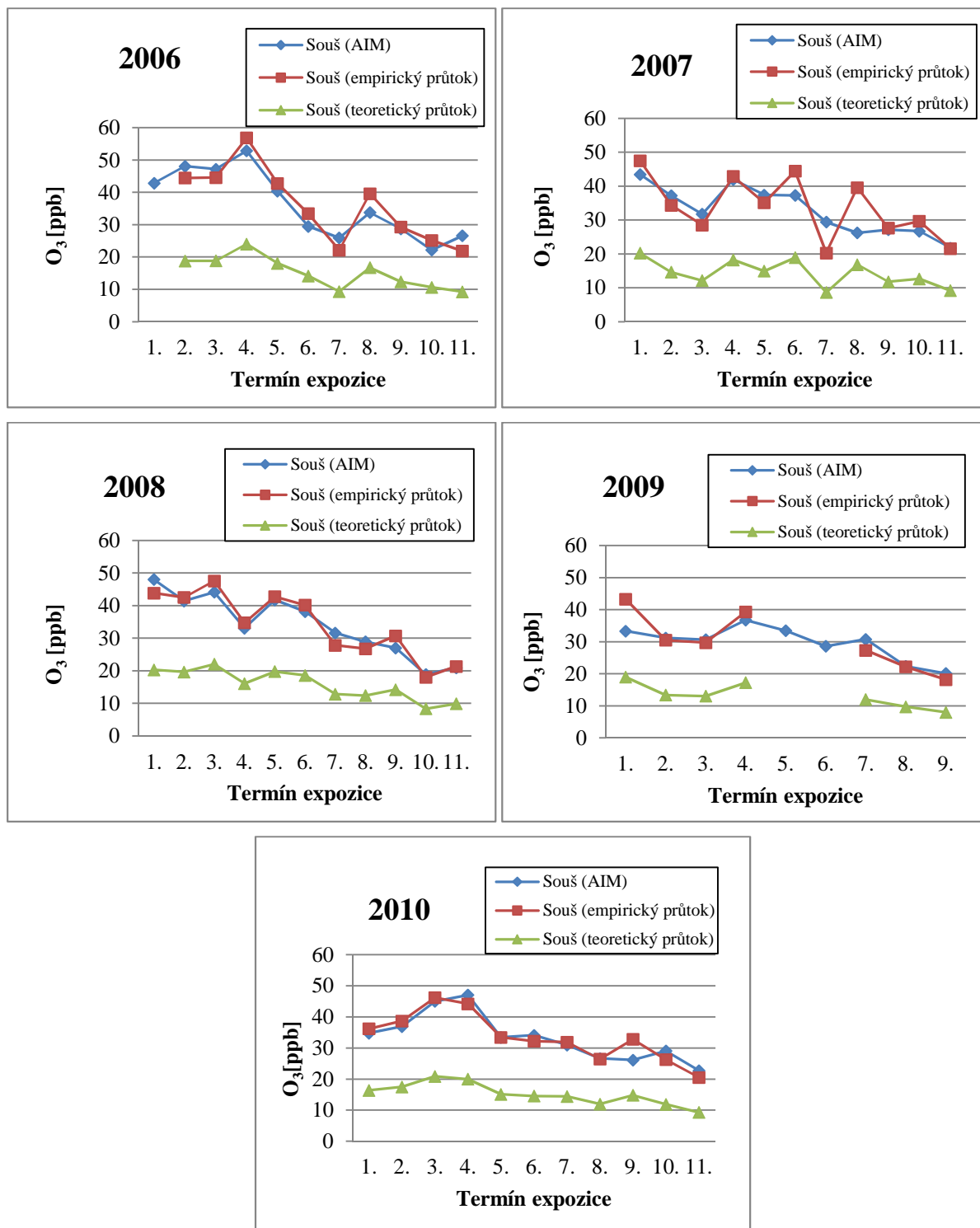
Obr. 6: Chod průměrných čtrnáctidenních koncentrací přízemního ozonu za rok 2009, zjištěných pasivními dozimetry.



Obr. 7: Chod průměrných čtrnáctidenních koncentrací přízemního ozonu za rok 2009, zjištěných pasivními dozimetry.

3. 2. Empirický versus teoretický účinný odběrový průtok

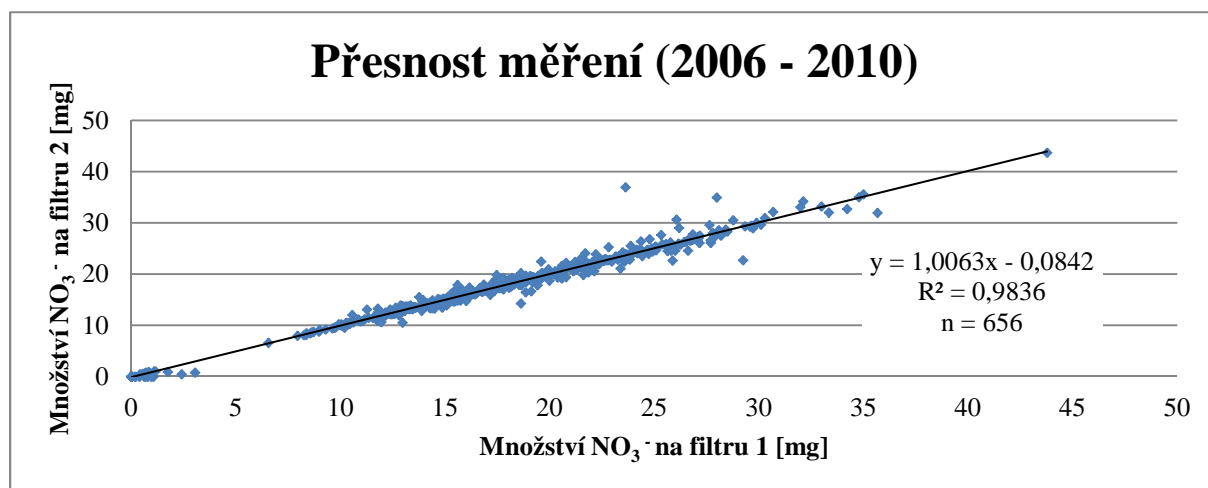
Koncentrace přízemního ozonu vypočtené pomocí empirického účinného odběrového průtoku byly popsány v předchozí kapitole. Koncentrace, které vyšly při výpočtu pomocí teoretického účinného odběrového průtoku, jsou oproti empirickému silně podhodnocené (Obr. 8). Průměrný rozdíl mezi oběma metodami se pohybuje od 17 ppb v roce 2009 do 24 ppb v roce 2006. Koncentrace spočtené teoretickým účinným odběrovým průtokem jsou 2,2–2,4 krát podhodnocené ve srovnání s koncentracemi založenými na výpočtu s empirickým účinným odběrovým průtokem.



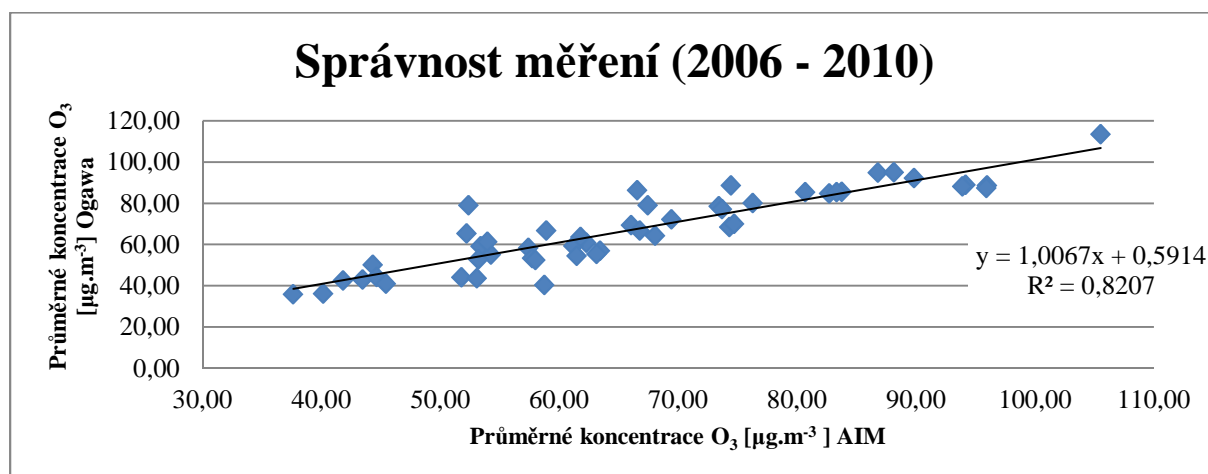
Obr. 8: Porovnání koncentrací ozonu z kontinuálního monitoru s koncentracemi ozonu z pasivních dozimetřů spočtených pomocí empirického a teoretického účinného odběrového průtoku.

3. 3. Přesnost a správnost měření

Přesnost měření je velmi dobrá ($R^2 = 98 \%$), což je zřejmé ze zjevné lineární závislosti mezi každými dvěma paralelními filtry (Obr. 9). Diference mezi paralelními filtry tedy nejsou výrazné. Výraznější jsou ale již rozdíly mezi průměrnými koncentracemi měřenými pasivními dozimetry a aktivním monitorem na stanici Souš (Obr. 10) – správnost měření. Nicméně i v tomto případě je koeficient determinace relativně vysoký ($R^2 = 82 \%$) a správnost měření lze považovat za přijatelnou.



Obr. 9: Porovnání množství dusičnanů vytvořených na každých dvou paralelních filtrech (přesnost měření) za celé měřicí období 2006 – 2010.



Obr. 10: Porovnání koncentrací ozonu měřeními pasivními dozimetry Ogawa a kontinuálním monitorem AIM na lokalitě Souš (za celé měřicí období 2006 – 2010).

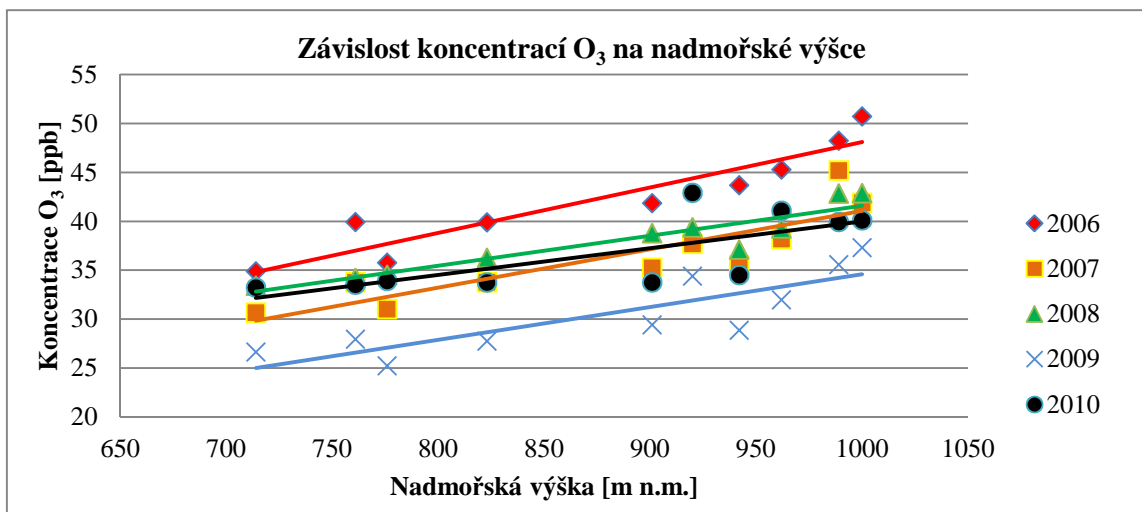
3. 4. Závislost koncentrací ozonu na nadmořské výšce

Ve všech letech se prokázala lineární závislost koncentrací přízemního ozonu na nadmořské výšce (Obr. 11), přičemž koncentrace ozonu s rostoucí nadmořskou výškou narůstají. Gradienty koncentrací se v jednotlivých letech pohybují od 2,7 ppb (2010) do 4,6 ppb (2006) na 100 výškových metrů (Tab. 7). Porovnáním intervalů spolehlivosti jednotlivých regresních koeficientů bylo zjištěno, že gradienty růstu koncentrací se mezi sebou v jednotlivých letech statisticky významně neliší.

Tab. 7: Zjištěné gradienty růstu koncentrací přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou a odhadnuté intervaly spolehlivosti pro regresní koeficienty.

	Gradient [ppb/100m]	Interval spolehlivosti	
		2,5 %	97,5 %
2006	4,6	0,0313	0,0614
2007	3,9	0,0197	0,0589
2008	3,0	0,0199	0,0412
2009	3,3	0,0156	0,0538
2010	2,7	0,0083	0,0431

Koeficienty determinace (R^2) lineárních modelů vycházely pro všechny roky relativně vysoké (**2006:** $R^2 = 88 \%$; **2007:** $R^2 = 76 \%$; **2008:** $R^2 = 87 \%$; **2009:** $R^2 = 71 \%$; **2010:** $R^2 = 53 \%$) a modely byly tedy schopné vysvětlit vysoké procento variability koncentrací ozonu pouze závislostí na nadmořské výšce. Nejnižší hodnota R^2 se vyskytovala v roce 2010 ($R^2 = 53 \%$) a nejvyšší v roce 2006 ($R^2 = 88 \%$).



Obr. 11: Závislost koncentrací O₃ na nadmořské výšce (rovnice lineární regrese: **2006:** $y = 0,0464x + 1,675$; **2007:** $y = 0,0392x + 1,8487$; **2008:** $y = 0,0307x + 10,909$; **2009:** $y = 0,0335x + 1,0796$; **2010:** $y = 0,0273x + 12,67$).

3. 5. Gradient koncentrací ozonu z pozad'ových stanic ČHMÚ

Podobně jako u dat z Jizerských hor, i v případě pozad'ových stanic ČHMÚ byla prokázána lineární závislost mezi koncentracemi ozonu a nadmořskou výškou. Gradient získaný za letní měsíce (sezónní) je každým rokem nižší než gradient celoroční a jeho průměrná hodnota je 1,2 ppb na 100 výškových metrů. Gradient pro roční průměr se od sezónního příliš neliší a jeho průměrná hodnota je 1,3 ppb/100 m. Porovnáním intervalů spolehlivosti regresních koeficientů bylo zjištěno, že gradienty se mezi sebou v jednotlivých letech statisticky významně neliší.

Při porovnání sezónních gradientů získaných z pozad'ových stanic ČHMÚ s gradienty získanými z lokalit v Jizerských horách (Tab. 9) bylo zjištěno, že gradient v CHKO Jizerské hory je 1-4 krát vyšší. V roce 2010 byl zjištěn na pozad'ových stanicích ČHMÚ výrazně vyšší sezónní gradient než v ostatních letech a svou hodnotou téměř vyrovnal gradient z Jizerských hor.

Tab. 8: Zjištěné gradienty růstu koncentrací O₃ na pozad'ových stanicích AIM ČHMÚ.

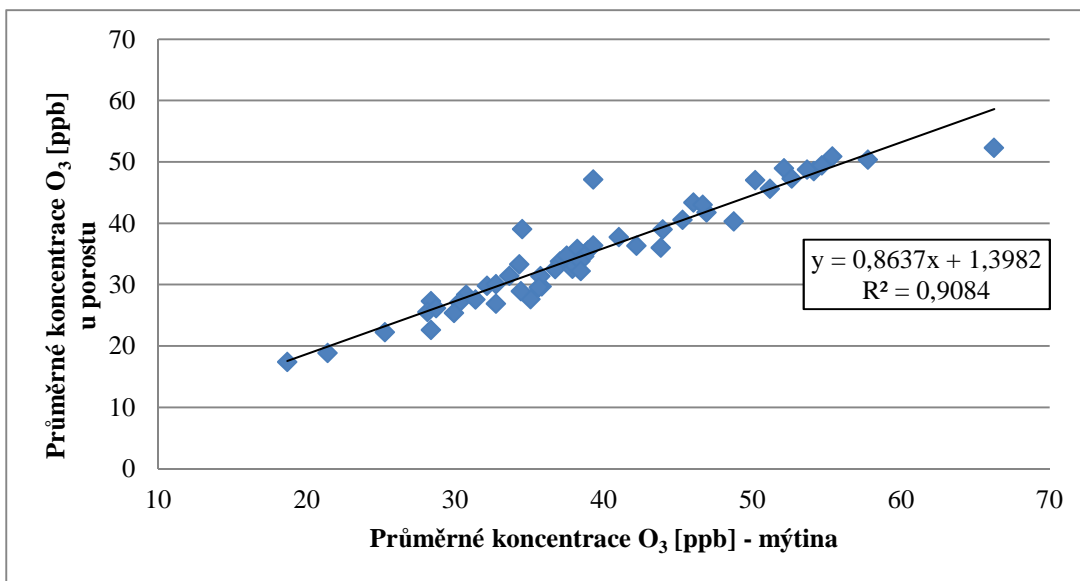
	Sezónní gradient [ppb/100 m]	Roční gradient [ppb/100 m]
1996	0,8	1,3
1997	0,9	1,2
1998	1,4	1,5
1999	1,5	1,5
2000	1,3	1,3
2001	1,0	1,3
2002	1,4	1,4
2003	1,6	1,5
2004	0,9	1,0
2005	1,1	1,1
2006	1,4	1,7
2007	1,1	1,1
2008	1,2	1,3
2009	1,1	1,2
2010	2,4	2,3
průměr	1,7	1,4
Rozmezí (min – max)	0,8–2,4	1,0–2,3

Tab. 9: Porovnání sezónního gradientu získaného z lokalit v Jizerských horách se sezónním a ročním gradientem z pozad'ových stanic ČHMÚ z celého území ČR

Rok	Sezónní gradient z lokalit v Jizerských horách (Ogawa)	Sezónní gradient z pozad'ových stanic ČHMÚ (AIM)
2006	4,6	1,4
2007	3,9	1,1
2008	3,0	1,2
2009	3,3	1,1
2010	2,7	2,4

3.6. Vliv porostu na měřené koncentrace ozonu

Při porovnání koncentrací ozonu na mýtině a v blízkosti smrčiny, byla zjištěna diference pohybující se v pětiletém období v rozmezí 1–13,9 ppb. V roce 2007 a 2008 se vyskytly dvě záporné hodnoty udávající, že koncentrace u smrkového porostu byly vyšší než na mýtině. Tento rozdíl byl relativně vysoký – v roce 2007 rozdíl činil 4,6 ppb a v roce 2008 byly koncentrace odlišné o 7,9 ppb. Dále byla zjištěna vysoká korelace mezi koncentracemi měřenými na obou místech (Obr. 12).



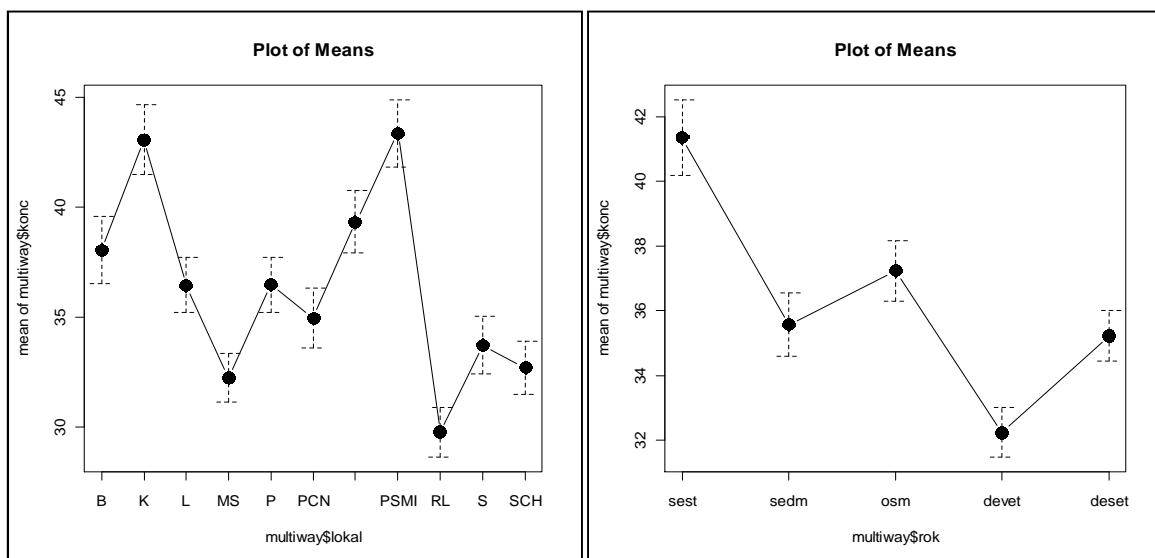
Obr. 12: Rozdíly mezi koncentracemi ozonu na lokalitě Pod Jizerou – „u porostu“ a „mýtina“, v letech 2006 - 2010.

3. 7. Rozdíly v koncentracích přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách a v jednotlivých letech (dvojné třídění)

Výsledky dvojného třídění ukázaly, že koncentrace ozonu se na hladině významnosti $\alpha = 5 \%$ v jednotlivých letech statisticky významně liší (p -hodnota = $1,88e^{-10}$) a také koncentrace na jednotlivých lokalitách jsou významně odlišné (p – hodnota = $2,20e^{-16}$).

Je zřejmá variabilita koncentrací měřených na studovaných lokalitách. Nejvyšší koncentrace ozonu byly za celé pětileté období měřeny na lokalitách PSMI (1000 m n. m.) a K (989 m n. m.) a naopak nejnižší na lokalitě RL (859 m n. m.) a MS (714 m n. m.). Toto rozložení je v soulase s nadmořskými výškami jednotlivých lokalit (nejvýše položené lokality mívají nejvyšší měřené koncentrace ozonu a nejnižše položené lokality jedny z nejnižších koncentrací). Výjimkou je lokalita Rybí loučky, která ačkoli nepatří mezi lokality s nejnižší nadmořskou výškou, zaznamenávají se tu každoročně jedny z nejnižších koncentrací ozonu.

Roční variabilita koncentrací ozonu je také zřejmá (Obr. 13). Ze všech pěti let se od ostatních nejvíce odlišuje rok 2006, ve kterém byly zaznamenávány jedny z nejvyšších úrovní ozonu. Naproti tomu v roce 2009 byly zjištěny nejnižší koncentrace za celé sledované období.



Obr. 13: Graf průměrných koncentrací O₃ na jednotlivých lokalitách (vlevo) a v jednotlivých letech (vpravo).

3. 8. Mnohonásobná lineární regrese

Ve všech letech byla prokázána multikolinearita mezi proměnnými NO₂ a NO_x. Porovnáním modelů, ve kterých se vyskytovala vždy jen jedna z uvedených proměnných (NO_x nebo NO₂), bylo zjištěno, že hůře vyšel model s proměnnou NO_x. Proto byla tato proměnná vyloučena z databází všech pěti let (2006 – 2010). V roce 2006 (letní období) a 2007 (zimní období) byla zjištěna vysoká korelace mezi GLRD a T2m, přičemž na základě stejného postupu jako v případě NO₂:NO_x, byla v letním období roku 2006 vyloučena proměnná GLRD a v zimním období roku 2007 proměnná T2m. Dále byla multikolinearita nalezena také mezi proměnnými PM₁₀ a O₃ v zimním období roku 2008 a v obou obdobích roku 2009. V tomto případě byla vyloučena PM₁₀.

Po porovnání t-hodnot výsledných modelů u jednotlivých veličin (Tab. 10-14) je zřejmé, že absolutně největší vliv na měřené koncentrace ozonu má ve všech letech proměnná $O_3.I$, která vyjadřuje koncentrace ozonu z předešlých pozorování. Dále je formování přízemního ozonu ve všech letech i obdobích nejsilněji ovlivňováno koncentracemi oxidu dusičitého (NO_2), přičemž se zvyšujícími se koncentracemi NO_2 klesají měřené úrovně přízemního ozonu.

V zimních obdobích se při tvorbě ozonu nejvíce uplatňují koncentrace NO_2 , PM_{10} a relativní vlhkost (h) a sluneční záření (GLRD). Naopak nejmenší vliv mívá v zimním období průměrná teplota (T2m).

Letní období se vyznačují výrazným vlivem NO_2 , T2m a h. Oproti očekávání nemá sluneční záření v této roční době významnější vliv na tvorbu přízemního ozonu. Průměrná teplota se nejvýrazněji projevila v roce 2006.

V celoročním chodu se opět nejvíce uplatňují koncentrace NO_2 , které jsou následovány relativní vlhkostí a slunečním zářením. Naopak nejmenší vliv mají proměnné PM_{10} , SO_2 a v letech 2008 a 2010 také T2m a rychlost větru (WV).

V roce 2006 byl zjištěn atypický vliv rychlosti větru a relativní vlhkosti na úroveň přízemního ozonu, a to jak v modelu pro celý rok, tak i v modelech pro samostatná období – léto, zima. Podle těchto modelů rostou s rostoucí rychlostí větru a relativní vlhkostí koncentrace přízemního ozonu. Tento výsledek je ovšem v rozporu se všeobecně přijímanou teorií o vzniku ozonu, kdy se za nejvhodnější podmínky pro tvorbu přízemního ozonu považuje nízká rychlost vzduchu a nízká relativní vlhkost.

Tab. 10: Výsledné testové statistiky modelu mnohonásobné lineární regrese pro zimní a letní období a rok 2006, s koeficientem determinace (R^2), střední chybou residuí (s. e.(x)) a interakcemi. Nezávisle proměnné jsou seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Zima 2006	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.728	0.010	76.617	< 2e-16	0.931	4.177		
NO ₂	-0.550	0.028	-19.739	< 2e-16				
PM ₁₀	0.100	0.009	10.615	< 2e-16				
WD	-1.550	0.189	-8.189	4.62e-16				
GLRD	0.010	0.002	5.893	4.45e-09				
WV	0.475	0.089	5.320	1.16e-07				
T2m	-0.009	0.002	-4.033	5.70e-05				
NO	-0.184	0.063	-2.950	0.003				
h	0.011	0.004	2.465	0.014				
SO ₂	0.0362	0.025	1.438	0.151				
INTERAKCE								
NO ₂ :WV	-0.018	0.010	-1.797	0.073				

Léto 2006	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.847	0.009	91.496	< 2e-16	0.904	8.304		
T2m	0.520	0.048	10.753	< 2e-16				
NO ₂	-0.867	0.088	-9.839	< 2e-16				
PM ₁₀	0.147	0.0197	7.448	1.39e-13				
SO ₂	1.090	0.149	7.309	3.85e-13				
h	0.037	0.009	4.254	2.20e-05				
WD	-0.878	0.264	-3.324	0.001				
WV	0.126	0.102	1.243	0.214				
NO	-0.201	0.306	-0.656	0.512				
INTERAKCE								
NO ₂ :SO ₂	-0.057	0.010	-5.544	3.35e-08				

Celý rok 2006	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.880	0.004	224.534	< 2e-16	0.929	7.443		
NO ₂	-0.389	0.020	-19.549	< 2e-16				
GLRD	0.011	7.930e-04	13.884	< 2e-16				
WV	0.593	0.510	11.623	< 2e-16				
h	0.026	0.003	9.683	< 2e-16				
NO	-0.276	0.048	-5.777	7.89e-09				
SO ₂	0.092	0.017	5.424	5.98e-08				
WD	-0.651	0.124	-5.263	1.45e-07				
T2m	0.075	0.017	4.417	1.02e-05				
PM ₁₀	-0.577	0.172	-3.359	0.000785				
INTERAKCE								
GLDR:WV	-0.002	2.279e-04	-9.581	< 2e-16				
PM ₁₀ :T2m	0.002	6.105e-04	3.951	7.84e-05				

Tab. 11: Výsledné testové statistiky modelu mnohonásobné lineární regrese pro zimní a letní období a rok 2007 a koeficienty determinace (R^2) se středními chybami residuí (s. e.(x)). Nezávisle proměnné jsou seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Zima 2007	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.734	0.010	73.304	< 2e-16	0.917	5.222		
NO ₂	-0.53	0.025	-21.486	< 2e-16				
PM ₁₀	0.101	0.012	8.829	< 2e-16				
h	-0.082	0.011	-7.602	4.38e-14				
SO ₂	0.137	0.026	5.275	1.47e-07				
NO	-0.243	0.053	-4.613	4.20e-06				
T2m	0.213	0.048	4.483	7.75e-06				
WD	-0.895	0.264	-3.392	0.001				
WV	-13.675	4.898	-2.792	0.005				
INTERAKCE								
WV:T2m	0.052	0.018	2.884	0.004				

Léto 2007	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)
O _{3,l}	0.805	0.011	73.704	< 2e-16	0.846	9.015
NO ₂	-0.881	0.093	-9.455	< 2e-16		
h	-0.119	0.018	-6.575	6.16e-11		
PM ₁₀	0.106	0.019	5.553	3.18e-08		
SO ₂	0.307	0.067	4.598	4.52e-06		
NO	-1.786	0.536	-3.333	0.001		
WD	5.395	1.747	3.089	0.002		
WV	-41.630	15.700	-2.651	0.008		
T2m	0.175	0.122	1.435	0.151		
GLRD	0.002	0.002	0.987	0.324		
INTERAKCE						
GLRD:WV	-0.005	9.114e-04	-5.403	7.31e-08		
h:WD	-0.083	0.021	-3.933	8.68e-05		
NO:NO ₂	0.085	0.019	4.351	1.42e-05		
T2m:WV	0.151	0.055	2.746	0.006		

Celý rok 2007	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)
O _{3,l}	0.808	0.005	161.926	< 2e-16	0.909	7.498
h	-0.134	0.007	-18.555	< 2e-16		
NO ₂	-0.362	0.020	-18.209	< 2e-16		
GLRD	0.006	0.001	6.232	4.82e-10		
NO	-0.275	0.048	-5.779	7.77e-09		
WD	2.552	0.598	4.268	1.99e-05		
T2m	0.023	0.007	3.156	0.002		
WV	-0.941	0.414	-2.272	0.023		
PM ₁₀	-0.068	0.070	-0.981	0.327		
SO ₂	0.045	0.025	1.802	0.072		
INTERAKCE						
GLRD:WV	-0.003	0.000	-9.814	< 2e-16		
h:WD	-0.042	0.007	-5.975	2.40e-09		
PM ₁₀ :T2m	0.001	0.000	2.460	0.014		

Tab. 12: Výsledné testové statistiky modelu mnohonásobné lineární regrese pro zimní a letní období a rok 2008 s koeficientem determinace (R^2), střední chybou residuí (s. e.(x)) a interakcemi. Nezávisle proměnné jsou seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Zima 2008	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.792	0.009	86.573	< 2e-16	0.920	4.897		
NO ₂	-0.436	0.023	-18.737	< 2e-16				
GLRD	0.008	0.002	4.468	8.32e-06				
PM ₁₀	0.036	0.009	4.033	5.71e-05				
h	-0.100	0.031	-3.244	0.001				
SO ₂	0.096	0.032	3.044	0.002				
NO	-0.688	0.249	-2.759	0.006				
WV	-0.845	0.969	-0.871	0.384				
INTERAKCE								
h:WV	0.013	0.010	1.293	0.196				
h:NO	0.007	0.003	2.806	0.005				

Léto 2008	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)
O _{3,l}	0.838	0.009	88.821	< 2e-16	0.883	8.153
NO ₂	-0.784	0.0973	-8.061	1.27e-15		
WD	2.026	0.376	5.394	7.67e-08		
SO ₂	0.354	0.078	4.547	5.75e-06		
h	-0.062	0.015	-4.239	2.34e-05		
NO	-1.037	0.293	-3.536	0.000		
WV	-42.500	12.36	-3.439	0.001		
GLRD	0.007	0.002	3.337	0.001		
T2m	0.107	0.103	1.033	0.302		
INTERAKCE						
GLRD:WV	-0.006	7.476e-04	-7.987	2.28e-15		
GLRD:NO	0.005	0.001	4.272	2.03e-05		
T2m:WV	0.156	0.043	3.580	0.000		

Celý rok 2008	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)
O _{3,l}	0.866	0.004	205.046	< 2e-16	0.921	7.444
NO ₂	-0.275	0.021	-13.099	< 2e-16		
h	-0.120	0.011	-10.709	< 2e-16		
NO	-0.588	0.066	-8.914	< 2e-16		
PM ₁₀	0.058	0.007	7.888	3.47e-15		
GLRD	0.005	0.001	7.585	3.69e-14		
WD	0.625	0.161	3.878	0.000		
WV	-1.164	0.358	-3.250	0.001		
SO ₂	0.073	0.025	2.891	0.004		
T2m	0.033	0.015	2.272	0.023		
INTERAKCE						
h:WV	0.020	0.004	5.439	5.51e-08		

Tab. 13: Výsledné testové statistiky modelu mnohonásobné lineární regrese pro zimní a letní období a rok 2009 s koeficientem determinace (R^2), střední chybou residuí (s. e.(x)) a interakcemi. Nezávisle proměnné jsou seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Zima 2009	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.859	0.005	188.619	< 2e-16	0.908	7.360		
h	-0.133	0.010	-13.908	< 2e-16				
NO	-0.623	0.062	-9.978	< 2e-16				
NO ₂	-0.222	0.024	-9.419	< 2e-16				
GLRD	0.003	0.001	4.978	6.56e-07				
WD	0.628	0.136	4.620	3.89e-06				
SO ₂	0.102	0.023	4.471	7.88e-06				
WV	-0.891	0.233	-3.818	0.000				
T2m	0.041	0.011	3.733	0.000				
INTERAKCE								
h:WV	0.015	0.003	5.627	1.89e-08				

Léto 2009	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.831	0.011	78.591	< 2e-16	0.806	8.736		
NO ₂	-0.644	0.112	-5.743	1.07e-08				
WV	-54.300	10.94	-4.962	7.52e-07				
WD	1.759	0.373	4.718	2.54e-06				
h	-0.075	0.017	-4.543	5.87e-06				
NO	-1.203	0.271	-4.441	9.41e-06				
GLRD	0.007	0.002	3.382	0.001				
SO ₂	9.755	4.578	2.131	0.033				
T2m	0.023	0.113	0.208	0.835				
INTERAKCE								
GLRD:WV	-0.004	6.738e-04	-6.443	1.44e-10				
T2m:WV	0.195	0.039	5.053	4.73e-07				
SO ₂ :T2m	-0.032	0.016	-2.045	0.041				

Celý rok 2009	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)
O _{3,l}	0.852	0.004	190.107	< 2e-16	0.909	7.768
NO ₂	-0.301	0.022	-13.819	< 2e-16		
h	-0.126	0.0104601	-12.006	< 2e-16		
PM ₁₀	0.054	0.007	8.247	< 2e-16		
WD	0.879	0.1351864	6.501	8.43e-11		
NO	-0.288	0.0482707	-5.965	2.55e-09		
T2m	0.069	0.013	5.167	2.43e-07		
GLRD	0.003	0.001	4.445	8.90e-06		
SO ₂	0.098	0.028	3.445	0.001		
WV	-0.076	0.323	-0.235	0.815		
INTERAKCE						
h:WV	0.008	0.003	2.411	0.016		

Tab. 14: Výsledné testové statistiky modelu mnohonásobné lineární regrese pro zimní a letní období a rok 2010 s koeficientem determinace (R^2), střední chybou residuí (**s. e.(x)**) a interakcemi. Nezávisle proměnné jsou seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Léto 2010	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)		
O _{3,l}	0.788	0.011	72.397	< 2e-16	0.855	9.188		
h	-0.126	0.173	-7.277	4.79e-13				
T2m	0.477	0.083	5.722	1.20e-08				
NO ₂	-0.661	0.129	-5.147	2.90e-07				
SO ₂	0.323	0.063	5.098	3.73e-07				
WV	-26.07	6.902	-3.777	0.000				
NO	-0.764	0.312	-2.458	0.014				
GLRD	7.730e-04	0.002	0.446	0.655				
INTERAKCE								
GLRD:WV	-0.003	4.349e-04	-7.283	4.61e-13				
T2m:WV	0.096	0.024	3.951	8.02e-05				

Celý rok 2010	Estimate	Std.error	t-value	Pr(> t)	R^2	s. e. (x)
O _{3,l}	0.859	0.005	188.619	< 2e-16	0.909	7.360
h	-0.133	0.010	-13.908	< 2e-16		
NO	-0.623	0.062	-9.978	< 2e-16		
NO ₂	-0.222	0.024	-9.419	< 2e-16		
GLRD	0.003	0.001	4.978	6.56e-07		
WD	0.628	0.136	4.620	3.89e-06		
SO ₂	0.102	0.023	4.471	7.88e-06		
WV	-0.891	0.233	-3.818	0.000		
T2m	0.041	0.011	3.733	0.000		
INTERAKCE						
h:WV	0.015	0.003	5.627	1.89e-08		

Koeficienty determinace vycházely pro všechny modely ve velmi dobrých mezích, od 81 do 93 %. Lépe vycházely koeficienty determinace u modelů pro data z celého roku a ze zimních měsíců než pro data z letního období. Variabilita koncentrací ozonu je vysvětlena z 81 - 93 % závislostí na uvedených vysvětlujících (nezávisle) proměnných.

4. Diskuze

Studované koncentrace přízemního ozonu v CHKO Jizerské hory významně kolísaly v průběhu let 2006 až 2010 od nejvyšších koncentrací v roce 2006 k nejnižším v roce 2009. Tato variabilita je pravděpodobně způsobena odlišnými meteorologickými podmínkami v jednotlivých letech. Rok 2006 se vyznačoval velmi teplým létem s menším množstvím srážek. Vysoké koncentrace přízemního ozonu a expozičního indexu AOT40 v tomto roce a na tomto území dokumentují také Šrámek et al. (2012) či Hůnová and Coňková (2009).

Zjištěný gradient růstu koncentrací přízemního ozonu v CHKO Jizerské hory se ve všech sledovaných letech pohyboval od 2,7 ppb do 4,6 ppb na 100 výškových metrů. Tento gradient je dvojnásobně až čtyřnásobně vyšší než gradienty zjištěné jinými autory (Tab. 1).

Zároveň při porovnání gradientu z CHKO Jizerské hory s gradientem zjištěným pro pozad'ové oblasti ČR vyšlo najevo, že gradient v Jizerských horách je 1 až 4 krát vyšší. Podobně strmý gradient v této oblasti vyšel také autorům ve studii Hůnová et al. (2008). Při použití této regrese při tvorbě map polí koncentrací pro celé území CHKO však vyplynulo, že predikované koncentrace v nížinách byly abnormálně nízké (Hůnová et al., 2008).

Možnou příčinou strmých gradientů přízemního ozonu v Jizerských horách oproti gradientům získaným z pozad'ových stanic ČHMÚ by mohla být rozdílnost monitorovacích lokalit. Pozad'ové stanice ČHMÚ jsou totiž rozmístěny v nejrůznějších oblastech na celém území České republiky. Značně se od sebe odlišují klimatickými podmínkami a měřené koncentrace přízemního ozonu, ze kterých se následně zjišťuje gradient růstu, mohou být

velmi odlišné. Gradient zjištěný z takto rozmanitého souboru stanic nemusí odpovídat skutečnosti. Naproti tomu lokality v Jizerských horách pokrývají relativně malé území, na kterém nebyvají odlišnosti v klimatických podmínkách tak markantní.

Z výše uvedeného vyplývá, že při tvorbě map prostorové distribuce přízemního ozonu, do kterých vstupuje jako významný faktor závislost koncentrací přízemního ozonu na nadmořské výšce, je velmi důležité znát tento vztah přímo pro oblast, pro kterou jsou zmíněné mapy tvořeny. Pokud by byl použit gradient získaný z pozadových stanic ČHMÚ, výsledné mapy by nemusely odpovídat realitě.

Ze závislosti koncentrací ozonu na nadmořské výšce se v této studii téměř ve všech letech vymykala lokalita Rybí loučky. Na této lokalitě byly pravidelně zaznamenávány nižší koncentrace přízemního ozonu, než by odpovídalo její nadmořské výšce. Pravděpodobnou příčinou bude skutečnost, že tato lokalita neměla stejné parametry (jižní expozice) jako lokality ostatní. Rybí loučky byly umístěny na severním svahu, který bývá během dne méně osluněn. Nižší koncentrace na této lokalitě byly prokázány také autory Hůnová et al. (2008).

Další výjimku tvořila lokalita Pod Smědavskou horou II, která ačkoli leží v nejvyšší nadmořské výšce, bylo zde kromě absolutního naměřeného maxima zjištěno také absolutní minimum. Jako příčina by mohla být uvažována chyba měření, ale vzhledem k tomu, že velmi nízké koncentrace byly v daném termínu měřeny na všech lokalitách, není toto odůvodnění postačující. Příčinou bude pravděpodobně jiný jev, který se nám nepodařilo identifikovat.

Podle výskytu maximálních koncentrací přízemního ozonu v CHKO Jizerské hory by se dalo očekávat, že mezi potenciálně ohrožené oblasti budou patřit lokality umístěné v nejvyšších partiích Jizerských hor (PSMII, PSMI, K, B). Diplomová práce zabývající se poškozením jehlic smrku na stejných lokalitách v Jizerských horách v letech 2006 a 2007 (Bendáková, 2011) však ukázala, že největší poškození se vyskytují v tomto pořadí na lokalitách Předěl (901 m n. m.), Knajpa (989 m n. m.) a Pod Smědavskou horou I. (1000 m n.

m.). Naopak nejnižší poškození bylo zaznamenáno na lokalitě Souš a Rybí loučky, na nichž byly v těchto letech měřeny nízké koncentrace ozonu, jelikož jsou méně exponované slunečnímu záření (Bendáková, 2011).

Nejvyšší zjištěné poškození tedy nekorresponduje s nejvyššími naměřenými hodnotami ozonu, jak by se dalo předpokládat. Důvodem by mohly být rozdílné mikroklimatologické a stanovištní podmínky, především pak dostupnost vody či vzdušná vlhkost. Je totiž známo, že rostliny při nedostatku vody uzavírají své průduchy, aby nedocházelo ke zbytečným ztrátám vodní páry z rostliny (Grünhage and Jäger, 1994). Z této příčiny rostliny v podobných situacích nepřijímají žádné atmosférické plyny. K uvedenému jevu dochází především v odpoledních hodinách teplých letních dní, kdy je zároveň nejpravděpodobnější, že budou měřeny maximální koncentrace ozonu.

Možnou příčinou nižšího vizuálního poškození jehlic na lokalitách s vysokými koncentracemi ozonu by proto mohlo být lokální sucho, které se na níže položených lokalitách nemuselo projevit. Z tohoto důvodu nemuselo na lokalitách s vysokými koncentracemi ozonu dojít k příjmu přízemního ozonu rostlinami a následnému poškození.

Významnou roli při odběrech a monitorování koncentrací přízemního ozonu hraje také vzdálenost od lesního porostu a vegetačního porostu všeobecně. Při monitorování ozonu u lesního porostu a na dvacet metrů vzdálené lesní mýtině na lokalitě Pod Jizerou ukázalo, že koncentrace přízemního ozonu se na těchto dvou místech významně liší, přičemž na „mýtině“ byly měřeny vyšší koncentrace. Snížení koncentrací přízemního ozonu směrem z volného prostranství do lesního porostu dokumentují také Pleijel et al. (1996). Pozorované rozdíly spočívají pravděpodobně ve zvýšení suché depozice na relativně velkém povrchu smrkových jehlic či příjem ozonu rostlinami (Karlsson et al., 2006).

Zjištěná správnost měření ($R^2 = 82 \%$) pro všechny uvažované roky byla po porovnání s výsledky jiných studií, ve kterých byly také používány pasivní dozimetry Ogawa, velmi

dobrá. Například Manning et al. (1996) zjistili, že výsledky měření z obou metod (pasivních dozimetrů Ogawa a kontinuálního monitoru) spolu velmi dobře korelovaly ($R^2 = 76 \%$), přičemž procentuální rozdíl mezi výslednými hodnotami se pohyboval okolo 20 %. Autorům Delgado – Saborit and Esteve-Cano (2008) vyšla správnost měření o něco lépe ($R^2 = 93 \%$). Gottardini et al. (2010) došli také k velmi dobré správnosti ($R^2 = 72 \%$), ačkoli k měření používali pasivní dozimetry jiného výrobce – dozimetry „Passam“.

Odlišné koncentrace ozonu měřené pasivním dozimetrem a kontinuálním monitorem spočívají s největší pravděpodobností v rozdílném způsobu vzorkování těchto dvou metod (Gottardini et al., 2010). Kontinuální monitor odebírá vzorky s konstantním průtokem, kdežto u pasivního dozimetru odběr závisí na rychlosti proudění vzduchu v okolním prostředí (Krupa et al., 2003).

Před zkoumáním závislostí mezi koncentracemi přízemního ozonu a meteorologickými parametry bylo předpokladem, že ozon bude největší měrou ovlivňován slunečním zářením, bez něhož by nemohlo docházet k fotochemickým reakcím. Všechny modely mnohonásobné lineární regrese vytvořené v této práci však ukázaly, že největší vliv mají koncentrace ozonu z předešlých pozorování ($O_3(t)$) a koncentrace oxidu dusičitého (NO_2), nezávisle na časovém období, pro které byly modely vypočteny. K výsledku vysokého vlivu NO_2 a NO na predikované koncentrace ozonu dospěli také autoři Abdul-Wahab and Al-Alawi (2002).

Z modelů se dá také vyčíst, že koncentrace NO_2 nabývají na větším významu v zimním období. V zimě je spolu s NO_2 nejvýznamnější proměnnou koncentrace PM_{10} , relativní vlhkost (h) a sluneční záření (GLRD). Relativně vysoký vliv slunečního záření v zimním období by mohl být způsoben jeho sníženým příkonem v tuto roční dobu, kdy by bylo i na malý výkyv intenzity slunečního záření při vhodných podmínkách reagováno tvorbou přízemního ozonu. Toto tvrzení podporují také výsledky z „letních“ modelů, kdy je

vliv slunečního záření výrazně nižší. V letním období je podle získaných modelů kromě NO₂ významná také relativní vlhkost a teplota.

Koncentrace NO₂ a NO, relativní vlhkost a rychlost větru (WV) mají negativní vliv na měřené koncentrace ozonu. Tyto výsledky jsou v soulase s těmi, ke kterým dospěli Abdul-Wahab et al. (2005). Ve své práci dokumentují, že růst koncentrací ozonu je spojen s poklesem úrovní NO, NO₂, SO₂ a WV, h a prachovými částicemi. Podobně jako v této studii, také Pires et al. (2008) zjistili, že největší negativní korelace se podle očekávání vyskytuje mezi koncentracemi ozonu a NO, NO₂, které jsou jeho hlavními prekurzory.

V této studii se významný vliv směru větru (WD) na tvorbu koncentrací přízemního ozonu neprokázal, ačkoli výsledky některých zahraničních studií ukázaly, že vliv této proměnné může v určitých ročních obdobích nabývat na významu (Kovač-Andrić et al., 2009; Reddy et al., 2010).

Velmi diskutabilní jsou v roce 2006 t-hodnoty u rychlosti větru a relativní vlhkosti. K těmto hodnotám model přiřadil znaménko, které neodpovídá klasickému vlivu zmíněných parametrů na koncentrace ozonu. Naopak určil, že zvyšující se rychlost větru a relativní vlhkost zvyšují koncentrace přízemního ozonu.

Atypický vliv vlhkosti a rychlosti větru by v roce 2006 mohl spočívat ve výjimečně příznivých meteorologických podmínkách, díky kterým byly také měřeny nadprůměrné koncentrace přízemního ozonu. V podobných výjimečných situacích totiž může model vycházet odlišně a nemusí se prokázat závislosti, které jsou běžné v ostatních letech (Mgr. A. Černíková, Ph.D., ústní sdělení).

Jistou slabinou této studie je fakt, že do modelu mnohonásobné lineární regrese nevstupovaly, z důvodu absence měření VOC na stanici Souš, koncentrace těkavých organických látek, které jsou po NO_x nejdůležitějším prekurzorem přízemního ozonu. Měření VOC jsou v celé České republice zatím velmi ojedinělá (ČHMÚ měří VOC pouze na dvou

stanicích). Model mnohonásobné lineární regrese by však mohl v jejich přítomnosti poskytovat rozdílné výsledky. Nicméně vzhledem k velmi vysokým koeficientům determinace (81-93 %) všech modelů mnohonásobné lineární regrese, lze předpokládat, že vložení VOC do modelu by tato proměnná již neměla tak významný vliv.

5. Závěr

Pasivní dozimetrie je velmi vhodnou metodou ke zjišťování koncentrací přízemního ozonu v odlehlých oblastech, jež zároveň poskytuje vhodné údaje pro popis prostorové a časové variability těchto koncentrací. Přesnost pasivních dozimetrů bývá na velmi vysoké úrovni, což bylo prokázáno i v této studii. Zároveň také z porovnání výsledků z pasivních dozimetrů a kontinuálního monitoru za stejný časový úsek vyplývá, že správnost měření se pohybuje v relativně vysokých mezích.

Pro výpočet koncentrací přízemního ozonu je podle výsledků této práce vhodnější používat empirický odběrový průtok, který nepodhodnocuje výsledné úrovně ozonu, a takto spočtené koncentrace lépe odpovídají reálným koncentracím z kontinuálního monitoru.

Koncentrace ozonu se v letech 2006–2010 významně lišily. Nejvyšších koncentrací bylo dosaženo v prvním roce monitoringu (2006), nejnižších v roce 2009. Zjištěny byly také signifikantní rozdíly mezi koncentracemi měřenými na jednotlivých lokalitách umístěných v různých nadmořských výškách. Rozdíly mezi lokalitami vypovídají o závislosti koncentrací ozonu na nadmořské výšce, která také byla ve všech sledovaných letech prokázána. Zjištěný gradient růstu koncentrací přízemního ozonu byl velmi strmý a ve srovnání s gradientem pro venkovské oblasti ČR byl více než dvojnásobný.

Koncentrace přízemního ozonu však nejsou pouze funkcí nadmořské výšky, ale závisí na mnoha jiných environmentálních parametrech. Díky modelům mnohonásobné lineární regrese bylo zjištěno, že přízemní ozon se v jednotlivých letech a obdobích formuje pod

rozdílnou mírou vlivu hlavních proměnných, mezi které patří O_3 , NO_2 , h , WV , $GLDR$. Kromě těchto proměnných mají jistý, ačkoli podstatně slabší vliv také $T2m$, NO , WD , PM_{10} a SO_2 . Vlhkost spolu s oxidem dusičitým a rychlostí větru mají na zjišťované koncentrace ozonu negativní vliv, to znamená, že s jejich rostoucími úrovněmi koncentrace ozonu klesají a naopak. Sluneční záření naopak podporuje tvorbu přízemního ozonu. Vzhledem k podobným výsledkům získaných z mnohonásobné lineární regrese v této studii a ve studiích zahraničních, se tato statistická metoda zdá být velmi vhodnou pro odhadování vlivu meteorologických proměnných na koncentrace ozonu.

Podařilo se splnit všechny vytyčené cíle. Ze stanovených hypotéz bylo ověřeno, že koncentrace ozonu s nadmořskou výškou skutečně ve všech pěti letech narůstají, ačkoli gradient růstu koncentrací se v jednotlivých letech statisticky významně nemění. Dále byla potvrzena hypotéza, že absolutní koncentrace ozonu se mění v jednotlivých letech a relativní úrovně ozonu zůstávají na jednotlivých stanicích stejné. Viditelné symptomy poškození listů na citlivých druzích rostlin, které byly pozorovány v rámci diplomové práce PřF UK (Bendáková, 2011), však nebyly konzistentní s naměřenými koncentracemi přízemního ozonu.

6. Seznam literatury

ABDUL-WAHAB, S., A., AL-ALAWI, S., M.(2002): Assessment and prediction of tropospheric ozone concentration levels using artificial neural networks. *Environmental modelling & software* 17, 219-228.

ABDUL-WAHAB, S., A., BAKHEIT, CH., S., AL-ALAWI, S., M. (2005): Principal component and multiple regression analysis in modelling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations. *Environmental Modelling & Software* 20, 1263 – 1271.

BENDÁKOVÁ, H. (2011): Přízemní ozon jako jeden z faktorů oxidativního stresu v podmínkách horských lesů. Diplomová práce PřF UK, Praha.

BLUM, O., BYTNEROWICZ, A., MANNING, W., POPOVICHEVA, L. (1997): Ambient tropospheric ozone in the ukrainian carpathian mountains and kiev region: detection with passive samplers and bioindicator plants. *Environmental Pollution* 3, 299 – 304.

BRANIŠ, M., HŮNOVÁ, I. (EDS.) (2009): *Atmosféra a klima, aktuální otázky ochrany ovzduší*. Karolinum, Praha.

BRAUER, M., BROOK, J., R. (1997): Ozone personal exposures and health effects for selected groups residing in the Fraser Valley. *Atmospheric Environment* 31, 2113 – 2121.

BRODIN, M., HELMIG, D., OLTMANS, S. (2010): Seasonal ozone behavior along an elevation gradient in the Colorado Front Range Mountains. *Atmospheric Environment* 44, 5305 – 5315.

BROWN, R., H. (2000): Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *Journal of environmental monitoring* 2, 1 – 9.

BYTNEROWICZ, A., TAUSZ, M., ALONSO, R., JONES, D., JOHNSON, R., GRULKE, N. (2002): Summer-time distribution of air pollutants in Sequoia National Park, California. *Environmental Pollution* 118, 187 – 203.

BYTNEROWICZ, A., GODZIK, B., GRODZIŃSKA, K., FRACZEK, W., MUSSELMAN, R., MANNING, W., BADEA, O., POPESCU, F., FLEISCHER, P. (2004): Ambient ozone in forests of the Central and Eastern European mountains. *Environmental Pollution* 130, 5 – 16.

BURLEY, J., D., BYTNEROWICZ, A. (2011): Surface ozone in the White Mountains of California. *Atmospheric Environment* 45, 4591 – 4602.

CALATAYUD, V., GARCÍO-BREIJO, F., J., CERVERO, J., REIG-ARMINANA, J., SANZ, M., J. (2011): Physiological, anatomical and biomass partitioning responses to ozone in the Mediterranean endemic plant *Lamottea diana*e. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, 1131-1138.

CLARKE, B., B., GREENHALGH-WEIDMAN, B., BRENNAN, E., G. (1990): An assessment of the impact of ambient ozone on field-grown in New Jersey using the EDU method: Part 1-white potato (*Solanum tuberosum*). *Environmental Pollution* 66, 351 – 360.

COOPER, S., M., PETERSON, D., L. (2000): Spatial distribution of tropospheric ozone in western Washington, USA. *Environmental Pollution* 107, 339 – 347.

DELGADO-SABORIT, J., M., ESTEVE-CANO, V., J. (2008): Assessment of tropospheric ozone effects on citrus crops using passive samplers in a western Mediterranean area. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 124, 147 – 153.

DINGENEN, R., V., DENTENER, F., J., RAES, F., KROL, M., C., EMBERSON, L., COFALA, J. (2009): The global impact of ozone on agricultural crop yields under current and future air quality legislation. *Atmospheric Environment* 43, 604-618.

DIREKTIVA 2002/3/EC of the european parliament and of the council of 12 February 2002, relating to ozone in ambient air.

FUMAGALLI, I., GIMENO, B., S., VELISSARION, D., TEMMERMAN, L., D., MILLS, G. (2001): Evidence of ozone-induced adverse effects on crops in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, 2583-2587.

GOTTARDINI, E., CRISTOFORI, A., CRISTOFOLINI, F., FERRETTI, M. (2010): Variability of ozone concentration in a montane environment, northern Italy. *Atmospheric Environment* 44, 147 – 152.

GRÜNHAGE, L., JÄGER, H., J. (1994): Influence of the atmospheric conductivity on the ozone exposure of plants under ambient conditions: considerations for establishing ozone standards to protect vegetation. *Environmental Pollution* 85, 125 – 129.

HUNSAKER, C., BYTNEROWICZ, A., AUMAN, J., CISNEROS, R. (2007): Air pollution and watershed research in the Central Sierra Nevada of California: nitrogen and ozone. *The Scientific World Journal*. 7 (S1), 206 – 221. 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, 209 – 214.

HŮNOVÁ, I. (2006): Pasivní dozimetry Ogawa pro měření koncentrací přízemního ozonu: zkušenosti s aplikací a výsledky měření ve vybraných horských lesích ve vegetačním období 2004 – 2005. *Ochrana ovzduší* 5, 8 – 15.

HŮNOVÁ, I., COŇKOVÁ, M. (2009): Fytotoxický potenciál přízemního ozonu pro lesy v České republice. *Meteorologické zprávy* 62, 73 – 79.

HŮNOVÁ, I., HORÁLEK, J., SCHREIBEROVÁ, M., ZAPLETAL, M. (2012): Ambient ozone exposure in Czech forests: A GIS-based approach to spatial distribution assessment. *The Scientific World Journal*, Article ID 123760, 1 - 10.

HŮNOVÁ, I., MATOUŠKOVÁ, L., SRNĚNSKÝ, R., KOŽELKOVÁ, K. (2011): Ozone influence on native vegetation in the Jizerské hory Mts. of the Czech Republic: results

based on ozone exposure and ozone-induced visible symptoms. Environmental Monitoring Assessment DOI 10.1007/s10661-011-1935-8.

HŮNOVÁ, I., NOVÁK, V. (2001): Expoziční index AOT40 jako nástroj pro odhad účinku přízemního ozonu na ekosystémy. Meteorologické zprávy 54, 65 – 72.

HŮNOVÁ, I., SCHREIBEROVÁ, M. (2012): Ambient ozone phytotoxic potential over the Czech forests as assessed by AOT40. iForest (early view): e1 – e10.

HŮNOVÁ, I., SRNĚNSKÝ, R., HORÁLEK, J., KOŽELKOVÁ, K. (2008): Využití pasivních dozimetrů pro vymezení rizikových oblastí z hlediska potenciálního poškození vegetace přízemním ozonem, případová studie pro CHKO Jizerské hory, vegetační sezona 2006. ČHMÚ Praha. 75 p.

CHEVALIER, A., GHEUSI, F., DELMAS, R., ORDÓÑEZ, C., SARRAT, C., ZBINDEN, R., THOURET, V., ATHIER, G., COUSIN, J. – M. (2007): Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001-2004. Atmospheric Chemistry and Physics 7, 4311 – 4326.

JONNALAGADDA, S., B., BWILA, J., KOSMUS, W. (2001): Surface ozone concentrations in Eastern Highlands of Zimbabwe. Atmospheric Environment 35, 4341 – 4346.

KARLSSON, P., E., HANSSON, M., HÖGLUND, H.-O., PLEIJEL, H. (2006): Ozone concentration gradients and wind conditions in Norway spruce (*Picea abies*) forests in Sweden. Atmospheric Environment 40, 1610 – 1618.

KARPAŠ, R. (EDS.) (2009): Jizerské hory – o mapách, kamení a vodě. Nakladatelství RK, Liberec.

KATO, S., POCHANART, P., KAJII, Y. (2001): Measurements of ozone and nonmethane hydrocarbons at Chichi-jima island, a remote island in the western Pacific: long-

range transport of polluted air from the Pacific rim region. *Atmospheric Environment* 35, 6021 – 6029.

KERZELOVÁ, B. (1983): Větrné poměry v Jizersko-krkonošském masívu. *Opera Corcontica* 20, 23 – 35.

KHEMANI, L., T., MOMIN, G., A., RAO, P., S., P., VIJAYAKUMAR, R., SAFAI, P., D. (1995): Study of surface ozone behaviour at urban and forested sites in India. *Atmospheric Environment* 29, 2021 – 2024.

KOVAČ-ANDRIĆ, E., BRANA, J., GVOZDIĆ, V. (2009): Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods. *Ecological Informatics* 4, 117 – 122.

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, 209 – 214.

KRUPA, S., NOSAL, M., FERDINAND, J., A., STEVENSON, R., E., SKELLY, J., M. (2003): A multi – variate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distributions of hourly ambient ozone (O₃) concentrations. *Environmental Pollution* 124, 173 – 178.

LIPPERT, E. (EDS.) (1995): Ozonová vrstva Země - Vznik, funkce, poškozování a jeho důsledky, možnosti nápravy. *Vesmír*, Praha.

MANNING, W., J., KRUPA, S., V., BERGWELER, C., J., NELSON, K., I. (1996): Ambient ozone (O₃) in Three Class I Wilderness areas in the northeastern USA: measurements with Ogawa passive samplers. *Environmental Pollution* 3, 399 – 403.

McKEE, D., J. (EDS.) (1994): Tropospheric ozone: human health and agricultural impacts. *CRC Press*, USA.

MUDWAY, I., S., KELLY, F., J. (2000): Ozone and the lung: a sensitive issue. *Molecular aspects of Medicine* 21, 1 – 48.

PIRES, J., C., M., MARTINS, F., G., SOUSA, S., I., V., ALVIM-FERRAZ, M., C., M., PEREIRA, M., C. (2008): Selection and validation of parameters in multiple linear and principal component regressions. *Environmental Modelling & Software* 23, 50 – 55.

PIRES, J., C., M., ALVIM-FERRAZ, M., C., M., MARTINS, F., G. (2012): Surface ozone behaviour at rural sites in Portugal. *Atmospheric Research* 104 – 105, 164 – 171.

PLEIJEL, H., WALLIN, G., KARLSSON, P., E., SKÄRBY, L. (1996): Ozone gradient in a spruce forest stand in relation to wind speed and time of the day. *Atmospheric Environment* 30, 4077 – 4084.

REDDY, B., S., K., KUMAR, K., R., BALAKRISHNAIAH, G., GOPAL, K., R., REDDY, R., R., AHAMMED, Y., N., NARASIMHULU, K., REDDY, L., S., S., LAL, S. (2010): Observational studies on the variations in surface ozone concentration at Anantapur in Southern India. *Atmospheric research* 98, 125 – 139.

REID, N., YAP, D., BLOXAN, R. (2008): The potential role of background ozone on current and emerging air issues: An overview. *Air Qual Atmos Health* 1, 19 – 29.

SICARD, P., DALSTEIN-RICHIER, L., VAS, N. (2011): Annual and seasonal trends of ambient ozone concentration and its impact on forest vegetation in Mercantour National Park (South-eastern France) over the 2000-2008 period. *Environmental Pollution* 159, 351 – 362.

SOUSA, S., I., V., MARTINS, F., G., ALVIM-FERRAZ, M., C., M., PEREIRA, M., C. (2007): Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations. *Environmental Modelling & Software* 22, 97 – 103.

ŠRÁMEK, V., NOVOTNÝ, R., VEJPUSTKOVÁ, M., HŮNOVÁ, I., UHLÍŘOVÁ, H. (2012): Monitoring of ozone effects on the vitality and increment of Norway spruce and European beech in the Central European forests. Journal of Environmental Monitoring DOI: 10.1039/c2em10964f.

VINGARZAN, R. (2004): A review of surface ozone background levels and trends. Atmospheric Environment 38, 3431 – 3442.

WRIGHT, E., S., DZIEDZIC, D., WHEELER, C., S. (1990): Cellular, biochemical and functional effects of ozone: new research and perspectives on ozone health effects. Toxicology Letters 51, 125 – 145.

Elektronické internetové zdroje

Int. 1: <http://www.jizerskehory.ochranaprirody.cz> (14. 6. 2012)

Int.2: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/meteo/ok/images/sra6190.gif> (14. 6. 2012)

Int. 3: <http://www.ogawausa.com> (26. 6. 2012)

Int.4: http://is.muni.cz/el/1423/podzim2004/SOC418/multipl_regres_1.pdf?fakulta=1423;obdobi=2962;kod=SOC418 (2. 7. 2012)

Int.5: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/locality/pollution_locality/_LSOU_CZ.html (22. 7. 2012)

Int.6: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/locality/pollution_locality/LSOU1_m.jpg (22. 7. 2012)

7. Přílohy

Tab. 1: Průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu získané z pasivních dozimetrů Ogawa v roce 2006.

2006				
Lokality (13)	Rozsah [ppb]	Průměr [ppb]	Směrodatná odchylka [ppb]	Počet hodnot
Šámalova Chata	22,9 - 51,1	35,8	9,4	10
Prameny Černé Nisy	26,2 - 60,7	39,9	10,9	11
Pod Smědavskou horou I	36,0 - 71,3	50,7	10,9	11
Knajpa	28,4 - 67,8	48,2	13,8	11
Předěl	28,4 - 57,5	41,9	9,5	11
Rybí Loučky	22,2 - 48,3	35,1	9,1	10
Lasičí	27,7 - 61,2	43,7	10,0	10
Pod Jizerou (Mýtina)	28,1 - 66,3	45,3	12,2	11
Pod Jizerou (u porostu)	25,5 - 52,3	40,6	9,9	10
Souš	21,9 - 56,8	36,0	11,0	10
Malá Strana (Horní Maxov)	23,0 - 48,6	34,9	8,4	10
Pod Smědavskou horou II	34,9 - 72,1	49,3	11,0	10
U Jizerské cesty	24,5 - 50,0	35,9	8,7	11

Tab.2: Průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu získané z pasivních dozimetrů Ogawa v roce 2007.

2007				
Lokality (13)	Rozsah [ppb]	Průměr [ppb]	Směrodatná odchylka [ppb]	Počet hodnot
Šámalova Chata	18,4 - 41,4	31,0	6,4	11
Prameny Černé Nisy	18,0 - 48,2	33,8	8,3	11
Pod Smědavskou horou I	16,7 - 61,5	41,9	13,0	10
Knajpa	28,6 - 63,5	45,2	11,6	10
Předěl	20,5 - 47,8	35,3	8,5	10
Bukovec	21,2 - 54,3	37,7	11,0	11
Rybí Loučky	17,2 - 41,2	28,3	6,8	9
Lasičí	19,1 - 49,9	35,5	8,5	11
Pod Jizerou (Mýtina)	18,7 - 55,4	38,2	10,0	11
Pod Jizerou (u porostu)	17,4 - 50,9	35,9	9,0	11
Souš	20,3 - 47,5	33,8	8,7	11
Malá Strana (Horní Maxov)	18,3 - 45,0	30,7	7,6	11
Pod Smědavskou horou II	13,8 - 62,9	41,0	13,5	11

Tab.3: Průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu získané z pasivních dozimetrů Ogawa v roce 2008.

2008				
Lokalita (12)	Rozsah [ppb]	Průměr [ppb]	Směrodatná odchylka [ppb]	Počet hodnot
Šámalova chata	17,2 - 50,4	34,5	9,5	11
Pramen Č. Nisy	23,1 - 55,4	36,3	10,0	10
Pod Smědavskou horou I	28,7 - 60,8	42,9	11,0	11
Knajpa	27,5 - 57,3	42,9	10,0	11
Předěl	24,4 - 54,5	38,8	9,3	11
Bukovec	25,5 - 52,3	39,4	8,8	11
Rybí loučky	18,3 - 41,8	30,7	7,8	11
Lasičí	22,9 - 50,1	37,1	8,7	11
Pod Jizerou (mýtina)	25,3 - 54,7	39,3	9,7	11
Pod Jizerou (u porostu)	22,3 - 49,4	36,4	9,7	11
Souš	18,0 - 47,6	34,2	9,5	11
Malá strana (Horní Maxov)	18,4 - 45,5	33,4	9,3	11

Tab.4: Průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu získané z pasivních dozimetrů Ogawa v roce 2009.

2009				
Lokalita (12)	Rozsah [ppb]	Průměr [ppb]	Směrodatná odchylka [ppb]	Počet hodnot
Šámalova Chata	18,2 - 35,2	27,15812	5,416929	7
Prameny Černé Nisy	19,1 - 37,8	29,9	5,3	7
Pod Smědavskou horou I	29,1 - 45,6	40,1	5,1	7
Knajpa	24,7 - 46,8	38,3	7,0	8
Předěl	23,2 - 37,7	31,6	4,9	8
Bukovec	26,7 - 50,0	37,0	7,3	8
Rybí Loučky	20,2 - 33,3	26,0	4,6	8
Lasičí	24,4 - 38,6	31,1	4,6	8
Pod Jizerou (Mýtina)	21,4 - 43,8	34,4	6,0	8
Pod Jizerou (u porostu)	18,9 - 36,0	28,9	5,2	8
Souš	18,2 - 43,3	30,1	8,2	6
Malá Strana (Horní Maxov)	18,5 - 36,4	28,7	5,3	8

Tab. 5: Průměrné čtrnáctidenní koncentrace přízemního ozonu získané z pasivních dozimetřů Ogawa v roce 2010.

2010				
Lokality (12)	Rozsah [ppb]	Průměr [ppb]	Směrodatná odchylka [ppb]	Počet hodnot
Šámalova Chata	24,2 - 45,7	33,9	7,2	10
Prameny Černé Nisy	22,0 - 46,7	33,7	8,6	11
Pod Smědavskou horou I	28,0 - 53,0	40,1	7,2	11
Knajpa	22,6 - 52,8	40,0	9,6	11
Předěl	23,0 - 46,3	33,8	6,7	11
Bukovec	23,3 - 88,3	42,9	17,7	10
Rybí Loučky	19,3 - 36,2	28,1	6,1	9
Lasičí	22,3 - 45,0	34,5	6,6	11
Pod Jizerou (Mýtina)	29,8 - 48,8	38,4	6,1	9
Pod Jizerou (u porostu)	19,0 - 43,0	32,2	6,7	10
Souš	20,5 - 46,2	33,5	7,3	11
Malá Strana (Horní Maxov)	20,5 - 43,8	33,2	6,6	11