

SEZÓNNY PRIEBEH NOČNÝCH A DENNÝCH KONCENTRÁCIÍ PRÍ- ZEMNÉHO OZÓNU NA POZAĎOVEJ STANICI V STAREJ LESNEJ

Svetlana Bičárová

Geofyzikálny ústav SAV, Meteorologické observatórium Stará Lesná, 059 60 T. Lomnica
bicarova@ta3.sk

Abstract:

Ground level ozone (O_3) is produced as secondary pollutant by photochemical activity in the lower atmosphere during daylight hours. In the night, O_3 concentration usually decreases according to meteorological and environmental conditions. Only few studies exist that document relationship between nocturnal and daylight O_3 concentrations. Data of EMEP database obtained by O_3 measurement at rural station Stará Lesná for time period 1992-2005 were used for investigation of seasonal variation of nocturnal (22–04 h UTC), daylight peak (12–15 h UTC) and daily (0–23 h UTC) O_3 concentrations. Results show the rise of monthly nocturnal O_3 means from $40 \mu\text{g m}^{-3}$ in the autumn-winter to $80 \mu\text{g m}^{-3}$ in the spring and then the fall to level of $50\text{--}60 \mu\text{g m}^{-3}$ in the summer season. On the other side, course of mean hourly O_3 concentration indicates the substantial night O_3 depletion during the spring-summer season, particularly in May. Linear relationship between nocturnal and daylight peak O_3 values represented by variables: (y) - negative differences between monthly nocturnal and daily O_3 value, (x) - positive differences between monthly daylight peak and daily O_3 values, was identified. This relation indicates that decrease of daylight peak O_3 concentrations is associated with increase of nighttime O_3 values, and vice versa. Moreover, simulation of 15% daylight peak O_3 reduction documents minimal effect on the seasonal mean daily O_3 values. It is assumed that decrease of the highest O_3 concentrations associated with reduction of anthropogenic emissions can be compensated by increase of nocturnal O_3 values with marginal impact on the mean O_3 values. The growth of nocturnal O_3 values due to lower daylight O_3 peak in the spring-summer season as well as slight removal by surface deposition and long-lasting persistence of air pollution during winter can enrich background O_3 level. A more study will be needed for detailed explain the nocturnal O_3 behaviour and its relation to background O_3 concentration.

Key words: ground level ozone, seasonal variation, nocturnal and daylight O_3 behaviour, rural site, background O_3 concentration

1. Úvod

Prízemný ozón (O_3) je dôležitou súčasťou sekundárneho znečistenia ovzdušia. Vzniká v dôsledku transformácie emisií z antropogénnych a biogénnych zdrojov a ich vzájomných interakcií s ďalšími zložkami atmosféry v meniacich sa meteorologických podmienkach. Pokles emisií prekursorov O_3 z automobilovej dopravy a priemyslu v Európe za posledné dve dekády (Solberg *et al.*, 2004) neprinesol jednoznačný pokles koncentrácie O_3 (Oltmans

et al., 2006). Okrem toho existujú indikácie o náraste pozad'ových hodnôt O_3 v stredných zemepisných šírkach severnej pologule za posledné tri dekády a to najmä v dôsledku diaľkového prenosu znečistenia. Modelové projekcie vychádzajúce z emisných scenárov IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) pre 21. storočie naznačujú, že pozad'ový ozón môže pri takomto raste prekročiť medzinárodne akceptované kritéria pre ochranu ľudského zdravia a životného prostredia (Vingarzan, 2004).

Výsledky meraní Národnej monitorovacej siete kvality ovzdušia (NMSKO) SHMÚ ukazujú na vyššiu úroveň nočného ozónu v horských a vidieckych oblastiach v porovnaní s mestskými aglomeráciami, kde sú zase vyššie denné maximá (Bičárová et al., 2005). Nočná koncentrácia O₃ výraznejšie klesá v mestských oblastiach v dôsledku reakcie O₃ s NO z intenzívnej dopravy. Vznikajúci NO₂ je následne transportovaný do vzdialenejšieho okolia, kde vytvára zásobu pre dennú fotochemickú produkciu O₃ (Gafney et al., 2002). V lokalitách vzdialených od hlavných zdrojov sú lokálne emisie NO_x cez noc veľmi nízke, preto tu oxidácia NO nie je tak efektívna a koncentrácie O₃ sú vyššie ako v mestách (Louka et al., 2003). Bilanciu O₃ ovplyvňujú najmä fotochemické reakcie v slnečnej časti dňa a chemizmus NO_x (Dentener a Crutzen, 1993), horizontálna advekcia spolu s vertikálnym premiešavaním v dôsledku pôsobenia lokálneho a mezoškálového prúdenia vzduchu (Eliasson et al., 2003) ako aj suchá depozícia (Güsten et al., 1998), prevažne v noci. Nočné hodnoty O₃ sa používajú na štúdium požadovných podmienok. Podľa Environmental Protection Agency (EPA, 1993) požadovaná koncentrácia zahŕňa príspevky z fotochemických interakcií medzi emisiami prchavých organických látok (VOC), NO_x a CO prevažne z biogénnych zdrojov, ďalej z diaľkového prenosu O₃ a jeho prekursorov a zo stratosféricko-troposférickej výmeny. Prostredie v Starej Lesnej vcelku vyhovuje uvedeným kritériám. Automatická monitorovacia stanica sa nachádza v hraničnom pásme Tatranského národného parku, z južnej strany je obklopená priestranými lúkami a zo severnej strany pásmom lesa na úpätí horského masívu Lomnického štítu. Ten vytvára orografickú bariéru pre vetry severného smeru. Prevládajúce južné a juhozápadné prúdenie vzduchu (Ostrožlík, 2007) podporuje diaľkový prenos znečistenia

z juhozápadnej Európy (Bičárová a Fleischer, 2007).

Problematika sezónnej variability O₃ je pomerne dobre spracovaná v rôznych publikáciách (Nelson et al., 1984; Brönimann et al., 2000; Garcia et al., 2005), avšak v doterajších poznatkoch chýbajú podrobnejšie informácie o vzťahu medzi nočnými a dennými hodnotami pre dlhodobý rad požadovných meraní. Cieľom tejto práce je analyzovať sezónny priebeh denných a nočných koncentrácií O₃ nameraných na požadovej stanici Stará Lesná v rokoch 1992-2005.

2. Materiály a metódy

Meranie O₃ v Starej Lesnej vykonáva SHMÚ v rámci projektu EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) od roku 1992. Projekt EMEP

(<http://www.emep.int/>) komplexne rieši problematiku znečistenia ovzdušia v Európe. Automatická monitorovacia stanica sa nachádza v areáli meteorologického observatória GfÚ SAV (H = 810 m n.m., φ = 49° 09' N, λ = 20° 17' E) kde sú synchronne realizované merania meteorologických a radiačných prvkov (obr. 1).

V súčasnosti sa O₃ meria prístrojom Horiba APOA-360. Je to automatický analyzátor, ktorý meria zoslabenie ultrafialového žiarenia v absorbčnej oblasti ozónu (254 nm). Meracia jednotka (obr. 2) pozostáva zo zdroja UV žiarenia (nízkotlaková ortuťová lampa), meracej komory, optického filtra a detektora (silikónová fotodióda). Do sklenenej meracej komory sa alternatívne dávkuje vzorka vzduchu a referenčného plynu trojcestným solenoidovým ventilom v intervale 0,5 sekundy. Koncentrácia O₃ sa získava z modulovaného signálu detektora. Prístroj je kalibrovaný na sekundárny národný ozónový kalibračný štandard SHMÚ, ktorý je pravidelne porovnávaný s českým

primárnym ozónovým štandardom. Priemerné hodinové hodnoty sú archivované v databáze SHMÚ a po validácii sú zasielané do EMEP databázy nameraných údajov. V tejto práci boli použité údaje pre roky 1992-2005, zverejnené na internetovej stránke EMEP

(<http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>). Pri štatistickom spracovaní nameraných hodnôt boli použité metódy matematickej štatistiky (Anděl, 1985; Montgomery a Runger, 1999).

3. Výsledky a diskusia

Sezónna variabilita koncentrácie O₃ v Starej Lesnej v rokoch 1992-2005

a) Priemerné denné (0–23 h UTC) a najvyššie denné (12–15 h UTC) hodnoty O₃ v jednotlivých mesiacoch roka

Z údajov uvedených v tab. 1 vyplýva, že najvyššie priemerné denné hodnoty O₃ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (0–23 h UTC) sa vyskytujú v čase primárneho jarného maxima apríli ($87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a sekundárneho letného maxima v auguste ($70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Počas jesenných mesiacov obsah O₃ v ovzduší klesá a minimum dosahuje v novembri a decembri ($45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Od januára do apríla koncentrácia O₃ znova postupne narastá približne z hodnoty $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na $87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Podobný chod majú tiež najvyššie denné hodnoty $\mu_p(12–15 \text{ h UTC})$, ktoré sú v Starej Lesnej zvyčajne namerané v skorých popoludňajších hodinách. Určité odlišnosti nočných hodnôt O₃ (22-04 h UTC) naznačuje obr. 3. Tu je možné vidieť, že v zimno-jarnom období sú koncentrácie O₃ v noci ($60–80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) takmer dvojnásobne vyššie ako napr. v letných mesiacoch, osobitne v auguste ($40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Sezónny priebeh koncentrácie O₃ má na rôznych pozad'ových lokalitách svoje speci-

fické odlišnosti, ktoré sú ovplyvnené lokálnymi emisnými, meteorologickými a topografickými podmienkami, pričom dôležitá je tiež geografická pozícia. Napríklad v alpských krajinách je sezónny priebeh charakterizovaný širokým letným maximom s vysokými priemernými mesačnými hodnotami O₃ od mája do augusta. V Anglicku, Holandsku a južnej Škandinávii je hlavné maximum O₃ v apríli, potom koncentrácie O₃ postupne klesajú do minima v novembri – decembri. Jarné maximum s prechodom do letného minima je všeobecne pozorované najmä v Írsku, Škótsku a severných oblastiach Škandinávie (Fjaraa a Hjellbrekke, 2007). V Španielsku bola zistená teplotná závislosť, hlavné maximum O₃ ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sa vyskytuje v júni-júli a najnižšie hodnoty O₃ ($50–60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sú na jeseň a v zime (Garcia et al., 2005). Vo vysokohorskom prostredí Mt. Cimone (2165 m n.m.) boli zaznamenané najvyššie hodnoty O₃ v lete ($140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), pričom modelové schémy ukazujú, že v prípade eliminácie vplyvu tvorby ozónu z veľkých zdrojov znečistenia by boli koncentrácie O₃ nižšie, s hlavným maximom na jar (Bonasoni et al., 2000). Sezónny priebeh O₃ na pozad'ových staniách severnej pologule je teda charakterizovaný hlavným maximom na jar, rozsiahlejšie jarno-letné maximum sa vyskytuje na miestach ovplyvnených výraznou lokálnou produkciou O₃ (Vingarzan, 2004). Primárne maximum O₃ pozorované v Starej Lesnej v skorom jarnom období tiež dokumentuje, že stanica má charakter pozad'ovej stanice s okrajovým vplyvom lokálnej produkcie znečistenia.

b) Priemerné nočné hodnoty O₃ (22–04 h UTC) v jednotlivých mesiacoch roka

Z porovnania chodu priemerných nočných (tab. 2) a denných hodnôt O₃ (tab. 1) v jednotlivých mesiacoch roka nevyplývajú výrazné odlišnosti. Podobne ako denné (0-23

h UTC) tak aj nočné (22-04 UTC) koncentrácie O_3 dosahujú najvyššiu úroveň v apríli ($79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a v auguste ($57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), najnižšie hodnoty sú v októbri a novembri ($41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Takmer počas celého roka sú v noci koncentrácie O_3 pod úrovňou $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (b v tab. 2), v marci až máji dosahujú $70-80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Koeficienty lineárnej regresie (a v tab. 2) však naznačujú pokles koncentrácie O_3 počas nočných hodín, najvýraznejšie v období od apríla do augusta (obr. 4). Je zaujímavé, že nočné hodnoty O_3 sú nižšie v letných mesiacoch (VI-VIII) ako vo februári. Pravdepodobne dôležitý vplyv na zmeny O_3 v priebehu roka majú množstvo a reaktivita látok ako napr. NO, VOC, sekundárny organický aerosól (SOA), ktoré s ozónom reagujú aj v nočných hodinách. Nadbytok NO_2 , NO_3 a HNO_3 počas zimných mesiacov v Starej Lesnej (Bičárová a Fleischer, 2004) naznačuje úbytok O_3 v dôsledku oxidačnej reakcie s NO zložkami. Biogénne VOC viazané v SOA môžu ovplyvňovať O_3 bilanciu najmä v lete. Indikujú to tiež výsledky uhlíkovej EMEP kampane EC/OC (Yttri et al., 2007) pre Starú Lesnú, ktoré poukázali na vyšší obsah organického uhlíka (OC) v porovnaní s elementárnym uhlíkom (EC) v letnom ako v zimnom období. Je preto možné predpokladať, že nočný úbytok O_3 v zimných mesiacoch vzniká prevažne v dôsledku tvorby $\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ a v letných mesiacoch v dôsledku zvýšenej reaktivity O_3 s BVOC. Podobné výsledky prezentuje Geyer et al. (2001) pre pozadňovú oblasť Lindenberg v okolí Berlína.

c) Vzťah medzi nočnými a najvyššími dennými hodnotami O_3

Odchýlky medzi nočnými a dennými $\delta(\mu_n - \mu_d)$ koncentraciami O_3 v porovnaní s odchýlkami medzi najvyššími dennými a dennými $\delta(\mu_p - \mu_d)$ koncentraciami O_3 majú odlišný sezónny priebeh (tab. 3). Negatívna odchýlka $\delta(\mu_n - \mu_d)$ sa mení od januára do

júna v rozsahu od $-3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ do $-20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a pozitívna odchýlka $\delta(\mu_p - \mu_d)$ od januára do augusta v rozsahu od $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ do $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Od septembra do decembra dochádza k postupnému približovaniu nočných μ_n (22-04) a najvyšších denných hodnôt μ_p (12-15) k priemerným denným hodnotám μ_d (00-23). Najnižšie odchýlky v decembri majú hodnotu $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v prípade $\delta(\mu_n - \mu_d)$, resp. $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v prípade $\delta(\mu_p - \mu_d)$. Júl je špecifický mesiac, pretože nočné odchýlky $\delta(\mu_n - \mu_d)$ sa začínajú znižovať a súčasne pokračuje mierny nárast odchýlok najvyšších denných hodnôt až do dosiahnutia maxima $\delta(\mu_p - \mu_d)$ v auguste. Priebeh koncentrácie O_3 v júli môže byť ovplyvnený zrážkami a oblačným počasím. Podľa dlhodobých meteorologických meraní (1992-2005) je v Starej Lesnej zrážkový úhrn podstatne vyšší v júli (138 mm) než v auguste (92 mm). V júli je tiež menej slnečného svitu (196 hodín) než v auguste (211 hodín), pričom priemerná mesačná teplota vzduchu (15.4°C a 15.6°C) a relatívna vlhkosť vzduchu (asi 76%) sú porovnateľné. Sezónnu variabilitu odchýlok a príslušné časové závislosti znázorňuje obr. 5. Uvedené regresné koeficienty naznačujú, že relatívne mierny nárast najvyšších denných hodnôt O_3 je spojený s výraznejším poklesom nočných hodnôt v období I-VI. Na druhej strane, pokles najvyšších hodnôt korešponduje s nárastom nočných hodnôt v priebehu mesiacov VII-XII. Medzi odchýlkami $y = \delta(\mu_n - \mu_d)$ a $x = \delta(\mu_p - \mu_d)$ bola zistená lineárna závislosť vyjadrená rovnicou $y = -1,148x + 8,535$ (Pearsonov korelačný koeficientom $r = -0,931$ a štandardná chyba $S_{yx} = 2,619$). Signifikantnosť uvedeného vzťahu bola testovaná metódou analýzy rozptylu (ANOVA). P-hodnota menšia ako 0,00001 znamená vysokú pravdepodobnosť vzťahu medzi premennými x-y. Všetky testované údaje sa nachádzajú v pásme 95%-ného intervalu

spoľahlivosti (obr. 6), ktorý bol zostrojený na základe analýzy regresných koeficientov (tab. 4). Verifikácia uvedenej lineárnej závislosti porovnaním nameranými a vypočítaných nočných hodnôt O₃ (obr. 6) rovnako dokumentuje prijateľnú zhodu.

Zistenú lineárnu regresiu je možné použiť na simuláciu vplyvu zmien maximálnych denných koncentrácií O₃ na sezónny priebeh nočných a priemerných denných hodnôt O₃. Napr. 15%-ný pokles najvyšších hodnôt O₃ v Starej Lesnej (obr. 7) ukazuje nárast úrovne nočných hodnôt O₃, najvýraznejšie v letných mesiacoch a to nad 60 µg m⁻³, pričom priemerné denné hodnoty (µ_d) sú v prípade uvažovanej 15%-nej redukcie ako aj bez redukcie najvyšších hodnôt O₃ takmer rovnaké. Výsledky simulácie naznačujú, že pokles maximálnych koncentrácií O₃ ako predpokladaný dôsledok redukcie emisií z antropogénnych zdrojov môže byť kompenzovaný nárastom nočných koncentrácií O₃ bez významnejších zmien v priemerných denných hodnotách O₃. Tent predpoklad je v súlade s výsledkami meraní prekročenia hodnoty expozičného indexu AOT40, ktoré nepotvrdili jednoznačný trend O₃ v súvislosti s poklesom maximálnych koncentrácií v rokoch 1990-tych (Solberg *et al.*, 2004). Podobne trendy ročných O₃ hodnôt (1996-2002) v Európe nie sú vo všeobecnosti štatisticky signifikantné (EEA, 2005). Pre podrobnejšie vysvetlenie

priebehu nočných O₃ koncentrácií a ich vplyvu na variabilitu sezónneho chodu pozaďových hodnôt O₃ v hraničnej vrstve atmosféry sú potrebné ďalšie analýzy a merania.

4. Záver

Dynamická rovnováha medzi nočnými a najvyššími dennými hodnotami O₃ ovplyvňuje sezónny chod koncentrácie O₃ v Starej Lesnej. Analýza nočných µ_n(22–04 h UTC), najvyšších denných µ_p(12–15 h UTC) a denných µ_d(0–23 h UTC) priemerných mesačných koncentrácií O₃ ukazuje relevantnú lineárnu závislosť $y = -1,148x + 8,535$ medzi jednotlivými odchýlkami $y = \delta(\mu_n - \mu_d)$ a $x = \delta(\mu_p - \mu_d)$. Uvedený vzťah charakterizuje Pearsonov korelačný koeficient $r = -0,931$, štandardná chyba $S_{yx} = 2,619$ a P-hodnota pravdepodobnosti $<0,00001$. Aplikácia zisteného vzťahu pre prípad 15%-nej redukcie najvyšších denných hodnôt O₃ poukazuje na nárast nočných hodnôt O₃, najmä v letnom období. Dosiagnuté výsledky naznačujú, že prípadný pokles maximálnych koncentrácií O₃ očakávaný v súvislosti s poklesom produkcie emisií z dopravy a priemyslu môže byť do určitej miery nahradený nočným prírastkom O₃, bez evidentných sezónnych zmien v priemerných denných hodnotách O₃.

5. Použitá literatúra

- Anděl, J., 1985: Mathematical statistics. SNTL/ALFA. Praha, 346 s.
- Bičárová, S., Fleischer, P., 2007: Modeling of ground level ozone concentration in the High Tatras region using model MetPhoMod. In: Bioclimatology and Natural Hazards (Eds. Střelcová, K., Škvarenina, J. & Blaženec, M.). Střelcová, K., Škvarenina, J. & Blaženec, M. (eds.): “Bioclimatology and natural hazards”, International Scientific Conference, Poľana nad Detvou, Slovakia, ISBN 978-80-228-17-60-8.
- Bičárová, S., Fleischer, P., 2004: Ground level ozone at the meteorological observatory Stará Lesná. Cont. Geophys. Geod., **34**, 2, 111-129.
- Bičárová, S., Sojáková, M., Burda, C., Fleischer, P., 2005: Summer ground level ozone maximum in Slovakia in 2003. Contr. Geophys. Geod., **35**, 3, 265-279.

- Bonasoni, P., Stohl, A., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Colombo, T., Evangelisti, F., 2000: Background ozone variations at Mt. Cimone Station. *Atmos. Environ.*, **34**, 5183-5189.
- Brönnimann, S., Schuepbach, E., Zanis, P., Buchmann, B., Wanner, H., 2000: A climatology of regional background ozone at different elevations in Switzerland (1992–1998). *Atmos. Environ.*, **34**, 5191-5198.
- Dentener, F.J., Crutzen, P.J., 1993: Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO_x, O₃ and OH. *J. Geophys. Res.*, **98**, 7149-7163.
- EEA - European Environment Agency, 2005: Air pollution by ozone in Europe in summer 2004, Overview of exceedances of EC ozone threshold values during April–September 2004. (EEA Technical report No 3/2005 — ISSN 1725-2237), Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 34 p.
- Eliasson, I., Thorsson, S., Andersson-Sköld, Y., 2003: Summer nocturnal ozone maxima in Göteborg, Sweden. *Atmos. Environ.*, **37**, 2615-2627.
- EPA-Environmental Protection Agency, 2005. Review of the National Ambient Air Quality Standards for Ozone: Policy Assessment of Scientific and Technical Information Environmental Protection Agency, (EPA-452/D-05-002), 2–36 p.
- Fjaraa, A.M., Hjellbrekke, A.G., 2007: Ozone measurements 2005, EMEP/CCC-Report 2/2007, 98p.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., Drayton, P.J., Doskey, P.V., Kotamarthi, V.R., Cunningham, M.M., Baird, J.C.H., Dintaman, J., Hart, H.L., 2002: Field observations of regional and urban impacts on NO₂, ozone, UVB, and nitrate radical production rates in the Phoenix air basin. *Atmos. Environ.*, **36**, 825-833.
- García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I.A., de Torre, B., 2005: Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Science of The Total Environment*, **348 (1-3)**, 135-150.
- Geyer, A., Ackermann, R., Dubois, R., Lohrmann, B., Müller, T., Platt, U., 2001: Long-term observation of nitrate radicals in the continental boundary layer near Berlin. *Atmos. Environ.*, **35**, 3619-3631.
- Güsten, H., Heinrich, G., Sprung, D., 1998: Nocturnal depletion of ozone in the Upper Rhine Valley. *Atmos. Environ.*, **32**, 1195-1202.
- Louka, P., Finzi, G., Volta, M., Colbeck, I., 2003: Studying Atmospheric Pollution in Urban Areas (Saturn), Final Report, (Ed. Moussiopoulos), Springer Verlag, Germany, 292.
- Montgomery, D. C., Runger, G., 1999: Applied Statistics and Probability for Engineers. John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN 0-471-17027-5, 817 p.
- Nelson, A.K., Wolff, G.T., Ferman, M.A., 1984: Sources and sinks of ozone in rural areas. *Atmos. Environ.*, **18**, 1251-1266.
- Oltmans, S.J., Lefohn, A.S., Harris, J.M., Galbally, I., Scheel, H.E., Bodeker, G., Brunke, E., Claude, H., Tarasick, D., Johnson, B.J., Simmonds, P., Shadwick, D., Anlauf, K., Hayden, K., Schmidlin, F., Fujimoto, T., Akagi, K., Meyer, C., Nichol, S., Davies, J., Redondas, A., Cuevas, E., 2006: Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, **40**, 3156-3173.
- Ostrožlák M., 2007: Wind variability in the High Tatras Mountain. *Contr. Geophys. Geod.*, **34(3)**, 127-139.
- Solberg, S., Simpson, D., Jonson, J.E., Hjellbrekke, A.G., Derwent, R., 2004: Ozone, in EMEP Assessment, Part I, European Perspective (Eds. Lövblad, G., Tarrasón, L., Torseth, K., Dutchak, S.), ISBN 82-7144-032-2, 77-103.
- Vingarzan, R., 2004: A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.*, **36**, 3431-3442.
- Yttri K.E., Aas W., Bjerke A., Cape J.N., Cavalli F., Ceburnis D., Dye C., Emblico L., Facchini M.C., Forster C., Hanssen J.E., Hansson H.C., Jennings S.G., Maenhaut W., Putaud J.P., Torseth K., 2007:

Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. Atmos. Chem. Phys., 7, 5711-5725.

EMEP <http://www.emep.int/>
 EEA <http://www.eea.europa.eu/>
 EPA <http://www.epa.gov/>
 GFÚ SAV <http://gpi.savba.sk/>
 HORIBA <http://www.fr.horiba.com>
 SHMÚ <http://www.shmu.sk/>

5. Tabuľková a grafická príloha

Tab. 1. Štatistické charakteristiky koncentrácie O₃ [μg.m⁻³]: priemerné denné hodnoty v jednotlivých mesiacoch roka (I-XII) – aritmetický priemer μ_d(0-23) a štandardná odchýlka σ_d(0-23); priemerné najvyššie denné hodnoty v jednotlivých mesiacoch roka (I-XII) – aritmetický priemer μ_p(12-15) a štandardná odchýlka σ_p(12-15); priemerné hodinové hodnoty v jednotlivých mesiacoch roka (I-XII) – aritmetický priemer μ_h(I-XII) a štandardná odchýlka σ_h(I-XII) v Starej Lesnej (1992 – 2005)

O ₃ [μg.m ⁻³]																									μ _d	σ _d	μ _p	σ _p	
Mesiac	h UTC	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	(0-23)	(0-23)	(12-15)	(12-15)
I		47	47	47	47	47	47	46	45	46	48	53	57	59	61	62	59	53	49	48	47	48	47	47	47	50	5.4	60	1.4
II		59	59	59	59	59	57	56	55	58	64	69	73	76	78	79	78	75	68	63	61	60	59	59	59	64	8.2	78	1.4
III		70	70	70	70	70	65	64	67	72	78	83	88	91	93	94	93	91	86	79	75	73	71	70	70	77	10.5	93	1.3
IV		79	79	79	79	79	68	71	80	87	94	99	102	104	105	106	105	104	101	93	86	82	80	79	79	87	13.7	105	0.9
V		70	70	70	70	70	58	67	78	86	93	98	100	101	101	102	101	100	97	90	81	75	70	70	70	81	16.7	101	0.5
VI		58	58	58	58	58	49	59	69	78	85	89	91	92	92	92	92	90	87	81	72	64	59	58	58	71	17.7	92	0.3
VII		54	54	54	54	54	44	53	65	73	81	86	88	88	89	89	89	86	82	75	66	60	56	54	54	67	17.4	89	0.3
VIII		57	57	57	57	57	45	51	63	73	84	91	95	95	96	95	95	92	86	75	66	62	59	57	57	70	19.1	95	0.5
IX		47	47	47	47	47	40	43	51	59	66	73	76	78	79	80	78	74	65	55	49	48	47	47	47	57	14.6	79	0.7
X		41	41	41	41	41	38	37	40	47	52	57	62	65	67	66	64	56	48	44	43	43	41	41	41	48	10.4	66	1.3
XI		41	41	41	41	41	41	39	39	42	46	50	53	55	57	56	52	46	44	42	42	41	41	41	41	45	5.7	55	2.1
XII		42	42	42	42	42	44	43	42	42	45	49	52	54	55	54	49	44	42	42	42	42	42	42	42	45	4.5	53	2.5
μ _h (I-XII)		53	52	51	51	50	50	52	58	64	70	75	78	80	81	81	80	76	71	66	61	58	56	55	54	-	-	-	-
σ _h (I-XII)		11	11	10	10	10	10	11	15	17	18	19	18	18	18	18	19	21	21	19	16	14	13	12	12	-	-	-	-

Tab. 2. Nočné (22-04h UTC) koncentrácie O₃ [μg.m⁻³]: aritmetický priemer (μ_n), štandardná odchýlka (σ_n), koeficienty (a, b) lineárnej regresie (y = ax + b), korelačný koeficient (r), štandardná chyba regresie (S_{yx}) pre jednotlivé mesiace roka (I-XII) v Starej Lesnej (1992–2005)

O ₃ [μg.m ⁻³]										Koeficienty a chyba lineárnej regresie									
x	1	2	3	4	5	6	7	μ _n	σ _n	y = ax + b									
h UTC	22	23	0	1	2	3	4	(22-04)	a	b	r	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	S _{yx}
I	47	47	46	47	47	47	47	47	0.4	0.05	46.74	0.27	47	47	47	47	47	47	0.44
II	59	59	58	59	57	58	57	59	0.7	-0.23	58.90	-0.73	59	58	58	58	58	57	0.51
III	70	69	68	67	67	66	66	70	1.5	-0.68	70.43	-0.97	70	69	68	68	67	66	0.37
IV	78	77	74	72	72	71	69	79	3.2	-1.45	79.05	-0.99	78	76	75	73	72	70	0.51
V	68	67	65	63	61	59	57	70	3.8	-1.77	69.90	-0.99	68	66	65	63	61	59	0.31
VI	57	54	53	50	49	47	46	58	3.6	-1.67	57.60	-0.99	56	54	53	51	49	48	0.56
VII	53	51	49	48	48	46	44	54	3.1	-1.38	53.98	-0.97	53	51	50	48	47	46	0.77
VIII	56	54	52	50	49	48	47	57	3.2	-1.45	56.82	-0.98	55	54	52	51	50	48	0.61
IX	47	45	44	43	43	43	42	47	1.8	-0.77	46.89	-0.95	46	45	45	44	43	42	0.60
X	41	40	40	39	40	39	39	41	0.6	-0.27	40.79	-0.92	41	40	40	40	39	39	0.27
XI	41	41	42	42	41	41	41	41	0.3	-0.01	41.28	-0.05	41	41	41	41	41	41	0.32
XII	42	42	43	44	43	44	45	42	0.8	0.35	41.84	0.89	42	43	43	43	44	44	0.42

Tab. 3. Odchýlky priemerných nočných δ(μ_n-μ_d) a najvyšších denných δ(μ_p-μ_d) koncentrácií O₃ [μg.m⁻³] od priemerných denných μ_d (00-23) hodnôt v jednotlivých mesiacoch roka v Starej Lesnej (1992 – 2005)

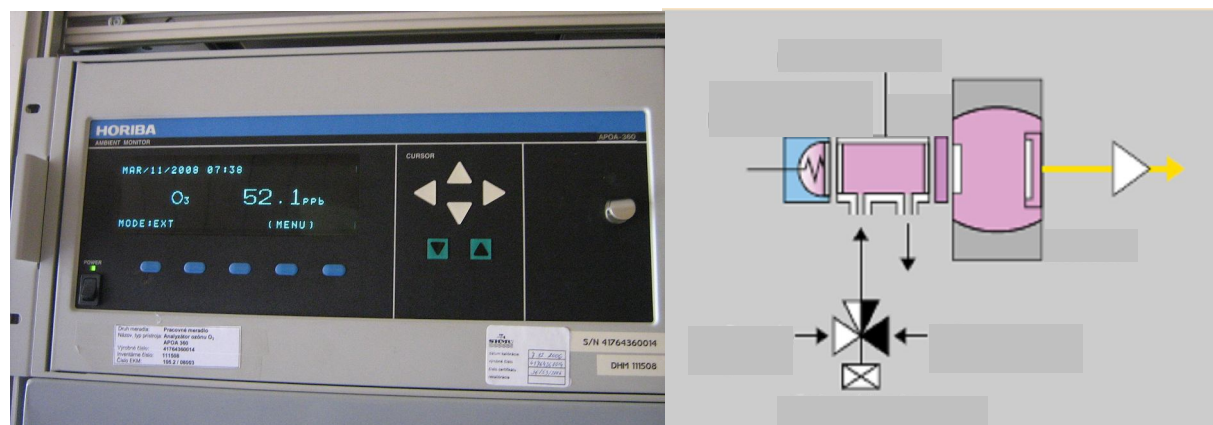
O ₃ [μg.m ⁻³]	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
μ _d (00-23)	50	64	77	87	81	71	67	70	57	48	45	45
μ _p (12-15)	60	78	93	105	101	92	89	95	79	66	55	53
μ _n (22-04)	47	58	68	73	63	51	48	51	44	40	41	43
δ(μ _p - μ _d)	10	14	16	18	21	21	22	25	22	18	10	8
δ(μ _n - μ _d)	-3	-6	-9	-13	-18	-20	-19	-19	-13	-8	-3	-2

Tab. 4. Charakteristiky lineárnej regresie medzi premennými y = δ(μ_n - μ_d) a x = δ(μ_p - μ_d)

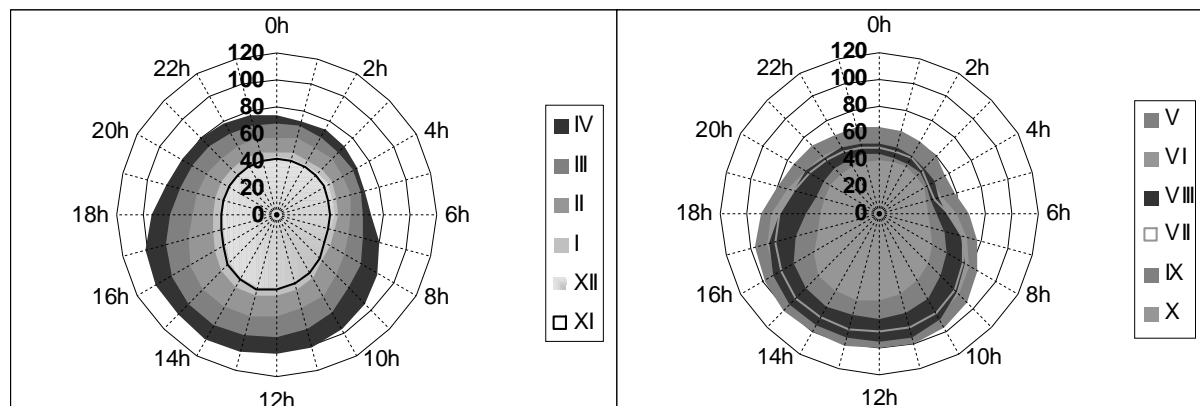
Pearsonova korelácia		ANOVA		Regresné koeficienty a interval spoľahlivosti (C.I.)						
Koeficient determinácie r ²	0,866	Suma štvorcov	444,337	Koeficient		Štandardná chyba	-95% C.I.	+95% C.I.	t hodnota	Pravdepod.
Korelačný koeficient r	0,931	Stupne voľnosti	1	Smernica	-1,148	0,143	-1,466	-0,831	-8,049	0,000
Štandardná chyba odhadu	2,619	F-hodnota	64,791	Konštanta	8,535	2,552	2,849	14,221	3,345	0,007
		P-hodnota	0,000011							



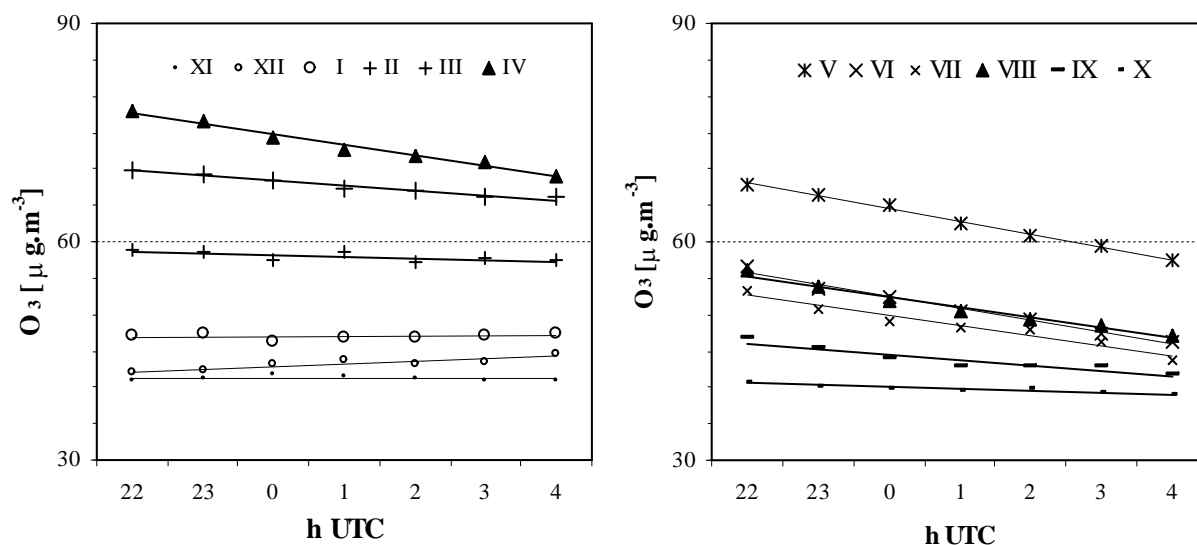
Obr. 1. Meracie prístroje a zariadenia na meteorologickom observatóriu GFÚ SAV Stará Lesná: 1 - automatická monitorovacia stanica SHMÚ na prízemný ozón a znečistenie ovzdušia; 2 - teplota a vlhkosť vzduchu; 3 - radiačné prvky.



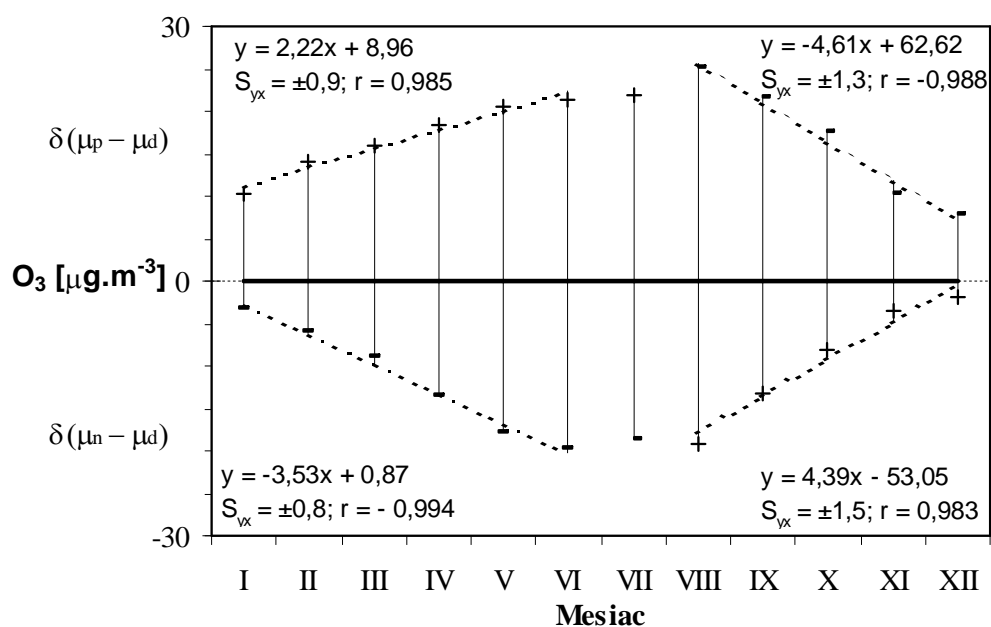
Obr. 2. Automatický analyzátor Horiba APOA-360 na meranie prízemného ozónu v Starej Lesnej a schéma meracej jednotky prístroja (<http://www.horiba.com>).



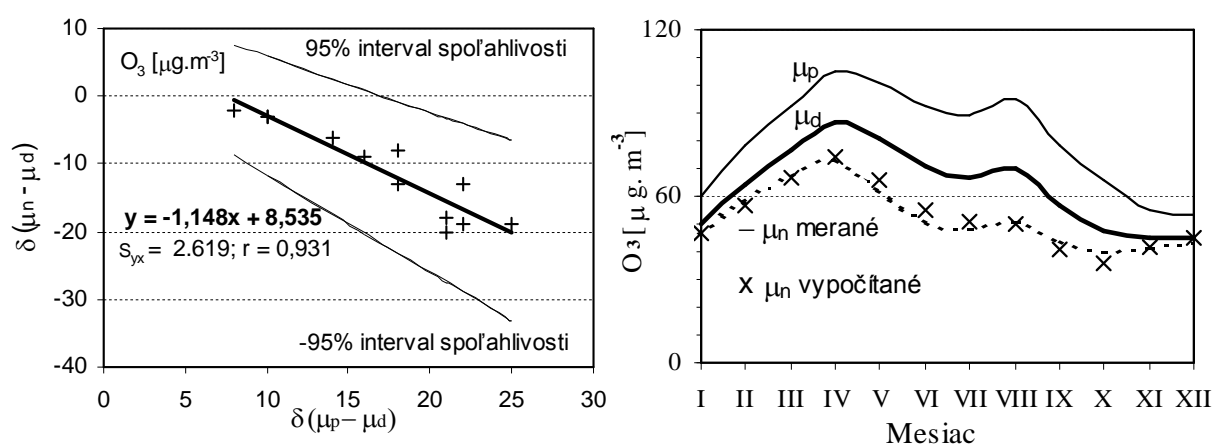
Obr. 3. Priemerné hodinové koncentrácie O₃ [μg·m⁻³] v jednotlivých mesiacoch roka v Starej Lesnej (1992 – 2005): 1 – obdobie nárastu priemerných denných koncentrácií O₃ od minima v novembri (XI) po dosiahnutie primárneho maxima v apríli (IV); 2 – zmeny priemerných denných koncentrácií O₃ v období (V-X) so sekundárnym maximom v auguste.



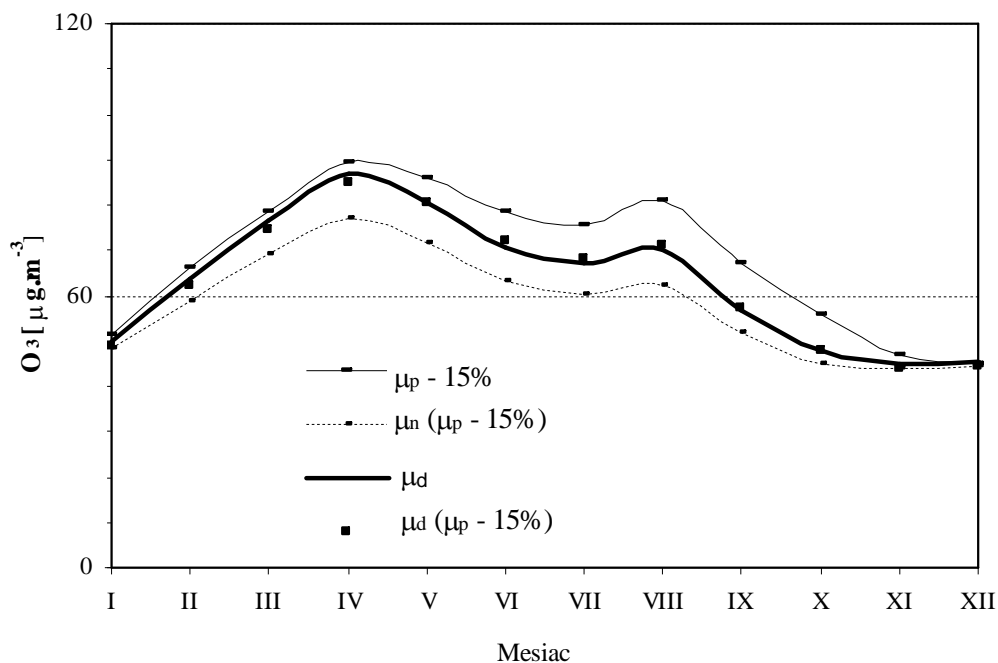
Obr. 4. Priemerné hodinové koncentrácie O₃ [μg·m⁻³] v nočných hodinách (22-04 UTC) a lineárne regresie pre jednotlivé mesiace roka (I – XII) v Starej Lesnej (1992 – 2005).



Obr. 5. Odchýlky medzi nočnými a dennými $\delta(\mu_n - \mu_d)$ koncentraciami O_3 a odchýlky medzi najvyššími dennými a dennými $\delta(\mu_p - \mu_d)$ koncentraciami $O_3 [\mu g \cdot m^{-3}]$ v jednotlivých mesiacoch roka (I – XII) v Starej Lesnej (1992 – 2005).



Obr. 6. Lineárny vzťah medzi odchýlkami $\delta(\mu_p - \mu_d)$ a $\delta(\mu_n - \mu_d)$ koncentrácie $O_3 [\mu g \cdot m^{-3}]$ a 95%-ný interval spoľahlivosti (vľavo); porovnanie nameraných a vypočítaných nočných (μ_n) koncentrácií O_3 prislúchajúcich k najvyšším denným (μ_p), a denným (μ_d) hodnotám $O_3 [\mu g \cdot m^{-3}]$ v jednotlivých mesiacoch roka v Starej Lesnej (vpravo).



Obr. 7. Simulácia vplyvu 15%-ného poklesu najvyšších hodnôt O_3 ($\mu_p - 15\%$) na sezónny priebeh nočných (μ_n , $\mu_p - 15\%$) a priemerných denných (μ_d , $\mu_p - 15\%$) koncentrácií O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$] pomocou zistenej lineárnej závislosti medzi odchýlkami $\delta(\mu_p - \mu_d)$ a $\delta(\mu_n - \mu_d)$ v Starej Lesnej (1992 – 2005).

PodĎakovanie

Autori ďakujú grantovým agentúram APVV (projekt APVV-51-030205) a VEGA (grant č. 2/0036/08) za čiastočné sponzorovanie tejto práce.