

Vplyv snehovej pokrývky na koncentrácie prízemného ozónu na vybraných staniciach Vysokých Tatier

ANNA BUCHHOLCEROVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Mlynská dolina, Bratislava, SK

ABSTRAKT

Cieľom nasledujúceho príspevku bolo posúdiť vplyv snehovej pokrývky na koncentrácie prízemného ozónu s dôrazom na zmenu výšky snehovej pokrývky.

Prízemný ozón je jeden z významných polutantov, monitorovaných mimo iného aj európskym monitorovacím programom EMEP. Veľké množstvo článkov sa zaoberá nepriaznivým vplyvom prízemného ozónu na vegetáciu, najmä na poľnohospodárske plodiny a stromy. Tieto štúdie sa zameriavajú na koncentrácie prízemného ozónu a ich vplyv na vegetáciu počas vegetačných období jednotlivých plodín a preto sú jeho zimné koncentrácie často opomínané.

Menšie množstvo článkov sa zaoberá meraniami prízemného ozónu nad snehovou pokrývkou. Väčšina týchto výskumov sa zaoberá meraniami z oblastí s trvalou snehovou pokrývkou v polárnych regiónoch, ako sú Antarktída, či Grónsko. Iba časť zostávajúcich článkov sa venuje meraniam ozónu nad periodickou a epizodickou snehovou pokrývkou.

Časť štúdií zaoberajúcich sa meraniami ozónu a jeho prekursorov vyzdvihuje vplyv zloženia vzduchových častíc uväznených v snehu a ľade na chemizmus prízemnej atmosféry.

V práci som analyzovala dáta zo subalpínskej stanice Stará Lesná (808 m n.m.) a horskej stanice Skalnaté pleso (1778 m n.m.) z dôvodu určenia možného vplyvu snehovej pokrývky na koncentrácie prízemného ozónu. Pre Slovensko sú typické vyššie koncentrácie prízemného ozónu najmä počas jarných a letných mesiacov. Najnižšie koncentrácie sa u nás vyskytujú počas jesene a počas zimných mesiacov (Kremler 2002). Medziročná variabilita je väčšinou spôsobená meniacimi sa meteorologickými podmienkami, prítomnosťou ozónových prekursorov a ich prenosom v atmosfére. Analyzovala som koncentrácie prízemného ozónu pre poklesy snehovej pokrývky. Na pozorovaných staniciach som nepozorovala významný vplyv poklesu výšky snehovej pokrývky na koncentrácie prízemného ozónu.

ABSTRACT

The goal of following article is to consider the influence of snow cover on surface ozone concentration with emphasis on snow cover height change.

Surface ozone is one of important pollutants, monitored by European program, EMEP, for example. Large number of articles are concerned with unfavourable influence of surface ozone on vegetation, especially crops and wood. Those studies focus on surface ozone concentration and its influence on the vegetation during growing season and that is the reason why the winter surface ozone concentration are often neglected. Smaller number of studies is concerned with surface ozone (Wang et al. 2011) measurements over snow pack. Most of those studies take place in the regions with permanent snow cover in the polar regions of the Antarctica and Greenway. Only few articles are dedicated to surface ozone measurements over seasonal or episodic snow cover.

Part of the studies are dedicated to surface ozone concentrations and precursors emphasize the influence of the air particles trapped in the snow and ice cover on the chemisms of the atmosphere.

In the article I analysed the data from the subalpine station location, Stará Lesná (808 m a.s.l.) and mountain station Skalnaté pleso (1778 m a.s.l.) in order to determine the potential influence of snow cover on the surface ozone concentrations. Higher surface ozone concentrations are typical for spring and summer season. The lowest concentrations in the Slovakia take place during autumn and winter season (Kremler 2002). Interannual variability is mostly caused by changing meteorological conditions and by the presence of ozone precursors and their long-range transportation. I analysed the surface ozone concentrations in cases of snow cover height change. On monitored stations, the essential influence of the surface ozone concentrations was not derived.

ANOTÁCIA

Merania prízemného ozónu a výšky snehovej pokrývky na staniciach Vysoké Tatry umožnili podľa predpokladu literatúry (Wang et al. 2011) hľadať prítomnosť vplyvu prekursorov ozónu uväznených vo vzduchových časticách vzduchu na koncentrácie prízemného ozónu počas roztápania sa snehovej pokrývky. Pre stanicu Stará Lesná boli použité dáta: 1992-2013 a pre Skalnaté pleso: 2000-2013.

KLúčové slová: koncentrácie prízemného ozónu, snehová pokrývka.

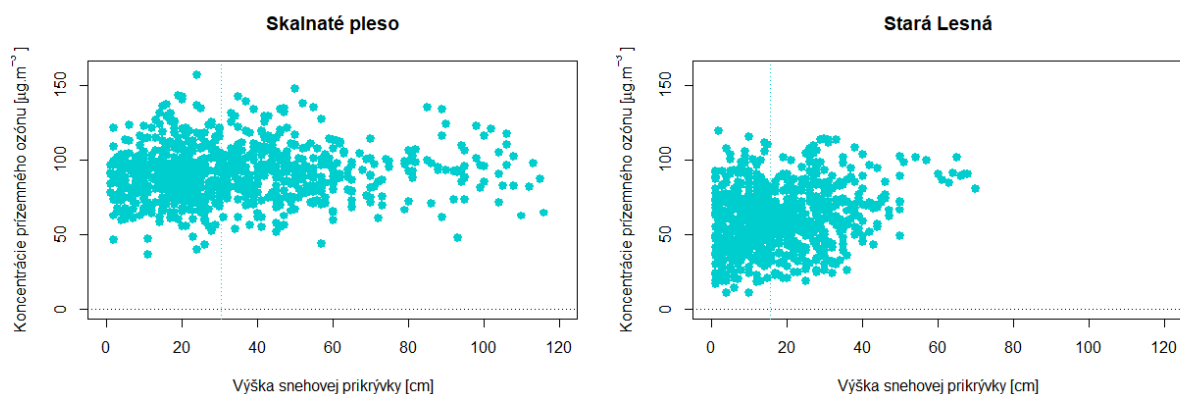
Key words: surface ozone concentration, snow cover

ÚVOD

Prízemný ozón je jedným zo sekundárnych polutantov, ktorého trend koncentrácií v Európe zostáva neurčitý napriek konštantnému poklesu emisií jeho prekurzorov počas posledných desaťročí. Horské oblasti sú väčšmi ovplyvňované zvýšenými priemernými koncentraciami prízemného ozónu ako mestské či vidiecke oblasti. Horské stanice v miernych šírkach dosahujú svoje minimálne denné hodnoty práve počas zimného polroka. Prisudzuje sa to najmä nižšiemu globálnemu žiareniu, a teda fotochemické procesy spôsobujúce tvorbu prízemného ozónu z prekurzorov sú na nižšej úrovni. Prítomnosť snehovej pokrývky, resp. jej pokles, môže byť jedným z ďalších faktorov vplyvujúcich na tieto koncentrácie. Wang a kolektív (Wang et al., 2011) poukázali na prítomnosť prekurzorov ozónu, oxidov dusíka NO_x , v intersticiálnych priestoroch snehovej pokrývky. Konštantné unikanie NO_x z pokrývky má ovplyvňovať koncentrácie prízemného ozónu v okolitej atmosfére. Merania v lokalite Summit, Grónsko poukázali na vyššie koncentrácie NO_x v snehu ako v okolitej atmosfére. NO_x a ďalšie plyny uvoľňované zo snehovej pokrývky počas fotochemicky intenzívnych období majú byť hlavným zdrojom ozónu v hraničnej atmosfére pre danú oblasť. Faktory ovplyvňujúce uvoľňovanie oxidov dusíka zo snehovej pokrývky mimo fotochemickej aktivity sú tiež teplota vzduchu, prítomnosť iónov a mikrobiálna aktivita. Po uvoľnení oxidov dusíka tieto zlúčeniny reagujú s ostatnými minoritnými zložkami ovzdušia, ako sú hydroxilové radikály, kyselina dusičná a iné. Kyselina dusičná je následne transportovaná späť do snehovej pokrývky prostriedkami suchej a mokrej depozície (Davis et al. 2008). Koncentrácie prízemného ozónu sú vo všeobecnosti závislé od intenzity žiarenia (Wang et al. 2011), ktoré má taktiež uvoľňovať NO_x zo snehovej pokrývky. Odhliadnuc od ozónových prekurzorov, koncentrácie samotného ozónu sú v rámci snehovej pokrývky silne redukované a v intersticiálnych priestoroch snehu s hĺbkou snehu klesajú (Albert et al. 2002). Mechanizmus spôsobujúci tento pokles doposiaľ nie je objasnený. Očakáva sa, že odlišné fotochemické podmienky počas polárnej noci a polárneho dňa majú vplyv na tieto procesy (Albert et al. 2002). Chemické procesy v snehovej pokrývke sú silne ovplyvnené prenosom hmoty. V suchom snehu sa rozoznávajú dve hlavné príčiny prenosu, a to difúzia a advekcia. Difúzia je hnaná teplotným gradientom v rámci snehovej pokrývky a advekcia je poháňaná vonkajšími podmienkami, ako sú tlak vzduchu a turbulencia. Oboje ovplyvňuje prenos tepla a chemických látok v snehu, a tým i intenzitu chemických reakcií (Albert et al. 2002). Nasledujúca práca má za cieľ posúdiť vplyv poklesu snehovej pokrývky na koncentrácie prízemného ozónu pre stanice Skalnaté pleso a Stará Lesná v tatranskej oblasti.

MATERIÁL A METÓDY

V práci som skúmala vzťahy medzi zmenami výšky snehovej pokrývky a koncentraciami prízemného ozónu. Stanice Skalnaté pleso (SP, 1788 m n.m.) a Stará Lesná (SL, 808 m n.m.) sú obe lokalizované na južnom svahu pohoria Vysoké Tatry. Prízemný ozón sa na stanici SL meria v rámci programu EMEP od roku 1992, pričom až do roku 2013 boli k dispozícii i merania snehu, nakoľko v danom období bola stanica klimatologickou stanicou. Ozónové dáta zo stanice Skalnaté pleso sú dostupné od roku 2000, stanica je až dodnes klimatologickou stanicou. Ozónové dáta boli získané prostredníctvom ozónových analyzátorov Horiba APOA360, Thermo Environmental Instrument 49C alebo Cranox. Všetky prístroje fungovali na princípe UV absorpcie. Kalibrácie boli vykonávané prostredníctvom sekundárneho ozónového štandardu, ktorý je od roku 1993 inštalovaný na Slovenskom hydrometeorologickom ústave v Bratislave. Používala som priemerné denné koncentrácie prízemného ozónu. Dáta pre výšku snehovej pokrývky pochádzajú z manuálnych meraní prostredníctvom snehomernej laty. Použila som klasicky hodnoty výšky snehovej pokrývky namerané o 7 hod lokálneho času. Použitý časový rad pre Skalnaté pleso je 2000 – 2013 a pre Starú Lesnú 1992 – 2013. Do meraní som zahrnila iba dáta s celočíselnou hodnotou výšky snehu. Merania, kde bola výška snehovej pokrývky popísaná slovnou (súvislá, nesúvislá, poprašok), som z hodnotenia vyradila. Pri porovnávaní poklesov koncentrácií pre odlišné ročné obdobia som na x-ovú os zaznamenala údaje z meraní bez snehovej pokrývky (preto x-ová os, ako zmena výšky snehovej pokrývky, je automaticky nula). Taktiež som vyradila merania, v ktorých neboli k dispozícii koncentrácie prízemného ozónu (výpadky boli prítomné najmä na stanici Skalnaté pleso). Na štatistické vyhodnotenie dát som využila program Microsoft Excel 2010 a open-source programovací jazyk R, v ktorom som pripravila nižšie uvedené grafy. Využila som Lillieforsov štatistický test z knižnice „nortest“ jazyka R.



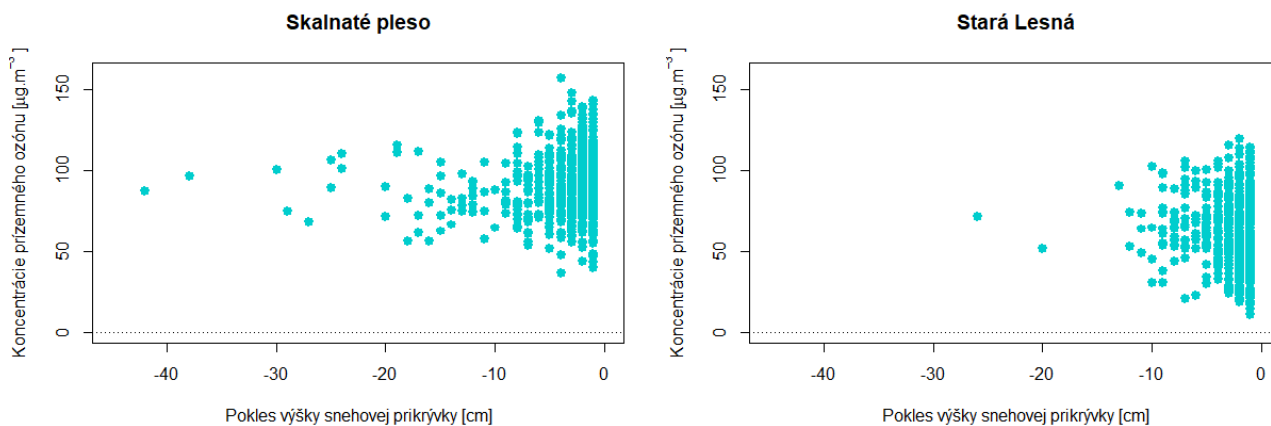
Grafy 1 Vykreslenie koncentrácie prízemného ozónu v závislosti od výšky snehovej pokrývky

VÝSLEDKY

Na začiatok som si nechala vykresliť závislosť koncentrácie prízemného ozónu od výšky snehovej pokrývky pre obe stanice. Sériá grafov 1, nevykazuje žiaden vplyv na absolútne koncentrácie prízemného ozónu, ktoré sú zobrazené na y-ovej osi. Môžeme si všimnúť vyššie hodnoty výšky snehovej pokrývky pre stanicu SP, čo je však prirodzené, vzhľadom na jej vyššiu nadmorskú výšku. Koncentrácie prízemného ozónu počas meraní, kedy došlo k poklesu prízemného ozónu, dosahujú hodnoty v rozmedzí (37;158) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pre Skalnaté pleso a (11;120) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pre Starú Lesnú. Hodnoty sú veľmi variabilné.

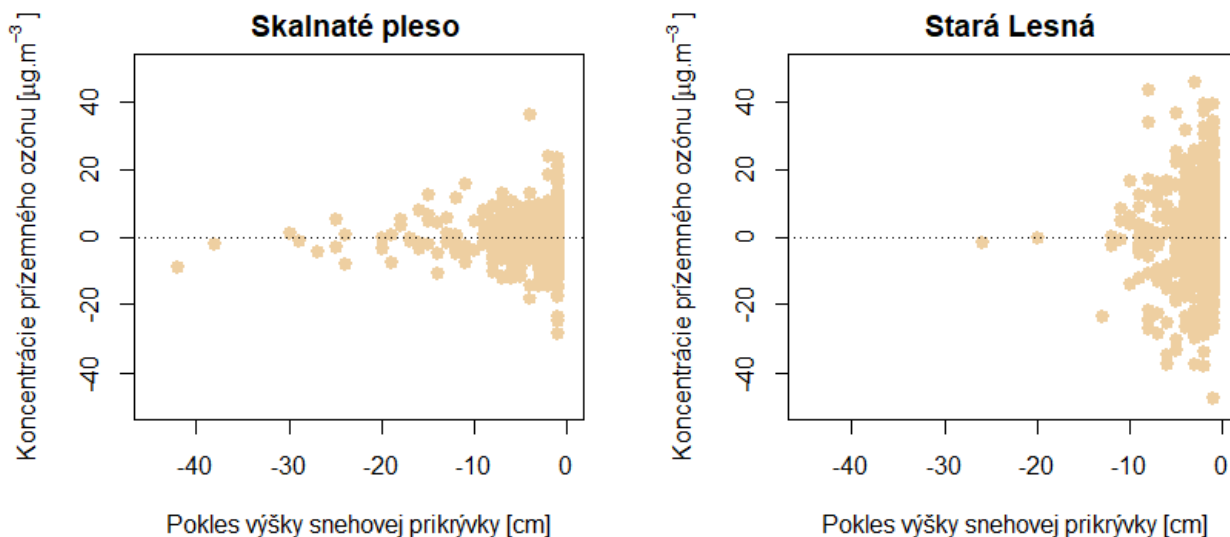
Pri všetkých nasledujúcich grafoch x-ová os patrí medzidennej zmene výšky snehovej pokrývky, resp. poklesom výšky snehovej pokrývky, nakoľko nárasty sme do meraní nezahrnuli. Hodnota (-40) cm označuje pokles výšky snehovej pokrývky o 40 cm. Nakoľko ozónové prekursor sa mali vyskytovať v intersticiálnych priestoroch, predpokladala som, že práve počas roztápania snehu sa tieto prekursor dostanú do nižších vrstiev atmosféry a ovplyvnia chemizmus atmosféry. Preto som ďalšie série grafov vykresľovala práve pre túto veličinu.

V sérii grafov 2 som nechala vykresliť závislosť priemerných denných koncentrácií prízemného ozónu od poklesu výšky snehovej pokrývky na stanici Skalnaté pleso.



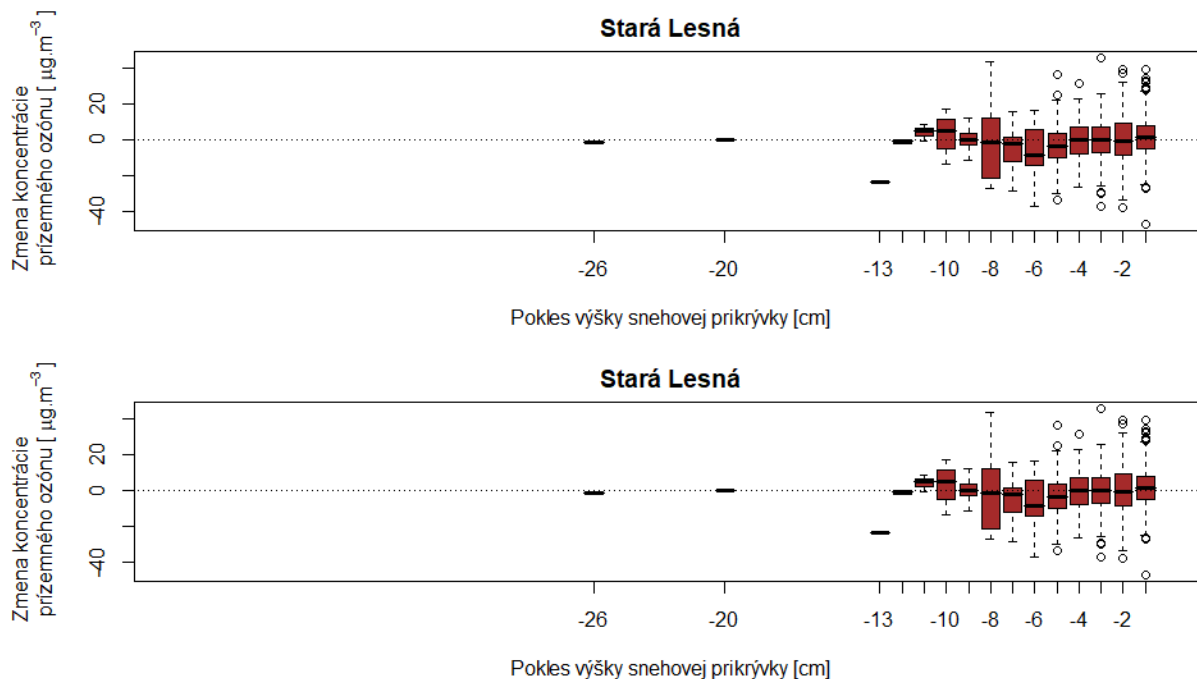
Grafy 2 Závislosť koncentrácií prízemného ozónu od poklesu výšky snehovej pokrývky

Grafy 3 popisujú závislosť poklesu medzidennej koncentrácie prízemného ozónu od medzidennej zmeny výšky snehovej pokrývky. Medzidenné zmeny koncentrácie prízemného ozónu sa pohybovali v rozmedzí (-28; 36) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na stanici SP a (-47;46) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na stanici SL. Hodnoty sa pohybovali pomerne rovnomerne okolo nuly. Keďže tieto dáta sú s ohľadom na cieľ práce najvýpovednejšie, na ich vyhodnotenie som použila zobrazovacie metódy – boxploty a štatistické testy.



Grafy 3 Závislosť medzidennej zmeny koncentrácií prízemného ozónu od poklesu výšky snehovej pokrývky

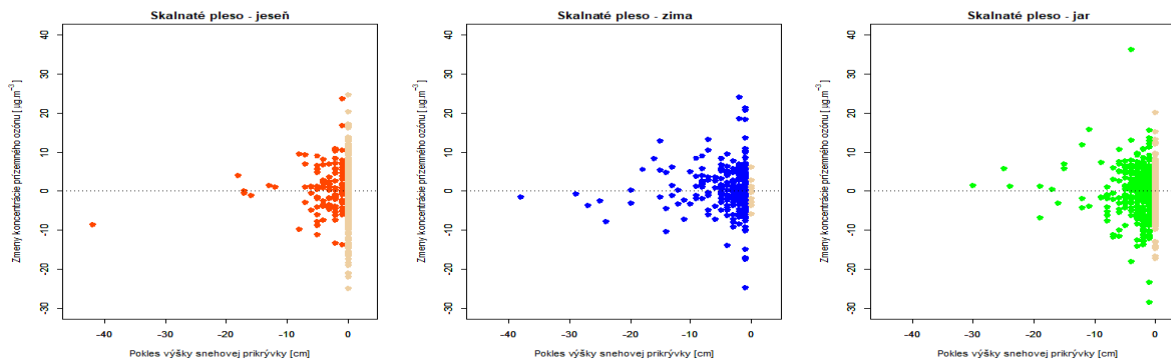
Pre lepšiu vizualizáciu som údaje zobrazila pomocou boxplotov, grafy 4, kde jeden boxplot predstavuje jednu hodnotu poklesu snehovej pokrývky. Boxploty vykresľujúce kvartily zmien koncentrácie ozónu, nevykazovali pre stredné ani extrémne hodnoty špecifické trendy alebo javy.



Grafy 4 Boxploty medzidenných zmien koncentrácie prízemného ozónu podľa poklesov výšky snehovej pokrývky

V grafoch č. 5 som údaje z predchádzajúcich meraní roztriedila osobitne na zimné, jarné a jesenné mesiace. Taktiež som pridala hodnoty znázorňujúce merania bez snehovej pokrývky, ktoré som znázornila hnedou farbou. Nakoľko prebiehali bez zmeny snehovej pokrývky, ich x-ová hodnota sa rovnala nule.

Závislosť koncentrácie prízemného ozónu od zmeny výšky snehovej pokrývky pre ročné obdobia jeseň, zima a jar



Grafy 5 Závislosť medzidennej zmeny koncentrácie O₃ od poklesu výšky snehovej pokrývky

Ďalšie spracovanie dát prebehlo pomocou štatistických metód. Posledný súbor dát, medzidenných zmien koncentrácií ozónu, ktoré boli namerané počas poklesov výšky snehovej pokrývky pre jednotlivé stanice, som otestovala na normalitu. Výsledky Lillieforsovho testu (korekcia Kolmogorovho-Smirnovho testu normality) sú znázornené v tabuľke 1 pod skratkou LC. Test nulovú hypotézu, že údaje zo stanice SL sú normálne rozdelené, zamietol s p-hodnotou $p=0,0004$. p-hodnota pre údaje zo stanice SP bola blízka hraničnej hodnote 0,05, preto som údaje otestovala aj Shapiro-Wilkovým W testom, v tabuľke 1 označujeme ako SW. Test SW zamietol normalitu oboch súborov údajov.

Nakoľko dáta nemali normálne rozdelenie, na ďalšie spracovanie som použila neparametrické testy. Pomocou jednovýberového Kolmogorov-Smirnovho testu som otestovala, či stredná hodnota zmien koncentrácií počas situácií s poklesom O₃ je rovná nule. Pre údaje zo stanice Skalnaté pleso som túto hypotézu nezamietla, pre údaje zo stanice Stará Lesná som danú nulovú hypotézu zamietla ($p=0,027$). Stredné hodnoty medzidenných zmien koncentrácie prízemného ozónu boli pre stanicu SP $0,434 \mu\text{g.m}^{-3}$ a pre stanicu SL $0,407 \mu\text{g.m}^{-3}$, hodnoty mediánov boli prekvapivo odlišné, pre SP $0,55 \mu\text{g.m}^{-3}$ a pre SL $0,17 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Na ďalšie testovanie som použila nulovú hypotézu, že medzi medzidennými koncentraciami prízemného ozónu, ktoré som sledovala počas poklesov výšky snehovej pokrývky a všetkými údajmi, resp. údajmi z nárastov snehovej pokrývky nie sú štatisticky významné rozdiely. Využila som Wilcoxonov párový test s nastavením, s nulovou hypotézou, že distribúcie jednotlivých súborov dát sa líšia o strednú hodnotu μ . Alternatívna hypotéza znie, že súbory sa líšia o inú hodnotu ako o μ . Súbory pre pokles snehovej pokrývky som si označila SP-, pre nárast snehovej pokrývky SP+, oba súbory dokopy dávali

súbor SPA. Stredné hodnoty jednotlivých súborov boli v postupnosti SP+, SP, SP- nasledovné: (-0,394; 0,048; 0,434) $\mu\text{g.m}^{-3}$. Pre stanicu SL boli stredné hodnoty jednotlivých súborov SL+, SLA a SL- nasledovné: (-0,094; 0,010; 0,407) $\mu\text{g.m}^{-3}$.

		SP	SL		SP	SL		SP	SL
Para- metre	LC p	0,054	0,000	SW p	0,035	0,000	KS p ($\mu=0$)	0,278	0,027
	LC D	0,084	0,045	SW W	0,975	0,992	KS D ($\mu=0$)	0,095	0,051

Tabuľka 1 Výsledky štatistických testov

SP+	-		
SPA	0,002	-	
SP-	0,028	0,022	-
p	SP+	SPA	SP-

SL+	-		
SLA	0,517	-	
SL-	0,424	0,716	-
P	SL+	SLA	SL-

SP+	-		
SPA	0,014	-	
SP-	0,011	0,053	-
p	SP+	SPA	SP-

L+	-		
SLA	0,258	-	
SL-	0,212	0,358	-
P	SL+	SLA	SL-

Tabuľky 2 P-hodnoty zo štatistických testov – Wilcox, hore pre alternative="two.sided", dole pre alternative="greater"

Štatistické testy Wilcoxonovým znamienkovým testom (Wilcox signed-rank test) poukázali pre obojstranný test („two.sided“) na štatistické rozdiely medzi súbormi dát iba v miere strednej hodnoty jednotlivých súborov, a to konkrétne pre všetky dvojice súborov zo stanice SP. Merania dvojíc súborov zo stanice Stará Lesná poukázali na to, že dáta sú v tomto prípade posunuté o inú hodnotu, akou je hodnota stredných hodnôt súborov. Preto som pokračovala v testovaní taktiež Wilcoxonovým testom v jednostrannom režime „greater“.

ZÁVER

Na grafických zobrazeniach dáta nepoukazovali na to, že by sa vplyv poklesu snehovej pokrývky, resp. jej samotnej prítomnosti mohol odraziť na koncentráciách prízemného ozónu. Boxploty vykresľujúce koncentrácie ozónu, poukázali na to, že stredné ani extrémne hodnoty dosahované pre jednotlivé zmeny výšky snehovej pokrývky sa nevyznačovali správaním, ktoré by podporilo predpoklad o zvýšených koncentráciách počas roztápania snehovej pokrývky. Stredné hodnoty medzidenných zmien koncentrácie prízemného ozónu boli blízke nule. Viaceré merania, najmä na stanici Skalnate pleso, som musela kvôli výpadkom ozónového analyzátoru vyradiť. Vyradila som taktiež dáta s nasledovnými údajmi o snehovej pokrývke: nesúvislá snehová pokrývka, poprašok. To sa odrazilo na nenulovej odchýlke priemernej hodnoty súborov SPA a SLA od nuly. Na oboch staniaciach sme pri meraniach počas nárastu snehovej pokrývky (SL+, SP+) pozorovali nízky pokles medzidenných koncentrácií prízemného ozónu a pre údaje z obdobia poklesu snehovej pokrývky (SL-, SP-) zasa nárast koncentrácií prízemného ozónu približne o 0,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ v priemere. Tento trend je nejasný, štatistické testy Wilcoxonovým znamienkovým testom (Wilcox signed-rank test) poukázali pre obojstranný test („two.sided“), na štatistické rozdiely medzi súbormi dát iba v miere strednej hodnoty jednotlivých súborov, a to konkrétne pre všetky dvojice súborov zo stanice SP. Pre merania dvojíc súborov zo stanice Stará Lesná sa takáto závislosť nepreukázala.

Nevylučujem minoritný vplyv zmeny výšky snehovej pokrývky na koncentrácie prízemného ozónu. Použité metódy neboli pravdepodobne dostatočne jemné na pozorovanie tohto potenciálneho javu, nakoľko sme vychádzali z klimatických meteorologických údajov meraní snehu, s nízkym časovým rozlíšením. Informácia o výške snehovej pokrývky bola dostupná iba raz za deň, o 7:00 lokálneho času. Priemerné koncentrácie prízemného ozónu boli získané z priemerných hodinových údajov. V budúcom skúmaní danej problematiky je vhodné využiť hodinové alebo desaťminútové koncentrácie prízemného ozónu a tiež údaje o slnečnom žiarení, ako sú dĺžka slnečného svitu, či hodnoty globálneho žiarenia.

Podakovanie

Autorka je vďačná Slovenskej grantovej agentúre VEGA (granty č. 2/0053/14 a 1/0940/17) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja (grant č. APVV-0429-12) za podporu výskumných prác. Ďalej SHMÚ za poskytnutie potrebných údajov a v neposlednom rade aj Grantu mladých UK (č. UK/404/2017).

LITERATÚRA

- Albert, M.R. et al., 2002. Processes and properties of snow-air transfer in the high Arctic with application to interstitial ozone at Alert, Canada. *Atmospheric Environment*, 36(15–16), pp.2779–2787.
- Davis, D.D. et al., 2008. A reassessment of Antarctic plateau reactive nitrogen based on ANTCI 2003 airborne and ground based measurements. *Atmospheric Environment*, 42(12), pp.2831–2848.
- Kremler, M., 2002. Daily and annual course of surface ozone concentrations at Slovak monitoring stations. *Meteorologický časopis*, 5(1), pp.29–36.
- Wang, F. et al., 2011. NO_x Release from Snow and Ice Covered Surface in Polar Regions and the Tibetan Plateau. *Advances in Climate Change Research*, 2(3), pp.141–148.