



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

Lina Pletkutė

**TRUMPALAIKĖ OZONO KONCENTRACIJOS KAITA ATMOSFEROS
PAŽEMIO SLUOKSNYJE**

**SHORT-TERM VARIATIONS OF THE GROUND-LEVEL OZONE
CONCENTRATION**

Baigiamasis magistro darbas

Technosferos ekologija, valstybinis kodas 62403B104

Technosferos ekologija

Ekologija ir aplinkotyra

Vilnius, 2010

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS FAKULTETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

(Vardas, pavardė)

(Data)

Lina Pletkutė

**TRUMPALAIKĖ OZONO KONCENTRACIJOS KAITA ATMOSFEROS
PAŽEMIO SLUOKSNYJE**

**SHORT-TERM VARIATIONS OF THE GROUND-LEVEL OZONE
CONCENTRATION**

Baigiamasis magistro darbas

Technosferos ekologija, valstybinis kodas 62403B104

Technosferos ekologija

Ekologija ir aplinkotyra

Vadovas doc. dr. Raselė Girgždienė _____
(Moksl. laipsnis, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Konsultantas doc. dr. Angelė Kaulakienė _____
(Moksl. laipsnis, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Vilnius, 2010

ANOTACIJA

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjama trumpalaikė ozono koncentracijos kaita ir jos priklausomybė nuo meteorologinių parametrų. Literatūros apžvalgoje aptariama ozono susidarymas, cheminės savybės, poveikis žmogaus sveikatai ir augalams. Atlikta 2000-2009 metais Preilos monitoringo stotyje gautų duomenų (vienos valandos vidurkiai) analizė. 2009 metų šiltuoju sezonu atliktas eksperimentas, sudaryta dešimties minučių ir dviejų minučių vidurkių ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų duomenų bazė. Parametrų tarpusavio priklausomybė nustatyta panaudojant tiesinės regresijos metodą, apskaičiuoti koreliacijos koeficientai. Pasinaudojant Furje metodu atlikta ozono bei meteorologinių parametrų spektrinė analizė. Buvo rasti pagrindiniai dažnių pikai, kurie labiausiai išryškėja. Darbą sudaro 6 dalys: įvadas, literatūros apžvalga, matavimo prietaisai ir metodika, eksperimentinių tyrimų rezultatai, išvados ir literatūros sąrašas. Darbo apimtis – 57 p. teksto be priedų, 38 paveikslai., 3 lentelės, 53 bibliografiniai šaltiniai. Atskirai pridedami darbo priedai.

Raktiniai žodžiai: ozono koncentracija, vėjo greitis, vėjo kryptis, santykinė drėgmė, temperatūra, ultravioletinė spinduliuotė, koreliacinis ryšys, spektrinė analizė.

ANNOTATION

In master final work the variation of short-term ozone concentration variations were analyzed. Ozone formation, chemical characteristics, impact on human health and plants were described. The study of the short- and long-term ozone concentration variations dependence on meteorological parameters is presented. The data of hourly parameters obtained at the monitoring station Preila during 2000-2009 years were analyzed. The 2 and 10 minutes average values of the ozone concentration and meteorological parameters were collected during experiment in warm season of 2009 year. The regression analysis was applied for the determination of the correlation coefficients between variables. The strongest relationship from the long-term variations was found between ozone concentration and temperature. The strongest relationship from the short-term variations was found between ozone concentration and wind speed. Structure: introduction, literary review, measurements instruments and methodology, experimental research results, conclusions and references. Thesis consists of: 57 p. text without appendixes, 38 pictures, 3 tables, 53 bibliographical entries. Appendixes included.

Keywords: Ozone concentration, wind speed, wind direction, relative humidity, temperature, UV radiation intensity, correlation coefficient.

TURINYS

ANOTACIJA	3
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	6
LENTELIŲ SĄRAŠAS	7
ĮVADAS	8
1. PAŽEMIO OZONO KONCENTRACIJOS KAITA IR JOS PRIEŽASTYS	11
1.1. Pažemio ozono susidarymas ir suirimas	11
1.2. Veiksniai turintys įtakos pažemio ozono kaitai	17
1.3. Pažemio ozono poveikis žmogaus sveikatai ir gyvėjai gamtai	19
1.4. Pažemio ozono koncentracijos kaita Lietuvoje ir pasaulyje	21
2. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKA IR PRIETAISAI	24
2.1. Eksperimentinių tyrimų metodika	24
2.2. Prietaisai	25
2.2.1. Ozono analizatorius	25
2.2.2. Meteorologinių parametrų matavimo prietaisai	26
2.3. Statistiniai duomenų apdorojimo metodai	28
3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR ANALIZĖ	31
3.1. Ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų periodinės kaitos	31
3.2. Vėjo parametrų ir ozono koncentracijos ryšys	34
3.3. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir oro temperatūros, santykinės drėgmės	40
3.4. Ozono koncentracijos ir ultravioletinės spinduliuotės tarpusavio ryšys	42
3.5. Ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų spektrinė analizė	47
BENDROSIOS IŠVADOS	53
LITERATŪRA	54

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Ozono susidarymo šaltiniai atmosferos pažemio sluoksnyje.....	11
1.2 pav. Natūralaus ozono susidarymo ir irimo schema.....	13
1.3 pav. Ozono koncentracijos kaita skirtingose Europos ir Azijos vietovėse.....	21
2.1 pav. Fizikos instituto Preilos monitoringo stotis.....	24
2.2 pav. Ozono analizatoriaus schema.....	25
2.3 pav. Anemometras Young 81000.....	27
2.4 pav. Radiometras PMA 2200.....	27
3.1 pav. Ozono koncentracijos sezoninė eiga 2000–2009 m.....	31
3.2 pav. Ultravioletinės spinduliuotės sezoninė eiga.....	32
3.3 pav. Ozono koncentracijos (I) ir temperatūros (II) paros eigos 2004 m.....	33
3.4 pav. Temperatūrų skirtumo (III) ir santykinės drėgmės (IV) paros eiga 2004 m.....	33
3.5 pav. Vėjo greičio (V) ir vėjo krypties (VII) paros eiga.....	34
3.6 pav. Ozono koncentracijos, vėjo krypties ir greičio kaita (10 minučių vidutinės reikšmės).....	35
3.7 pav. Vėjo krypties atsikartojimas ir vidutinė ozono koncentracija (1 val. vidutinės reikšmės)....	35
3.8 pav. Vėjo krypties atsikartojimas ir vidutinė ozono koncentracija (10 min. vidutinės reikšmės).....	35
3.9 pav. Vėjo krypties atsikartojimas ir vidutinė ozono koncentracija (2 min. vidutinės reikšmės).....	37
3.10 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio (1 val. vidutinės reikšmės).....	38
3.11 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio (2 min. vidutinės reikšmės).....	39
3.12 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio (10 min. vidutinės reikšmės).....	39
3.13 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir temperatūros (1 val. vidutinės reikšmės).....	40
3.14 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir temperatūrų skirtumo (1 val. vidutinės reikšmės).....	40
3.15 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir santykinės drėgmės (1 val. vidutinės reikšmės).....	40
3.16 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir ultravioletinės spinduliuotės (1 val. vidutinės reikšmės).....	39
3.17 pav. Ozono koncentracijos ir UVB spinduliuotės eiga (rugpjūčio 24 diena).....	40
3.18 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos (rugpjūčio 24 diena).....	44
3.19 pav. Ozono koncentracijos ir UVB spinduliuotės eiga (rugpjūčio 26 diena).....	44
3.20 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos (rugpjūčio 26 diena).....	45
3.21 pav. Ozono koncentracijos ir UVB spinduliuotės eiga (rugpjūčio 29 diena).....	45
3.22 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos (rugpjūčio 29 diena).....	45
3.23 pav. Ozono koncentracijos duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės).....	48

3.24 pav. Vėjo kryties duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės).....	48
3.25 pav. Vėjo greičio duomenų Furje transformacija (1 val vidutinės reikšmės).....	49
3.26 pav. Santykinės drėgmės duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės).....	49
3.27 pav. Temperatūros duomenų Furje transformacija (1 val vidutinės reikšmės).....	50
3.28 pav. Temperatūrų skirtumo duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės).....	50
3.29 pav. Ozono koncentracijos duomenų Furje transformacija (10 min. vidutinės reikšmės).....	51
3.30 pav. Vėjo greičio duomenų Furje transformacija (10 min. vidutinės reikšmės).....	51
3.31 pav. Vėjo kryties duomenų Furje transformacija (10 min. vidutinės reikšmės).....	52

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Ribinės ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje.....	17
2.1 lentelė. Techninės ozono matuoklio O ₃ 41M charakteristikos.....	26
2.2 lentelė. Koreliacijos koeficientų kritinės vertės.....	29

IVADAS

Darbo aktualumas

Natūralieji teršalai visuomet veikė aplinką. Tačiau dėl žmogaus ūkinės veiklos atmosferoje padidėjo ir antropogeninės kilmės priemaišų. Šiuo metu pramonė, energetika, transportas išmeta į atmosferą nemažai teršalų, mažiau ar daugiau pavojingų aplinkai ir žmogui.

Per paskutiniuosius 20 praėjusio šimtmečio metus ozono koncentracija didėjo Šiaurės pusrutulio vidutinių platumų troposferoje 1-3% per metus. Tačiau po 2000 metų situacija daugelyje Europos šalių pasikeitė, vidutinė metinė ozono koncentracija nustojo didėjusi arba net pradėjo mažėti. Pastebimai sumažėjo didžiausios ozono koncentracijos dydis, tačiau padidėjo mažesnių koncentracijų lygis, t.y., sumažėjo ozono sezoninė amplitudė. Tai yra siejama su pagrindinių ozono pirmtakų emisijos sumažėjimu daugelyje Vakarų Europos šalių.

Didžioji ozono dalis randama stratosferoje, srityje prasidedančioje 10-16 km virš žemės paviršiaus ir besitęsiančioje iki 50 km aukščio. Likusi dalis, apie 10% randama troposferoje, žemiausiame atmosferos sluoksnyje, esančiame tarp Žemės ir stratosferos.

Ozonas labai stiprus oksidatorius. Jis yra fotocheminio smogo sudėtinė dalis, pasižymi suminiu veikimu su kitais fotooksidantais.

Maža pažemio ozono dalis yra natūralios prigimties, t.y., ozonas nusileidęs iš stratosferos ir susidaręs fotocheminių reakcijų metu iš gamtinės kilmės pirmtakų. Ozono pagrindiniai pirmtakai yra lakieji organiniai junginiai ir azoto oksidai. Transporto priemonių išmetamos dujos, pramoninė emisija ir cheminiai tirpikliai yra pagrindiniai ozono antropogeninių pirmtakų šaltiniai. Jie dažniausiai susidaro pramoniniuose rajonuose, tačiau vėjas šiuos teršalus gali nunešti šimtus kilometrų. Ozono koncentracijos kaita priklauso nuo ultravioletinės spinduliuotės intensyvumo, meteorologinės situacijos, oro masių pernašos, pirmtakų koncentracijos ir kt.

Fotocheminės reakcijos intensyviausiai vyksta saulėtomis bei šiltomis dienomis, todėl ir didžiausia pažemio ozono koncentracija paprastai yra matuojama vasaros sezono metu, vidurdienį. Intensyvesnis ozono formavimasis dažniausiai stebimas miškingose teritorijose, nes angliavandeniliai (terpenai) yra vienas iš ozono pirmtakų ir veikia kaip fotocheminių reakcijų katalizatorius.

Ozonas yra ne tik teršalas, bet yra ir vienas iš pirmtakų susidarant aerolio dalelėms. Reakcijų tarp lakiųjų organinių junginių, pvz., α ir β -pineno, ir ozono metu gali susidaryti ultra smulkiosios dalelės –antriniai organiniai aeroliai gamtoje. Panašiai dalelės gali susidaryti ir patalpų viduje reaguojant terpenams, išsiskyrusiems iš įvairių patalpose naudojamų medžiagų, su ozonu.

Ozonas svarbus parametras klimato kaitoje. Ozonas veikia klimatą, o klimatas veikia ozono koncentracijos kiekius atmosferoje. Sąveika tarp ozono ir klimato kaitos pasireiškia pirmiausia per

temperatūros pokyčius: kuo daugiau ozono molekulių yra tam tikrame oro kiekyje, tuo daugiau infraraudonosios spinduliuotės iš Žemės paviršiaus yra sulaikoma ir negražinama į kosmosą. O didėjant oro temperatūrai – didėja ozono susidarymo galimybė. Todėl ozonas ir yra priskiriamas prie šiltnamio efektą sukeliančių dujų.

Teršalų koncentracija kaita gali vykti tiek laike tiek ir erdvėje. Šie pokyčiai gali būti pastebimi per ilgą arba trumpą laiką, pvz., koncentracijų trendai yra nustatomi nagrinėjant kaitą už daugelį metų, tačiau besikeičiančios meteorologinės situacijos įtakos teršalų lygiui įvertinimui reikia žinoti koncentracijos pokyčius už žymiai trumpesnius periodus. Yra žinoma, kad meteorologiniai parametrai, įvairių priemaišų atsitiktinės arba nuolatinės emisijos, kitų teršalų kintančios koncentracijos daro poveikį nagrinėjamų teršalų koncentracijos lygiui.

Pažemio ozonas yra vienas iš daugiausiai problemų sveikatai keliančių teršalų. Neigiamus efektus ozonas gali sukelti ir augmenijai bei gyvūnijai. Neigiamus efektus ozonas sukelia dėl savo ypatingo cheminio aktyvumo. Jo didelės tik kelių valandų koncentracijos gali pakenkti žmogaus sveikatai. Ozono koncentracijos lygis yra labai jautrus greitai besikeičiančios sinoptinės situacijos atžvilgiu. Jis yra vienas iš teršalų, kuris kinta paros eigoje, priklausomai nuo įvairių kitų priemaišų bei meteorologinių ir kitokių parametru kaitos. Kadangi ozonas yra taip pat ne tik pats teršalas, bet ir kitų teršalų pirmtakas svarbu išsiaiškinti jo koncentracijos galimus staigius pokyčius. Trumpalaikės ozono koncentracijos kartu su kitais parametrais kaitos tyrimai gali nurodyti tų pokyčių priežastis.

Tyrimų objektas

Ozono koncentracija ir meteorologiniai parametrai – atmosferos pažemio sluoksnyje.

Darbo tikslas

Nustatyti trumpalaikės pažemio ozono koncentracijos kaitą ir jos priežastis.

Darbo uždaviniai

1. Įsisavinti ir pritaikyti pažemio ozono koncentracijos ir meteorologinių parametru matavimo metodus.
2. Naudojantis automatinio monitoringo stočių duomenimis nustatyti ilgalaikę ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje kaitą.
3. Atlikus eksperimentą nustatyti ozono koncentracijos ir meteorologinių parametru trumpalaikę kaitą.
4. Įvertinti ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje ir aplinkos parametru tarpusavio ryšius.
5. Atlikti ozono koncentracijos kaitos spektrinę analizę.

Naujumas

Ankstesniuose moksliniuose darbuose buvo analizuojama ilgalaikiai pažemio ozono koncentracijos pokyčiai. Šiame darbe nustatyta trumpalaikė ozono koncentracijos kaita ir įvertintas jos tarpusavio ryšys su meteorologiniais parametrais.

Tyrimo ir analizės metodai

Ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų ryšiams įvertinta atlikti eksperimentiniai ir teoriniai tyrimai. Pasinaudojant Statistika 6.0, OriginPro 8 programiniais paketais nustatyti pažemio ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų tarpusavio ryšiai. Taikant Furje metodą atlikta ozono koncentracijos spektrinė analizė. Atgalinės oro masių trajektorijos buvo skaičiuojamos pasinaudojant HYSPLIT4 modeliu.

Pranešimas skaitytas mokslinėje konferencijoje

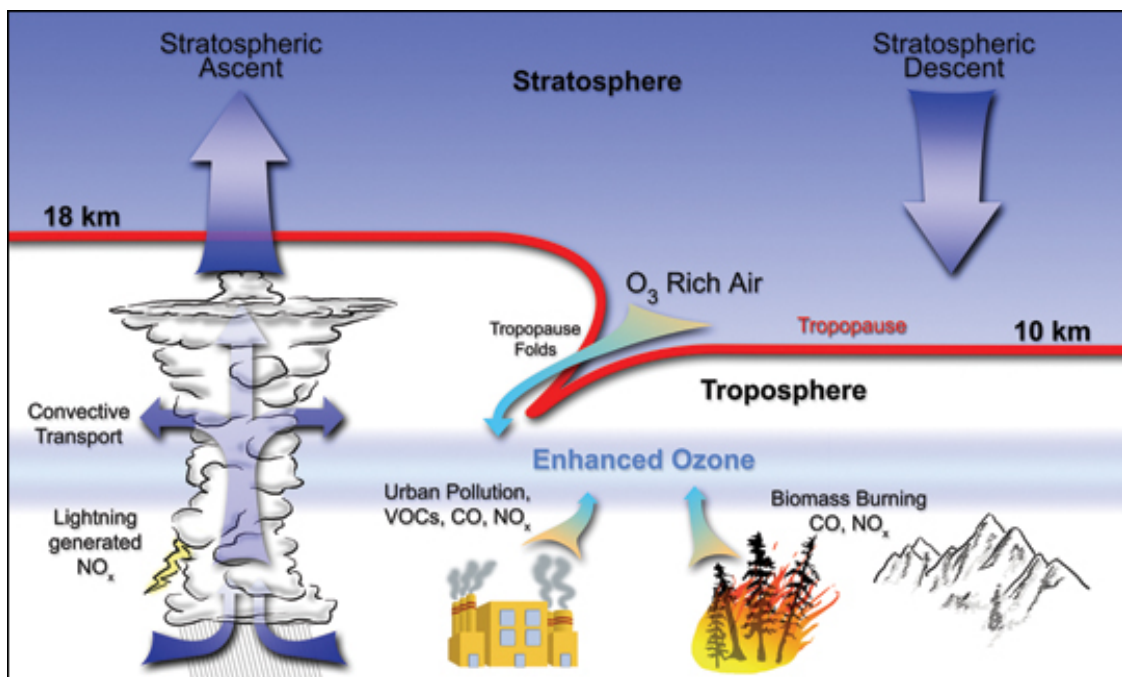
Pletkutė, L.; Valuntaitė, V., Girgždienė, R. Trumpalaikė ir ilgalaikė ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų kaita. Pranešimas 13-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje, „Mokslas – Lietuvos ateitis“, Fizika ir fizinė kompiuterija, įvykusioje 2010 04 23, Vilnius.

1. PAŽEMIO OZONO KONCENTRACIJOS KAITA IR JOS PRIEŽASTYS

1.1. Pažemio ozono susidarymas ir suirimas

Ozonas yra deguonies alotropinė atmaina. Tai labai aktyvios, melsvos spalvos dujos, kurių molekulė sudaryta iš trijų deguonies atomų. Riba, kai galima jausti kvapą – $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Thompson 2001).

Didžioji ozono dalis (apie 90%) randama stratosferoje (srityje esančioje aukščiau 10 – 16 km virš žemės paviršiaus). Maksimali jo koncentracija randama stratosferoje – apie 25 km aukštyje nuo žemės paviršiaus. Likusi dalis, apie 10 % yra troposferoje, žemiausiame atmosferos sluoksnyje, esančiame tarp Žemės paviršiaus ir stratosferos (Sanchez 2007).



1.1 pav. Ozono susidarymo šaltiniai atmosferos pažemio sluoksnyje (NASA Earth Observatory)

Ozonas – tai natūraliai egzistuojanti atmosferos priemaiša, turinti du pagrindinius šaltinius (1.1 pav.). Pirmasis yra natūralus – stratosfera, kurio indėlis į ozono kiekį troposferoje mažai kinta ir yra glaudžiai susijęs su atmosferos dinamika. Antrasis antropogeninis fotocheminis šaltinis yra pačioje troposferoje, kuris labai kinta priklausomai nuo ozono pirmtakų koncentracijos lygio, ultravioletinės spinduliuotės intensyvumo, meteorologinės situacijos, oro masių pernašos bei vietinių meteorologinių sąlygų (Botkin and Keller 1998).

Pažemio ozonas yra labiausiai kintanti troposferos ozono dalis esanti atmosferos pažemio sluoksnyje. Ryškiausia ozono koncentracijos kaita vyksta sluoksnyje iki 250 metrų. Šiame

sluoksnyje ozonas yra labai aktyvus. Troposferoje jis dalyvauja procesuose: oksidacijos, aplinkos rūgštėjimo, šiltnamio efekto, aerozolių bei fotocheminio smogo susidarymo (Girgždienė 2003).

Pažemio ozonas yra antrinis teršalas, nes nėra išmetamas į atmosferą iš jokių šaltinių, o susidaro atmosferoje fotocheminių reakcijų metu iš savo pirmtakų – daugiausia iš azoto oksidų ir gamtinės bei antropogeninės kilmės angliavandenilių (Musselman 1992).

Trumpai apie pagrindinius pažemio ozono pirmtakus.

Azoto oksidai. Azotas (N_2) yra aplinkoje paplitusios inertinės dujos, sudarančios beveik 80 procentų atmosferos oro. Šioje formoje azotas yra nekenksmingas žmogui ir gyvybiškai reikalingas augalų medžiagų apykaitai. Dėl savo paplitimo atmosferoje, azotas dalyvauja daugelyje degimo procesų. Esant aukštoms degimo temperatūroms (degant angliai, naftos produktams, dujoms), molekulinis azotas (N_2) jungiasi su atmosferos deguoniu (O_2) ir sudaro įvairius oksidus (NO_x). Iš jų svarbiausi teršalai yra azoto monoksidas (NO) ir azoto dioksidas (NO_2). Dažniausiai, naudojant terminą "azoto oksidai (NO_x)", turima mintyje šių dviejų oksidų koncentracijų suma (Langner 2005).

Esant saulės šviesai NO_x reaguoja su kitais aktyviais atmosferos komponentais, dažniausiai angliavandeniliais, dalyvauja fotocheminėse reakcijose ir sąlygoja pažemio ozono koncentracijų didėjimą, bei kai kurių kenksmingų organinių junginių (formaldehido) ir fotocheminio smogo susidarymą (WHO, 2000). Šie itin nestabilūs junginiai žaloja augalus ir erzina žmogaus kvėpavimo ir regėjimo organus (Botkin, Keller 1998).

Pažemio aplinkos ore pagrindinis azoto dioksido šaltinis - automobilių išmetamos dujos. Iš aukštų kaminų į aplinką patekęs NO_2 išsisklaido aukštesniuose atmosferos sluoksniuose. Jis sąlygoja neigiamus ne tik lokalinio, bet ir regioninio bei globalinio masto procesus. Taršą galima sumažinti sumažinant išmetamu teršalų kiekį iš transporto, apribojant transporto srautus, o pramonės įmonėse - pakeičiant įmonės gamybos sąlygas (Sanchez 2007).

Lakieji organiniai junginiai (LOJ) – natūralūs ir antropogeninio pobūdžio organiniai junginiai, kuriems saulės šviesoje reaguojant su azoto oksidais gali susidaryti fotocheminiai oksidantai. Natūralus LOJ šaltinis yra augmenija, kuri gali į orą išmesti didelį jų kiekį, pvz. terpenus.

Antropogeninės kilmės vienas iš svarbiausių lakiųjų organinių junginių šaltinių yra iškastinio kuro deginimas, kuriu metu išmetimai sudaro apie 10 % bendrojo LOJ kiekio. Dideli LOJ kiekiai gali išsiskirti iš naudojamų medžiagų patalpose.

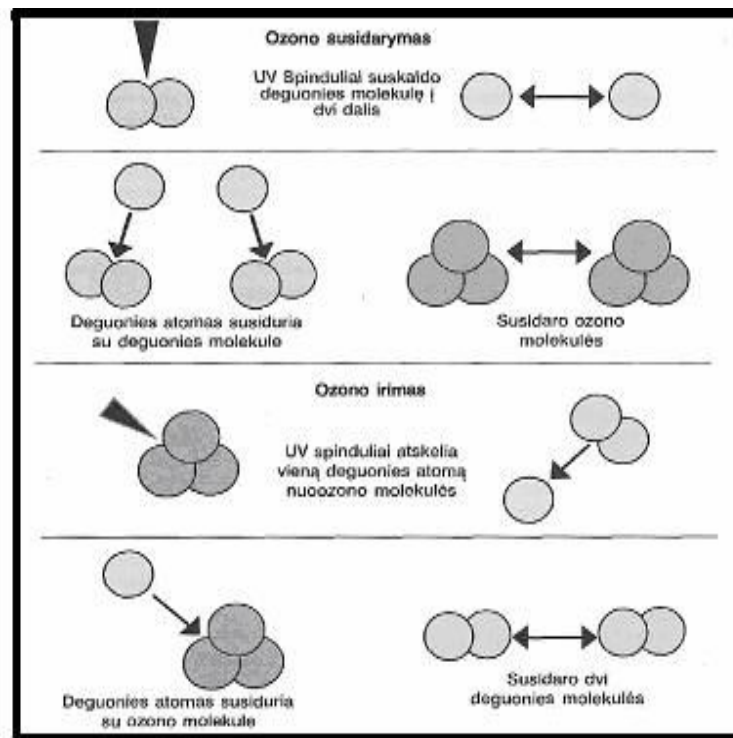
LOJ erzinančiai veikia kvėpavimo takus, o kartais ir odą (Diffey 1991).

Lakieji organiniai junginiai, kaip pirmtakai dalyvauja ozono susidarymo arba skilimo reakcijų cikluose (Andersson 2010).

Pažemio ozonas į atmosferą patenka dviem būdais (1.1 pav.):

- Natūraliu – iš stratosferos su oro masėmis. Taip pat žemutiniuose atmosferos sluoksniuose gali susidaryti esant elektros iškrovai. Šis procesas neturi didelės įtakos pažemio ozono koncentracijoms.
- Antropogeniniu – fotocheminiu – šiuo būdu susidariusio pažemio ozono kiekis kinta priklausomai nuo jo pirmtakų koncentracijos lygio, saulės UV spindulių intensyvumo, meteorologinės situacijos, oro masių pernašos bei vietinių meteorologinių sąlygų (Girgždienė 2000).

Natūralus ozono molekulės susidarymas ir suirimas yra ultravioletinių spindulių sugėrimo rezultatas (1.2 pav.). Paveikus ultravioletiniams spinduliams, deguonies molekulė (O_2) suskyla į du deguonies atomus (O). Tada vienas deguonies atomas jungiasi su deguonies molekule ir susidaro ozonas. Kai ozono molekulė sugeria UVB spinduliuotę, ji skyla į deguonies atomą ir deguonies molekulę (McKenzie 1991).



1.2 pav. Natūralaus ozono susidarymo ir irimo schema (Botkin and Keller 1998)

Antropogeninis ozonas troposferos sluoksnyje susidaro reaguojant azoto oksidams ir angliavandeniliams. Azoto dioksidas yra pagrindinis ozono pirmtakas, pažemio ozono susidarymo procesą galime pateikti lygtimis (Botkin, Keller 1998):



Ultravioletinės šviesos sugertis skatina azoto dioksido disociaciją į azoto monoksidą ir deguonies atomą. Deguonies atomas savo ruožtu reaguoja su atmosferos oro deguonimi (dalyvaujant katalizatoriui M) sudarydamas pažemio ozoną (Chadyšienė 2005).

Be azoto dioksido, ozono susidarymo procese dalyvauja kai kurie gamtinės bei antropogeninės kilmės angliavandeniliai. Iš gamtinės kilmės angliavandenilių galime paminėti metaną ir terpenus, o iš antropogeninės – formaldehidą, naftos produktų ir įvairių organinių tirpiklių garus (Flaum 1996). Žemiau pateiktose reakcijose matome, kad šie angliavandeniliai tiesiogiai nedalyvauja ozono susidarymo procese, jie pagreitina azoto dioksido susiformavimą ir fotochemines reakcijas. Todėl bendras lakiųjų organinių junginių kiekis ore dažnai yra įvardijamas kaip atmosferos fotocheminis potencialas.



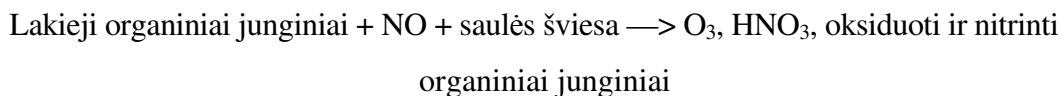
Troposferoje pastoviai vyksta ne tik ozono formavimosi, bet ir jo irimo procesai. Vidutinė ozono molekulės egzistavimo trukmė troposferoje neviršija trijų parų. Didelės azoto monoksido koncentracijos labiausiai skatina pažemio ozono molekulių skilimo procesą, kuris gali būti pateiktas tokia lygtimi (Leeuw, Zantvoort 1996):



Tuo galima paaiškinti pastebėtą tendenciją, kad pažemio ozono koncentracijos didesnės priemiesčio vietovėse, nei pačiuose miestuose. Lietuvoje priemiesčio vietovėje pažemio ozono koncentracija siekia apie $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o miestuose apie $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2nd Baltic State of the Environment Report, 2000). Miestuose didesnės pažemio ozono koncentracijos būna, kai susidaro ypatingai nepalankios meteorologinės sąlygos, kai formuojasi fotocheminis (vasaros) smogas (Wei-Zhen 2006).

Žodis smogas yra sudarytas iš dviejų angliškų žodžių: smoke – dūmas ir fog – rūkas. Smogas pasireiškia kaip rusvai pilka migla, sudaryta iš smulkių vandens lašelių su ištirpusiais ore vykstančių reakcijų produktais (Wakamatsu 1990). Smogą sudarantys junginiai kelia nemalonų kvapą. Fotocheminio smogo pagrindiniai reagentai yra azoto oksidas ir nesudegę angliavandeniliai, kurie patenka į atmosferą iš vidaus degimo variklių. Kiti teršalai: anglies monoksidas ir ozonas (Botkin, Keller 1998).

Svarbus fotocheminio smogo veiksnys yra saulės šviesa. Galutiniai fotosmogo produktai yra ozonas, azoto rūgštis ir oksiduoti, kai kuriais atvejais ir nitrinti organiniai junginiai:



Kad miestas taptų fotocheminio smogo subjektu, turi būti tenkinamos kelios sąlygos:

- 1) kad susidarytų pakankamai NO, angliavandenilių ir kitų lakiųjų organinių junginių, turi būti intensyvus transporto eismas;
- 2) turi būti šilta ir saulė, kad fotocheminės reakcijos vyktų dideliu greičiu;
- 3) kad nesumažėtų reaguojančių medžiagų koncentracija, neturi būti vėjo, ir oro masės turi judėti lėtai.

Siekiant pagerinti oro kokybę miestuose, kuriuose susidaro fotocheminis smogas, turi būti mažinamas į orą išmetamų teršalų (azoto oksidų, lakiųjų organinių junginių) kiekis. Azoto oksidai, bet ne lakieji organiniai junginiai mažina smogo metu vykstančių reakcijų greitį (Pudasainee 2006).

Tarpiniai ir galutiniai fotocheminių reakcijų produktai kenkia žmogaus sveikatai, žalingai veikia gyvūnus, augalus (Lama 2005).

Pažemio ozono susidarymo ir skilimo reakcijos yra žymiai sudėtingesnės. Jos priklauso ne tik nuo atskirų ozono pirmtakų (azoto dioksidų, angliavandenilių) koncentracijos, bet ir nuo jų santykio. Šiems sudėtingiems procesams įtakos turi ir daugelis kitų cheminių junginių. Didelės sieros dioksido koncentracijos lėtina ozono susidarymo procesą, tuo galime iš dalies paaiškinti, kad miestuose ozono koncentracijos yra mažesnės nei neužterštose kaimo vietovėse. Bet intensyvus bendro sieros kiekio mažėjimas prisideda pažemio ozono koncentracijų tolimesnio augimo (Beekmann 1997).

Pažemio ozono susidarymui, labai svarbu yra didėjantys transporto srautai. Autotransporto išmetamų sudėtyje yra NO_x, angliavandenilių bei CO, iš kurių fotocheminių procesų metu susidaro pažemio ozonas. Kiti pažemio ozono šaltiniai yra iš energetikos, bei pramonės įmonių išmetami teršalai (Pudasainee 2006).

Miške dažniausiai fiksuojamos didesnės angliavandenilių (terpenų) koncentracijos, kurios pagreitina fotocheminį ozono susidarymą. Čia stebima ryški priklausomybė ozono koncentracijos nuo meteorologinių parametrų: neigiama koreliacija su vėjo greičiu ir teigiama su oro temperatūra (Pleijel 1996).

Momentinė ozono koncentracija troposferoje, esant palankioms sąlygoms, gali siekti (400 – 700 µg/m³), tačiau – vidutinė metinė ozono koncentracija paprastai neviršija 100 µg/m³, o Lietuvoje

ji dažniausiai siekia keliasdešimt $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Girgždienė 2000).

Lietuvoje atlikti tyrimai parodė, kad vietinis fotocheminis pažemio ozono susidarymas mažai efektyvus. O_3 lygio didėjimą Lietuvoje pagrįsde apsprendžia tolimosios užterštų oro masių pernašos. Regioninę oro taršą lemia ir tolimosios pernašos ir priemaišų transformacija vykstant toms pernašoms, t.y., kai su užteršto oro pernašomis atkeliauja padidintos jau susiformavusio ozono ir (ar) jo pirmtakų koncentracijos, tai daugiausia lemia ozono lygio didėjimą Lietuvoje.

Prie tolimųjų užteršto oro pernašų intensyvėjimo ir regioninių aplinkos problemų formavimosi prisidėjo sugriežtinta aplinkos teršimo kontrolė ir aplinkosauginės priemonės, pradėtos griežčiau taikyti žaliojo dešimtmečio (1971–1980) pradžioje.

Įvertinus vidutines teršiančių medžiagų koncentracijas oro masėse atkeliaujančias iš skirtingų regionų ir atsižvelgiant į vėjų intensyvumą iš šių sektorių, galima teigti, kad daugiausia teršiančių medžiagų su tolimomis užteršto oro pernašomis į Lietuvą atkeliauja iš Centrinės ir Vakarų Europos. (Girgždienė 2005)

Didžiausios vidutinės O_3 paros koncentracijos buvo stebimos oro masėse iš Skandinavijos šalių, o didžiausios valandinės koncentracijos buvo iš Centrinės ir Vakarų Europos (Girgždienė 1998).

Šimtmečio pradžioje natūralus pažemio ozono fonas Europoje buvo $20 - 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Apie 1970 metus dėl milžiniško tuo laikotarpiu NO_x išmetimų augimo ozono koncentracija pradėjo kilti (Girgždienė ir kt, 1998). Šiuo metu ozono koncentracija oro masėse, kurios pasiekia Europą iš vakarų, yra $60 - 70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Fotocheminiai vyksmai virš vakarų ir centrinės Europos dalies padidina šį lygį $30 - 40 \%$ vasarą ir sumažina apie 10% žiemos metu.

Remiantis Lietuvoje fizikų atliktais tyrimais, mūsų šalyje vidutinė metinė pažemio ozono koncentracija nuo 1980 iki 2006 metų padidėjo nuo $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ iki $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$; didėjo ir sezoninė bei paros pažemio O_3 koncentracijos. Vidutinė metinė pažemio O_3 koncentracija Lietuvoje kasmet padidėja apie $2,5 \%$. Paskutiniaisiais metais yra stebima ozono koncentracijos mažėjimas.

Dauguma šalių ir organizacijų atitinka standartą, t.y. maksimaliai leistinos ozono koncentracijos pažemio ore, kuri neturi būti viršyta tam tikrą laiką tarpą. Daugelyje šalių priimta, kad valandinė $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_3 koncentracija gali pasikartoti tik vieną kartą per metus (Frolova, 2000).

Europos Sąjungos šalys turi laikytis. priimtos direktyvos dėl oro taršos ozonu 2002/3/EB reikalavimų (1.1 lentelė). Įsigaliojusioje naujoje Europos Parlamento ir Tarybos direktyvoje 2008/50/EB dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje esminių pakitimų ozono klausimais nėra, išlieka tie patys reikalavimai. Ribinės pažemio ozono reikšmės buvo priimtos rekomendavus Pasaulinei Sveikatos Organizacijai (Sluyter ir kt., 1996).

1.1 lentelė. Ribinės ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje

Laiko trukmė	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Pastabos
Aštuonių val. vidurkis	120	Pavojinga sveikatai
Vidutinė val. reikšmė	200	Pažeidžiama augalija
Paros vidurkis	65	Pažeidžiama jautri augalija
Vidutinė val. reikšmė	180	Reikia informuoti žmones
Vidutinė val. reikšmė	360	Privaloma perspėti žmones

Lietuvos higienos normose HN23:2007 „Dėl kenksmingų cheminių medžiagų koncentracijų ribinės vertės darbo aplinkos ore“ nurodyta ozono koncentracijos norma lygi $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o neviršytina ribinė vertė 15 minučių vidurkis - $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Lietuvos higienos normose HN35:2007 "Dėl didžiausių leidžiamų cheminių medžiagų (teršalų) koncentracijų gyvenamosios aplinkos ore" nurodoma, kad didžiausia leistina koncentracija (DLK) lygi $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o paros DLK – $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.2. Veiksniai turintys įtakos pažemio ozono kaitai

Oro teršalų kaita yra netolygi, jai turi įtakos aplinkos veiksniai:

- Meteorologinės sąlygos (vėjo greitis ir kryptis, temperatūra ir kt);
- Paros laikas;
- Pirmtakų emisijos aukštis (pažemio iš kelių transporto, didelio aukščio iš aukštų kaminų);
- Vietinės ir regioninės geografinės ypatybės, bei apstatymo pobūdis.

Meteorologinės sąlygos. Lietuvos klimatas pasižymi permainingais orais. Net dvi labai panašios dienos skiriasi viena nuo kitos skirtinga temperatūra, vėjo kryptimi, debesų kiekiu arba kitais meteorologiniais parametrais bei reiškiniais .

Didžiausią įtaką Lietuvos klimatui daro Atlanto vandenynas ir šiltosios Golfo srovės ir vandenys skalaujantys vakarų Europos krantus (Liu 1994).

Teršalų sklaidą lemia vėjo greitis ir kryptis, temperatūra, kritulių kiekis ir kt. (Wei-Zhen 2006).

Mūsų šalies klimatui būdingą orų įvairovę ir nepastovumą labai lemia atmosferos cirkuliacijos procesai. Per Lietuvą nuolat slenka žemo ir aukšto atmosferos slėgio sūkuriai

(ciklonai ir anticiklonai). Anticiklono apimtoje teritorijoje būna giedras sausas oras, vasarą vyrauja karščiai, žiemą - šalčiai. Ciklono centre oras kyla į viršų ir atvėsta, o ore atsiradę vandens garai kondensuojasi ir virsta debesimis, iš kurių dažnai iškrinta krituliai.

Silpnas vėjas, arba štilis, rūkas, dulksna, temperatūros inversija, kuri dažniausiai stebima naktį esant ramiems, giedriems orams, sudaro palankias sąlygas teršalams kauptis pažemio oro sluoksnyje ir oro tarša tokiais atvejais gali žymiai padidėti. Tokios sąlygos susidaro, kai orus lemia anticiklonas, gūbrys, mažo gradiento slėgio laukas, vyrauja ramūs, be vėjo ir be kritulių orai (Pleijel 1996).

Dauguma tyrinėtojų, ypač analizuodami rezultatus iš užterštų rajonų, randa ryškią pažemio ozono koncentracijos priklausomybę nuo šių gamtinių veiksnių:

- Temperatūra. Iš 1982 metais atliktų tyrimų Lietuvoje (Girgždienė, 1986) seka, kad šaltuoju metų laiku nėra koreliacijos tarp pažemio ozono koncentracijos ir oro temperatūros. Šiltuoju laikotarpiu ši koreliacija gauta. Rytinėje miškingoje Lietuvos dalyje didelė pažemio ozono koncentracija pastebėta tik esant aukštai oro temperatūrai ($> 20^{\circ}\text{C}$), t.y., kai susidaro palankios sąlygos vykti fotocheminėms reakcijoms. Esant žemai temperatūrai nustatyta mažesnė ozono koncentracija;
- Vėjo kryptis. Gauti pažemio ozono koncentracijų priklausomybės nuo vėjo krypties ir greičio tyrimų rezultatai pajūryje, leido daryti išvadą, kad didžiausios koncentracijos yra esant šiaurės vakarų vėjams, o vasarą dar ir pietų bei pietvakarių vėjams;
- Vėjo greičio.. Miškuose, esant mažam vėjo greičiui ($< 2\text{ m/s}$), pastebėtos didžiausios pažemio ozono koncentracijos (Girgždienė, 1998).

Teršalų kaupimuisi įtakos turi ir vėjo greitis bei kryptis: teršalai sklinda pagal vėjo kryptį, todėl mažėja jų koncentracija už taršos šaltinio. Kuo vėjo greitis stipresnis (virš 10 m/s) tuo teršalų koncentracijos mažesnės ypač tada, kai išmetimo šaltiniai yra arti žemės paviršiaus arba jų aukštis nedidelis. Stiprus vėjas ištesia priemaišų fakelą, stiprina dinaminę konvekciją – teršalų koncentracija sumažėja (Pleijel 1996).

Lygioje vietoje vėjo greitis paprastai didesnis nei mieste, kur daugiau pastatų, todėl čia teršalai sklaidosi lėčiau (Civeroloa 2007).

Žiemos metu nemažą įtaką oro kokybei turi oro temperatūra, nes spaudžiant šalčiams padidėja šiluminės energijos poreikis, o ją gaminant padidėja teršalų išmetimai į orą. Taip pat aukšta temperatūra ne tik didina pažemio ozono lygį, bet ir yra palanki fotocheminių reakcijų vyksmui.

Miestuose susiformuoja savitas meteorologinis režimas: centruose temperatūra būna $1,5 - 2^{\circ}\text{C}$ aukštesnė nei priemiestyje, vėjo greitis $30 - 40\%$ mažesnis nei atvirose vietose. Temperatūrų skirtumas miestų centruose ir jų pakraščiuose keičia vėjo kryptį - susidaro nuolatinis oro judėjimas iš pakraščių į centrą, jo greitis priklauso nuo temperatūrų skirtumo ir gali padidėti $2 - 4\text{ m/s}$. Dėl

oro judėjimo teršalai pasklinda po miesto teritoriją (Wei-Zhen 2006).

Teršalų sklaidos sąlygos pagerėja vidurdienį, kai išnyksta temperatūros inversija, sustiprėja vėjas ir suintensyvėja turbulentinis maišymasis (Lama 2005).

Palankios sąlygos teršalų kaupimuisi susidaro ir tokiose vietovėse, kur nėra vertikalaus oro maišymosi bei vėjo įtaka žymiai mažesnė t.y. upių slėniuose, vagose, tarpukalnėse. Tokiose žemumose teršalų sklaida priklauso nuo vertikalinių oro judėjimo. Atsiradusi temperatūros inversija trukdo apatinių ir viršutinių atmosferos sluoksnių maišymuisi. Esant tokioms sąlygoms teršalai kaupiasi ir susidaro labai didelės jų koncentracijos (Sanchez 2006).

Pažemio ozono susidarymo fotocheminių reakcijų metu intensyvumas priklauso ir nuo saulės energijos kiekio. Tai endoterminė reakcija, jos vyksmą pirmiausia sąlygoja į troposferą patenkančių ultravioletinių spindulių kiekis (UV). Fotocheminės reakcijos intensyviausiai vyksta saulėtomis, šiltomis ir giedromis dienomis, todėl didžiausių pažemio ozono koncentracijų epizodai paprastai yra stebimi vasaros sezono metu (Huang 1999). UVB spinduliuotė turi didelę įtaką troposferos fotocheminėse reakcijose. Kintant UVB spinduliuotei, kinta troposferos dujų, tame tarpe ir ozono, koncentracijos (Chadyšienė 2005).

Ozono koncentracijos paros eiga. Pirma – patekęs saulei dėl suintensyvėjusių fotocheminių procesų, suaktyvėja ozono susidarymas iš pirmtakų. Antra – suaktyvėja turbulentinis oro maišymasis ir didesnių koncentracijų ozonas iš aukštesnių sluoksnių patenka į pažemio sluoksnį. Todėl ozono koncentracijos paros maksimumas beveik sutampa su UV spinduliuotės maksimumu. Naktį ozono koncentracija mažėja, nes jis jau fotochemiškai nesusidaro, o suyra dėl sauso nusėdimo ant paklotinio paviršiaus. Dėl sumažėjusio turbulentinio maišymosi nebėra ozono papildymo iš aukštesnių sluoksnių. Todėl ozono koncentracijos mažiausios reikšmės paprastai matuojamos prieš patekant saulei. Ryte procesas kartojasi.

1.3. Pažemio ozono poveikis žmogaus sveikatai ir gyvajai gamtai

Didelės pažemio ozono koncentracijos neigiamai veikia gyvuosius organizmus. Tokį poveikį ozonas sukelia dėl savo ypatingo cheminio aktyvumo (Girgždienė 1992).

Pažemio ozonas, kaip ir kiti ore esantys teršalai gali patekti į žmogaus organizmą įkvepiant užterštą orą per plaučius (Musselman 1999).

Kenksmingų medžiagų absorbcija per kvėpavimo takus vyksta labai intensyviai. Per dieną įkvepiama 10000 – 20000 litrų oro. Žmogus vidutiniškai įkvepia 7-14 litrus oro per minutę, o fizinio aktyvumo metu iki 50 litrų per minutę.

Ramybės būsenoje žmogus sunaudoja apie 12 l O₂ per 1 h. Jo rezervas organizme yra labai

mažas, tik -0,9 l, to pakanka 5 – 6 min.

Maži vaikai įkvėpia du kartus daugiau oro, tenkančio 1 kg kūno masės negu suaugusieji, nes jų kvėpavimo sistema nėra pilnai išsivysčiusi. Todėl oro taršos poveikis vaikų organizmui būna labiau išreikštas negu suaugusiųjų. Net ir mažos teršalų koncentracijos, veikiančios ilgą laiką, gali sukelti sveikatos sutrikimus (Botkin, Keller 1998).

Sveikatos pakenkimų mastas priklauso nuo poveikio laiko, koncentracijos dydžio, taip pat nuo žmogaus individualių savybių, organizmo jautrumo, amžiaus, bendros sveikatos būklės ir kt. Jautriausiai reaguos didelės rizikos (labiausiai pažeidžiamos) gyventojų grupės – vaikai, seneliai, nėščios moterys, sergantieji lėtinėmis ligomis.

Natūraliu būdu pasigaminęs ozonas, t.y. nedideli jo kiekiai iki $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, netgi stimuliuoja kai kurių gyvų organizmų augimą bei vystymąsi. Tačiau antropogeninės kilmės pažemio ozonas, kuris daugiausia būna virš didžiųjų miestų kaip fotocheminio smogo komponentas, yra labai pavojingas tiek vietinėms ekosistemoms, tiek žmogui (Phillips 1990).

Augalija yra labai jautri net ir palyginti nedidelėms pažemio ozono koncentracijoms. Dažniausi pakitimai augaluose yra: lapų senėjimas, pigmentacija, defoliacija, chlorozė ir nekrozė, fotosintezės proceso slopinimas ir taip sulėtinamas augalų augimas, sumažėja šaknų ir antžeminės dalies biomasė, padidėja augalų jautrumas ligoms ir kenkėjams (Skarby 1994).

Labiausiai ozonas pažeidžia augalus, todėl kai kurie gali būti naudojami kaip šio teršalo bioindikatoriai. (Botkin, Keller 1998).

Ozonas, intensyviai oksiduodamasis, kraujyje ardo hemoglobiną. Dėl to gali padažnėti bronchinės astmos priepuoliai, kilti kosulys, atsirasti pakitimai plaučių audinyje (EPA 1988). Ilgesnį laiką dirginant akių gleivinę, galimi regėjimo sutrikimai. Esant ozono koncentracijai virš $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gali pradėti skaudėti galvą. $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ozono koncentracija išsilaikius ore ilgiau kaip 3 valandas, gali susilpninti žmonių atsparumą infekcinėms ligoms. Klinikiniais tyrimais nustatyta, kad ozonas susilpnina plaučių atsparumą, kvėpavimo sistemos pakitimus, skausmą ryjant, padažnęjusį kvėpavimą ir kt. Ozono poveikis pasireiškia klinikiniais simptomais, tokiais kaip krūtinės skausmas, kosulys, dusimas. Taip pat nustatyta, kad oro tarša pažemio ozonu didina riziką atsirasti širdies kraujagyslių sistemos bei centrinės nervų sistemos sutrikimams (Diffey 1991).

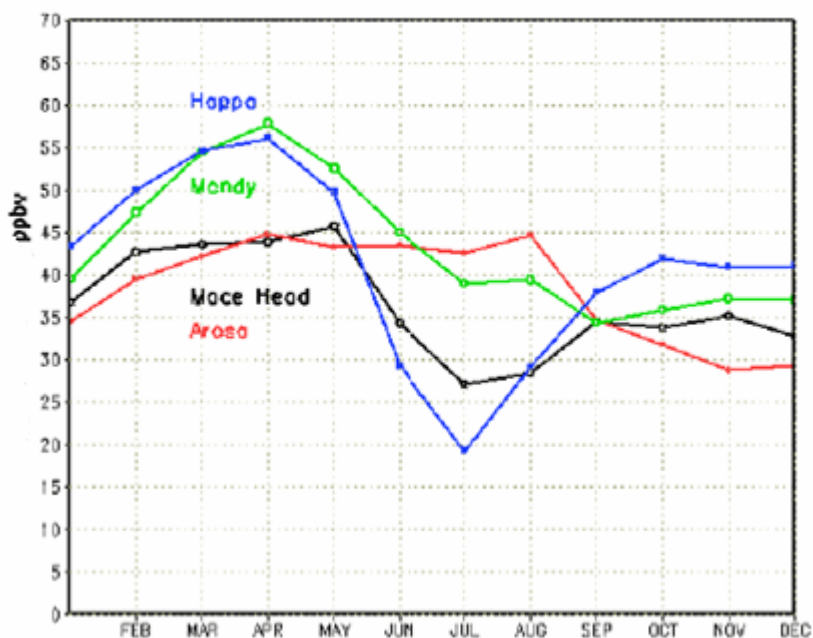
Ozono kiekio didėjimas troposferoje kelia grėsmę žmonių sveikatai dar ir todėl, kad yra vienas iš šiltnamio efektą sukeliančiu teršalų (Lin 2005). Pažemio ozono įnašas į šį reiškinį nedidelis, tik 8%. Bet tai kelia nemažą rūpestį, nes pažemio ozono koncentracijos kiekvienais metais didėja.

1.4. Pažemio ozono koncentracijos kaita Lietuvoje ir pasaulyje

Pažemio ozono koncentracijai būdingi sezoniniai svyravimai. Moksliniai tyrimai atliekami siekiant nustatyti ozono koncentracijos sezoninės eigos pokyčius ir įvertinti ozono ilgalaikes kitimo tendencijas.

Ozono koncentracijos sezoninė eiga skirtingose platumose yra nevienoda. Didelę įtaką tam turi horizontalūs ir vertikalūs dinaminiai procesai atmosferoje, geografinė platumas. Didžiausias bendrojo ozono kiekis Šiaurės ir vakarinėje Europos dalyse paprastai būna – pavasario antroje pusėje ir vasaros pradžioje, o mažiausias – rudenį ir žiemą. O pietinėje ir centrinėje Europos srityse maksimali pažemio ozono koncentracija fiksuojama vasaros sezono metu. Šiose Europos dalyse nustatoma didesnė sezoninė koncentracijos kitimo amplitudė (Chen 1998).

Situacija daugelyje Europos šalių pasikeitė po 2000 metų, vidutinė metinė ozono koncentracija nustojo didėjusi arba net pradėjo mažėti. Pastebimai sumažėjo didžiausia ozono koncentracija, tačiau padidėjo mažesnės koncentracijos lygis, t.y., sumažėjo ozono sezoninė amplitudė. Tai yra siejama su pagrindinių ozono pirmtakų emisijos sumažėjimu daugelyje Vakarų Europos šalių (Solberg 2005).



1.3 pav. Ozono koncentracijos kaita skirtingose Europos ir Azijos vietovėse. (Akimoto 2007)

Šiuo metu ozono koncentracija oro masėse, kurios pasiekia Europą iš vakarų, yra 60 – 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Fotocheminiai vyksmai virš vakarų ir centrinės Europos dalies padidina šį lygį 30 – 40 % vasarą ir sumažina apie 10 % žiemos metu (Baur 2004).

Pažemio ozono koncentracijos cikliški svyravimai vyksta ir paros bėgyje. Didžiausia ozono koncentracija fiksuojama dienos metu, o mažiausia – naktį, anksti ryte.

Remiantis fizikų atliktais tyrimais, mūsų šalyje didžiausios ozono koncentracijos paros bėgyje dažniausiai yra stebimos apie 13 – 15 valandą arba vėliau. Tokia pažemio ozono koncentracijos eiga būdinga esant giedram ir ramiam orui vasarą. Tai siejama su vertikalaus oro judėjimo intensyvumo pokyčiais paros bėgyje. Dienos metu esant intensyviam vertikalaus oro maišymuisi, iš aukštesnių atmosferos sluoksnių ozonas patenka į pažemio sluoksnį. Panašiai vyksta ozono vietinis fotocheminis susidarymas ir irimas. Šie procesai efektyviausiai vyksta dienos metu ir keičiasi paros bėgyje.

Naktį, dėl lėto vertikalaus oro maišymosi sulėtėja ozono pernaša ir dominuoja irimo faktorius. Ozono kiekis sumažėja dėl reakcijų su azoto oksidais ir sauso nusėdimo (Wang 2006).

Pažemio ozono koncentracijos paros eiga gali kisti dėl meteorologinių sąlygų. Skaičiuojant teršalų koncentracijas svarbu kintamumas laike, nes orai yra labai nepastovūs ir keičiasi laike. Net dvi labai panašios dienos skiriasi viena nuo kitos skirtinga temperatūra, vėjo kryptimi, debesų kiekiu arba kitais meteorologiniais reiškiniais. Todėl pažemio ozono koncentracija gali skirtis kelis kartus.

Teršalų sklaidos sąlygos pagerėja vidurdienį, kai išnyksta temperatūros inversija, sustiprėja vėjas ir suintensyvėja turbulentinis maišymasis (Lama 2005).

Siekiant efektyviai reguliuoti į aplinką patenkančių teršalų kiekį, svarbu turėti objektyvią informaciją apie teršalų, išmetamų į atmosferą, kiekio ir koncentracijos dinamiką bei kitus veiksnius.

Ozono koncentracija aplinkoje yra matuojama beveik visose pasaulio šalyse. Ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje monitoringas leidžia nustatyti ozono lygio pokyčius per ilgą laikotarpį, ozono kitimo tendenciją bei šaltinius, nustatyti kritinius jo lygius bei įvertinti galimą poveikį ekosistemoms.

Pažemio ozono monitoringas yra neatsiejama daugumos tarptautinių programų, susijusių su bendru atmosferos monitoringu, dalis. Ozono koncentracija matuojama nenutrūkstamai, vėliau išvedant vidurkius.

Lietuvoje pažemio ozono tyrimai daugiausia vykdomi fizikos institute (R, Girgždienė, A. Girgždys, A. Mikelinskienė). Nuo 1980 metų reguliariai pažemio ozono kitimas stebimas šio instituto oro monitoringo stotyje Preiloje, o nuo 1982 metų pažemio ozono stebėjimai pradėti ir Vilniaus priemiestyje. Nuo 1992 metų, Lietuvai prisijungus prie tarptautinės Kompleksinio aplinkos monitoringo programos, pažemio ozono koncentracija nuolat registruojama ir Aukštaitijos, Dzūkijos bei Žemaitijos nacionaliniuose parkuose įrengtuose kompleksinio aplinkos monitoringo stotyse. Tobulinant miestų oro monitoringo sistemą, pastaraisiais metais kai kuriuose

Lietuvos miestuose (Vilnius, Kaunas) pradėti ir pažemio ozono stebėjimai.

Valstybinio monitoringo stotys išdėstytos taip: Kaune – viena, nustatanti transporto taršą; Panevėžyje – viena, matuojanti transporto taršą; Šiauliuose – viena, nustatanti transporto taršą; Vilniuje – keturios, dvi registruojančios transporto taršą, viena – miesto foninį taršą ir viena – gausiai apgyvendintą ir lankomą miesto teritoriją); Klaipėdoje – dvi (viena atspindinti transporto taršą, kita – gausiai apgyvendintą ir lankomą miesto teritoriją); po vieną stotį pramonės centruose (Mažeikiuose, Jonavoje, Kėdainiuose); Naujojoje Akmenėje – viena, atspindinti miesto foninį taršą (Aplinkos oro kokybės vertinimo vadovas 2006).

Taršos ozonu problema gali būti mažinama regionų, valstybės ir tarptautiniu lygiu mažinant taršą. LOJ ir Nox .

Labai svarbu tęsti atmosferos taršos monitoringą. Svarbu nuolat informuoti gyventojus apie oro kokybę, apie tai kaip apsaugoti Nes šiuo metu didžiausią įtaką pažemio ozono formavimuisi daro antropogeninė veikla.

Apie ilgalaikės ozono koncentracijos kaitas mokslinėje literatūroje yra daug. Žymiai mažiau yra informacijos apie trumpalaikės kaitas ir jos priežastis.

2. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ METODIKA IR PRIETAISAI

2.1. Eksperimentinių tyrimų metodika

Šiame skyriuje pateikiama ozono koncentracijos atmosferos pažemio sluoksnyje ir meteorologinių parametų nustatymo metodika.

Tyrimai atlikti Preilos monitoringo stotyje, kuri yra Neringos nacionaliniame parke ant Baltijos jūros kranto 5 m virš jūros lygio ($55^{\circ}22'$ Š, $21^{\circ}02'$ R). Ši stotis yra atokiau nuo pramonės centrų ir įmonių, kad nustatytu foninę taršą. Netoli stoties yra keletas mažų vietinių oro taršos šaltinių.

Artimiausi didesni oro taršos šaltiniai yra miestai Klaipėda bei Kaliningradas. Išilgai Neringos eina kelias. Juo naudojasi daugiausi lengvieji automobiliai. Transporto srautai nėra dideli.



2.1 pav. Fizikos instituto Preilos monitoringo stotis

Didžiausias ozono koncentracijos kitimas ir didelė jo koncentracija yra stebima šiltuoju metų laikotarpiu, t.y. balandžio-rugpjūčio mėnesiais. Todėl trumpalaikės ozono koncentracijos kaitos ir meteorologinių parametų tarpusavio ryšių nustatymui ir buvo pasirinktas tik šiltas metų laikotarpis.

Siekiant nustatyti ozono koncentracijos ilgalaikius pokyčius, atlikta ankstesniais 2004 - 2009 metais Preilos monitoringo stotyje gautų duomenų analizė (vienos valandos vidurkiai). 2009 metų šiltuoju sezonu atliktas eksperimentas, gauta dešimties minučių ir dviejų minučių vidurkiai. Išanalizuota virš 30 tūkstančių duomenų.

2.2. Prietaisai

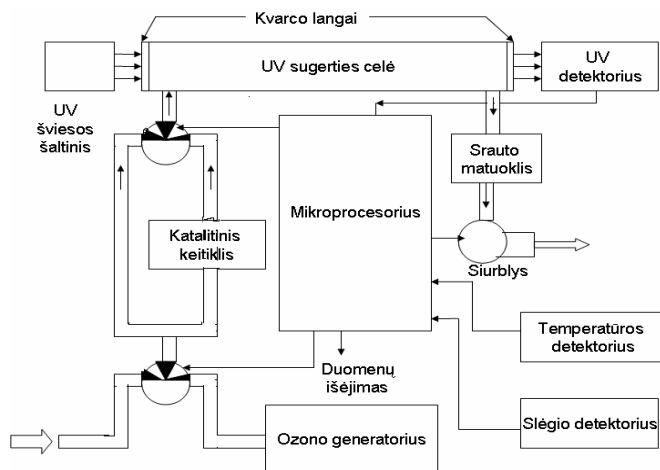
2.2.1. Ozono analizatorius

Ozono koncentracijai matuoti buvo naudojamas UV absorbcijos principu veikiantys ozono analizatorius (O₃41M). UV (bangos ilgis 254 nm) gerai sugeria ozono molekules. Kitų dujinių priemaišų, įskaitant ir H₂O garus, sugertis šioje srityje nedidelė. Pagal Bero-Lamberto dėsnį šviesos intensyvumas, atsižvelgiant į ozono koncentraciją, mažėja taip:

$$I = I_0 e^{-\alpha C}, \quad (2.1)$$

čia I_0 - pradinis šviesos intensyvumas, α – sugerties koeficientas, C – medžiagos koncentracija.

Pagrindiniai ozono analizatoriaus mazgai. Šviesos šaltinis yra UV (bangos ilgis apie 254 nm) šaltinis. Tam dažniausiai naudojama gyvsidabrio lempa. Sugerties celė sudaryta iš kelių decimetrų ilgio vamzdelio, iš vidaus padengto fluoroplastu, kvarcinių langų ir prijungtų oro įėjimo ir išėjimo vamzdelių. Katalitinis keitiklis, nekeisdamas kitų oro komponentų, selektyviai suardo ozoną. Ultravioleto jutiklis – vakuuminis arba puslaidininkinis fotodiodas registruoja celėje spinduliavimo intensyvumo pokyčius. Temperatūrų ir slėgio jutikliai šiuos parametrus išmatuoja bandinyje. Mikroprocesorius su atmintimi skirtas prietaisui valdyti. Atmintyje užprogramuotos duomenų rinkimo ir apdorojimo operacijos. Mikroprocesorius taip pat užtikrina nuoseklų prietaiso darbą ir duomenų pateikimą į tablo bei išorinius informacijos apdorojimo įrenginius. Ozono generatorius spinduliuojant gyvsidabrinės lempos trumpajam ultravioletui iš ore esančio deguonies gamina ozoną. Siurblys, oro srauto matuoklis ir valdomieji čiaupai užtikrina oro srauto tiekimą į matavimo celę.



2.2 pav. Ozono analizatoriaus schema (Girgždys, 2007)

Prietaiso veikimas. Ozono matavimo ciklas susideda iš dviejų etapų. Pirmuoju per valdomuosius čiaupus į matavimo celę įsiurbiamas matuojamasis oras su ozonu. UV jutiklis tam tikrą laiką registruoja šviesos intensyvumą, o jos reikšmė fiksuojama mikroprocesoriuje. Antruoju etapu oras pereina pro katalitinį keitiklį, kur suardomas ozonas, ir oras be ozono patenka į matavimo celę ir vėl matuojama šviesos intensyvumas per tą patį laiką. Mikroprocesorius, sulyginęs šviesos intensyvumus, nustatęs oro temperatūros ir slėgio reikšmes, užregistruotas temperatūros ir slėgio detektoriais, apskaičiuoja ozono koncentracijos vertę.

Tokių ozonometrų jautris yra apie $1 - 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Jie gali veikti dideliais temperatūrų ($0 - 45^\circ\text{C}$) ir slėgio ($0,6 - 1,2\text{atm.}$) intervalais. Prietaisas gali ilgą laiką veikti nenutrūkstamai.

2.1 lentelė. Techninės ozono matuoklio O₃41M charakteristikos

Matavimų ribos (programuojamos)	$200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ($20\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ypatingais atvejais)
Mažiausia nustatoma reikšmė	$1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (atsako į signalą laikas – 30 s)
Tiesiškumas	1 %
Temperatūros/slėgio įtaka	Automatinis temperatūros/slėgio kompensavimas
Oro įtekėjimo greitis	~1,6 L/min
Duomenų pateikimo vienetai	ppm arba $\mu\text{g}/\text{m}^3$

2.2.2. Meteorologinių parametrų matavimo prietaisai

Vėjo greičio ir krypties matavimams naudota įranga Young 81000. Vėjo parametrai fiksuojami kas 10 sekundžių, suintegruojami ir kas 10 minučių užrašomi į matavimo įrangos atmintį. Vėjo greičio matavimo diapazonas nuo 0 iki 40 m/s, o vėjo krypties nuo 0,0 iki 359,9 laipsnių. Registruojami meteorologiniai duomenys įrašomi į kompiuterį, naudojant specialią programą. Jutikliai tvirtinami horizontaliai prie stiebo.



2.3 pav. Anemometras Young 81000 (Campbell scientific 2004)

UVB spinduliuotės intensyvumui nustatyti naudotas radiometras PMA 2200. Šio matavimo prietaiso jutiklio jautris 50 mW/cm^2 . Radiometro jutiklis registruoja UV spinduliuotę nuo 280 iki 320 nm. Prietaiso paklaida neviršija 3 %.



2.4 pav. Radiometras PMA 2200 (Campbell scientific 2004)

Eksperimento metu taip pat buvo matuojami šie meteorologiniai parametrai: oro temperatūra, santykinė oro drėgmė, UV spinduliuotė. Oro temperatūrai nustatyti naudotas Campbell Scientific A3537 termometrai. Temperatūra matuota dviejuose aukščiuose: 2 ir 8 m aukštyje virš žemės paviršiaus. Matavimo diapazonas nuo -30 iki $+50^\circ\text{C}$. Prietaiso tikslumas $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Santykinė oro drėgmė matuota Rotronic AG MP100A prietaisu. Jo matavimo diapazonas nuo 0 iki 100%, prietaiso tikslumas $\pm 2 \%$. UV spinduliuotė matuota Skye Instruments SKS1110 prietaisu, kurio matavimo diapazonas nuo $0-500 \text{ W/cm}^2$. Prietaiso paklaida neviršija 5 %. Registruojami meteorologiniai duomenys įrašomi į kompiuterį tam naudojant specialią programą.

2.3. Statistiniai duomenų apdorojimo metodai

Gautų duomenų analizei naudota Microsoft Excel ir Statistika 6.0, OriginPro 8 programos.

Eksperimentinių tyrimų metu tirta ozono koncentracijos ryšys su meteorologiniais parametrais: vėjo greičiu, vėjo kryptimi, santykinio drėgnumu, oro temperatūra, temperatūros skirtumu (2 m - 8 m). Meteorologiniai duomenys būtini vertinant oro teršalų koncentracijos pasiskirstymą erdvėje, planuojamos ūkinės veiklos poveikį aplinkos orui bei įvairių scenarijų, skirtų numatomų priemonių efektyvumui įvertinti, modeliavimui, o taip pat oro kokybės vertinimui modeliavimo būdu ten, kur jos išmatuoti nėra galimybių. Parametrų tarpusavio ryšiui įvertinti apskaičiuoti Pirsono tiesinės koreliacijos koeficientai. (Beekmann 1997)

Vertinant koreliacinį ryšį, atsižvelgiama į koreliacinio ryšio koeficientą, kuris tikimybių teorijoje ir statistikoje yra statistinio ryšio tarp kintamųjų stiprumo matas. Bet jį galima taikyti, tik esant tiesinei ar artimai tiesinei priklausomybei. Jis visada yra skaičius iš intervalo $[-1; 1]$. Ryšys laikomas labai stipriu, jei yra lygus -1 , o labai stiprus lygus 1 .

Kad koreliacijos koeficientas turėtų apibrėžtą reikšmę, standartiniai nuokrypiai σ_X ir σ_Y turi būti baigtiniai ir nelygūs nuliui. Skaitiklyje matome kintamųjų x ir y kovariaciją, kuri yra tų kintamųjų verčių nuokrypių nuo jų vidurkių sandaugos vidurkis (Thompson, 2001).

Kintamieji statistiškai nepriklausomi, jei koreliacijos koeficientas lygus nuliui, o iš to, kad dviejų kintamųjų koreliacijos koeficientas nelygus nuliui, galima daryti tik tokią išvadą, jog egzistuoja statistinis ryšys, o ne koks nors priežastingumas (t.y. X nebūtinai veikia Y , nors X ir Y yra statistiškai susiję).

Koreliacijos koeficientas r yra atsitiktinis dydis, nes imtis yra atsitiktinė. Todėl jis gali suklaidinti ir žymiai skirtis nuo generalinės aibės koreliacijos koeficiento (Abdul-Wahab 1996). Šis skirstinys žymiai skiriasi nuo normaliojo ir prie jo artėja labai lėtai. Normaliąją aproksimaciją galima vartoti tik tada, kai $n > 500$.

Tačiau atveju $\rho = 0$ imčių koreliacijų koeficientai yra pasiskirstę pagal Studento skirstinį (su $n-2$ laisvės laipsnių). Tai leidžia patikrinti, ar imties koreliacijos koeficientas r yra patikimas. Imties koreliacijos koeficientas r yra patikimas, kai jis yra toks didelis, kad pagal jį galima teigti, jog $\rho \neq 0$. Iškeliama nulinė hipotezė, kad generalinės aibės koreliacijos koeficientas $\rho = 0$, o imties koreliacijos koeficientas $r \neq 0$, kadangi jis yra atsitiktinis, o imtis maža.

To paties didumo (n) imčių iš generalinės aibės, kurios $\rho = 0$, skirstinio vidutinis kvadratinis nuokrypis (vadinamas standartine paklaida).

$$s_r = \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}}. \quad (2.2)$$

Standartizavus koreliacijos koeficientą r gaunamas

$$t_r = \frac{r}{s_r} = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}} \quad (2.3)$$

Integruojant galima sužinoti jo reikšmingumo lygmenį.

$$\alpha = 2 \cdot \int_{t_r}^{+\infty} t(x) dx \quad (2.4)$$

kur $t(x)$ - Stjudento skirstinys su $v=n-2$

Jei reikšmingumo lygmuo $\alpha > 5\%$, nulines hipotezes atmesti negalima, todėl r yra nepatikimas - generalinės aibės koreliacijos koeficientas ρ gali būti lygus 0. Tačiau šis metodas nėra patikimas, kadangi r_{xy} pasiskirsto maždaug normaliai tik tada, kai $\rho_{xy} \approx 0$. Kai $\rho_{xy} \rightarrow \pm 1$, r_{xy} skirstiniai darosi vis labiau asimetriški ir nenormalūs.

Koreliacijos koeficiento reikšmingumas ir ryšio stiprumas yra ne tas pats. Ryšys gali būti reikšmingas, nors ir silpnas arba labai silpnas. Koreliacijos reikšmingumo įvertinimui buvo pasinaudota pateikta koreliacijos koeficientų kritinės verčių lentelė (2.2 lentelė).

2.2 lentelė. Koreliacijos koeficientų kritinės vertės (Andersson 2010)

v	α	r	v	α	r	v	α	r
1	.05	.997	16	.05	.468	35	.05	.325
	.01	1.000		.01	.590		.01	.418
2	.05	.950	17	.05	.456	40	.05	.304
	.01	.990		.01	.575		.01	.393
3	.05	.878	18	.05	.444	45	.05	.288
	.01	.959		.01	.561		.01	.372
4	.05	.811	19	.05	.433	50	.05	.273
	.01	.917		.01	.549		.01	.354
5	.05	.754	20	.05	.423	60	.05	.250
	.01	.874		.01	.537		.01	.325
6	.05	.707	21	.05	.413	70	.05	.232
	.01	.834		.01	.526		.01	.302
7	.05	.666	22	.05	.404	80	.05	.217
	.01	.789		.01	.515		.01	.283
8	.05	.632	23	.05	.396	90	.05	.205
	.01	.765		.01	.505		.01	.267
9	.05	.602	24	.05	.388	100	.05	.195
	.01	.735		.01	.496		.01	.254

10	.05	.567	25	.05	.381	120	.05	.174
	.01	.708		.01	.487		.01	.228
11	.05	.553	26	.05	.374	150	.05	.159
	.01	.684		.01	.478		.01	.208
12	.05	.532	27	.05	.367	200	.05	.138
	.01	.661		.01	.470		.01	.181
13	.05	.514	28	.05	.361	300	.05	.113
	.01	.641		.01	.463		.01	.148
14	.05	.497	29	.05	.355	400	.05	.098
	.01	.623		.01	.456		.01	.128
15	.05	.482	30	.05	.349	1000	.05	.062
	.01	.606		.01	.449		.01	.081

Jeigu gauta koreliacijos koeficiento reikšmė yra lygi arba didesnė už kritinę reikšmę, pateiktą šioje lentelėje, reiškia, kad koreliacija yra reikšminga esant 5% arba 1% reikšmingumo lygmeniui ($\alpha < 0,5$ arba $\alpha < 0,1$), t.y., nulinę hipotezę galima atmesti (Baur 2004).

Pagal pagrindinius matematinės analizės principus, bet kurią funkcijos tam tikrame intervale reikšmę, galima perteikti begaline seka sinusoidinių ir kosinusoidinių funkcijų. Tai taip vadinama Furje seka, o funkcijos reikšmės nustatymo metodas – Furje analize. Meteorologiniai matavimai dažniausiai yra diskretiški, todėl Furje analizė yra pritaikoma intervalams turintiems baigtinį narių skaičių. Kiekviena funkcijos reikšmė gali būti išreikšta baigtiniu sinusų bei kosinusų skaičiumi. Fizinė spektro prasmė- tai kiekvienos harmonikos į bendrą dispersiją išraiška (Latha 2006).

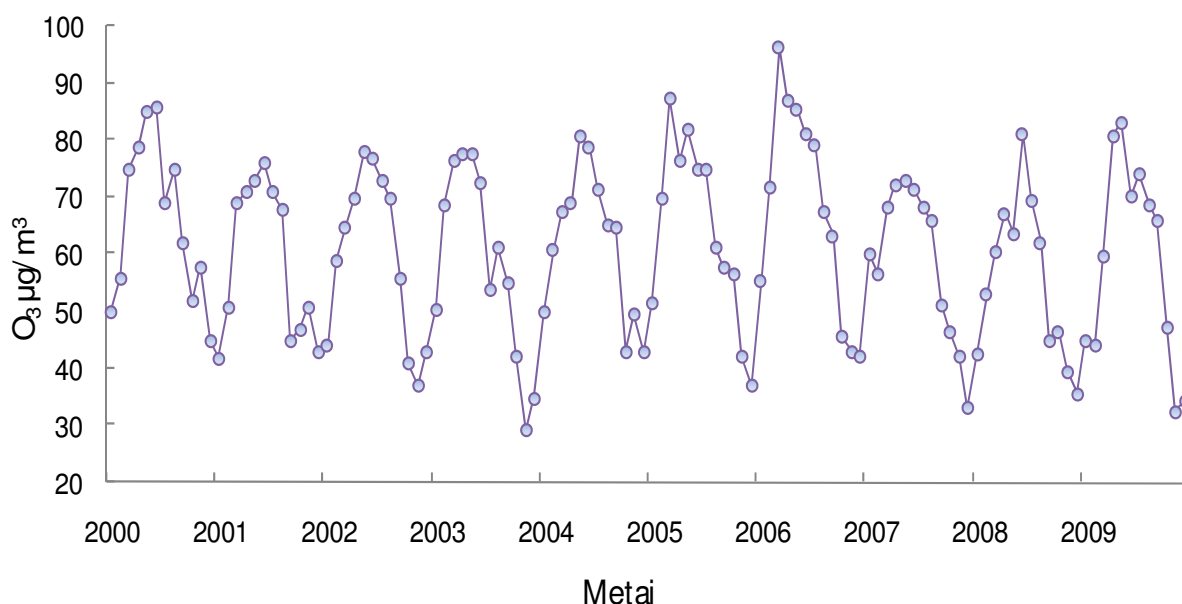
Spektrinės analizės panaudojimas: Spektrinė analizė reikalinga siekiant įvertinti fizines priežastis įtakančias laiko sekos kaitą; Kreivės maksimumais ir minimumais galima remtis oro prognozėse. Tai susiję su tuo, kad kreivės ekstremumai parodo svyravimų tikimybę su tam tikru nuglodontu periodu (McKenzie 1992).

Atgalinės oro masių trajektorijos buvo skaičiuojamos pasinaudojant HYSPLIT4 modeliu ir meteorologiniais duomenimis pateiktais (NOAA) National Oceanic Atmospheric Administration.

3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR ANALIZĖ

3.1. Ozono koncentracijos ir meteorologinių parametų periodinės kaitos

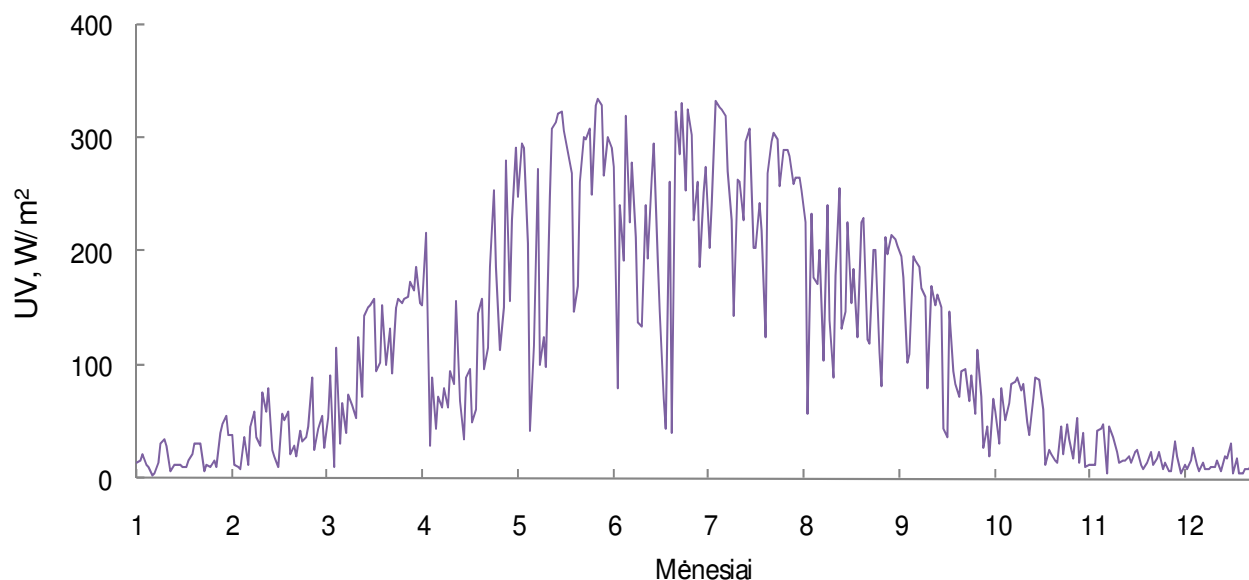
Atlikus 2000–2009 metų Preilos monitoringo stoties duomenų analizę pastebėta, kad egzistuoja ilgalaikė ozono koncentracijos periodinė kaita (3.1 pav.). Pavasarį ir vasarą stebima didesnė ozono koncentracija, o rudenį ir žiemą – mažesnė. Esant žemai oro temperatūrai, meteorologinės sąlygos nepalankios intensyviai vietiniam fotocheminiam ozono susidarymui. Didžiausia vidutinė ozono koncentracija gauta 2006 m. šiltuoju sezonu. Vasaros metu didelė ozono koncentracija, kaip minėta aukščiau, Lietuvoje dažniausiai yra sąlygotos užterštų oro masių pernašos iš Europos.



3.1 pav. Ozono koncentracijos sezoninė eiga 2000–2009 m.

Ozono susidarymo fotocheminių reakcijų metu intensyvumas priklauso nuo daugelio gamtinių ir antropogeninių veiksnių. Kadangi tai yra endoterminė reakcija, jos vyksmą lemia į troposferą patenkančių ultravioletinių spindulių kiekis. Atlikus išmatuotos UV spinduliuotės analizę, pastebėta, kad nors ir matuojami jos skirtingos reikšmės atskiromis dienomis, tačiau yra ryškus jos sezoniškumas. 3.2 paveiksle pateikta charakteringa UV spinduliuotės kaita.

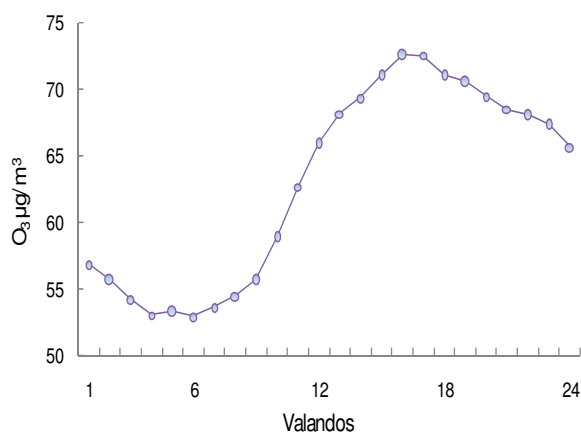
Pavasariį ir vasarą užregistruojamos didžiausios ultravioletinės spinduliuotės intensyvumo vertės., o rudenį ir žiemą mažesnės. Ši kaita labai panaši į ozono koncentracijos sezoninę kaitą.



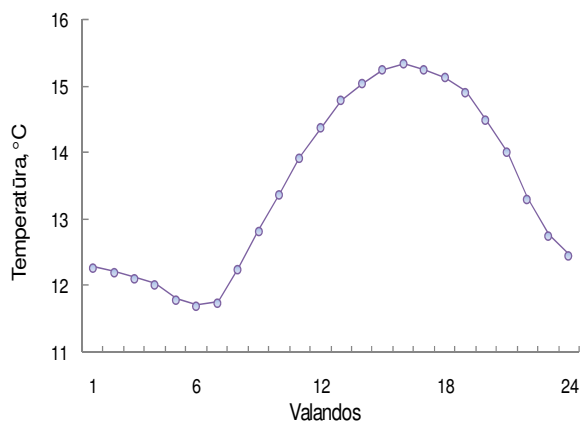
3.2 pav. Ultravioletinės spinduliuotės sezoninė eiga, 2004m.

Iš literatūros yra žinoma, kad dauguma teršalų ir meteorologinių parametrų turi paros eigas, kurios yra skirtingos priklausomai nuo šių parametrų matavimo stoties padėties, pvz., mieste, kaimo vietovėje, kalnuose ir panašiai. Todėl buvo atlikta analizė Preilos monitoringo stoties duomenų (3.3 pav.) ir nustatytos pagrindinių meteorologinių parametrų ir ozono koncentracijos vidutinės paros eigos. Gauta, kad vidutinė didžiausia ozono koncentracija paros eigoje stebima po vidurdienio apie 14-15 valandą ir vėliau dar kurį laiką yra stebima didelė koncentracija. Mažiausios koncentracijos stebimos antroje nakties pusėje ir paryčiui. Labai panaši eiga gauta ir oro temperatūros paroje - didžiausia taip pat stebima antroje dienos pusėje. Tai rodo, kad temperatūra ir ozono lygis gali būti pakankamai glaudžiai susieti ir šioje pajūrio stotyje, nors dažniausiai tamprus ryšys tarp šių dydžių yra stebimas miesto sąlygomis, kur yra didelė oro tarša.

Kadangi ozono koncentracijos kaita yra sietina su vertikalaus oro judėjimo intensyvumo pokyčiais paros bėgyje, tai, dienos metu dėl intensyvaus vertikalaus oro maišymosi ozonas iš aukštesnių sluoksnių patenka į pažemio sluoksnį ir praturtina jį ozonu. Panašiai vyksta ozono vietinis fotocheminis susidarymas ir irimas.. Naktį, tiek mieste, tiek ir pajūrio sąlygomis sulėtėja vertikalus oro maišymasis ir tuo pačiu sulėtėja ozono pernaša ir dominuoja irimo faktorius. Visi šie procesai ir sąlygoja paros eigos buvimą stoties aplinkoje.



I

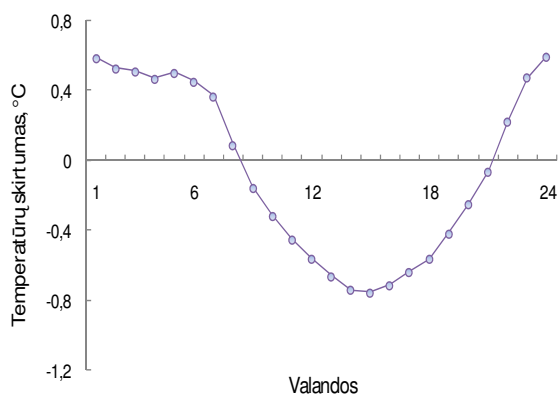


II

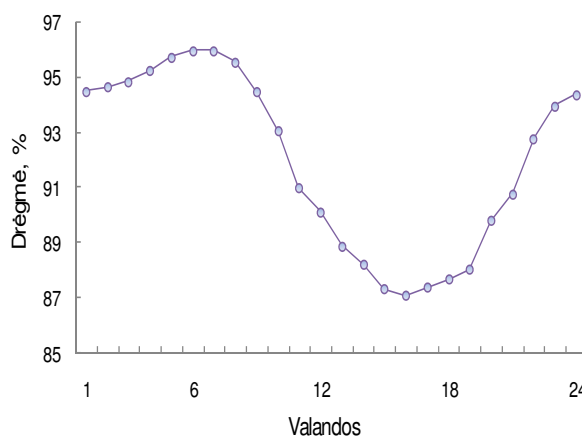
3.3 pav. Ozono koncentracijos (I) ir temperatūros (II) paros eigos.

Vertikalus oro maišymasis vyksta dėl temperatūros skirtumo aukščiuose. Įvertinus temperatūrų dviejuose aukščiuose skirtumo paros eigą, galima vertinti ir vertikalaus maišymosi intensyvumą. Todėl temperatūros gradientas tarp 8 ir 2 metrų (3.4 pav.) parodo horizontalaus maišymosi intensyvumą stoties aplinkoje. Dienos metu žemės paviršius išyla greičiau negu oras, todėl oro temperatūra kuo arčiau žemės paviršiaus tuo yra didesnė, t.y., dienos metu temperatūros gradientas yra neigiamas ir išilęs oras kyla į viršų, o jo vietą užima šaltesnis iš aukštesnių sluoksnių su didesnėmis ozono koncentracijomis oras. Gauta vidutinė paros eiga rodo, kad dienos metu pajūrio sąlygoms vyksta pakankamai intensyvus vertikalus maišymasis.

Santykinės drėgmės vidutinė paros eiga dažniausiai būna atvirkštinė temperatūros eigai. Tokia situacija ir gauta Preilos stotyje, t.y., santykinės drėgmės eiga (3,4 pav.) ir yra atvirkštinė nustatytai temperatūros eigai (3,3 pav.). Didžiausia santykinės drėgmės reikšmė nustatyta anksti ryte apie 6-7 val, o mažiausia antroje dienos pusėje apie 15-17 val.



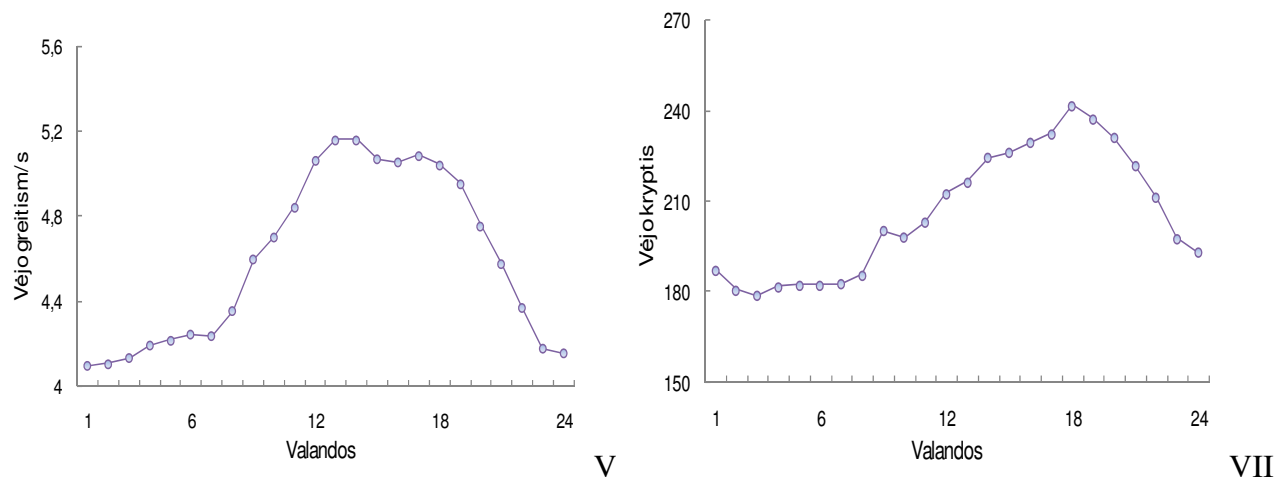
III



IV

3.4 pav. Temperatūrų skirtumo (III) ir santykinės drėgmės (IV) paros eiga.

Atlikus vėjo greičio duomenų analizę, pastebėta, kad vėjo greitis paros eigoje kinta netolygiai (3.5 pav.), dienos metu vėjų greičiai didesni nei naktį. Tokia eiga sietina su atmosferos turbulentiškumu. Pagal mokslinę literatūrą pajūryje vėjo greičio paros eigos palyginus jas su eigomis kontinente yra mažai išreikštos.



3.5 pav. Vėjo greičio (V) ir vėjo krypties (VII) paros eiga.

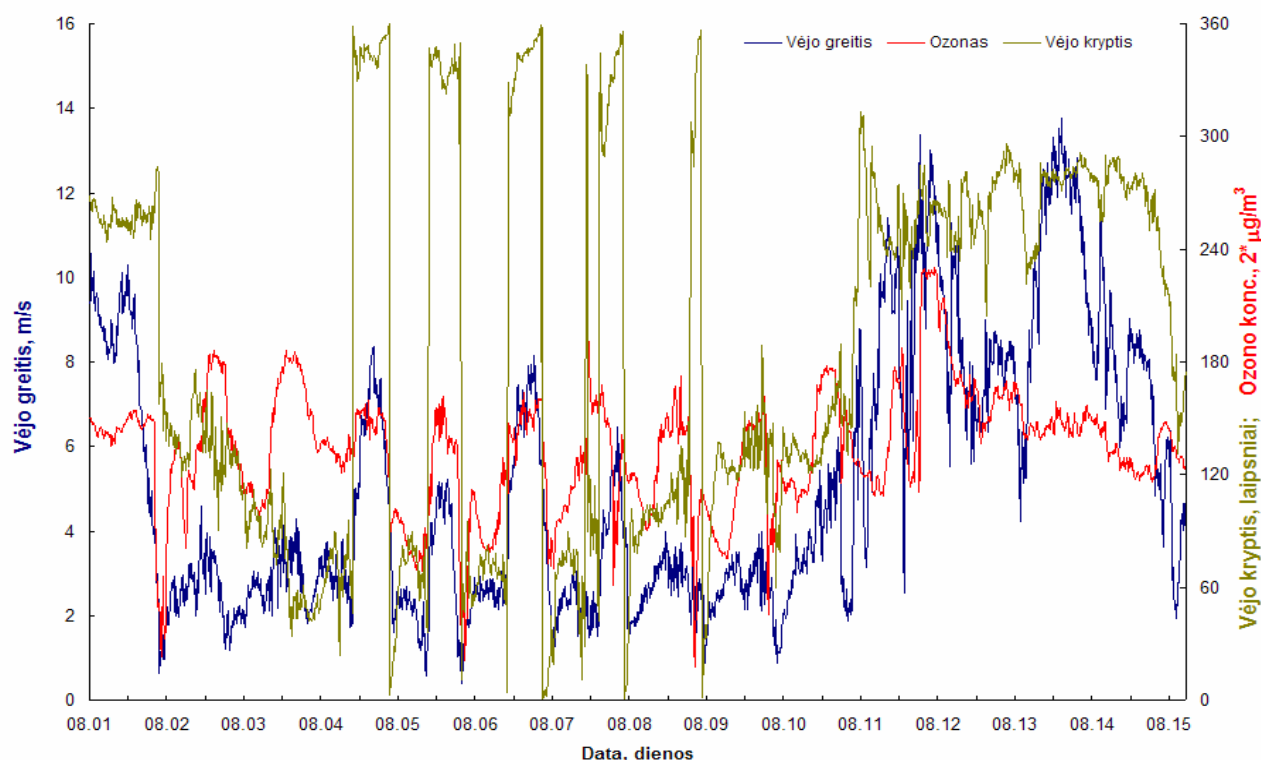
Kaip matyti iš gautų duomenų, nors ir gauta paros eiga, tačiau vidutinis vėjo greitis nakties ir dienos metu mažai skiriasi. Vėjo krypties duomenys rodo (3,4 pa.), kad kryptis paros eigoje keičiasi irgi cikliška, t.y., naktį pučia iš kontinento, o dienos metu vyrauja vėjai nuo jūros.

3.2. Vėjo parametrų ir ozono koncentracijos ryšys

Analizuojant ozono koncentracijos bei meteorologinių parametrų 10 minučių vidutines reikšmes pastebėta, kad tarp O_3 koncentracijos ir vėjo greičio bei krypties egzistuoja lengvai pastebimas ryšys (3.6 pav.). Didžiausia ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje stebėta, kai vėjas pūtė nuo jūros, o mažiausia - nuo žemyno. Pasikeitus vėjo kryptiai ryškiai kinta ir ozono koncentracija. Bet taip pat ir mažai kintant vėjo kryptiai ozono koncentracija gali kisti. Pastebėta, kad ozono koncentracija kaip ir vėjas kinta netolygiai, yra trumpalaikiai svyravimai, kurie galėtų būti sietini su atmosferos turbulentiškumu.

Žinoma, kad atmosferoje oro judėjimas pasižymi turbulentiškumu, t.y. atskiri oro tūriai ore maišosi, judėdami ne lygiagrečiais keliais. Paklotinio paviršiaus nelygumai ir nevienodai įkaitę paviršius sukelia oro srauto turbulentiškumą. Staigus vėjo greičio pakitimas yra vadinamas gūsingumu. Kylant aukštyn, vėjo turbulentiškumas ir gūsingumas mažėja ir išnyksta virš trinties sluoksnio. Turbulentiškumas būna didžiausias dieną, mažiausias - naktį; virš jūros būna mažesnis, negu virš sausumos. Didėjant vėjo greičiui, turbulentiškumas didėja. Terminis turbulentiškumas

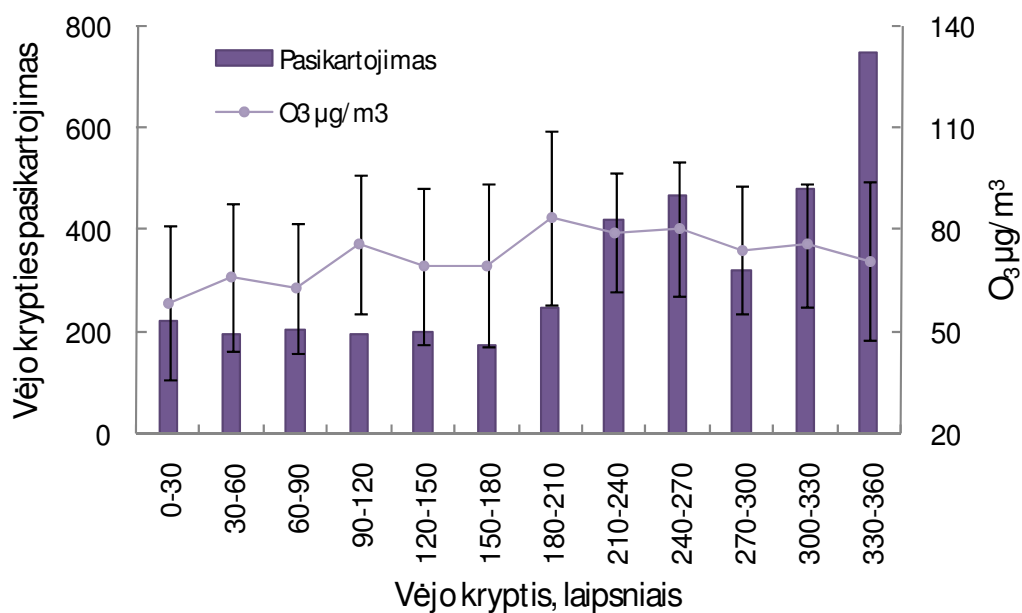
būna didesnis vasarą negu žiemą. Vėjo greitis kinta per parą ir per metus. Didžiausias paros vėjo greitis ties paklotiniu paviršiumi būna dieną, mažiausias - naktį..



3.6 pav. Ozono koncentracijos, vėjo krypties ir greičio kaita (10 minučių vidutinės reikšmės)

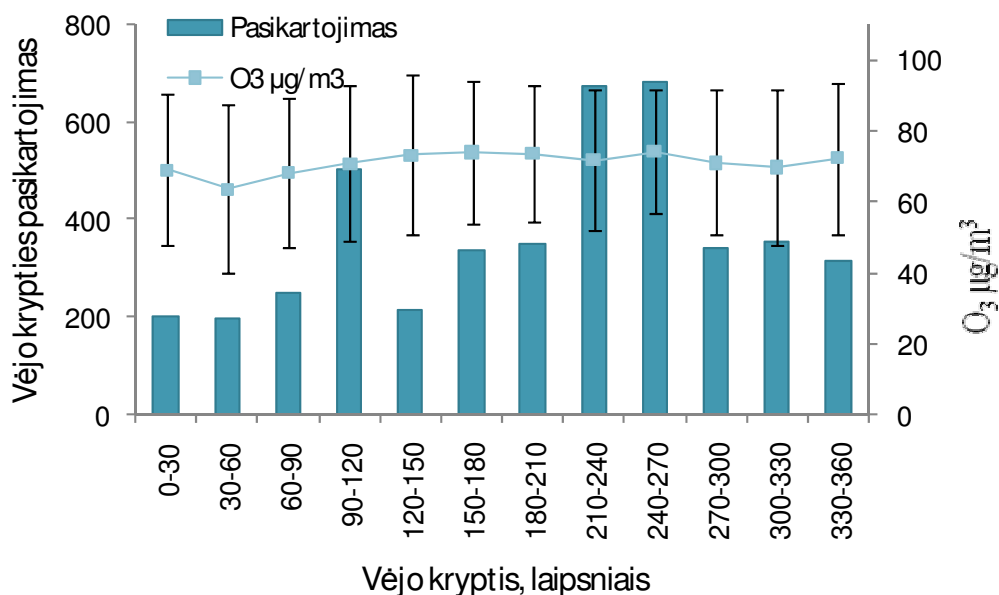
Ozono koncentracijos lygio kaitos priežastis galima nustatyti pasinaudojant ozono koncentracijos ir vėjo parametrų pažemio sluoksnyje ryšiu. Buvo apskaičiuota vidutinė ozono koncentracija ir vėjo krypties pasikartojimas. Ankstesnės (Girgždienė 2001) ozono koncentracijos ir vėjo greičio Preilos stotyje ryšio paieškos parodė, kad didžiausios valandinės ozono koncentracijos gali būti stebimos prie vėjo greičio iki 4 m/s, o vidutinės ozono paros koncentracijos buvo registruojamos esant vėjams virš 10 m/s, o trumpalaikių pokyčių analizė nebuvo atliekama.

Išanalizavus valandines reikšmes gauta (3.7 pav.), kad šiltu metų laikotarpiu galima išskirti tris vyraujančias vėjo kryptis: 240-270, 210-240 ir 330-360 laipsnių. Didžiausia vidutinė ozono koncentracija gauta iš 180-210, o mažiausia 0-30 laipsnių vėjo kryptų.



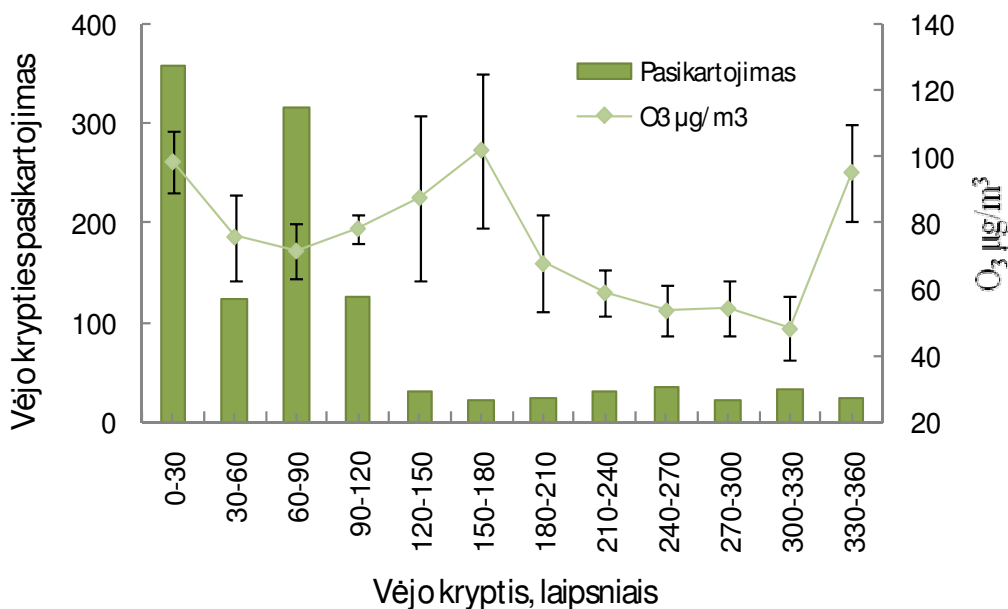
3.7 pav. Vėjo krypties atsikartojimas ir vidutinė ozono koncentracija (1 val. vidutinės reikšmės)

Dešimties minučių suvidurkintų duomenų analizė parodė vyraujančias tas pačias vėjo kryptis: 240-270, 210-240 ir 330-360 laipsnių (3.9 pav.), t.y. nuo jūros pusės. Vidutinė ozono koncentracija iš šių vyraujančių vėjo krypčių skiriasi apie 10 procentų.



3.8 pav. Vėjo krypties atsikartojimas ir vidutinė ozono koncentracija (10 min. vidutinės reikšmės)

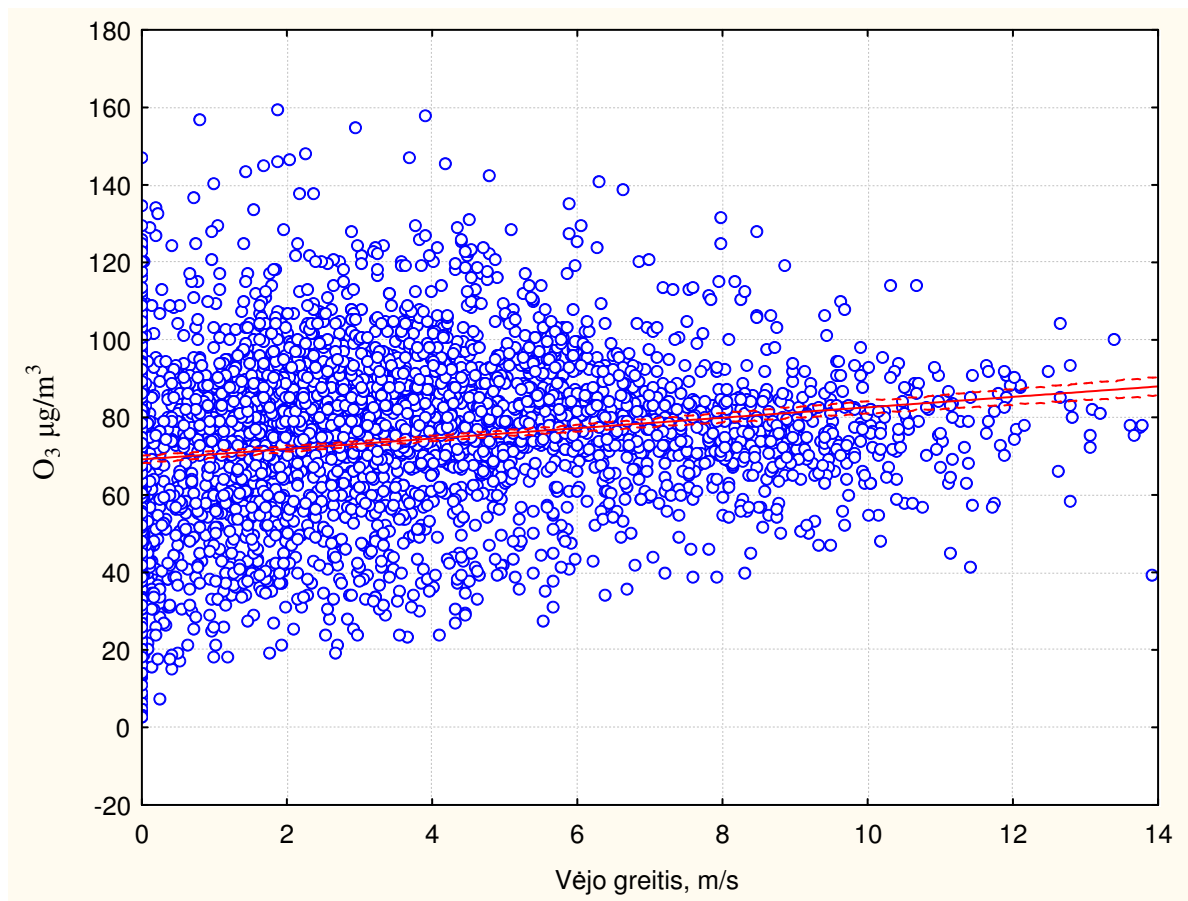
Tačiau reikia pažymėti, kad trumpalaikiai pokyčiai gali turėti ir kitokias tendencijas. Išanalizavus duomenis, gautus matuojant kas dvi minutes, nustatytos dvi vyraujančios vėjo kryptys: 0-30 ir 60-90. (3.9 pav.). Vidutinė ozono koncentracija iš šių vyraujančių vėjo krypčių skiriasi iki 15 procentų. Didžiausia vidutinė ozono koncentracija gauta iš 0-30 ir 150-180 laipsnių vėjo krypčių.



3.9 pav. Vėjo krypties atsikartojimas ir vidutinė ozono koncentracija (2 min. vidutinės reikšmės)

Šie rezultatai rodo bendrą ozono koncentracijos kaitos galimą priežastingumą. Pajūrio sąlygomis dažniausiai stebimi vėjai nuo jūros pusės ir žymiai rečiau, apie 3 kartus, iš žemyno.

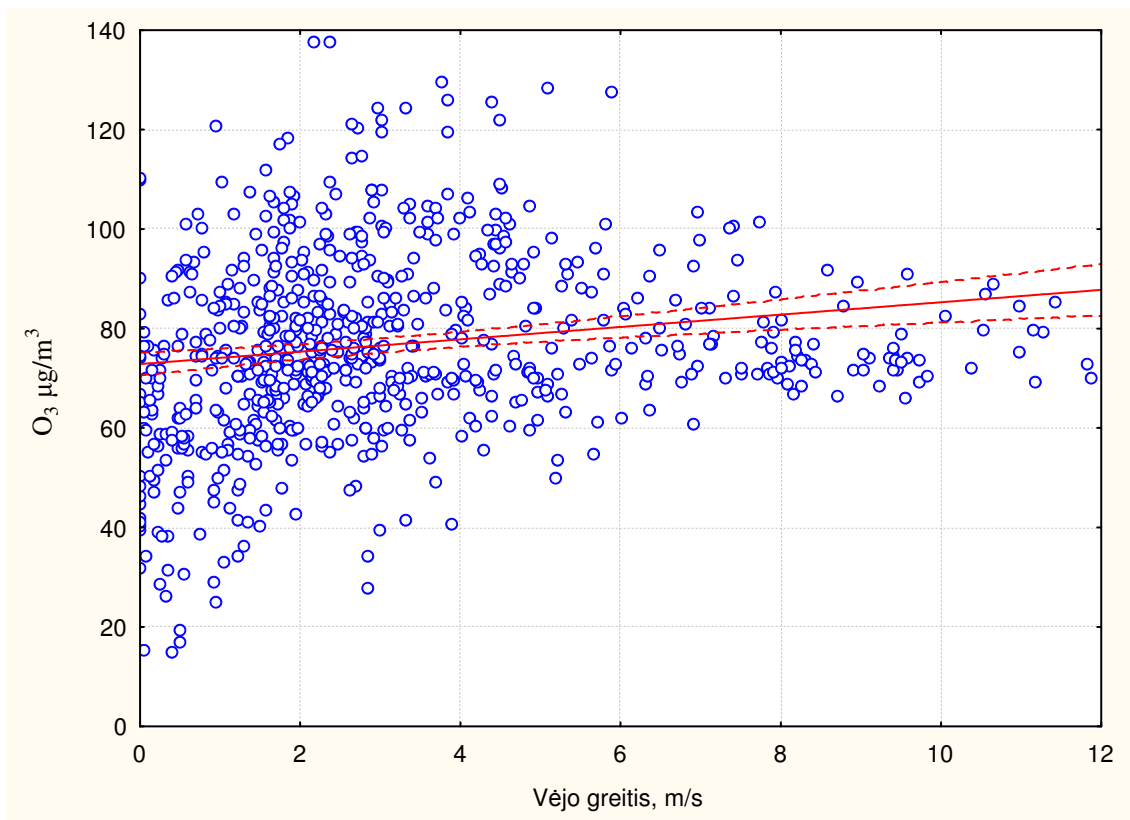
Ozono koncentracijos priklausomybei nuo vėjo greičio įvertinti apskaičiuoti koreliacijos koeficientai. Gauti teigiami koreliacijos koeficientai rodo tiesioginę priklausomybę tarp šių kintamųjų, t. y. didėjant vėjo greičiui, didėja ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje. Išanalizavus skirtingų 2004 ir 2005 metų duomenis, gauti panašūs rezultatai (atitinkamai $r = 0,27$ ir $r = 0,20$).



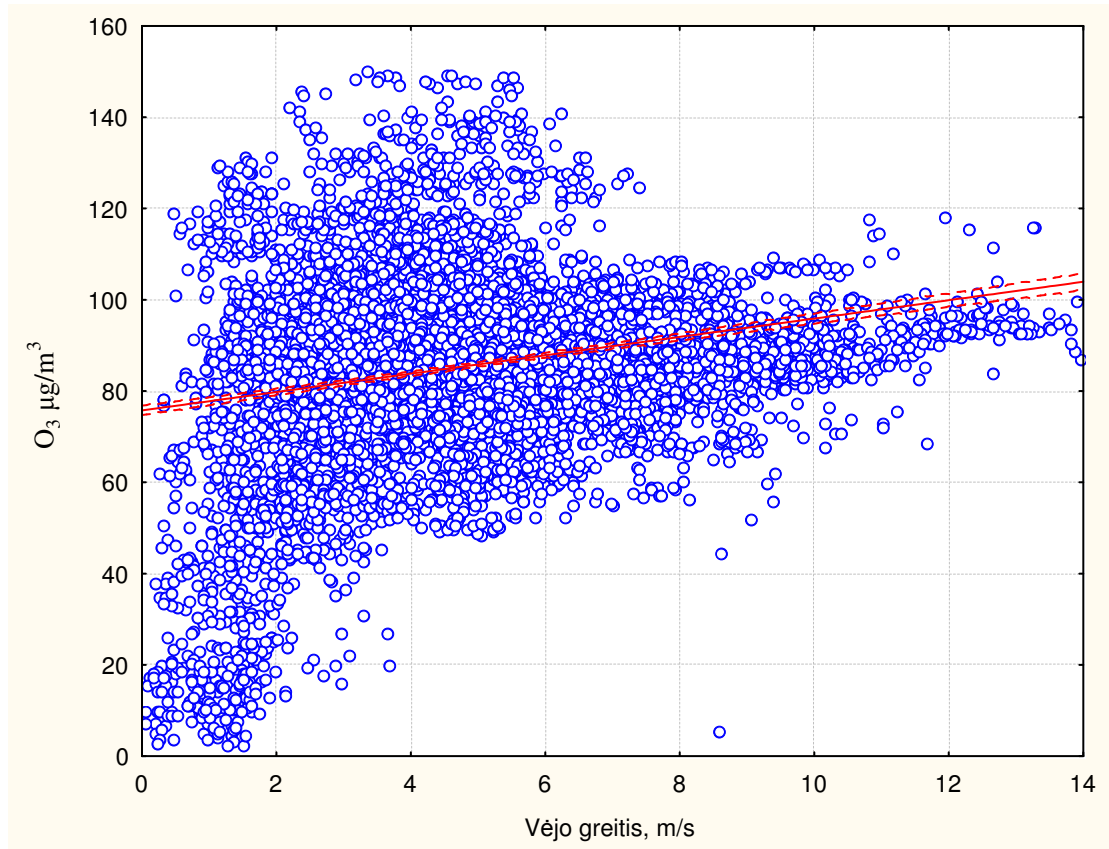
3.10 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio (1 val. vidutinės reikšmės)

Analizė parodė, kad tarp valandinės ozono koncentracijos reikšmės ir vėjo greičio kaitos tiesinio ryšio nėra, nors duomenys rodo, kad ryšys egzistuoja, tačiau jis yra žymiai sudėtingesnis, ne tiesinis. Kita situacija stebima analizuojant 10 ir 2 minučių vidutinės ozono koncentracijos ir meteorologinių parametrų kaitų tarpusavio ryšį. Kuo už trumpesnę laikotarpį duomenys yra vidurkinami, t. y., stebima trumpalaikė kaita, tuo stipresnis ryšys stebimas.

Glaudžiausia tiesioginė priklausomybė tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio gauta, 2 min. vidutinių reikšmių $r=0,52$, o nustačius 10 min. vidutines reikšmes $r=0,24$. Didesnė ozono koncentracija gauta esant stipresniems vėjams todėl, kad toks vėjas dažniausiai nustatytas dienos metu.



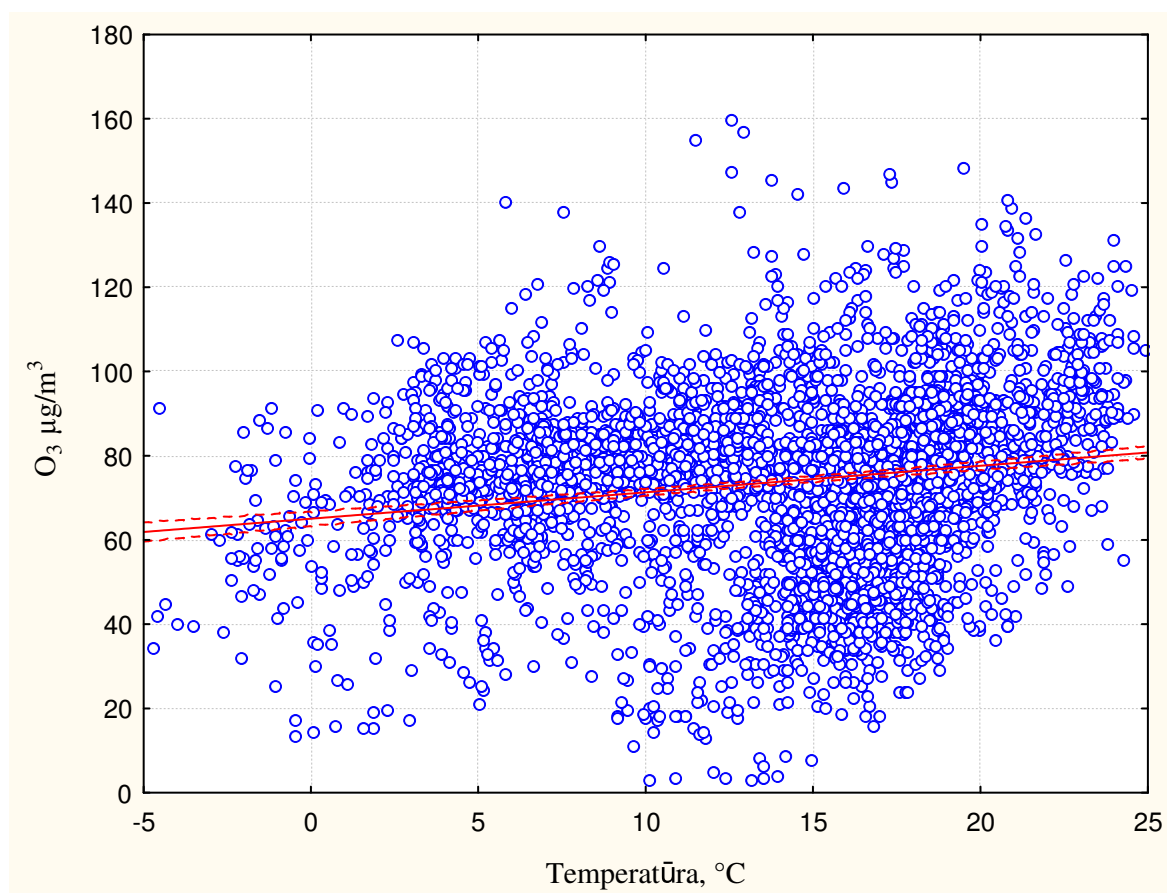
3.11 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio (2 min. vidutinės reikšmės)



3.12 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir vėjo greičio (10 min. vidutinės reikšmės)

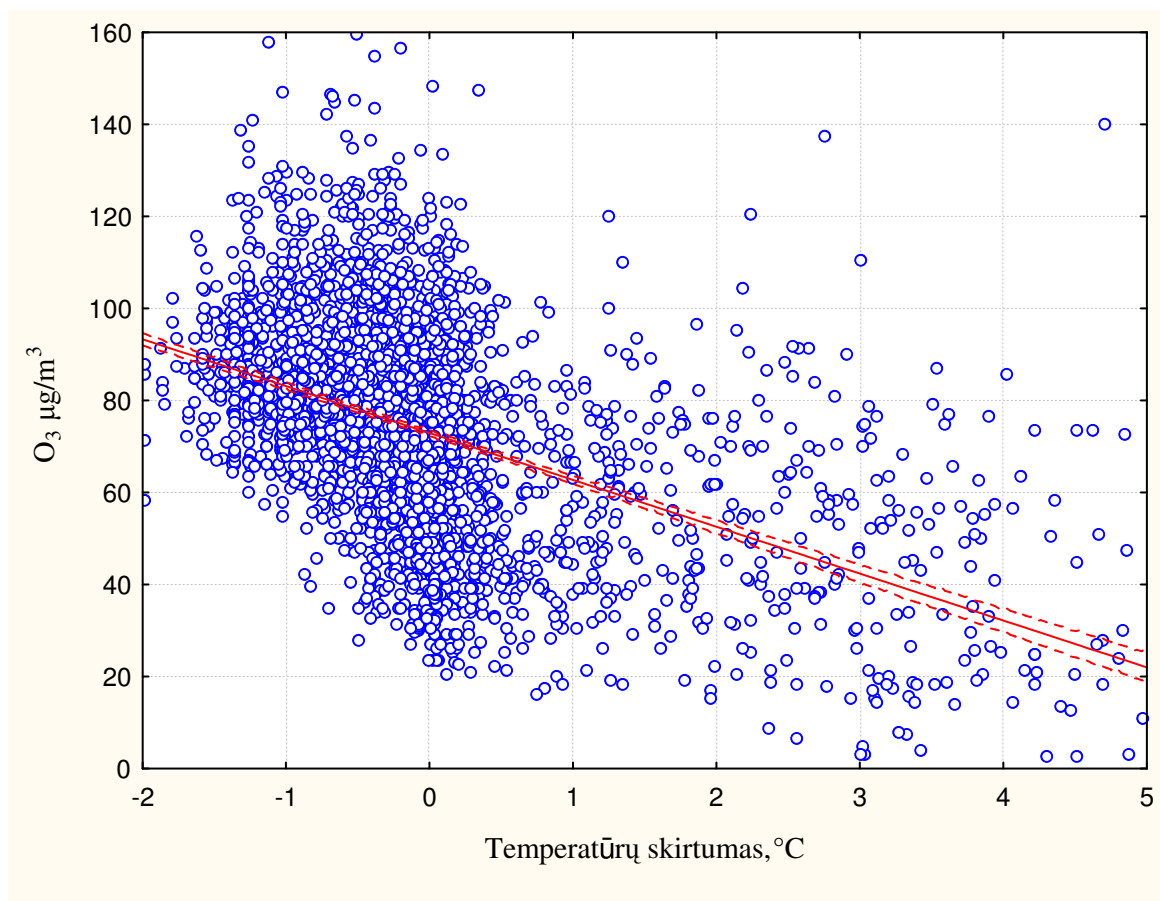
3.3. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir oro temperatūros, santykinės drėgmės

Tarpusavio ryšio tarp pažemio ozono koncentracijos ir temperatūros (3.13 pav.) bei santykinės drėgmės (3.15 pav.) paieška panaudojant tiesinės regresijos metodą parodė, kad ryšys stipriausias su temperatūra ($r = 0,23$). Gauti teigiami koreliacijos koeficientai. Didėjant temperatūrai, didėja ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje, nes oro temperatūra pagreitina fotochemines reakcijas.

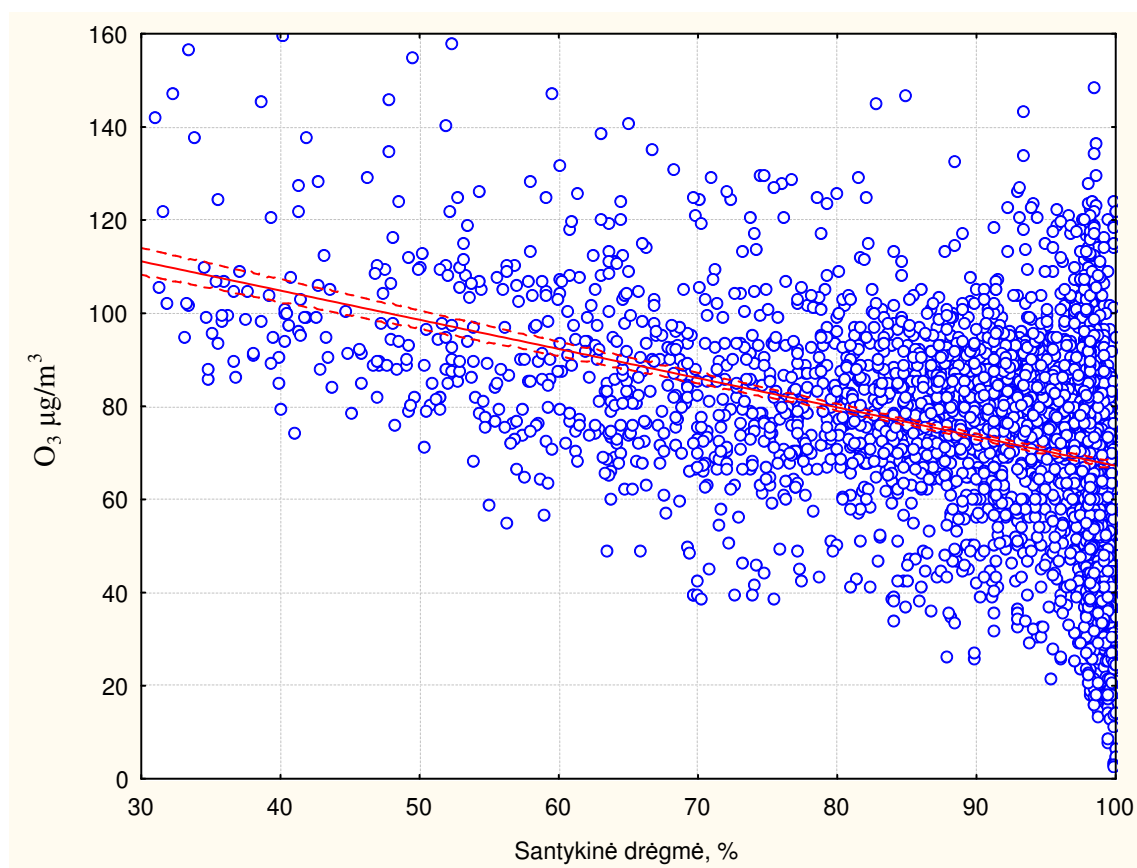


3.13 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir temperatūros (1 val. vidutinės reikšmės)

Temperatūrų skirtumas tarp 8 ir 2 metrų parodo horizontalaus maišymosi intensyvumą. Apskaičiuotas neigiamas koreliacijos koeficientas tarp ozono koncentracijos ir temperatūrų skirtumo rodo atvirkštinę priklausomybę tarp šių kintamųjų (3.14 pav.). Tokia eiga yra sietina su vertikalaus oro judėjimo intensyvumo pokyčiais paros bėgyje.



3.14 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir temperatūrų skirtumo (1 val. vidutinės reikšmės)



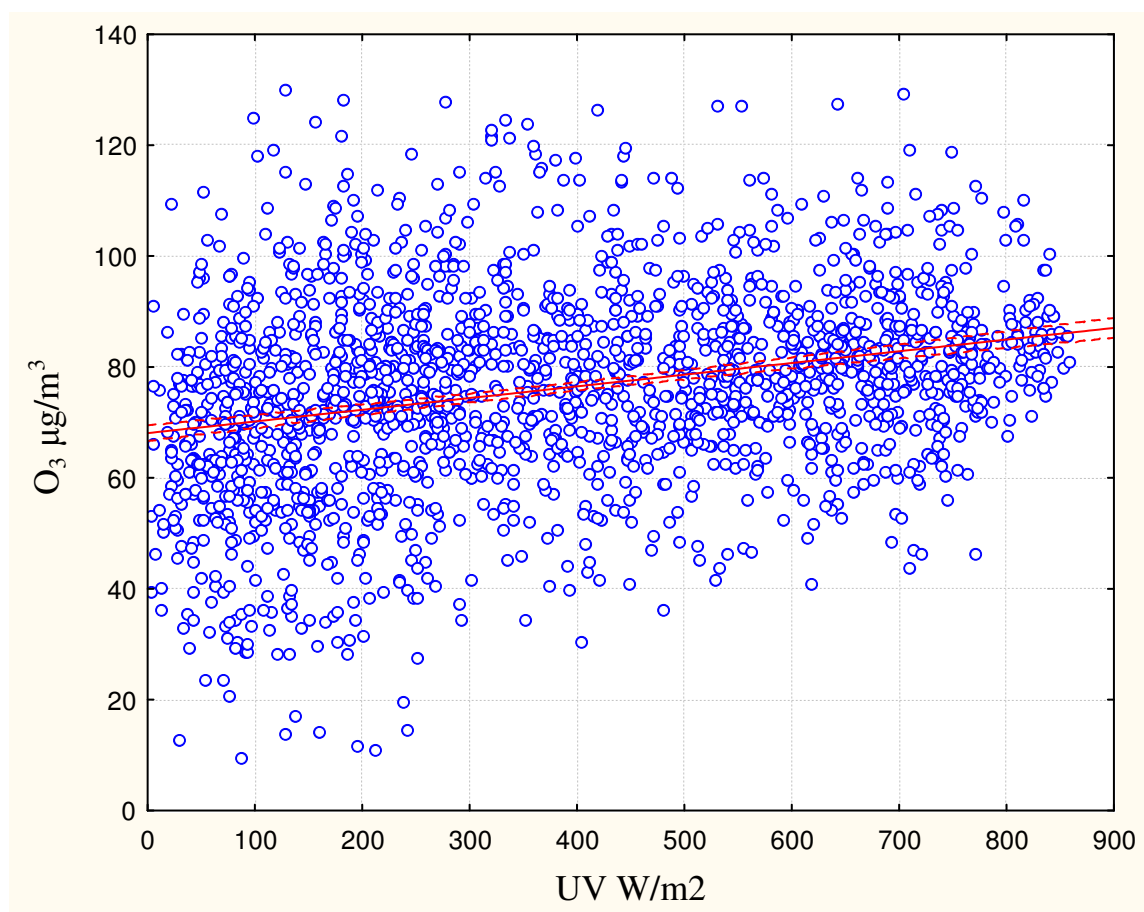
3.15 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir santykinės drėgmės (1 val. vidutinės reikšmės)

Atlikta ozono koncentracijos ir santykinės drėgmės tarpusavio ryšio analizė parodė, kad vėl gauta atvirkštinė priklausomybė, t.y. didėjant santykinai drėgmei, didėja ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje (3.15 pav). Gautas koreliacijos koeficientas $r=-0,39$.

3.4 Ozono koncentracijos ir ultravioletinės spinduliuotės tarpusavio ryšys

Ultravioletinė spinduliuotė pasiekianti žemės paviršių yra nuo 290 iki 400 nm bangos ilgio. Ozono susidarymo fotocheminių reakcijų metu intensyvumas priklauso nuo daugelio gamtinių ir antropogeninių veiksnių.

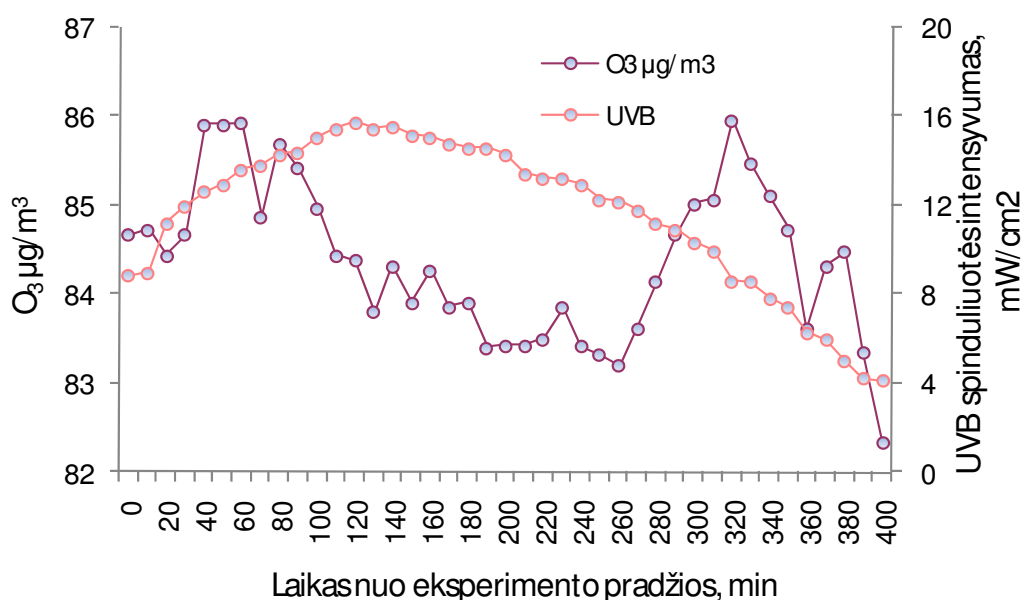
Ozono koncentracijos priklausomybei nuo UV (bendro) įvertinti apskaičiuotas koreliacijos koeficientas ($r=0,39$). Rezultatai pateikti 3.16 pav. Gautas teigiamas koreliacijos koeficientas rodo tiesioginę priklausomybę tarp kintamųjų, t. y. didėjant ultravioletinei spinduliuotei, didėja ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje.



3.16 pav. Ryšys tarp ozono koncentracijos ir ultravioletinės spinduliuotės (1val. vidutinės reikšmės)

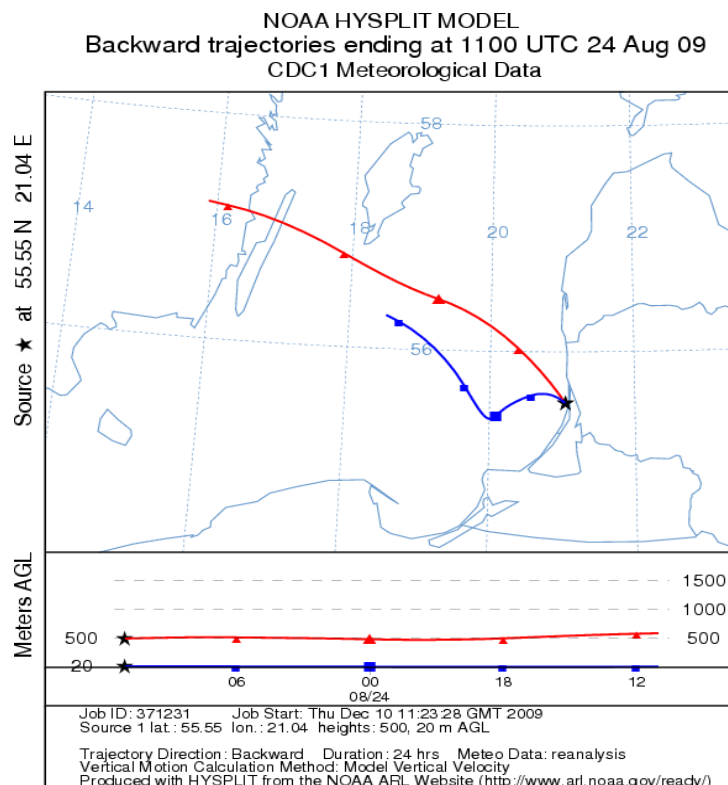
UVB spinduliuotė vaidina didelį vaidmenį troposferos fotochemijoje, kadangi ji kaip tik apsprendžia ozono fotolizės greitį ir po to vykstantį OH radikalų susidarymą (Diffey, 1998). Dėl šios priežasties, UVB spinduliuotės pokyčiai, gali pakeisti reaktyvių troposferos dujų - ozono, koncentraciją.

Analizuojant UVB spinduliuotės ir ozono koncentracijos tarpusavio ryšį buvo pasirinkta trijų charakteringų dienų eksperimentų rezultatai. Šie trys epizodai skyrėsi tuo, kad oro pernašos, kurios, kaip aukščiau minėta, nulemia ozono susidarymą Preilos stoties aplinkoje, buvo iš skirtingų regionų. 3.17 paveiksle pateikti duomenys gauti, esant giedram orui, t.y. esant intensyviai UVB spinduliuotei. (Eksperimentas pradėtas 10 valandą ryte.) Buvo gautas charakteringas UVB spinduliuotės kitimas, pasižymintis ryškiu padidėjimu vidurdienį. Ozono koncentracija kito labai mažai, kelių mikrogramų ribose.



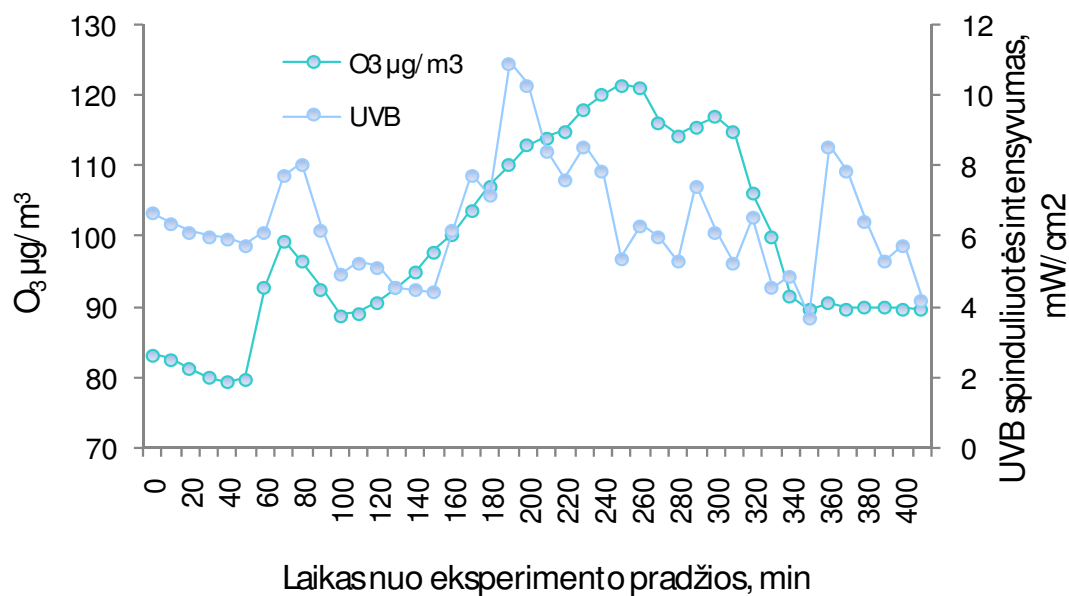
3.17 pav. Ozono koncentracijos ir UVB spinduliuotės eiga (rugpjūčio 24 diena)

Atgalinės oro masių trajektorijos rodo (3.18 pav.), kad Lietuvą per Baltijos jūrą pasiekė oro masės iš Švedijos, kur tuo metu galėjo susidaryti ir nemažos ozono koncentracijos, kurios nesumažėjo pernešamos virš vandens, kadangi ozono sauso nusėdimo greitis į vandenį yra šimtus kartų mažesnis nei į žemę.



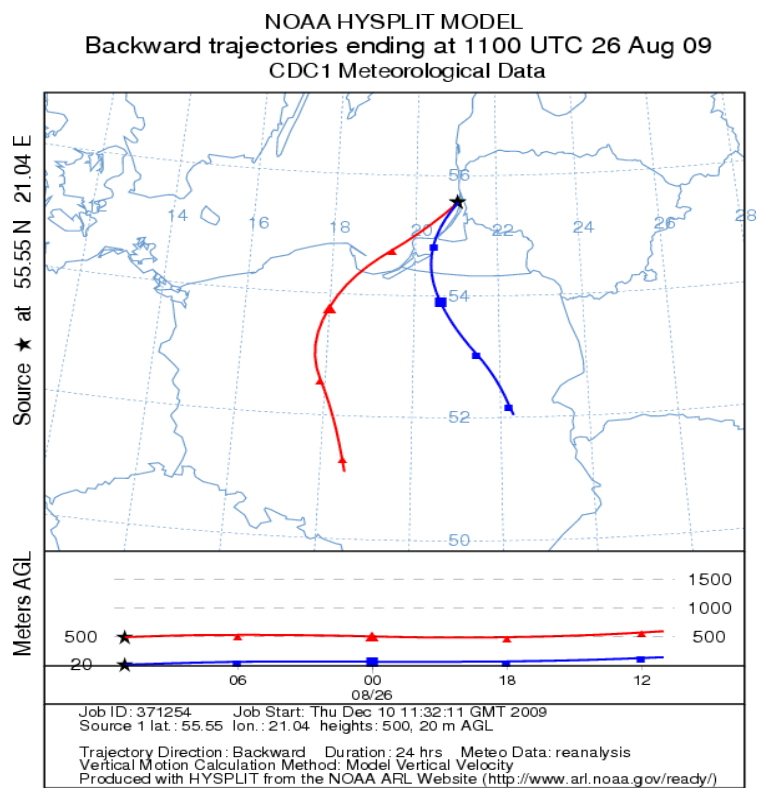
3.18 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos (rugpjūčio 24 diena)

3.19 paveiksle pateikti duomenys gauti esant debesuotam orui, t.y. esant mažesniai UVB spinduliuotės intensyvumui. Buvo gautas nepastovus UVB spinduliuotės kitimas, pasižymintis ryškiu padidėjimu vidurdienį. Ozono koncentracija priešingai pirmajam atvejui pasižymėjo ryškia eiga, t.y. padidėjimu nuo 80 iki 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



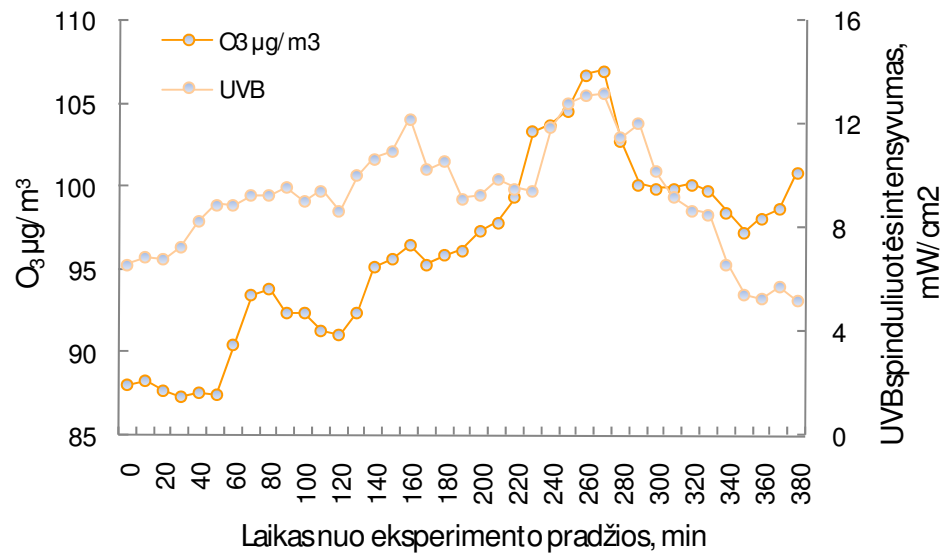
3.19 pav. Ozono koncentracijos ir UVB spinduliuotės eiga (rugpjūčio 26 diena)

Meteorologinės sąlygos buvo palankios ir vietiniam fotocheminiam ozono susidarymui, nors tą dieną Preilos stotį pasiekė oro masės praėjusios užterštą Lenkijos regioną, kur galėjo susidaryti ir nemažos ozono koncentracijos bei didelės ozono pirmtakų koncentracijos (3.20pav.).



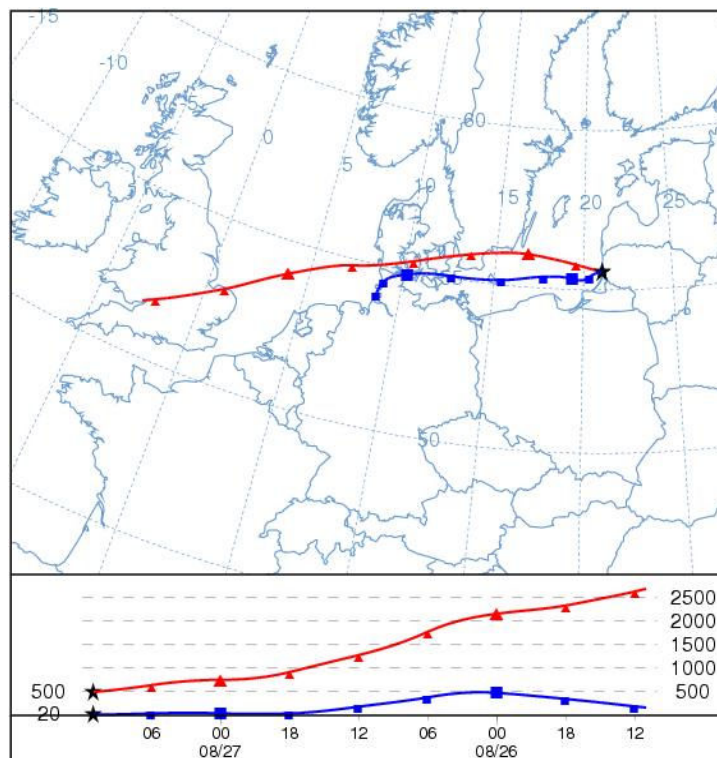
3.20 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos (rugpjūčio 26 diena)

3.21 paveiksle pateikta ozono koncentracijos ir ultravioletinės spinduliuotės eiga, kai oro masės atėjo iš vakarų Europos per Baltijos jūrą (3.22 pav). Paprastai tokios oro masės atneša dideles ozono ir jo pirmtakų koncentracijas. Tą dieną stebėtas mažas debesuotumas, oro temperatūra viršijo +20 °C, t.y. meteorologinės sąlygos buvo palankios ir vietiniam fotocheminiam ozono susidarymui. Buvo gautas nepastovus UVB spinduliuotės kitimas. Ozono koncentracija kito žymiai, gautos Lietuvos sąlygoms didelės ozono koncentracijos. Buvo gautas nepastovus UVB spinduliuotės kitimas. Ozono koncentracija kito žymiai, gautos Lietuvos sąlygoms didelės ozono koncentracijos.



3.21 pav. Ozono koncentracijos ir UVB spindulių eiga (rugpjūčio 29 diena)

Meteorologinės sąlygos buvo palankios ir vietiniam fotocheminiam ozono susidarymui. Bet įtakos didelei ozono koncentracijai galėjo turėti ir oro masės. Atgalinės oro masių trajektorijos rodo (3.22 pav.), kad Lietuvą pasiekė oro masės iš Didžiosios Britanijos, iš ten galėjo patekti susidariusios nemažos ozono koncentracijos.



3.22 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos (rugpjūčio 29 diena)

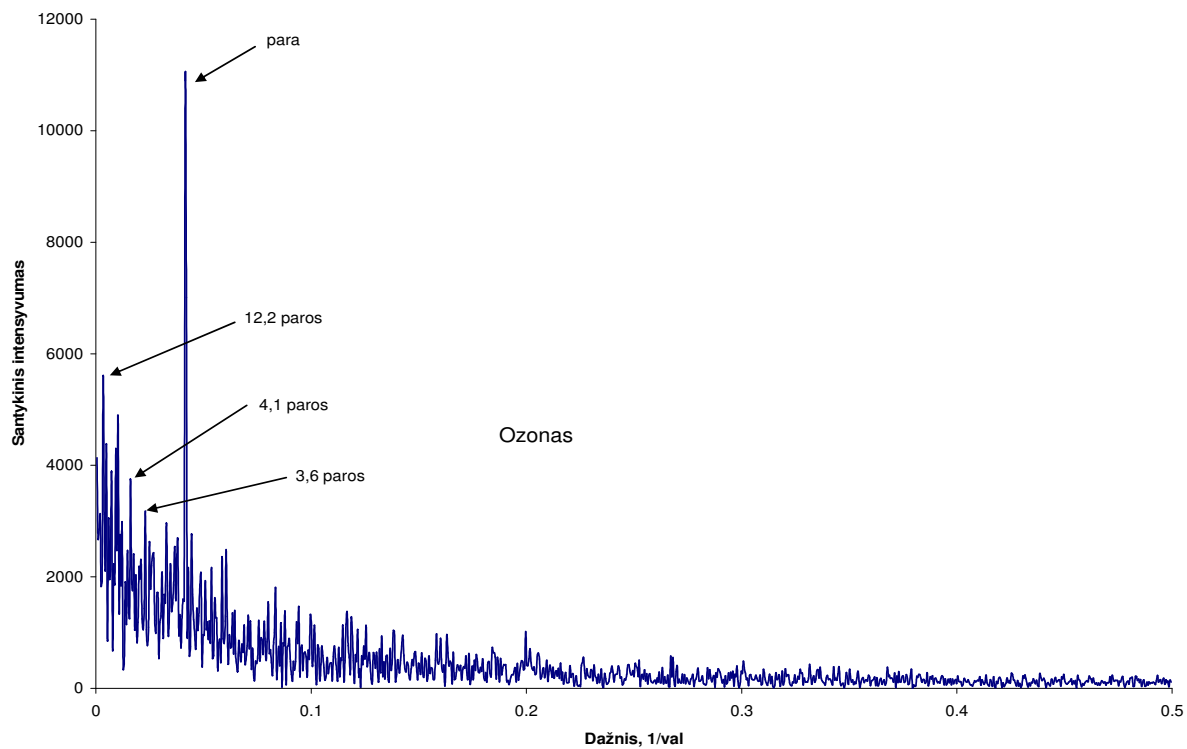
Apibendrinat rezultatus nustatyta, kad atlikta tarpusavio ryšio tarp ozono koncentracijos ir meteorologinių parametru tiesinė regresinė, parodė, kad rezultatai yra patikimi. Koreliacijos koeficientas nėra didelis, bet yra reikšmingas (2.2 lentelė).

Trumpalaikėje parametru kaitoje, ypač turint omenyje ozono koncentraciją, išryškėja vietinių faktorių įtaka, pvz., pučiant vėjui iš sausumos paprastai yra stebimos mažesnės ozono koncentracijos nei nuo jūros pusės dėl ozono mažesnio suirimo į vandens paviršių. Taip pat gali būti fiksuojama trumpalaikės taršos įtaka, pvz., laužas, mašinos pravažiavimas. Vidurkinant už ilgesnį laiko tarpą, visi pokyčiai susividurkina ir nebepastebimi, matosi tik bendra tendencija.

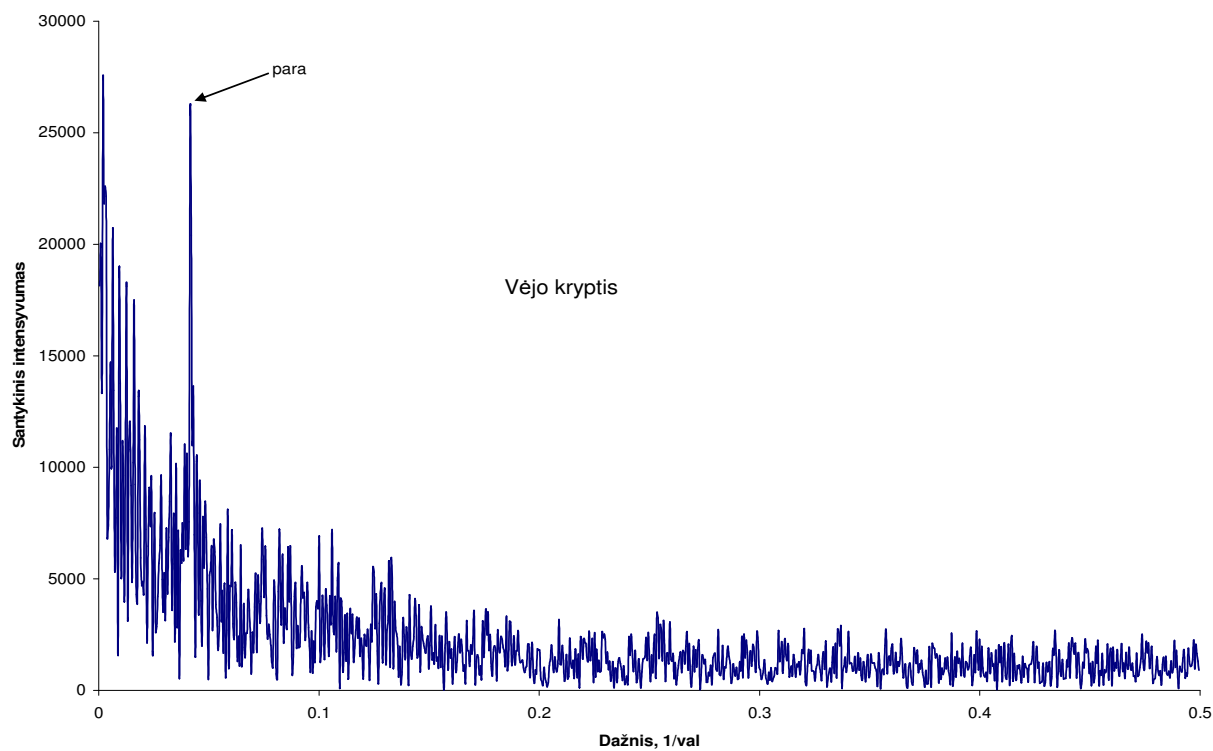
3.5. Ozono koncentracijos ir meteorologinių parametru spektrinė analizė

Atlikus ozono koncentracijos ir meteorologinių parametru kaitos analizę, nustatyta, kad jie kinta periodiškai ir tarp jų yra tam tikras koreliacinis ryšys. Tačiau tie ryšiai kartais yra užslėpti ir paprasta analizė jų neišryškinta. Buvo padaryta prielaida, kad trumpalaikiai vėjo greičio ir krypties parametrai turi įtakos ozono koncentracijos kaitai ir, kad atlikus Furje analizę turėtų šių kintamųjų spektre išryškėti bendri pagrindiniai dažniai, kurie leistų teigti, kad tarp šių parametru iš tikrųjų egzistuoja reikšmingas patikimas ryšys.

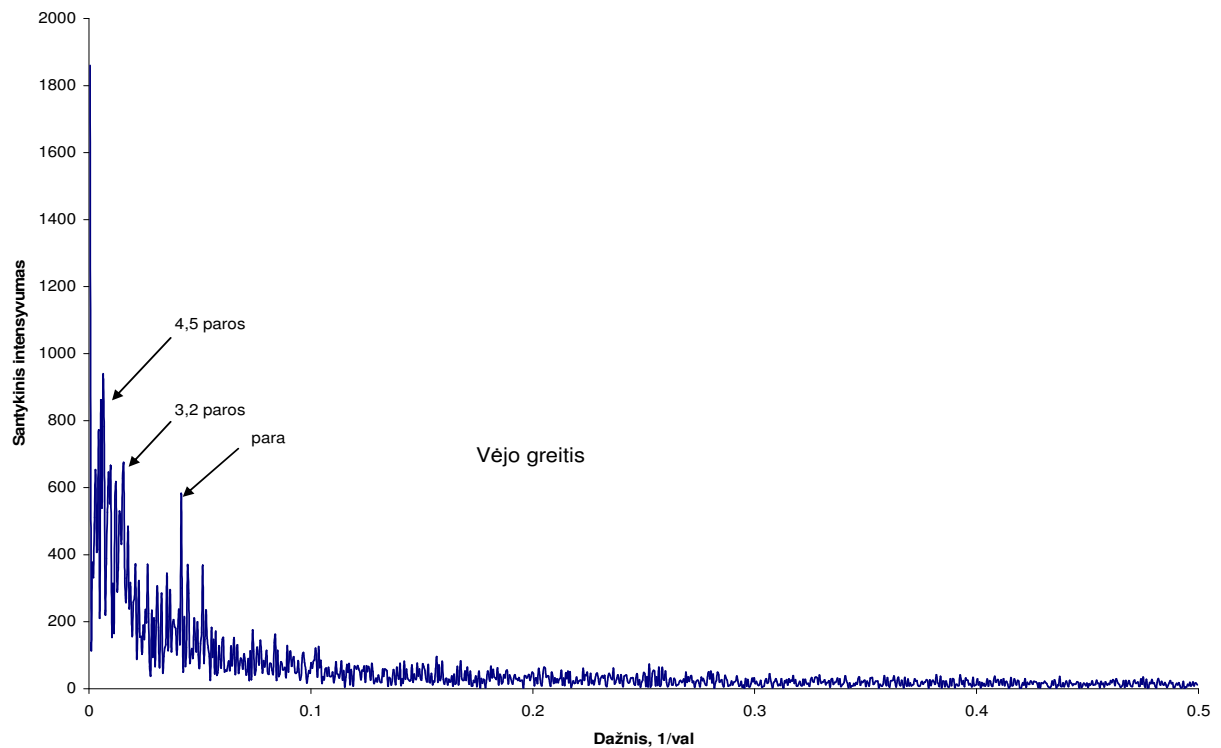
Didysis pikas atspindi paros kaitą. Ilgesnis efektas galimas, kai keičiasi ciklonai ir anticiklonai. Nustatyta, kad visur pasikartojantis didžiausias paros pikas. Dauguma jų sutampa kelių parametru, o dalis visų. Gauti dvylikos valandų periodo pikai gali būti siejami su vėjų brizais. Ryškūs 24 valandų pikai sietini su paros eigomis. 4-5 valandų pikus galima sieti su sinoptine kaita.



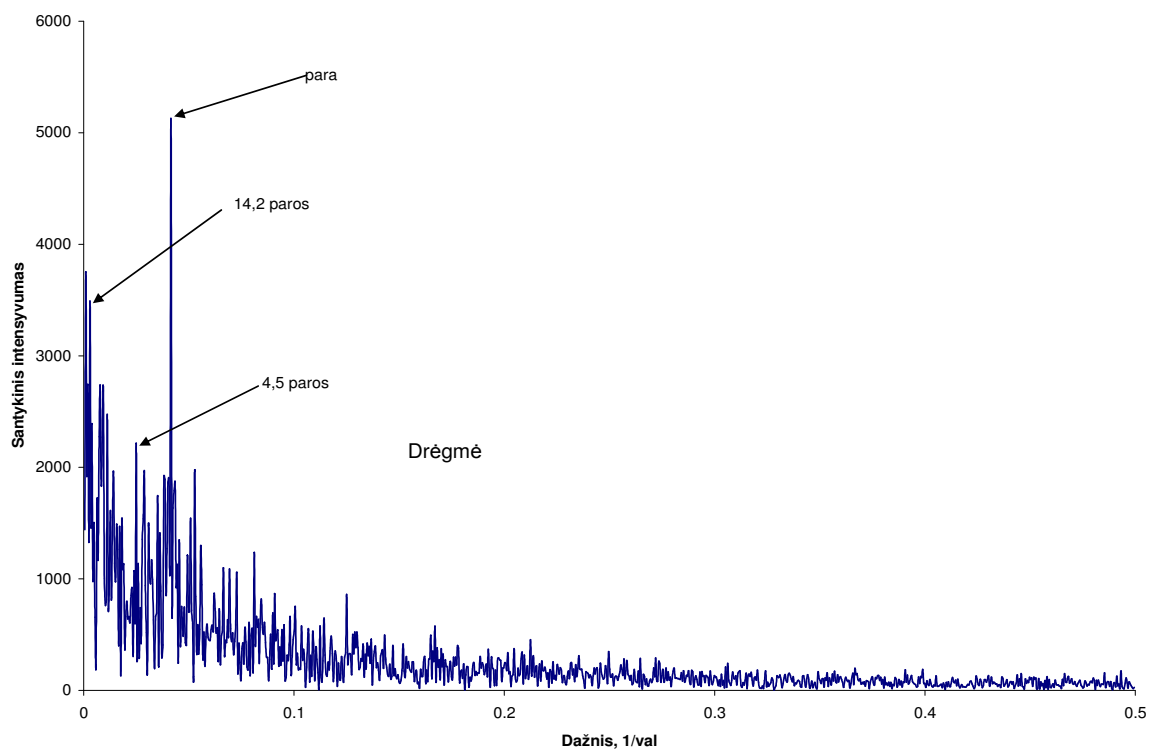
3.23 pav. Ozono koncentracijos duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės)



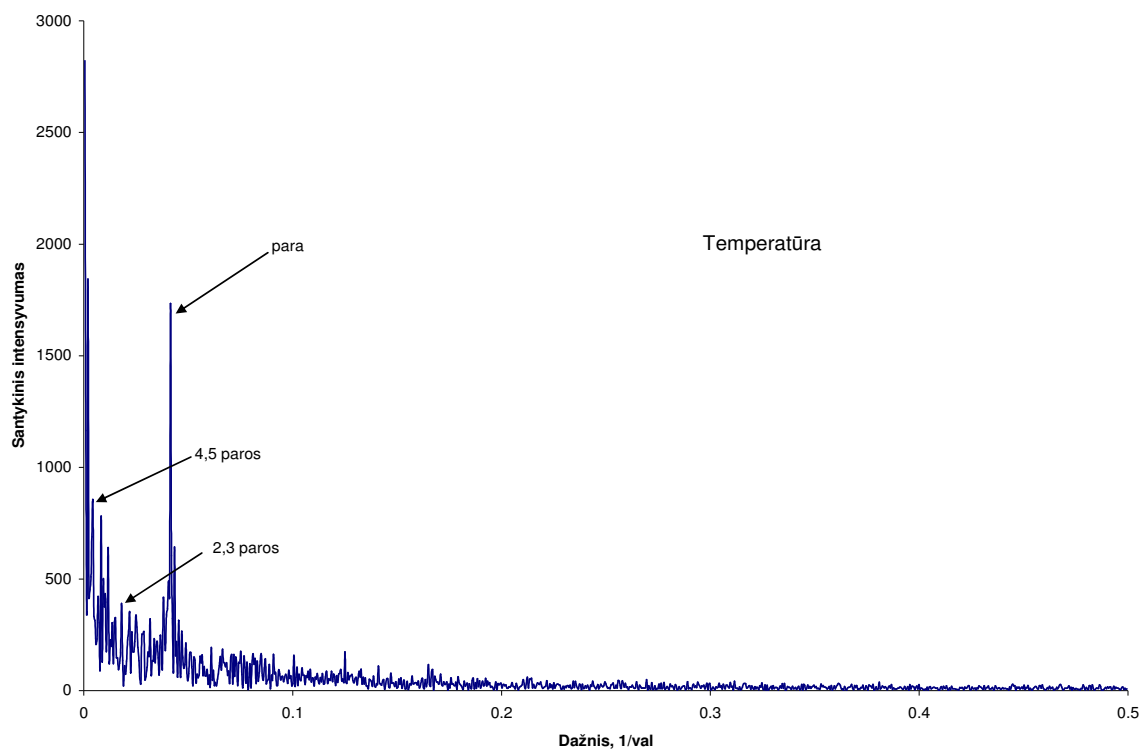
3.24 pav. Vėjo krypties duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės)



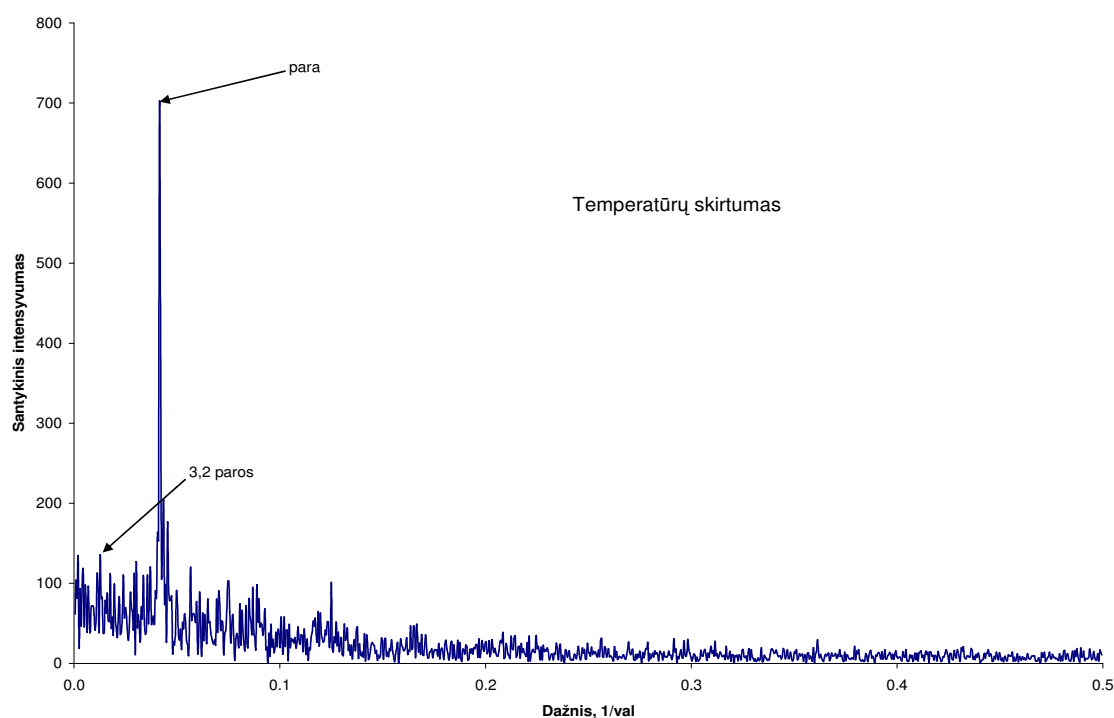
3.25 pav. Vėjo greičio duomenų Furje transformacija (1 val vidutinės reikšmės)



3.26 pav. Santykinės drėgmės duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės)

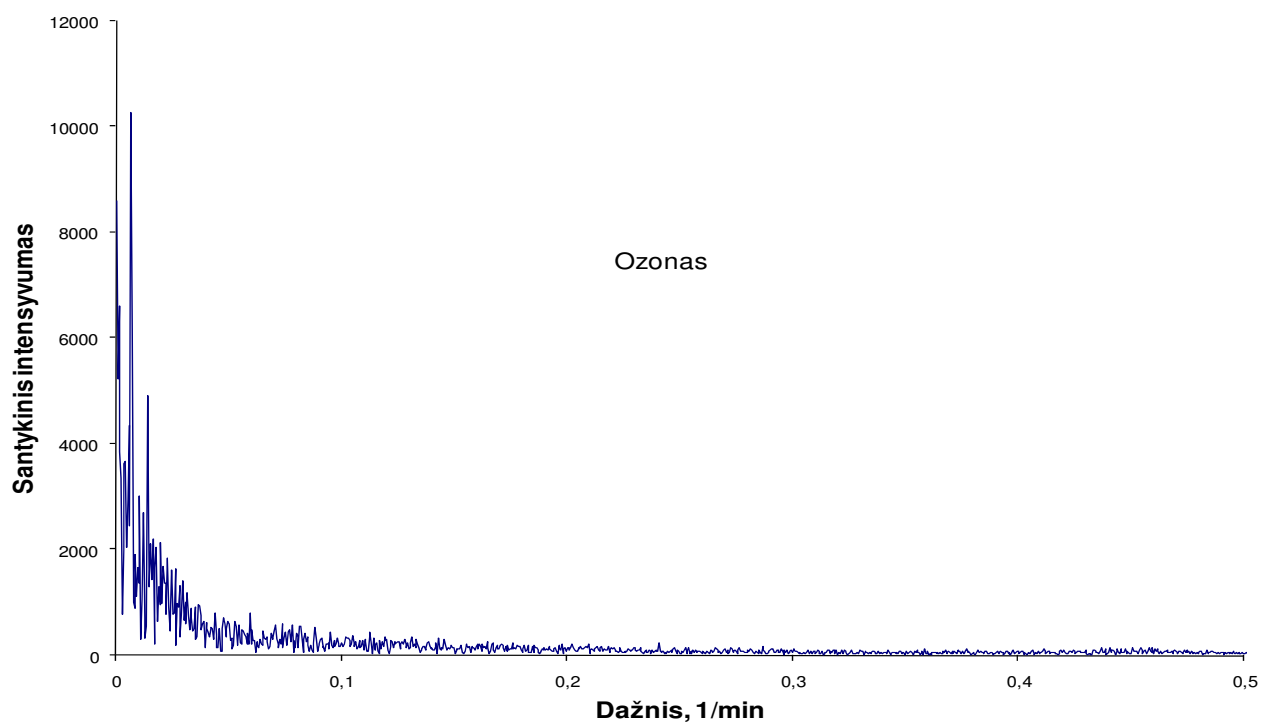


3.27 pav. Temperatūros duomenų Furje transformacija (1 val vidutinės reikšmės)

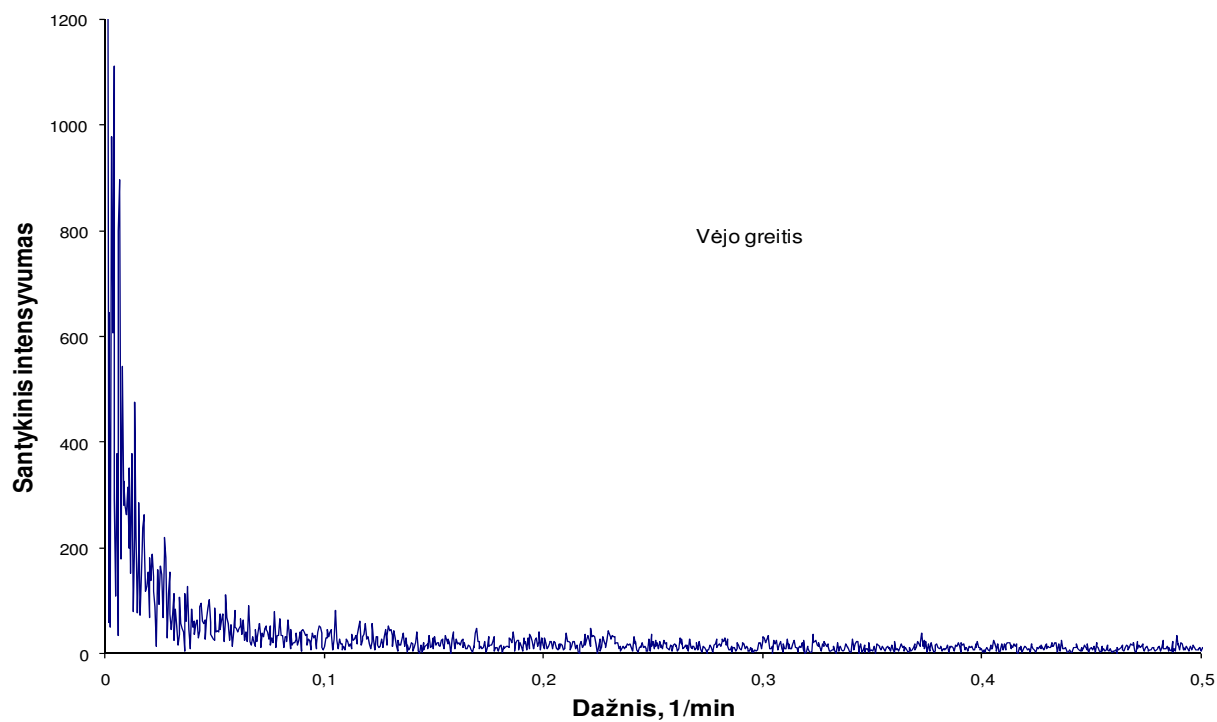


3.28 pav. Temperatūrų skirtumo duomenų Furje transformacija (1 val. vidutinės reikšmės)

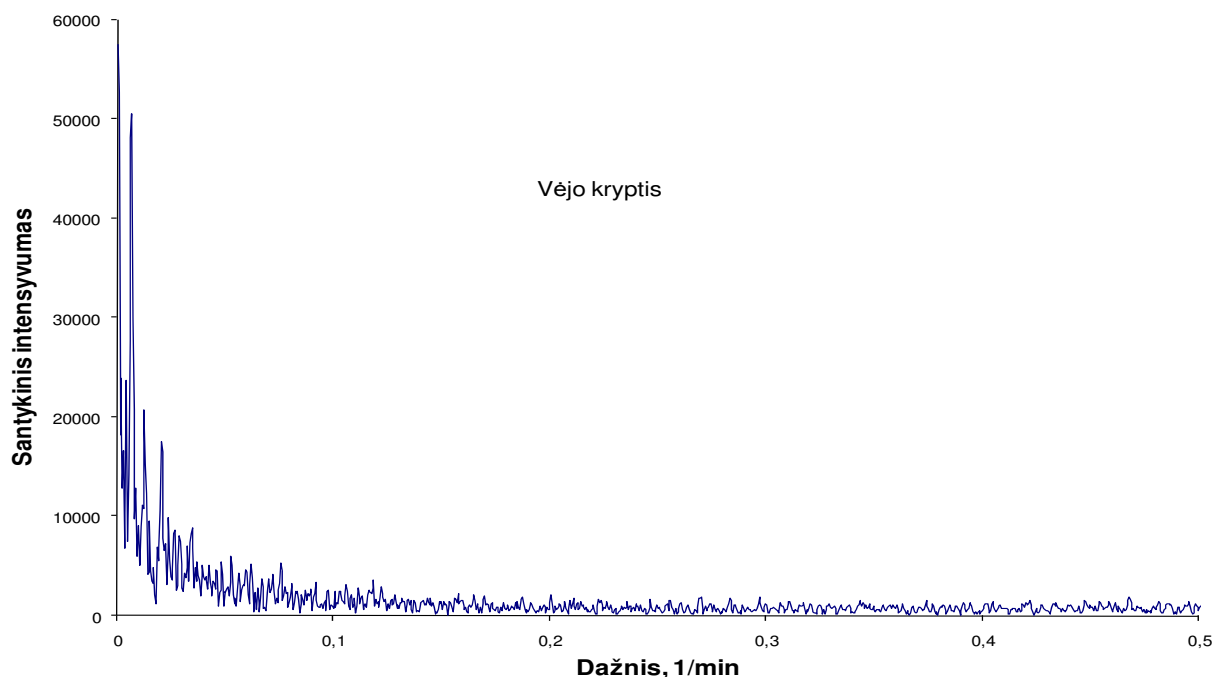
Išanalizavus 10 minučių vidutinės reikšmės vėlgi gauta aiškiai išreikštas paros pikas. Jis sutampa ozono koncentracijos ir vėjo parametrų. Tai rodo, kad ozono koncentracija yra sąlygota vėjo greičio ir krypties.



3.29 pav. Ozono koncentracijos duomenų Furje transformacija (10 min. vidutinės reikšmės)



3.30 pav. Vėjo greičio duomenų Furje transformacija (10 min. vidutinės reikšmės)



3.31 pav. Vėjo krypties duomenų Furje transformacija (10 min. vidutinės reikšmės)

2009 metų Preilos monitoringo stoties duomenų (10 minučių vidurkis) analizė parodė, kad didžiausia ozono koncentracija atmosferos pažemio sluoksnyje stebėta, kai vėjas pūtė nuo jūros, o mažiausia - nuo žemyno. Pasikeitus vėjo kryptčiai ryškiai kinta ir ozono koncentracija. Bet taip pat ir mažai kintant vėjo kryptčiai ozono koncentracija gali kisti. Pastebėta, kad vėjas kinta netolygiai, yra trumpalaikiai svyravimai, sietini su atmosferos turbulentiškumu.

. Turbulentiškumas būna didžiausias dieną, mažiausias - naktį ; virš jūros būna mažesnis, negu virš sausumos. Didėjant vėjo greičiui, turbulentiškumas didėja. Terminis turbulentiškumas būna didesnis vasarą negu žiemą. Vėjo greitis kinta per parą ir per metus. Didžiausias paros vėjo greitis ties paklotiniu paviršiumi būna dieną, mažiausias - naktį. Per metus vėjo greitis kinta įvairiai.

BENDROSIOS IŠVADOS

1. Atlikta ozono koncentracijos ir ultravioletinės spinduliuotės, temperatūros, drėgmės, vėjo greičio ir krypties duomenų analizė Preilos stotyje rodo aiškiai išreikštas šių parametru sezonines ir paros eigas.
2. Ozono koncentracijos ir meteorologinių parametru tarpusavio ryšio stiprumas įvertintas apskaičiavus Pirsono tiesinės koreliacijos koeficientus. Kadangi gautos reikšmės didesnės už kritinės koreliacijos koeficientų vertes esant 5 % ($\alpha < 0,5$) reikšmingumo lygmeniui, galima teigti, kad koreliacinis ryšys tarp šių parametru yra reikšmingas.
3. Parodyta, kad panaudojus trumpalaikės įvairių parametru kaitas, galima identifikuoti vietinių faktorių įtaką ozono koncentracijos pokyčiams. Vidurkinant reikšmes už ilgesnį laiko tarpą, pokyčiai susividurkina ir stebima tik bendra ozono koncentracijos kaitos tendencija.
4. Ryšys tarp valandinių ozono koncentracijos ir UV spinduliuotės nėra stiprus ($r < 0,32$) bet reikšmingas prie $\alpha < 0,5$ reikšmingumo lygmens. Tampresnė koreliacija nustatyta vertinant 10 minučių parametru kaitas prie užterštų oro masių pernašos iš vakarų Europos.
5. Pritaikius Furje analizę parodyta, kad ozono koncentracijos, bei meteorologinių parametru pagrindiniai dažnio pikai sutampa arba yra artimi: pagrindiniai dvylikos valandų periodo pikai gali būti siejami su vėjų brizais pajūrio sąlygoms; ryškūs 24 valandų pikai sietini su paros eigomis; 4-5 parų pikus galima sieti su sinoptinio periodo pokyčiais.

LITERATŪRA

1. Abdul-Wahab, S., Bouhamra, W., Ettouney, H., Sowerby, B. and Crittenden, B.D. 1996. Predicting ozone levels: a statistical model for predicting ozone levels, *Environmental Science and Pollution Research* 3 195-204.
2. Abdul-Wahab, S.A., Bakheit, C.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 (10), 1263-1271.
3. Andersson, C. and Engardt, M. 2010. European ozone in a future climate: importance of changes in dry deposition and isoprene emissions, *Atmospheric Research* 115, 1029-2008.
4. Asha, B. Chelani. 2009. Statistical persistence analysis of hourly ground level ozone concentrations in Delhi, *Atmospheric Research* 92, 244–250.
5. Baur, D., Saisana, M., Schulze, N. 2004. Modelling the effects of meteorological variables on ozone concentration quantile regression approach, *Atmospheric Environment* 38 (28), 4689-4699.
6. Beekmann, M., Ancellet, G., Blonsky, S., De Muer, D., Ebel, A., Elbern, H., Hendricks, J., Kowol, J., Mancier, C., Sladkovic, R., Smit, H. G. J., Speth, P., Trickl, T., and Van Haver. 1997. Regional and global tropopause fold occurrence and related ozone flux across the tropopause, *Atmospheric Chemistry and Physics* 28, 29–44.
7. Botkin, D. B., Keller, E. A. 1998. *Environmental Science*. Wiley and Sons. NY. Toronto, 824.
8. Carslaw, D. C. 2005. On the changing seasonal cycles and trends of ozone at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3441– 3450.
9. Chadyšienė, R., Girgždienė, R., Girgždys, G. 2005. Ultravioletinės spinduliuotės ir pažemio ozono pokyčiai Lietuvoje, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, Vilnius: Technika, 1 , 31-36.
10. Chen, J.L., Islam, S., Biswas, P. 1998. Nonlinear dynamics of hourly ozone concentrations: nonparametric short-term prediction, *Atmospheric Environment* 32(11):1839– 48.
11. Civeroloa, K., Hogrefea, C., Lynnc, B., Rosenthale, J., Jia-Yeong Kua, Soleckif, W., Cox J., Smallg, C., Rosenzweigc, C, Goldbergc, R., Knowltonh, K., Kinney, P. 2007. Estimating the effects of increased urbanization on surface meteorology and ozone concentrations in the New York City metropolitan region. *Atmospheric Environment* 41, 1803–1818.
12. Daniel, Q. Tong, Denise, L. Mauzerall. 2006. Spatial variability of summertime tropospheric ozone over the continental United States: Implications of an evaluation of the CMAQ model. *Atmospheric Environment* 40, 3041–3056.

13. Diffey, B. L. 1991. Solar ultraviolet radiation effects on biological systems. *Phys. Med. Biol.* 36, 3, 299–328.
14. Ding, A. J., Wang, T., Thouret, V., Cammas, J.-P. 2008. Tropospheric ozone climatology over Beijing: analysis of aircraft data from the MOZAIC program, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 8, 1–13.
15. Flaum, J.B., Rao, S.T., Zurbenko, I.G. 1996. Moderating the influence of meteorological conditions on ambient ozone concentrations. *Journal of the Air and Waste Management Association* 46, 35-46.
16. Gardner, M. W. and Dorling, S. R. 2000. Statistical surface ozone models: an improved methodology to account for non-linear behavior. *Atmospheric Environment* 34(1), 21–34.
17. Girgždienė, R., Girgždys, A., M. Frolova, I. Lyulko. Ozone at two stations on the Baltic seashore, *Environmental and Chemical Physics* 22(2) 59-64, 2000.
18. Girgždienė R., Girgždys G. 2003. The Troposphere Ozone – an Indicator of the Environmental Sustainability, *Environmental research, engineering and management* 4, 45-50.
19. Huang, L., Smith, R.L. 1999. Meteorologically-dependent trends in urban ozone. *Environmetrics* 10, 103-118.
20. Klasinc, L., Kezele, N., Pompe M., Sean, P. 2005. Trends, Distribution and Frequency Analysis of Ozone Data from Three Monitoring Stations in Baton Rouge, Louisiana for the Years 1995 to 2005. *CCACAA* 81 (2) 311–318.
21. Juan, G., Jose, D., Guerreroa, M., Soria-Olivasa, E., Jose, L. , Valle, S. 2006. Neural networks for analysing the relevance of input variables in the prediction of tropospheric ozone concentration. *Atmospheric Environment* 40, 6173–6180.
22. Joe, H., Steyn, D.G., Susko, E. 1996. Analysis of trends in tropospheric ozone in the lower Fraser Valley, British Columbia. *Atmospheric Environment* 30, 3413–3421.
23. Lama, K.S., Wang, T.J., Wu, C.L, Y.S. 2005. Study on an ozone episode in hot season in Hong Kong and transboundary air pollution over Pearl River Delta region of China. *Atmospheric Environment* 39, 1967–1977.
24. Langner, J., Bergstrom, R., Foltescu, V. 2005. Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe. *Atmospheric Environment* 39, 1129–1141.
25. Latha, K.M., Badarinath, K.V.S. 2004. Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site. *Geophysical Research Letters* 71, 265–274.
26. Lelieveld, J. and Crutzen, P. J. 1990. Influence of cloud and photochemical processes on tropospheric ozone. *Nature* 343, 227–233.

27. Lietuvos Respublikos Aplinkos monitoringo įstatymas. 2006 m. gegužės 20 d. Vilnius.
28. Lin, C.-Y. C., Jacob, D. J., Munger, J. W., and Fiore, A. M. 2000. Increasing background ozone in surface air over the United States. *Journal of Geophysical Research* 27(21), 3465–3468.
29. Liu, C.M., Huang, C.Y., Shieh, S.L., Wu, C.C. 1994. Important meteorological parameters for ozone episodes experienced in the Taipei basin. *Atmospheric Environment* 28, 159–173.
30. Low, P. S. and Kelly, P. M. 1992. Variations in surface ozone trends over Europe. *Journal of Geophysical Research* 19(11), 1117–1120.
31. Sanchez, M.L., Torre, B., Garcia, M. A., Perez I. 2007. Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range. *Atmospheric Environment* 41, 1302–1314.
32. Mauzerall, D.L., Wang, X. 2001. Protecting Agricultural crops from the effects of tropospheric ozone exposure: reconciling science and standard setting in the United States, Europe, and Asia. *Annual Review of Energy and the Environment* 26, 237–268.
33. McKenzie, R. L., Matthews, W. A., and Johnston, P. V. 1992. The relationship between erythemal UV and ozone derived from spectral irradiance measurements. *Journal of Geophysical Research* 18, 2269–2272.
34. Minoura H. 1999. Some characteristics of surface ozone concentration nob served in an urban atmosphere. *Atmospheric Research* 51,153–169.
35. Musselman, R., Massman, W. 1992. Ozone flux to vegetation and its relationship to plant response and ambient air quality standards. *Atmospheric Environment* 33, 65-73.
36. Nam, J., Kimura, Y., Vizuite, W., Murphy, C., Allen, D. 2006. Modeling the impacts of emission events on ozone formalion in Houston, Texas. *Atmospheric Environment* 40, 5329–5341.
37. NASA. Earth Observatory. Aura: A mission dedicated to the health of Earth's atmosphere. [cited 2 July 2010] http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aura/Aura_3.php.
38. Narumi, D., Kondo, A., Shimoda, Y. 2009. The effect of the increase in urban temperature on the concentration of photochemical oxidants. *Atmospheric Environment*, 43, 14.
39. Pires, J.C.M., Martins, F., Sousa, S.I.V., Pereira, M.C. 2008. Selection and validation of parameters in multiple linear and principal component regressions. *Environmental Modelling & Software* 23, 50-55.
40. Pleijel, H., Wallin, G., Karlsson, P.E. and Skarby, L. 1996. Ozone gradients in a spruce forest stand in relation to wind speed and time of the day. *Atmospheric Environment* 30 (23), 4077-4084.

41. Pudasainee, D., Sapkota, B., Shrestha, L., Kagac, A., Kondoc, A., Inoue, Y. 2006. Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal. *Atmospheric Environment* 40, 8081–8087.
42. Girgždienė, R., Girgždys, A. 2001. The influence of wind parameters on the ozone concentration variation on the Baltic Sea coast. *Environmental and Chemical Physics* 23, 3-4, 112-117.
43. Ribas, A., Penuelas, J. 2006. Surface ozone mixing ratio increase with altitude in a transect in the Catalan Pyrenees. *Atmospheric Environment* 40, 7308–7315.
44. Sean W. Fleming. 2007. An information theoretic perspective on mesoscale seasonal variations in ground-level ozone. *Atmospheric Environment* 41, 5746–5755.
45. Serrano, A., Antón M., Cancillo, M. L., Mateos, V.L. 2006. Daily and annual variations of erythemal ultraviolet radiation in Southwestern Spain. *Geophysical Research Letters* 24, 427–441.
46. 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.
47. Thompson, M. L., Reynolds, J., Cox, H., Guttorp, P., Sampson, P. 2001. A review of statistical methods for tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 35, 617-630.
48. Valuntaitė, V., Štrevičienė, V., Girgždienė, R. 2009. Ozone concentration variations near high-voltage transmission lines. *Journal of environmental engineering and landscape management* 17 (1), 28-35.
49. Wakamatsu, S., Uno, I., Suzuki, M. 1990. A field study of photochemical smog formation under stagnant meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 24, 1037-1050.
50. Wang, T., Wu, Y.Y., Cheung, T., Lam, K.S. 2001. A study of surface ozone and the relation to complex wind flow in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 35, 3203–3215.
51. Wang XK, Lu WZ, Wang WJ, Leung AYT. 2003. A study of ozone variation trend within area of affecting human health in Hong Kong. *Chemosphere* 52(9), 1405–10.
52. Wei-Zhen, L., Xie-Kang, W. 2006. Evolving trend and self-similarity of ozone pollution in central Hong Kong ambient during 1984–2002. *Science of the Total Environment*, 357, 160–168.
53. Xu, D., Yap, D., and Taylor, P. A. 1996. Meteorologically adjusted ground level ozone trends in Ontario *Atmospheric Environment* 30 (7), 1117–1124.