

APLIKACE VÍCEROZMĚRNÝCH STATISTICKÝCH METOD V PROBLEMATICE ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

LUKÁŠ MALEC, FRANTIŠEK SKÁCEL, KAREL
ŠEC a VIKTOR TEKÁČ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
malecl@vscht.cz*

Došlo 13.4.06, přepracováno 14.8.06, přijato 10.10.06.

Klíčová slova: AIM, znečištění ovzduší, diskriminační analýza, shluková analýza

Obsah

1. Úvod
2. Charakteristiky znečišťujících látek
3. Popis studované databáze
4. Použité techniky analýzy dat
 - 4.1. Testování statistických hypotéz
 - 4.2. Diskriminační analýza
 - 4.3. Shluková analýza
5. Charakteristiky jednotlivých stanovišť
6. Souvislosti znečišťujících látek
7. Závěr

1. Úvod

Emise znečišťujících látek a jejich oxidační produkty v atmosféře naší planety mohou způsobit nejen poškození životního prostředí, ale přinášejí i významná zdravotní rizika lidské populaci. Chemické procesy řízené zejména intenzitou slunečního záření jsou důvodem tvorby sekundárních fotochemických polutantů, např. troposférického ozonu. Na chemické struktuře a reaktivitě atmosféry se ovšem podílí také celá řada látek tvořených jinými procesy (např. peroxyhydráty a oxokyseliny dusíku). Nepříznivé účinky těchto látek se projevují zejména ve velkých městech a v průmyslových aglomeracích, ale jsou jimi postiženy i zemědělské plodiny a rozsáhlé lesní porosty.

Problematika znečištění ovzduší je analyzována statistickými metodami zjišťujícími prognózy kvality ovzduší, trendy rozložení znečišťujících látek v atmosféře a mechanismy vedoucí k jejich vzájemným transformacím¹. Kromě obvyklých modelových výpočtů na základě emisních bilancí jsou v České republice mnoha organizacemi aplikovány geostatistické postupy a nástroje mapové alge-

bry geografického informačního systému na síti stacionárních či mobilních imisních stanovišť². Tato studie prezentuje možnosti aplikace jiných metod z oblasti vícerozměrné statistiky (resp. shlukové a diskriminační analýzy), které se vyznačují nižšími požadavky na přesná data a jednoznačnou interpretací výsledků.

Tento text se zabývá porovnáním dat dvanácti stanovišť AIM (automatizovaného imisního monitoringu) na území hlavního města Prahy. Podrobné informace těchto stanovišť jsou uvedeny na webových stránkách Českého hydrometeorologického ústavu³ a nejsou dále diskutovány. Cílem a podstatou studie je vypracování metodiky zmíněných statistických metod, jejich aplikace a výsledné návrhy dalšího vývoje automatizovaného imisního monitoringu na území našeho hlavního města. Byla analyzována vhodnost umístění stacionárních stanovišť, vzájemné souvislosti jednotlivých znečišťujících látek a otázky týkající se rozsahu měřených látek pro vybraná stanoviště.

2. Charakteristiky znečišťujících látek

Problematiku znečištění ovzduší lze charakterizovat dávnou historií, sahající až do 13. století, a významnou spojitostí s masovým spalováním všech druhů fosilních paliv. Transformace některých znečišťujících látek spolu se závažnými vlivy na lidské zdraví a okolní prostředí jsou diskutovány v několika následujících odstavcích.

Známým antropogenním zdrojem SO₂ je spalování fosilních paliv a některé průmyslové operace (např. tavení rudy). V mnoha případech dochází k transportu tohoto analytu na velké vzdálenosti za současné tvorby aerosolů a kyselých dešťů. Oxid siřičitý se snadno rozpouští ve vodě za tvorby kyseliny siřičité, hydrogensiřičitanu a siřičitanu, které mohou být v atmosféře následně oxidovány na kyselinu sírovou⁴. Člověk přijímá tuto látku inhalací, přičemž vzhledem k dobré rozpustnosti SO₂ ve vodě je převážná část absorbována na povrchu sliznice nosní a sliznic horních cest dýchacích⁵. Expozice SO₂ může vést ke změnám plicních funkcí, anomáliím chromosomů a výměnám chromtidů bílých krvinek, přičemž dlouhodobá expozice může způsobit cytotoxické efekty⁶. Oxid siřičitý společně s oxidem dusičitým mají významné negativní vlivy na životní prostředí. Vzniklé aerosoly obou znečišťujících látek narušují konstrukce budov, zhoršují viditelnost, okyselují jezera a mají nepříznivý vliv na lesní porosty.

Do nedávné doby byly zvýšené obsahy oxidů dusíku, CO a olova považovány za významné parametry indikující znečištění ovzduší dopravou. Přísné emisní kontroly a eliminace olovnatých benzínů ovšem v současné době snížily obsahy těchto látek v okolním ovzduší. Toxicita NO_x (suma obsahů oxidu dusnatého a dusičitého) je vztažena zejména k oxidu dusičitému, který má nejvýznamnější vliv na lidské zdraví⁵. Oxidy dusíku reagují v atmosféře za vzniku přízemního ozonu, popř. karcinogenních a mutagenních produktů jako peroxyacetylitrátu a polycyklických aromatických uhlovodíků⁴. Oxid dusičitý reaguje v plicích tekutinách na dusitanový ion, který vstupuje do

krve a následně interaguje s hemoglobinem. Dlouhodobá expozice může způsobit edém plic, poškození očí a potíže se zažíváním⁶. Zvýšené obsahy CO vedou ke snížení hmotností novorozenců a častějšímu výskytu náhlých úmrtí kojenců. Expozice olova pak může výrazně zvýšit krevní tlak, popř. poškodit centrální nervový systém, játra a ledviny.

Troposférický ozon je sekundární polutant vznikající fotochemickými procesy v přítomnosti těkavých organických látek a oxidů dusíku. Vyšší obsahy ozonu souvisejí s vysokými teplotami ovzduší a mohou se vyskytnout ve velkých vzdálenostech od zdrojů znečištění. Ozon je složkou fotochemického smogu a může být doprovázen zvýšenými obsahy látek, jako jsou peroxyacetylnitrát, kyselina dusičná a peroxid vodíku⁵. Vzhledem k nízké rozpustnosti ve vodě proniká ozon do plicních sklípků a poškozuje mechanické funkce plic. Tato poškození se projevují tlakem na hrudi, kašlem, dýchavičností a snížením plicních funkcí⁶. Expozice ozonu dále zhoršuje průběh astmatu a zvyšuje náchylnost k respiračním onemocněním, např. k zápalu plic a k zánětu průdušek. Ozon je silné oxidační činidlo a v přízemní vrstvě atmosféry reaguje s mnoha složkami životního prostředí⁴. Jeho vysoké obsahy mohou způsobit snížení růstu osevů, poškození listů a pokles odolnosti rostlin vůči škůdcům a změnám počasí.

Suspendované částice jsou tvořeny chemickými látkami anizotropní povahy, jejichž složení se mění v závislosti na poloze, emisních zdrojích a meteorologických podmínkách. Tyto látky se vyznačují bimodálním rozdělením velikosti částic⁷. Mezi významné antropogenní zdroje těchto analytů patří spalování fosilních paliv, obrušování pneumatik a konstrukcí, popř. emise zemědělských výrob. Částice s aerodynamickými průměry menšími než 10 μm (frakce prachu PM_{10}) mohou pronikat do plicních sklípků, přičemž větší částice jsou absorbovány na povrchu sliznic horních dýchacích cest. Frakce prachu s větším aerodynamickým průměrem než 2,5 μm pochází z emisí půdního prachu a majoritně obsahuje prvky křemík, hliník a kyslík. Částice menších průměrů jsou významně produkovány např. dieselovými motory a obsahují zejména sírany, dusičnany, organické látky, popř. metastabilní složky⁴. Částice prachu s menšími aerodynamickými průměry než 2,5 μm vyvolávají snížení plicních funkcí, dýchavičnost a celé spektrum plicních a kardiovaskulárních chorob. Dlouhodobá expozice částicím větších aerodynamických průměrů pak zhoršuje průběhy některých onemocnění jako je astma⁸. Dále byla zjištěna souvislost výskytu karcinogenních onemocnění a inhalace některých složek suspendovaných částic.

Těkavé organické látky jsou definovány⁹ jako všechny organické sloučeniny s výjimkou methanu, jejichž normální bod varu je menší nebo roven 250 °C. Antropogenní zdroje těchto sloučenin zaujímají minoritní podíl všech emisí a patří mezi ně užívání rozpouštědel a změkčovadel v průmyslu, popř. nedokonalé spalování a úniky paliv v automobilové či letecké dopravě⁴. Účinky těchto látek na lidské zdraví jsou podrobně studovány zejména v oblasti pracovního ovzduší a bude zde zmíněn pouze jejich úzký

výběr. Expozice benzenu může vést k úbytku kostní dřevě a vyvolává anémii, leukopenii a trombocytopenii. Benzen je klasifikován jako známý karcinogen. Zvýšený obsah xylenu může způsobit dysfunkci mozku a poruchy centrálního nervového systému, přičemž vykazuje silnější akutní toxicitu než jeho strukturální analogy⁶. Další látkou, která patří do této skupiny, je např. formaldehyd, který v atmosféře urychluje tvorbu přízemního ozonu a je klasifikován jako pravděpodobný karcinogen.

3. Popis studované databáze

Tato studie užívá databáze stanovišť AIM hlavního města Prahy registrovaných v Informačním systému kvality ovzduší a provozovaných Českým hydrometeorologickým ústavem. Data byla poskytnuta ve formě hodinových aritmetických průměrů hmotnostních koncentrací (20 °C a 101,325 kPa) měřených znečišťujících látek a pokrývala období jednoho roku (srpen 2004 až červenec 2005). Předmětem studie je imisní databáze dvanácti stanovišť, jejichž základní údaje (názvy, kódy a oficiální klasifikaci) uvádí tabulka I. Ostatní stanoviště byla vyloučena pro pozdní zahájení provozu (MEC – Měcholupy a SUC – Suchdol), pro rozsah měřených látek (LEG – Legerova) či ukončení měřicího programu (např. stanoviště KOM – Komořany, RUZ – Ruzyně a POC – Počernická).

Zkoumaná imisní data zahrnují celý rozsah látek sledovaných automatizovanými měřicími stanicemi, přičemž pouze oba oxidy dusíku (NO a NO_2), oxid siřičitý a frakce prachu PM_{10} jsou analyzovány na všech stanovištích. Metody stanovení analytů jsou zcela standardní¹⁰: IR-korelační absorpční spektrometrie CO, radiometrické sta-

Tabulka I
Základní údaje stanovišť AIM

| Kód | Klasifikace ^a | Název |
|-----|--------------------------|----------------|
| BRA | T/U/R | Braník |
| KAL | T/U/C | Karlín |
| KOB | B/S/R | Kobylisy |
| LIB | B/S/R | Libuš |
| MLY | T/U/RC | Mlynářka |
| REP | T/U/C | nám. Republiky |
| RIE | B/U/NR | Riegerovy sady |
| SMI | T/U/RC | Smíchov |
| STO | B/U/R | Stodůlky |
| VEL | B/S/R | Veleslavin |
| VRS | T/U/R | Vršovice |
| VYN | T/U/CR | Vysočany |

^a Podle typu stanice (T – dopravní, B – pozad'ová), typu zóny (U – městská, S – předměstská) a charakteristiky zóny (R – obytná, C – obchodní, N – přírodní)

novení frakce prachu PM_{10} , UV absorpční fotometrie O_3 , chemiluminiscenční stanovení obou oxidů dusíku, UV fluorescence SO_2 a plynová chromatografie (plameno-ionizační či fotoionizační detekce) těkavých organických látek jako benzen (BZN), ethylbenzen (EBZN), suma *m*- a *p*-xylynu (MPXY), *o*-xylen (OXY) a toluen (TOL).

Databáze byla vzhledem ke znalosti denních průběhů obsahů jednotlivých analytů upravena vypuštěním dnů, ve kterých se mezi sedmou hodinou ranní a devátou hodinou večerní (středoevropského času) vyskytla více než třetina chybějících hodnot. Z důvodu lepší interpretace výsledků a vzhledem k legislativnímu posuzování imisních zátěží¹¹ pokračovala úprava dat výběrem denních maximálních hodnot, standardním postupem při studiu procesů vzniku přizemního ozonu a dalších znečišťujících látek^{12,13}. Vzhledem k rozsahu sledovaných analytů poskytlo nejméně získaných dat stanoviště BRA, dále pak stanoviště RIE a VEL.

Území hlavního města Prahy patří v současné době mezi nejvíce zatížené oblasti České republiky¹⁴. Hlavním problémem je obsah frakce prachu PM_{10} . Mnohá stanoviště (zejména SMI, LEG a MLY) překračují meze tolerance 24 hodinových průměrů tohoto analytu, přičemž stanoviště SMI překračuje meze i v průměru za kalendářní rok. Obsahy NO_2 překračují imisní limity v dopravně exponovaných lokalitách (LEG, REP a SMI). Významným problémem je dále obsah troposférického ozonu, jehož cílové imisní limity jsou překračovány na stanovištích KOB, LIB, VEL a VYN. Ostatní analyty nejsou z hlediska imisního zatížení pro Prahu významné.

Mnoho sledovaných znečišťujících látek ukázalo vysokou hodnotu koeficientu šikmosti (například 6,542 u analytu BZN a 4,554 u analytu SO_2), proto byly denní maximální hodnoty oxidu siřičitého, BZN, OXY a MPXY transformovány dekadickým logaritmem, který poskytoval uspokojivé výsledky. Je nutno poznamenat, že obsahy frakce prachu PM_{10} , NO_x a SO_2 nevykázaly na žádném ze stanovišť významnou kolinearitu. Nejnižší hodnota determinantu výběrové korelační matice byla nalezena u stanoviště MLY, a to 0,397.

4. Použité techniky analýzy dat

Z množství technik užívaných ve vícerozměrné statistické analýze (např. metoda hlavních směrů, kanonická korelační analýza, diskriminační a faktorová analýza) byly vybrány dvě, kterými jsou shluková analýza (CA) a diskriminační analýza (DA). V tomto textu jsou užity nestranné odhady kovariančních a korelačních matic. Výjimku tvoří pouze testování rovnosti kovariančních matic, ve kterém je užito maximálně věrohodných odhadů. Všechny statistické a matematické výpočty byly provedeny v programovém prostředí MATLAB 7 s upravenými programy Statistického toolboxu verze 5.

Obě vybrané techniky jsou celosvětově užívány v problematice životního prostředí, jako je znečištění povrchových a podzemních vod či dešťových srážek, znečištění

ovzduší a sledování klimatických změn. Příkladem aplikací těchto metod je např. studie vlivu nadmořské výšky na obsah ozonu v blízkosti alpského masivu¹⁵, studie látkové výměny mezi stratosférou a troposférou¹⁶, identifikace faktorů ovlivňujících složení odpadních vod z hlediska sezónních změn a způsobů čištění¹⁷ nebo studie vlivu okolního prostředí a různých zdrojů znečištění na chemické složení dešťových srážek¹⁸.

Technika DA se zabývá zjišťováním míry separace (odlišnosti) jednotlivých stanovišť v rozsahu tří znečišťujících látek, kterými jsou frakce prachu PM_{10} , NO_x a SO_2 , určením jejich příspěvků k separaci a zkoumáním některých vlivných bodů analýzy. Zjištění významnosti separace všech stanovišť je nedílnou součástí diskriminační analýzy¹⁹ a je testováno hypotézami rovnosti aritmetických průměrů sledovaných analytů při zvolené hladině významnosti 5 %. Souvislosti většího rozsahu znečišťujících látek jsou dále zjišťovány shlukovou analýzou²⁰ užitím hierarchických aglomerativních postupů.

4.1. Testování statistických hypotéz

Významnost separace jednotlivých stanovišť AIM byla testována hypotézou rovnosti aritmetických průměrů²⁰ obsahů tří znečišťujících látek užitím Wilkova kritéria Λ . Hypotéza byla zamítnuta²¹ s výslednou hodnotou 0,687 při tabelované přibližné hodnotě 1. Vzhledem k zamítnutí hypotézy rovnosti výběrových kovariančních matic¹⁹ všech dvanácti stanovišť (aproximované rozdělením χ -kvadrát) byla testována další kritéria rovnosti aritmetických průměrů pro jednotlivá stanoviště (Pillaiovo a Lawley-Hotellingovo). Tato kritéria byla transformována F-rozdělením²² a opět zamítnuta s výslednými hodnotami 44,072 a 47,282 při tabelované přibližné hodnotě obou statistik 1.

4.2. Diskriminační analýza

Nejprve označme \mathbf{B} a \mathbf{W} výběrové kovarianční matice mezi třídami (stanovišti) a uvnitř tříd²⁰ řádu n vytvořené z centrováných původních proměnných \mathbf{x} . Hledáme koeficienty \mathbf{a} , $\mathbf{a}^T \in \mathbb{R}^n$, $\mathbf{a} \neq \mathbf{0}$ lineárních kombinací (diskriminační proměnné) $\mathbf{a}^T \mathbf{x}$ užitím maximalizace výrazu $F(\mathbf{a}) = (\mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{a}) / (\mathbf{a}^T \mathbf{W} \mathbf{a})$. Protože platí $F(\alpha \mathbf{a}) = F(\mathbf{a})$, jsou maxima $F(\mathbf{a})$ shodná s maximem $\mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{a}$ za podmínky normalizace $\mathbf{a}^T \mathbf{W} \mathbf{a} = 1$. Užitím metody Lagrangeových multiplikátorů²³ nastávají tato maxima ve stacionárních bodech funkce $\mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{a} - \lambda(\mathbf{a}^T \mathbf{W} \mathbf{a} - 1)$, pro něž platí rovnost $(\mathbf{W}^{-1} \mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{a} = \mathbf{0}$. Koeficienty \mathbf{a} jsou tedy vlastní vektory matice $\mathbf{W}^{-1} \mathbf{B}$, odpovídající spektru vlastních čísel λ . Je zavedena standardizace koeficientů diskriminačních proměnných¹⁹ pomocí diagonální matice $\sqrt{\text{diag}(\mathbf{W})}$.

4.3. Shluková analýza

Souvislosti znečišťujících látek určují Pearsonovy korelační koeficienty (resp. výběrové korelační matice). Vzhledem ke skutečnosti, že analýza užívá míru nepodob-

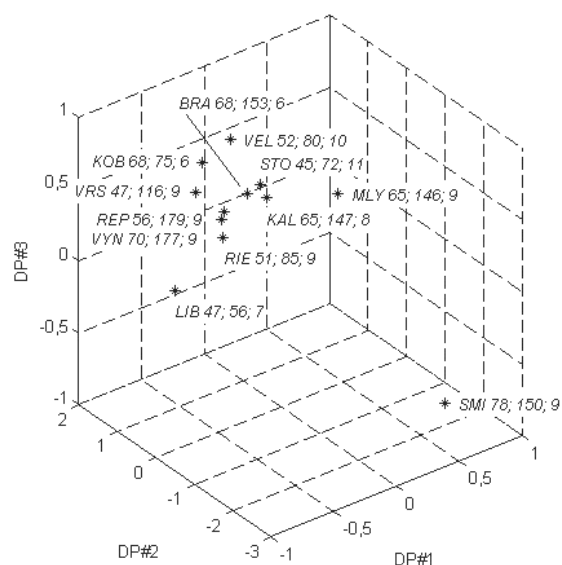
ností¹⁹, byly jednotlivé prvky výběrových korelačních matic nahrazeny výrazem $1 - r$ či užitím absolutní hodnoty pomocí výrazu $1 - |r|$. Ze známých hierarchických postupů nejbližšího a nejvzdálenějšího souseda, Wardovy metody, průměrové a centroidní metody byl nevhodnější postup určen kritériem kofenetické korelace. Ve shodě s literaturou²⁰ se zcela nevhodnější ukázala metoda průměrová s hodnotami kofenetického korelačního koeficientu stanoviště LIB 0,825 a stanoviště SMI 0,849. Výstupem uvedené analýzy jsou stromové diagramy²⁴ (dendrogramy) s uvedenými hladinami spojování shluků.

5. Charakteristiky jednotlivých stanovišť

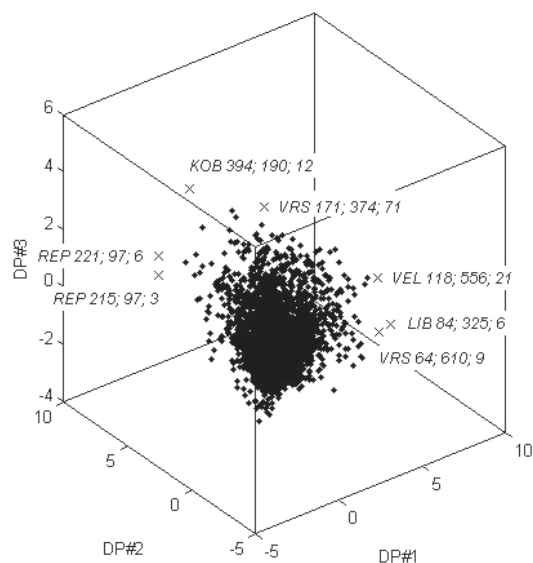
Úkolem tohoto oddílu bylo určit charakteristiky jednotlivých stanovišť AIM, jako je určení míry separace stanovišť, příspěvky původních proměnných k diskriminačním proměnným (DP), význam diskriminačních proměnných a diskuse vlivných bodů. Tato úloha je řešena diskriminační analýzou užitím sumy obou oxidů dusíku a dalších látek sledovaných na všech stanovištích. Příspěvky původních proměnných jsou dány koeficienty diskriminačních funkcí a významnost jednotlivých diskriminačních proměnných je určena procentickým podílem jednotlivých vlastních čísel matice $\mathbf{W}^{-1}\mathbf{B}$ k sumě všech vlastních čísel. Tabulka II uvádí oba zmíněné výsledky diskriminační analýzy.

Na separaci všech uvažovaných stanovišť AIM hlavního města Prahy se tedy podílí zejména suma obou oxidů dusíku (první DP s 67,48 % významu) a frakce prachu PM_{10} (druhá DP). Třetí diskriminační proměnná vykazuje nejvyšší souvislost s obsahem SO_2 a má také významný podíl na separaci stanovišť. První diskriminační proměnná vykazovala téměř čistou souvislost pouze se sumou obou oxidů dusíku. U druhé diskriminační proměnné se projevil efekt opačného působení obsahu SO_2 vzhledem k frakci prachu PM_{10} , u třetí pak kladný vliv znečišťujících látek frakce prachu PM_{10} a SO_2 .

Vzhledem k významnému podílu třetí diskriminační proměnné na separaci stanovišť byly získané proměnné vyneseny do třírozměrných pravoúhlých souřadnicových systémů. Tyto systémy jsou vzhledem k užití normalizační podmínce diskriminační analýzy pouze užívanou aproximací reálného stavu. Centroidy ve formě aritmetických průměrů pozorování pro jednotlivá stanoviště uvádí obr. 1



Obr. 1. Centroidy jednotlivých stanovišť



Obr. 2. Diskriminační skóre stanovišť

Tabulka II

Některé výsledky postupu DA

| DP | Koeficienty | | | Významnost [%] |
|------|------------------|---------------|---------------|----------------|
| | PM_{10} | NO_x | SO_2 | |
| DP#1 | -0,199 | 1,127 | -0,262 | 67,48 |
| DP#2 | 1,155 | -0,377 | -0,644 | 26,28 |
| DP#3 | 0,385 | -0,125 | 0,839 | 6,24 |

a všechna pozorování (diskriminační skóre) se zvýrazněním vlivných bodů pak obr. 2. Zjednodušení interpretace přináší uvedení hodnot denních maximálních obsahů (vlivné body) a mediánů denních hodinových maxim (centroidy stanovišť) v obou obrázcích. Tyto hodnoty jsou uváděny v jednotkách $\mu\text{g m}^{-3}$ a v pořadí frakce prachu PM_{10} , NO_x a SO_2 .

Na obr. 1 je patrný vysoký rozptyl centroidů jednotlivých stanovišť, přičemž největší míru separace vykázalo dopravní stanoviště SMI. Je zřejmé, že hlavním důvodem této separace jsou vysoké obsahy frakce prachu PM_{10} . Významnou odlišnost dále vykázaly lokality MLY a LIB. Dopravní stanoviště MLY lze popsat zvýšenými obsahy sumy obou oxidů dusíku a frakce prachu PM_{10} ; pozadové stanoviště LIB pak velmi nízkými obsahy všech tří znečišťujících látek. Centroidy ostatních stanovišť tvoří téměř kompaktní shluk. Lokality REP a VYN jsou si vzájemně nejvíce podobné se shodnou klasifikací dopravního, městského a obchodního stanoviště.

Vlivné body diskriminačního skóre na obr. 2 vyjadřují extrémní hodnoty obsahů znečišťujících látek pro jednotlivá stanoviště. Výjimku tvoří obsah frakce prachu PM_{10} (resp. maximální hmotnostní koncentrace $394 \mu\text{g m}^{-3}$) na stanovišti KOB, který je současně totožný s maximálním obsahem celého souboru dat. Maximální hmotnostní koncentrace sumy obou oxidů dusíku a SO_2 byly v uvažovaném období zahrnujícím srpen 2004 až červenec 2005 zjištěny na stanovištích MLY a BRA.

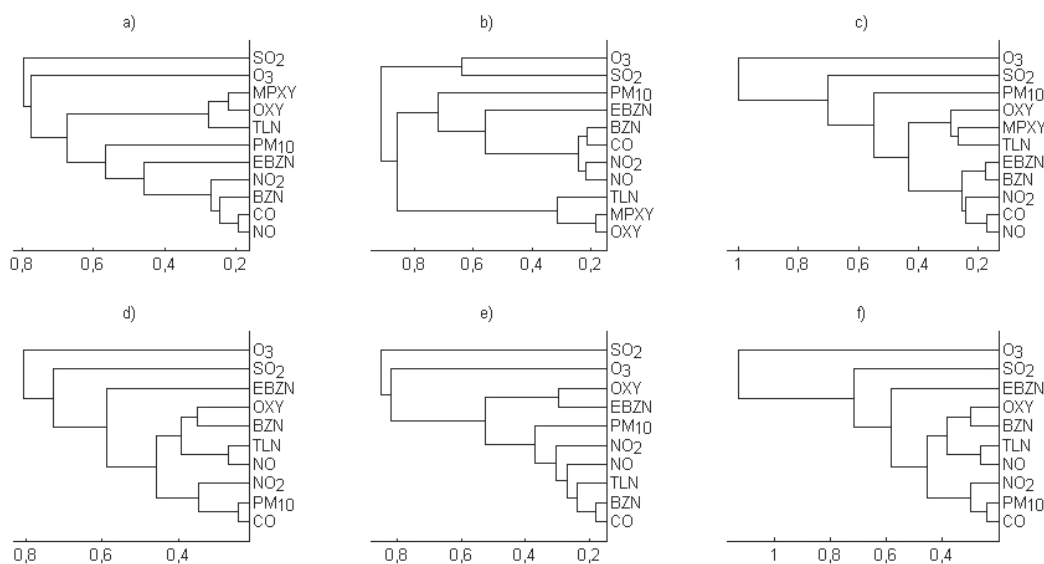
6. Souvislosti znečišťujících látek

Následujícím úkolem bylo zjištění vzájemných souvislostí maximálních obsahů celého souboru analytů reprezentovaných SO_2 , frakcí prachu PM_{10} , oběma oxidy dusíku, řadou těkavých organických látek, O_3 a CO. Tyto souvislosti řeší shluková analýza a zvolený postup průměrové metody aplikovaný na stanoviště LIB a SMI se zcela odliš-

ným charakterem a klasifikací. Pro zjištění vlivu změn rozptylových podmínek a imisního zatížení²⁵ byly některé souvislosti měřených látek studovány odděleně pro topnou a letní sezónu. Na obr. 3 jsou uvedeny výsledky shlukové analýzy řešené mírou nepodobnosti tj. bez použití absolutní hodnoty i s jejím použitím. Na stanovišti LIB byl vzhledem k nedostatku naměřených dat vypuštěn parametr MPXY.

Užití absolutní hodnoty na prvky výběrových korelačních matic – viz body a) a d) vykázalo nízkou souvislost obsahů ostatních znečišťujících látek vzhledem k SO_2 a ozonu s nejbližšími hladinami spojení 0,797 stanoviště SMI a 0,805 stanoviště LIB. Stanoviště SMI ukázalo výraznou korelaci znečišťujících složek oxidu uhelnatého a NO (hladina spojení 0,194); stanoviště LIB lze naopak popsat výraznou korelací frakce prachu PM_{10} a CO s hladinou spojení 0,245. Dále lze pozorovat nižší vzájemnou korelaci všech sledovaných organických látek stanoviště SMI oproti stanovišti LIB.

Byly zjišťovány souvislosti obsahů znečišťujících látek bez užití absolutní hodnoty a zvláště pro topnou a letní sezónu – viz body b), c), e) a f) uvedené na obr. 3. V případě letní sezóny obou stanovišť lze pozorovat výrazně nižší korelaci obsahu SO_2 vůči ostatním analytům s nejbližšími hladinami spojení O_3 a oxidu siřičitého 0,913 pro stanoviště SMI a 0,82 pro stanoviště LIB. Stanoviště SMI vykazuje v obou sezónách vysokou korelaci obsahu BZN, CO, NO a oxidu dusičitého. V topné sezóně je na stanovišti SMI oproti stanovišti LIB (hladina spojení 0,584) patrná výraznější korelace všech měřených organických látek, přičemž v sezóně letní se tento jev zcela obrací.



Obr. 3. Dendrogramy znečišťujících látek s příslušnými hladinami spojování na osách úseček: a) stanoviště SMI – celé období, b) SMI – letní sezóna, c) SMI – topná sezóna, d) LIB – celé období, e) LIB – letní sezóna, f) LIB – topná sezóna

7. Závěr

Vicerozměrné statistické metody (CA a DA) aplikované na databázi stanovišť AIM hlavního města Prahy poskytly zajímavé informace ohledně vhodnosti umístění stanovišť a rozsahu sledovaných znečišťujících látek. Prvním krokem studie bylo testování hypotézy rovnosti aritmetických průměrů znečišťujících látek pro všechna stanoviště Pillaiovým, Lawley-Hotellingovým a Wilkovým kritériem a následně zamítnutí na hladině významnosti 5 %. Žádnou ze sledovaných lokalit nelze tedy považovat za nadbytečnou.

Diskriminační analýza prokázala velký význam měření NO_x a frakce prachu PM_{10} na všech stanovištích. Nejvíce odlišnými se ukázaly dopravní stanoviště SMI a MLY a pozadové stanoviště LIB, což ukazuje na nutnost zvýšení počtu stanovišť zejména v lokalitách zatížených hustou dopravou. Stanoviště REP a VYN se shodnou klasifikací dopravního, městského a obchodního stanoviště pak vykazaly největší podobnost. Bylo zjištěno, že stanoviště REP, VRS a KOB jsou charakterizovány vysokým počtem extrémních hodnot obsahů znečišťujících látek daných meteorologickými podmínkami a zvýšeným emisním zatížením. Shluková analýza aplikovaná na stanoviště LIB a SMI vykazovala nízkou souvislost obsahů SO_2 a O_3 vůči ostatním znečišťujícím látkám. Vzhledem k dlouhodobému vývoji obsahů těchto látek a poloze sledovaných lokalit lze tedy doporučit rozšíření měřicí sítě obsahu ozonu. Dále byla zjištěna možnost redukce znečišťujících látek CO, NO a frakce prachu PM_{10} na vybraných stanovištích. Topnou sezónu lze na stanovišti LIB oproti stanovišti SMI charakterizovat nižší korelací všech těkavých organických látek. Stanoviště SMI vykazuje v obou sezónách významnou souvislost obsahů BZN, CO, NO a oxidu dusičitého, což indikuje silné dopravní zatížení.

Tato práce byla podpořena z výzkumného záměru MSM 6046137304. Autoři děkují RNDr. Josefu Kederovi, CSc. a Mgr. Janu Horálkovi (Český hydrometeorologický ústav) za podnětné připomínky v průběhu řešení projektu.

LITERATURA

- Thompson M. L., Reynolds J., Cox L. H., Guttorp P., Sampson P. D.: *Technical Report Series No. 26*. National Research Center for Statistics and the Environment, Washington 1999.
- Kotlík B., Kazmarová H., Keder J.: *Ochrana ovzduší 15*, 6 (2003).
- http://www.chmi.cz/uoco/isko/isko2/locality/pollution_locality/region_district_2731.html, staženo 16. února 2006.
- McDow S. R., Tollerud D. J., v knize: *Occupational, Industrial, and Environmental Toxicology* (Greenberg M., Hamilton R., Phillips S., McCluskey G., ed.), sv. III., 2. vyd. Mosby, Philadelphia 2003.
- Žádníková D.: *Hygiena 47*, 183 (2002).
- Wexler P., Anderson B. D., Peyster A., Gad S. C. (ed.): *Encyclopedia of Toxicology*. 2. vyd. Elsevier, Oxford 2005.
- Spurný K. R.: *International Workshop on Aerosol Inhalation, Lung Transport, Deposition and the Relation to the Environment* (Marijnissen J. C. M., Graddon L., ed.), str. 175. Kluwer, Dordrecht 1995.
- Gao X., Yu Q., Chen L.-M.: *Biomed. Environ. Sci.* 18, 349 (2005).
- Zákon č. 86/2002 Sb. *o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů* (zákon o ochraně ovzduší). Sbírka zákonů 2005, částka 165, str. 8792.
- Lodge J. P.: *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3. vyd. CRC Press, Boca Raton 1988.
- Nářízení 350/2002 Sb., *kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší ze dne 3.7.2002* (v platném znění).
- Reynolds J. H., Caccia D., Sampson P. D., Guttorp P.: *Technical Report Series No. 025*. National Research Center for Statistics and the Environment, Washington 1999.
- Vinuesa J.-F., Mirabel P., Ponche J.-L.: *Atmos. Environ.* 37, 1757 (2003).
- Dostálová Z., Hůnová I., Novák V., Ostatnická J., Prošková J., Sládeček J.: *Znečištění ovzduší a atmosférická depozice v datech – tabelární ročenka, Česká republika 5005*. ČHMÚ, Praha 2006.
- Lavecchia C., Angelino E., Bosio C., Musitelli A., Bernasconi A.: *5th International Conference on Air Pollution: Modelling, Monitoring and Management* (Power H., Tirabassi T., Brebbia C. A., ed.), str. 597. Computational Mechanics Publications, Southampton 1997.
- Borchi F., Marengo A.: *Atmos. Environ.* 36, 1123 (2002).
- Singh K. P., Malik A., Mohan D., Sinha S., Singh V. K.: *Anal. Chim. Acta* 532, 15 (2005).
- Prada-Sanchez J. M., Garcia-Jurado I., Gonzalez-Manteiga W., Fiestras-Janeiro M. G., Espada-Rios M. I., Lucas-Dominguez T.: *Water, Air, Soil Pollut.* 69, 37 (1993).
- Krzanowski W. J.: *Principles of Multivariate Analysis: A User's Perspective*. Oxford University Press, New York 2003.
- Rencher A. C.: *Methods of Multivariate Analysis*. 2. vyd. Wiley, New York 2002.
- Kres H.: *Statistical Tables for Multivariate Analysis*. Springer, New York 1983.
- Lindley D. V., Scott W. F.: *New Cambridge Statistical Tables*. 2. vyd. Cambridge University Press, Cambridge 1995.
- Rektorys K.: *Přehled užité matematiky I*. 6. vyd. Prometheus, Praha 1995.
- Lukasová A., Šarmanová J.: *Metody shlukové analýzy*. SNTL, Praha 1985.
- Borbon A., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C., Guillermo R.: *Sci. Total Environ.* 292, 177 (2002).

L. Malec, F. Skácel, K. Šec, and V. Tekáč
(*Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Application of Multivariate Statistical Analysis in Air Pollution Problems**

This study deals with the application of multivariate statistical methods to the data collected by automated air pollution monitoring stations in the territory of Prague. With respect to the results interpretation, an approach based on maximum daily values of pollutants was chosen.

The method of discriminant analysis proved that the measurement of the sum of nitrogen oxides and a fraction of air-borne dust is useful. The application of cluster analysis to different stations pointed out the necessity of modification of the ozone concentration monitoring network and indicated possible release of some pollutants, such as air-borne dust, carbon monoxide and nitrogen oxide. Relations between pollutants were analysed separately for the heating and summer periods.

Děkan přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze
vypisuje konkurs na přijetí do doktorského studia v následujících
oborech:

- analytická chemie
- anorganická chemie
- biochemie
- fyzikální chemie
- makromolekulární chemie
- modelování chemických vlastností nano- a biostruktur
- organická chemie
- chemické vzdělávání

Studium bude zahájeno 1. 10. 2007. Podmínkou přijetí je absolvování
VŠ ve shodném nebo blízkém studijním oboru.

Příhlášky a podrobné informace jsou na adrese: PřF UK, oddělení
doktorského studia, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel. 221 951 162,
221951163.

Příhlášky se přijímají do 30. 4. 2007.
