

## **Ozon w troposferze**

### **Pochodzenie ozonu troposferycznego**

Ozon, odmiana alotropowa tlenu  $O_3$ , jest znany od połowy XIX wieku jako pomniejszy składnik atmosfery ziemskiej. Jego stężenie wynosi około 10 ppm w warstwie ozonowej (dolna stratosfera) i od około 5–50 ppb w "czystej" troposferze do kilkuset ppb w troposferze antropogenicznie skażonej (troposfera – dolna warstwa atmosfery). W ostatnim ćwierćwieczu ozon troposferyczny, ze względu na jego groźny dla człowieka i środowiska wzrost stężenia, stał się jednym z głównych problemów badawczych chemii atmosferycznej.

Przez długi czas uważano, że ozon troposferyczny pochodzi ze stratosfery i że większość jego jest niszczone przez kontakt z powierzchnią Ziemi. Obecnie są dobrze rozpoznane dwa źródła ozonu atmosferycznego. Jedno z nich jest związane z fotolizą tlenu w środkowej atmosferze, a drugie – z fotolizą dwutlenku azotu w obecności dwutlenku węgla i węglowodorów (HC, ang. hydrocarbons) w troposferze (Penkett 1988).

Ozon w troposferze pochodzi ze źródeł naturalnych i antropogenicznych. Naturalny ozon pochodzi głównie z warstwy ozonowej (dolna stratosfera). Transport ozonu ze stratosfery do troposfery odbywa się głównie w obszarach zafałdowania tropopauzy w strefie prądu strumieniowego na górnej granicy frontu atmosferycznego w szerokościach umiarkowanych.

W przyziemnej warstwie powietrza źródłem ozonu naturalnego są także reakcje fotochemiczne z udziałem tlenków azotu  $NO_x$ , ( $NO$ ,  $NO_2$ ) pochodzenia naturalnego oraz naturalnych węglowodorów niemetanowych (NMHC<sub>s</sub> – nonmethane hydrocarbons) – izoprenu i terpenów (Wayne 1991, Dziejulska-Łosiowa, Hryniewicz 1993; Jarosławski 1993). Niewielkie ilości ozonu naturalnego w dolnych warstwach troposfery są również wynikiem wyładowań elektrycznych w powietrzu podczas burz. Dopływa on do przyziemnej warstwy powietrza z chmur burzowych, może również powstawać w pobliżu ostrych przedmiotów pod działaniem pola elektrycznego.

Głównym źródłem ozonu troposferycznego są procesy chemiczne wytwarza-

jące ozon przez fotolizę dwutlenku azotu, w obecności tlenku węgla i węglowodorów. Substancje te są w wielkiej mierze pochodzenia antropogenicznego, a więc są prekursorami antropogenicznego ozonu. Antropogeniczny ozon troposferyczny obecnie zajmuje pozycję znaczącą, a w dolnej troposferze (< 5 km), w wielu przypadkach – w skali lokalnej i regionalnej – dominuje nad troposferycznym ozonem naturalnym.

Głównym obszarem naturalnej fotochemicznej produkcji ozonu jest troposfera górna, skąd drogą mieszania powietrza przedostaje się do przyziemnej warstwy atmosfery.

Wyniki badań z lat osiemdziesiątych wykazują, że naturalne węglowodory i antropogeniczne tlenki azotu są ważnymi prekursorami zarówno ozonu miejskiego, jak i wiejskiego (Liu S.C. i in. 1987; Liu X. i in. 1988 – cyt. za Jaffe 1992).

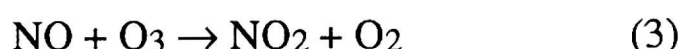
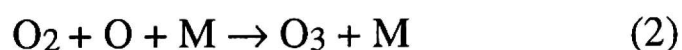
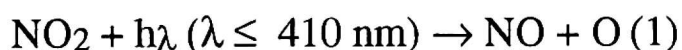
Stężenie naturalnego ozonu troposferycznego przyziemnego w Europie w okresie preindustrialnym (w Europie środkowej jest to okres sprzed 1850 roku) w "czystym" powietrzu atmosferycznym wynosiło około 10 ppb (Anfossi i in. 1991). Natomiast w obecnej, antropogenicznie zaburzonej atmosferze jest ono od dwu- do pięciokrotnie większe; maksymalne stężenia są często 20 razy większe, a w skrajnych przypadkach (epizody smogu w południowej Kalifornii) notowano 50-krotnie większe stężenia w stosunku do stężenia ozonu w okresie preindustrialnym.

Obecnie stężenia ozonu przyziemnego nie przekraczające 50 ppb stanowią tło, na którym wyrastają letnie lokalne piki – "wyże" ozonowe.

## Powstawanie ozonu w troposferze

Niezbędnym warunkiem tworzenia się ozonu w powietrzu atmosferycznym jest obecność tlenu atomowego (O) – prekursora ozonu. Zarówno w stratosferze, jak i w troposferze synteza ozonu możliwa jest poprzez reakcję (taką samą w obu przypadkach) występującego w dużych ilościach tlenu cząsteczkowego (O<sub>2</sub>) z tlenem atomowym (O) (reakcja 2).

Stratosfera odznacza się dużą zawartością tlenu atomowego, który powstaje poprzez fotolizę O<sub>2</sub> w wyniku absorpcji promieniowania o długości fal  $\lambda < 242$  nm; promieniowanie to nie dociera do troposfery. W troposferze źródłem atomów tlenu jest dwutlenek azotu NO<sub>2</sub> i w tej warstwie atmosfery ozon tworzy się jedynie poprzez fotolizę dwutlenku azotu pod działaniem promieniowania o długości fal  $\lambda < 410$  nm. Kluczowymi reakcjami są:



Te trzy szybkie reakcje ustalają stacjonarną równowagę fotochemiczną pomiędzy koncentracjami głównych reagentów (NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>).

$$[\text{O}_3] = J[\text{NO}_2]/k[\text{NO}]$$

gdzie:

J – jest szybkością fotolizy NO<sub>2</sub>,

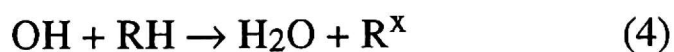
k – jest stałą szybkości reakcji NO z ozonem.

Jeśli [NO<sub>2</sub>]/[NO] = 1 (ma to miejsce w nieobecności węglowodorów w atmo-

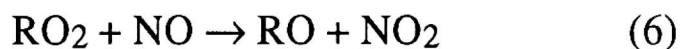
sferze), to w słoneczne południe w umiarkowanych szerokościach geograficznych  $O_3$  wynosi około 20 ppb. W zaburzonej antropogenicznie atmosferze miejskiej następuje przesunięcie równowagi na korzyść wytwarzania się ozonu (Niedzielski, Gawłowski 1990). W sprzyjających warunkach stężenie ozonu może wzrosnąć ponad 20-krotnie i więcej razy (smog fotochemiczny).

Reakcje chemii nieorganicznej nie są zdolne samodzielnie spowodować dużego utleniania, a zatem nie przysparzają ozonu w dolnej troposferze. Sekwencja reakcji (1, 2, 3) może wytwarzać ozon w nadmiarze (ponad stan równowagi, maksymalnie w smogu fotochemicznym) tylko wówczas kiedy NO konwertuje (utlenia się) do  $NO_2$  w reakcjach z gazami innymi niż  $O_3$ , to jest bez konsumpcji ozonu. Od lat pięćdziesiątych wiadomo, że czynią to reakcje szybkiego utleniania lotnych związków organicznych, LZO (ang. VOC, volatile organic compounds), a zwłaszcza niemetanowe węglowodory ( $NMHC_s$ , ang. nonmethane hydrocarbons).

Uproszczony schemat wzrostu stężeń ozonu można przedstawić jak poniżej. W zaburzonej antropogenicznie troposferze, w wyniku reakcji fotochemicznych z udziałem rodnika hydroksylowego OH (podstawowy czynnik utleniający i oczyszczający atmosferę), węglowodory są utleniane do rodników nadtlenowych ( $RO_2$ ):



które z kolei utleniają NO – bez zużycia ozonu  $O_3$  – do  $NO_2$ :

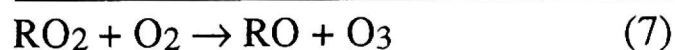
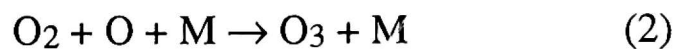
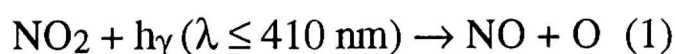
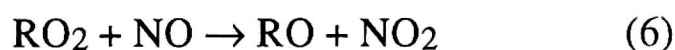


gdzie:

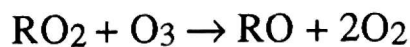
RH – oznacza związki organiczne (węglowodory), R – rodnik organiczny; symbol fragmentu cząsteczki składającej się z węgla i wodoru, takiej jak etyl  $C_2H_5$  lub propyl  $C_3H_7$  (organiczne rodniki alkilowe).

Powstałe rodniki alkilowe R reagują szybko i wyłącznie z tlenem, dając rodniki nadtlenowe  $RO_2$ ; takim rodnikiem może być np. rodnik grupy acetylowej  $CH_3COO$ . Właśnie to ominięcie reakcji niszczenia ozonu (reakcja 3) i wystąpienia reakcji (6) umożliwia utlenianie tlenku azotu bez zniszczenia ozonu, co prowadzi do szybkiego wzrostu koncentracji ozonu, kiedy w powietrzu znajdują się odpowiednie ilości  $NO_x$  i  $NMHC_s$  (Wayne 1991; Graedel, Crutzen 1993).

Sekwencja reakcji (6), (1) i (2) i ich suma (reakcja 7):



pokazują uczestniczenie węglowodanów w cyklicznej przemianie tlenu molekularnego do ozonu, w obecności  $NO_x$  (NO i  $NO_2$ ) jako katalizatorów. Z braku dostatecznej ilości  $NO_x$  ma miejsce destrukcja ozonu:



Skala czasowa i przestrzenna, w których lotne związki organiczne (VOC) przyczyniają się do produkcji ozonu, zależy od ich reaktywności. Mniej reaktywne związki, takie jak metan CH<sub>4</sub>, a także tlenek węgla CO, odgrywają rolę w skali globalnej i przyczyniają się do długookresowej średniej koncentracji tłowej ozonu troposferycznego. Metan i tlenek węgla charakteryzują się długim okresem życia w atmosferze, dzięki czemu rozprzestrzeniają się na skalę globalną (Wayne 1991; Van Pul 1992).

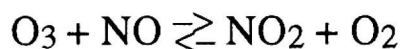
W troposferze dolnej wydajność utleniania metanu do dwutlenku węgla CO<sub>2</sub> prowadzi do powstawania ozonu, kiedy stężenie tlenu azotu NO przekracza 5–10 ppt, przy niższych stężeniach NO ma miejsce destrukcja ozonu (Niedzielski, Gawłowski 1990; Graedel, Crutzen 1993). Utlenianie tlenku węgla CO (czadu) prowadzi do tworzenia się ozonu także w "czystym" powietrzu pozamiejskim; w nie zanieczyszczonej atmosferze około 70% rodników hydroksylu OH reaguje z tlenkiem węgla (oczyszcza atmosferę "zmiatając" CO), pozostałe 30% reaguje (utlenia) z metanem (Niedzielski, Gierczak 1991; Wayne 1991).

W skali lokalnej i regionalnej bardziej reaktywne VOC, NMHC<sub>s</sub>, prowadzą szybko do tworzenia się ozonu. Względnie krótki atmosferyczny czas życia oznacza, że dystrybucje geograficzne są często określane przez lokalny charakter emisji i lokalne warunki meteorologiczne (Wayne 1991; Van Pul 1992; Graedel, Crutzen 1993). Niemetanowe węglowodory, NMHC<sub>s</sub>, odzwierciedlają działalność przemysłową i stopień natężenia ruchu samochodowego; w obsza-

rach zurbanizowanych i uprzemysłowionych, stężenie NMHC<sub>s</sub>, przewyższa nawet o dwa rzędy stężenie tych związków w rejonach wiejskich i tzw. rejonach izolowanych (Kołodziejczyk 1991).

Wytwarzanie się ozonu w troposferze na półkuli północnej przewyższa destrukcję ozonu, kiedy suma koncentracji NO + NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>) przewyższa 30 ppt (Fishman i in. 1979 – cyt. za Jaffe 1992).

Maksymalne stężenia ozonu zależą od tego, czy teren znajduje się po nawietrznej (ang. upwind), czy po zawietrznej (ang. downwind) stronie głównego źródła pierwotnych zanieczyszczeń NO<sub>x</sub> i NMHC<sub>s</sub> (centrum miasta – duże natężenie ruchu samochodowego), ze względu na reakcję ozonu z tlenkiem azotu NO:



Opóźnianie w czasie między momentem emisji tych zanieczyszczeń a wytwarzaniem się ozonu powoduje, że najwyższe stężenie ozonu występuje w centrum miasta raczej rzadko (ze względu na dużą ilość NO), tylko w warunkach ciszy. Największa koncentracja ozonu występuje (w zależności od prędkości wiatru) na terenach podmiejskich i bardziej odległych terenach wiejskich bez lokalnych źródeł emisji tlenków azotu, położone po zawietrznej stronie głównych źródeł emisji prekursorów ozonu – NO<sub>x</sub> i NMHC<sub>s</sub>; kiedy powietrze jest transportowane z wiatrem (downwind) NO<sub>2</sub> jest fotolizowany i ostatecznie wytwarza się ozon (Wayne 1991; Iwanek 1994; Gawłowski, Niedzielski 1995).

W sprzyjających warunkach meteorologicznych (w okresie letnim) mogą pojawiać się epizody smogu charaktery-

zujące się anomalnie wysokimi koncentracjami ozonu.

## Zjawisko smogu

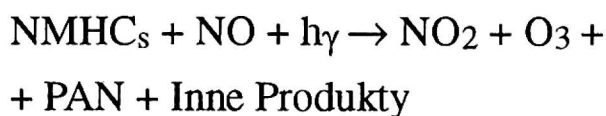
Smog fotochemiczny (regionalne utleniacze) jest krytyczną właściwością atmosfery odzwierciedlającą wytwarzanie się różnorodnych, bardzo reaktywnych i utleniających gazów, szczególnie ozonu troposferycznego (Graedel, Crutzen 1993).

Klasyczne pojęcie smogu wywodzi się z Anglii, a sama nazwa "smog" powstała z połączenia skrótów dwóch słów angielskich: "smoke" (dym) i "fog" (mgła). Zostało ono po raz pierwszy wprowadzone w 1905 roku i odnosiło się do ograniczającej widzialność żółtej mieszaniny dymu węglowego (spalano duże ilości węgla) i mgły (Ewan, Phillips 1975; Wayne 1991). Obecnie pojęcie smog ma znaczenie ogólniejsze i odnosi się do każdej antropogenicznej mgły – ang. haze (Graedel, Crutzen 1993).

W celu ścisłego charakteryzowania groźnych zanieczyszczeń troposferycznych rozróżnia się dwa podstawowe typy smogu: 1 – smog londyński lub siarkowy, zwany też smogiem ze spalania węgla lub smogiem zimowym, 2 – smog fotochemiczny lub typu Los Angeles, określane również jako smog kalifornijski, a także smog letni. Efekty naturalnego smogu fotochemicznego w postaci podrażnienia oczu były rozpoznawane w Kalifornii już w XIX wieku (Wayne 1991). Współczesny nam smog fotochemiczny – smog ery zmotoryzowanej – jest zdeterminowany przede wszystkim wysokimi stężeniami samochodowych gazów spalinowych: tlenków azotu  $\text{NO}_x$  (głównie NO) i nie-

metanowych węglowodorów (aromatycznych i nienasyconych), stanowiących zanieczyszczenia powietrza. Zanieczyszczenia te pod wpływem światła słonecznego (bliski ultrafiolet i daleka podczerwień) podlegają przemianom do ozonu, dwutlenku azotu, nadtlenuków, aldehydów, nadtlenoazotanów oraz aerozoli organicznych i nieorganicznych. O tego rodzaju smogu i jego efektach (podrażnienie oczu, duszność, uszkodzanie roślin uprawnych) doniesiono po raz pierwszy z Los Angeles w 1942 roku.

Mechanizm chemii smogu fotochemicznego można wyrazić ogólnym równaniem:

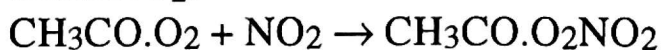


gdzie:

PAN – azotan nadtlenuku acetylu.

Smog fotochemiczny powstaje w ciepłej porze roku i tylko w dzień, w masie powietrza o wysokiej temperaturze (około  $25^\circ\text{C}$  i wyższej) i niskiej wilgotności względnej, podczas pogody bezchmurnej, słonecznej i bezwietrznej (cisza lub słabe wiatry). Są to warunki meteorologiczne odpowiadające antycyklonalnej sytuacji synoptycznej (pogoda wyżowa), charakteryzującej się stabilną równowagą mas powietrza (inwersja temperatury powietrza).

Azotan nadtlenuku acetylu, znany powszechnie jako PAN (ang. peroxyacetyl nitrate),  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}_2\text{NO}_2$ , powstaje z bezpośredniej rekombinacji rodnika nadtlenuku acetylu  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}_2$  z dwutlenkiem azotu  $\text{NO}_2$ :



Naturalnym źródłem PAN jest degradacja izoprenu (Wayne 1991). Został on odkryty w latach pięćdziesiątych i jest znany jako groźny dla człowieka, a zwłaszcza dla roślin składnik smogu, zaklasyfikowany jest, podobnie jak ozon, do gazów cieplarnianych. Obecnie wiadomo, że jest on gazem spżarnianym przechowującym w atmosferze tlenki azotu  $\text{NO}_x$ , co umożliwia wytwarzanie się znacznych ilości ozonu w nie skażonej troposferze, oddalonej od bezpośrednich, antropogenicznych źródeł  $\text{NO}_2$  (np. nad Pacyfikiem).

Smog fotochemiczny, w aspekcie ochrony i kształtowania środowiska, jest określany jako alarmowy stan zanieczyszczenia powietrza, powodowany wysokimi stężeniami zanieczyszczeń emitowanych ze spalinami samochodowymi oraz produktami ich reakcji.

Ozon i PAN zagrażają zdrowiu ludzi i zwierząt, bardziej szkodliwe są dla roślin. Ozon jest toksyną układu oddechowego, ostra ekspozycja na ozon niszczy tkankę układu oddechowego i powoduje obrzęk tkanki płucnej. Przy niższych stężeniach ( $< 100$  ppb) ozon powoduje wystąpienie bólów głowy, kaszel, pieczenie oczu, duszność.

PAN, silny lakrymator, podobnie jak inne utleniacze, ma również wpływ na podrażnienie oczu i łzawienie. Zarówno PAN, jak i ozon są toksyczne dla roślin, przy czym PAN jest uznawany za jedną z najbardziej fitotoksycznych substancji.

Ozon uszkadza tkanki wszystkich roślin i hamuje proces fotosyntezy, ponadto sprzyja podatności na choroby i wysuszenie. Jest on szczególnie groźny dla sosny (*Pinus strobus*, *Pinus ponderosa*), któ-

rym szkodzi już przy stężeniu 50 ppb. Drzewa liściaste wykazują większą odporność na działanie ozonu; niektóre z nich, jak osiki, jesiony, orzechy, zaczynają reagować na ozon dopiero przy jego stężeniu  $> 250$  ppb. Regularna 7-godzinna ekspozycja na ozon przy stężeniu 100–150 ppb wyraźnie obniża plony tytoniu, winorośli, pszenicy, kukurydzy, soi, ziemniaków i lucerny.

PAN działa przede wszystkim na plony roślin trawiastych. Klasycznym uszkodzeniem powodowanym przez PAN są srebrzyste smugi na spodzie liścia, jakby od przymrozków i brązowienie liścia (Niedzielski, Gawłowski 1990; Wayne 1991; Zakrzewski 1995).

### **Przebieg dobowy i sezonowy ozonu w przyziemnej warstwie powietrza**

Koncentracja ozonu przyziemnego charakteryzuje się wyraźną zmiennością dobową i sezonową, determinowaną szerokością geograficzną, lokalnymi warunkami terenowymi (topografia, rodzaj roślinności) i meteorologicznymi (zwłaszcza w średnich szerokościach geograficznych, w tym w Europie) oraz odległością od źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza i czasu ich przemieszczania.

W skażonym środowisku miejskim cykl dzienny substancji śladowych  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{O}_3$  wykazuje charakterystyczny układ maksimów. Współzależność między koncentracjami  $\text{NO}$  –  $\text{NO}_2$  –  $\text{O}_3$  w przebiegu dobowym w warunkach smogu kalifornijskiego jest przedstawiona na rysunku 1 (przemiany tlenków azotu  $\text{NO}_x$ ). We wczesnych godzinach rannych

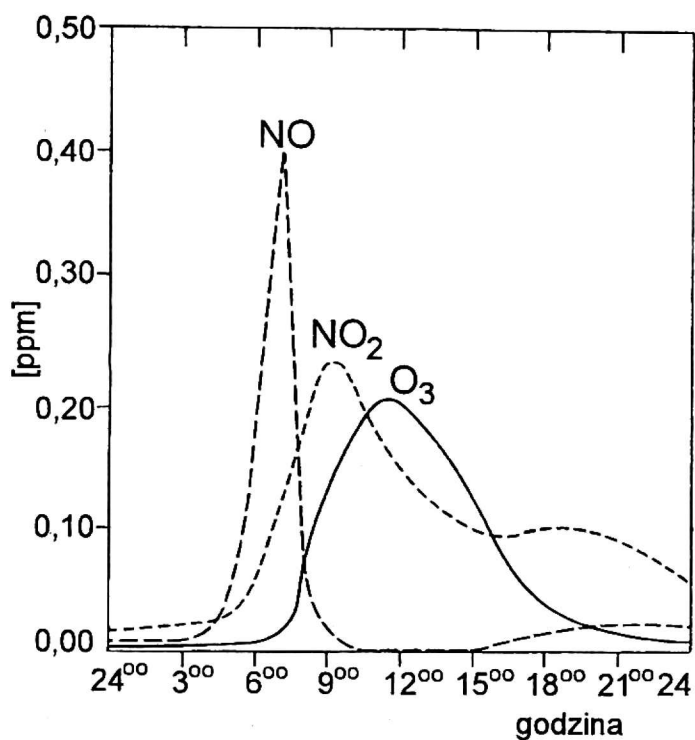
jako pierwsze pojawia się maksimum NO, związane ze zwiększaniem się natężenia lokalnego ruchu samochodowego. Zaraz po nim, wraz ze wzrostem natężenia promieniowania słonecznego, następuje maksimum NO<sub>2</sub> (efekt wzmożonej konwersji pierwotnego NO, do wtórnego NO<sub>2</sub> – reakcja (1), wzrost znaczenia reakcji (2) – tworzenie się ozonu). Dopiero jako trzecie, około południa, pojawia się maksimum O<sub>3</sub>, w konsekwencji wzrostu stężenia NO<sub>2</sub> i natężenia promieniowania słonecznego; ze wzrostem stężenia O<sub>3</sub> następuje spadek stężenia NO, dobowe minimum NO ma miejsce w godzinach okołopołudniowych i wczesnym popołudniem (reakcje z rodnikami organicznymi, znaczenie reakcji (6) i (1)). Pojawia się brązowa mgła i tworzy się PAN, silny lakrymator, powodujący łzawienie oczu. W późniejszych godzinach popołudniowych, wraz ze zmniejszaniem się nasłonecznienia, następuje spadek stężenia O<sub>3</sub> i powolny wzrost stężenia NO. Po zachodzie słońca (z powodu braku dopływu promieniowania słonecznego) fotochemiczny mechanizm konwersji NO do NO<sub>2</sub> zanika i przeważa udział reakcji utleniania przez nagromadzony w czasie dnia ozon, i konsekwentnie spada stężenie ozonu w godzinach nocnych do minimum.

Rysunek 2 (przemiany węglowodorów i tlenków azotu NO<sub>x</sub>) wskazuje na wyraźną dobową zmienność kilku kluczowych substancji (wtórnych zanieczyszczeń powietrza) smogu kalifornijskiego: ozonu O<sub>3</sub>, PAN i kwasu azotowego HNO<sub>3</sub>. Sumaryczny spadek stężeń tlenków azotu w ciągu dnia (rys. 1) powo-

wany jest udziałem NO<sub>2</sub> w reakcjach powstawania kwasu azotowego.

Trendy w epizodach fotochemicznego smogu kalifornijskiego pokazują wyraźnie, że NO<sub>2</sub> tworzy się kosztem NO, a O<sub>3</sub> kosztem NO<sub>2</sub>, natomiast węglowodory są konsumowane (Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. 1977 – cyt. za Wayne 1991). Zostało to potwierdzone w eksperymentach w komorze smogowej z syntetyczną atmosferą dobrze symulującą zachowanie się w czasie substancji zanieczyszczających. Do takich samych wniosków doszli Gawłowski i Niedzielski (1995) na przykładzie badań z Warszawy.

W Polsce występuje także zjawisko smogu fotochemicznego. Wskazują na to wyniki badań stężenia ozonu przyziemnego, prowadzone w latach 1992–1994 w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Na przykład, w Krakowie w 1994 r., na przełomie lipca i sierpnia, w godzinach maksymalnego stężenia ozonu (14–17) notowano średnie 30-minutowe wartości stężeń ozonu ( $D_{30(O_3)}$ ) na poziomie 250 µg/m<sup>3</sup> (informacja uzyskana w PIOS w dniu 21 marca 1995 r.). Na stacji IOŚ – EPA w Warszawie (Śródmieście) 2 sierpnia 1994 r. ( $D_{30(O_3)}$ ) stężenie ozonu przekraczało 200 µg/m<sup>3</sup> i stanowiło najwyższą wartość chwilową w Warszawie w tymże roku (Gawłowski, Niedzielski 1995). Wykazane stężenia ozonu w okresie letnim w Krakowie i w Warszawie ponad dwukrotnie przekraczają dopuszczalne stężenia obowiązujące w Polsce. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 12 lutego 1990 roku w sprawie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniem (Ciechanowicz

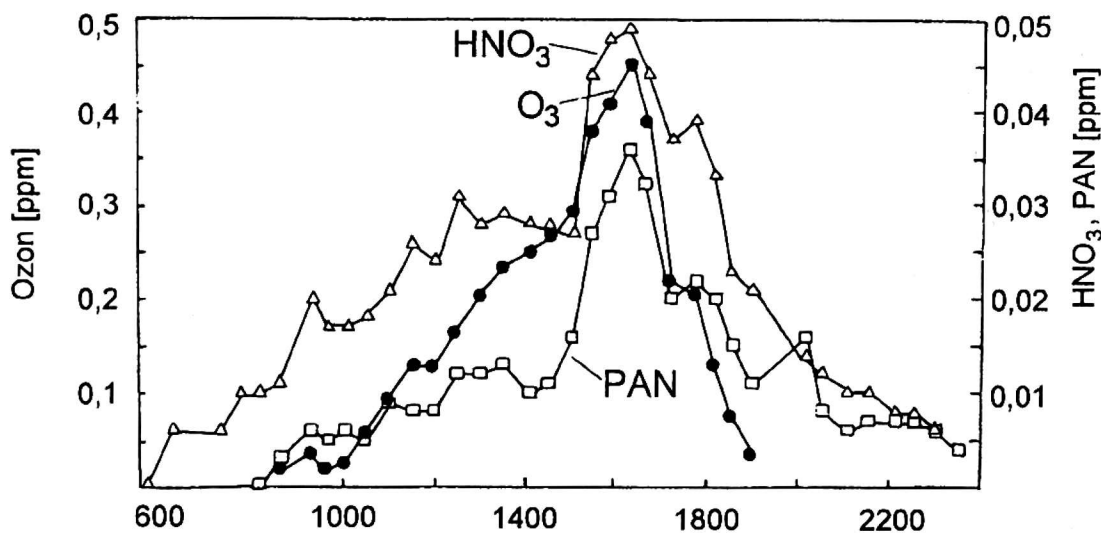


RYSUNEK 1. Przebieg dobowy stężenia tlenu azotu NO, dwutlenku azotu NO<sub>2</sub> i ozonu O<sub>3</sub> (wartości średnie jednogodzinne w ppb) w Los Angeles, 19 czerwca 1965 r. (na podstawie Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides, Environmental Protection Agency, Washington, January 1971).

1994) dla obszarów specjalnie chronionych dopuszczalne stężenia 30-minutowe ( $D_{30}(O_3)$ ) i 24-godzinne ( $D_{24}(O_3)$ ) wynoszą odpowiednio  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a dla terenów pozostałych ( $D_{30}(O_3)$ ) wynosi  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a ( $D_{24}(O_3)$ ) –  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Meteorologicznej WHO z 1987 roku, ze względu na zdrowie ludzi, dopuszczalne stężenia ozonu 30-minutowe i 8-godzinne wynoszą odpowiednio  $150\text{--}200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $100\text{--}120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , natomiast ze względu na oddziaływanie na rośliny stężenia 1-godzinne i 24-godzinne wynoszą  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a w sezonie wegetacyjnym (100 dni) –  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Iwanek 1993).

Intensywność smogu fotochemicznego w Polsce jest dużo mniejsza niż w krajach zachodnioeuropejskich (stężenia średnie godzinne w Wielkiej Brytanii osiągają  $520 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i w Stanach Zjedno-



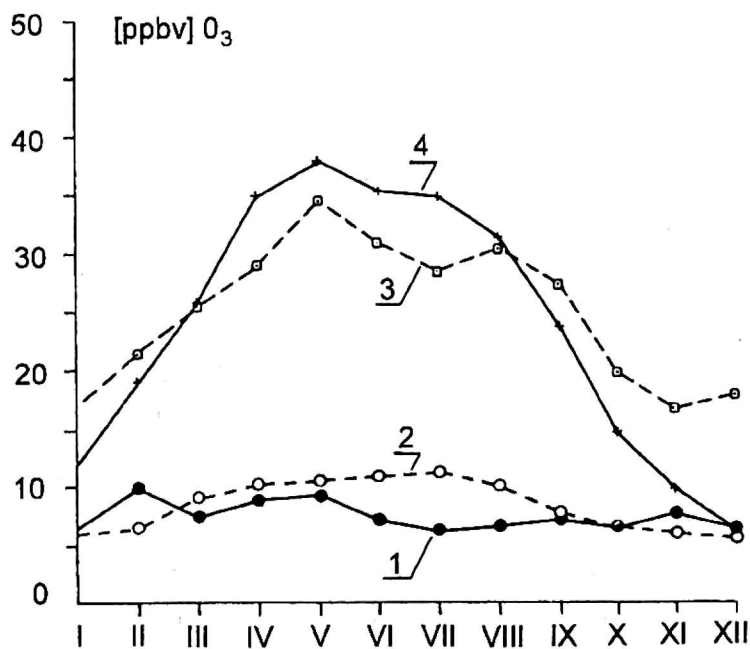
RYSUNEK 2. Przebieg dobowy stężenia ozonu, PAN i kwasu azotowego podczas epizodu smogu w Kalifornii Południowej 13 października 1978 r. (wg Tuazon E.C., Winer A.C., Pitts J.N.jr. 1981 – cyt. za Wayne 1991)



czonych – Kalifornia stężenia średnie godzinne przekraczają niekiedy  $660 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Iwanek 1994), natomiast normy polskie są bardziej restrykcyjne, co może niekiedy stwarzać przesadne wrażenie o zagrożeniu ozonem.

Zmienność dobową i sezonową koncentracji ozonu przyziemnego w warunkach stosunkowo mało skażonych antropogenicznie obszarów Polski przedstawił Jarosławski (1993), na przykładzie danych z Belska z lat 1991 i 1992, z sugestią istotnego wpływu na wiosenno-letnie maksimum ozonu naturalnych węglowodorów aromatycznych. Maksimum dobowe ozonu występuje w godzinach popołudniowych, w przebiegu rocznym – w miesiącach letnich.

Na dobowe fluktuacje poziomu ozonu w skali lokalnej mają wpływ epizody

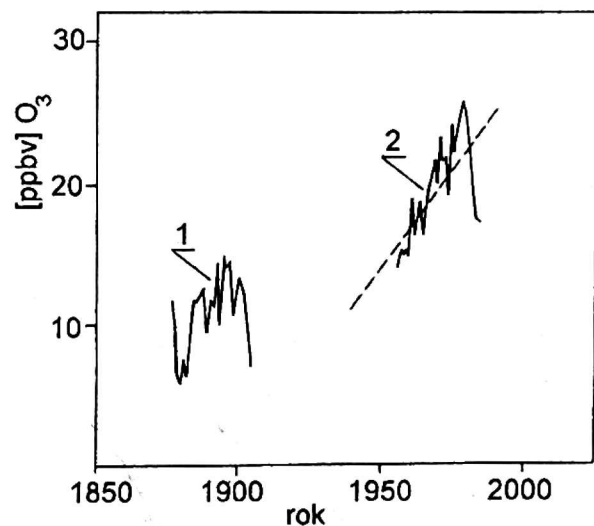


RYSUNEK 3. Średnie miesięczne koncentracje ozonu w przyziemnej warstwie powietrza w erze preindustrialnej (sprzed około 1850 roku) i obecnie; 1 – obserwatorium w Montsouris pod Paryżem (1876–1886); 2 – obserwatorium w Moncalieri, północna Italia (1868–1893); 3 – niemiecka stacja Cape Arkona – wybrzeże Bałtyku (1983); 4 – półwiejska stacja Ispra – północna Italia (1986–1989) (wg Anfossi 1991)

fenowe (bezchmurne niebo, niska wilgotność powietrza, spadek ciśnienia), podczas których masy powietrza są transportowane ze średniej i górnej troposfery do powierzchni ziemi; wówczas to poziom ozonu przyziemnego może być ekwiwalentny poziomom ozonu w troposferze swobodnej (Anfossi i in. 1991).

## Trendy w regionalnych i globalnych zmianach ozonu atmosferycznego

Przebieg roczny koncentracji ozonu przyziemnego od około 1850 roku do czasów obecnych uległ istotnym zmianom (rys. 3). Dane historyczne (1 – Montsouris, 2 – Moncalieri) wykazują bardzo słabą zmienność sezonową, w przeciwieństwie do danych obecnych (3 – Cape Arkona, 4 – Ispra). W przypadku stacji 3 – Arkona 3 (stacja ta reprezentuje warstwę graniczną dużych obszarów Europy) występują dwa maksima: pierwsze maksimum wio-



RYSUNEK 4. Trendy w koncentracjach ozonu zmierzonego w przyziemnej warstwie powietrza: 1 – w Montsouris, 2 – w Arkonie (wg Volz i Kley 1988 – zapożyczony od Penkett 1988)

senne (charakterystyczne dla obszarów mniej skażonych antropogenicznie) pochodzenia stratosferycznego i drugie maksimum letnie związane głównie z procesami fotochemicznymi w skali lokalnej i z procesami transportu w dużej skali. Na stacji 4 Ispra – przebieg roczny ozonu wykazuje raczej jedno szerokie wiosenno-letnie maksimum (Anfossi i in. 1991).

Przemieszczanie się maksimum zawartości ozon z okresu wiosennego do letniego jest dowodem przewagi procesów fotochemicznych pochodzenia antropogenicznego nad procesami transportu ozonu stratosferycznego.

Analiza rysunku 4 wykazuje wyraźną zmienność ozonu przyziemnego z roku na rok zarówno w erze preindustrialnej, jak i obecnie oraz okołodwukrotny wzrost średnich koncentracji ozonu przyziemnego (i w swobodnej troposferze) w Europie od początku lat pięćdziesiątych, w porównaniu z danymi historycznymi; te ostatnie nie wykazują istotnego trendu.

Przestrzenny rozkład ozonu przyziemnego w skali globalnej w erze preindustrialnej i obecnie (tło ozonu troposferycznego) w lipcu przedstawiony jest na rysunku 5a, b (Graedel, Crutzen 1993). Podobny obraz rozkładu przestrzennego podała Dziewulska-Łosiowa (1993) dla czerwca. Na półkuli północnej, w średnich szerokościach geograficznych, koncentracja ozonu w przyziemnej warstwie powietrza, latem, zwiększyła się ponad dwukrotnie, szczególnie na zawietrznych obszarach ośrodków miejskich i przemysłowych, charakteryzujących się występowaniem intensywnych smogów fotochemicznych. Na tym stosunkowo wąskim pasie kuli ziemskiej skupia się wię-

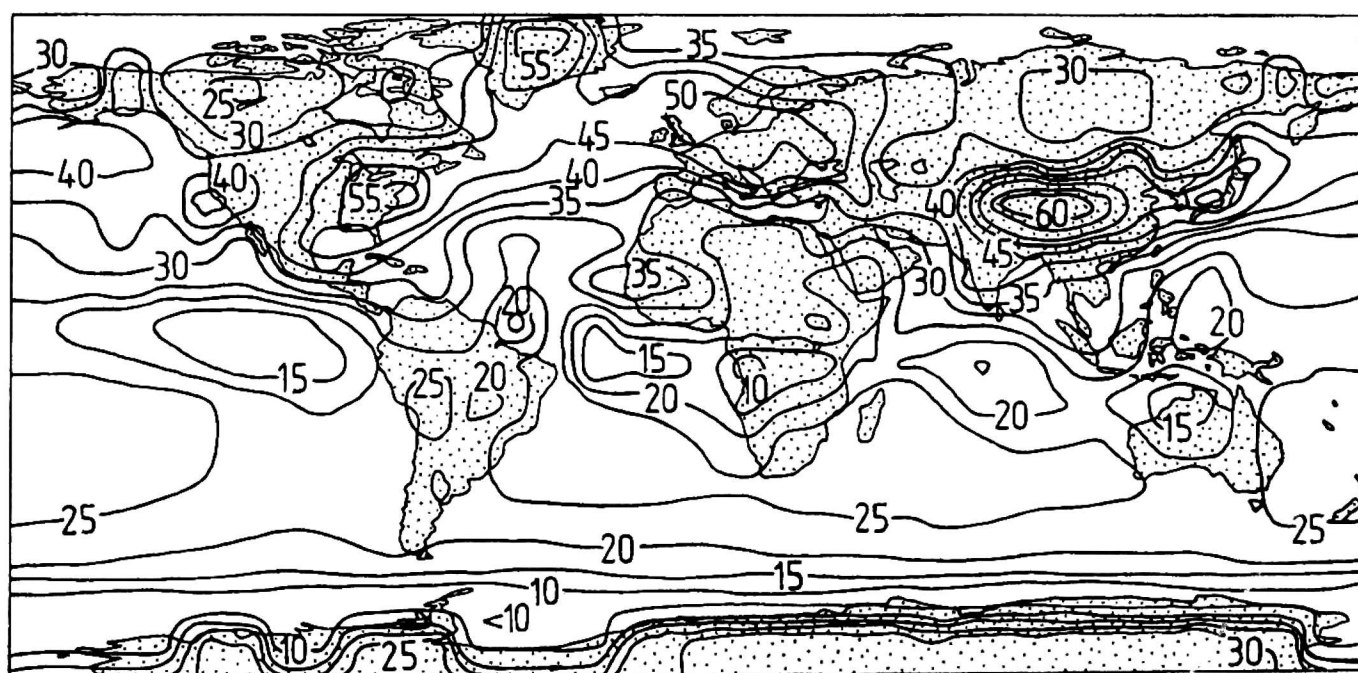
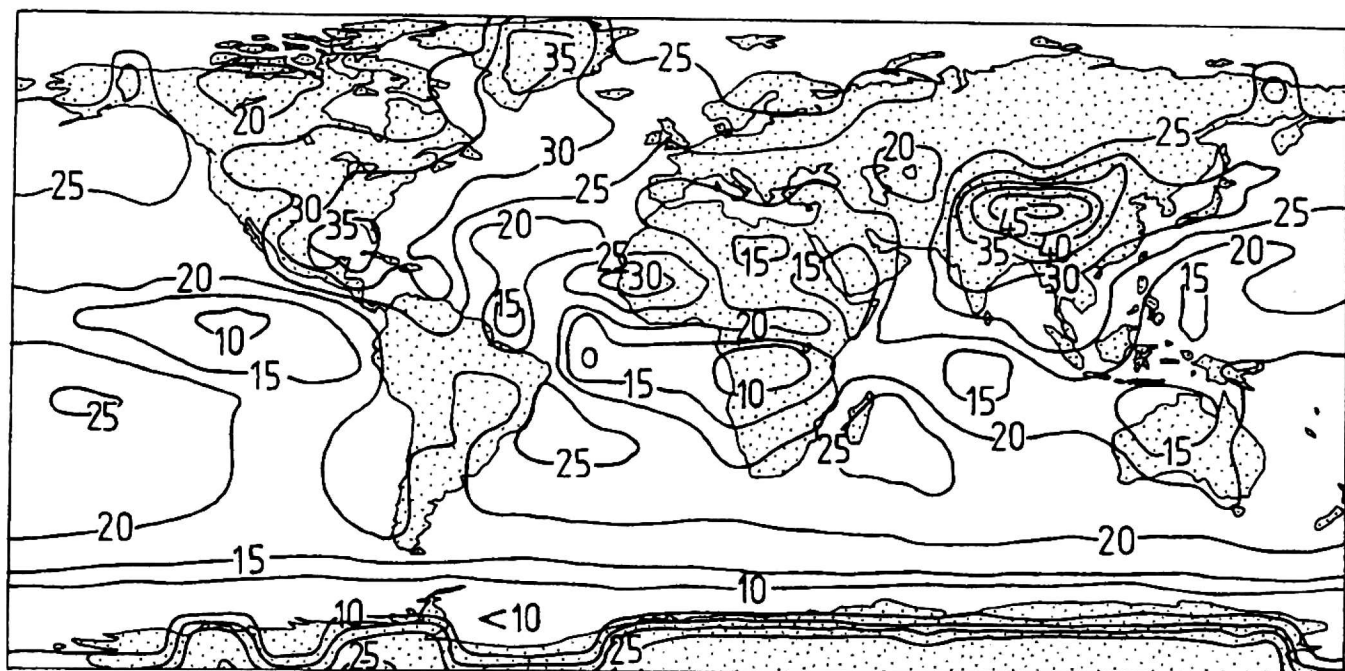
kszość przemysłu ciężkiego i energetycznego, a także większość pojazdów spalinowych. Następuje więc niekorzystne zjawisko koncentracji zanieczyszczeń powietrza,  $\text{NO}_x$  i  $\text{NMHC}_s$  – prekursorów ozonu troposferycznego.

Ten silny wzrost ozonu troposferycznego jest determinowany jednoczesnym występowaniem tlenków azotu i reaktywnych węglowodorów,  $\text{NMHC}_s$  – ich współistnienie jest niezbędne do tworzenia się ozonu (Penkett 1988; Graedel, Crutzen 1993).

Wzrost ilości ozonu nad ubogimi w  $\text{NO}_x$  odległymi obszarami oceanicznymi można tłumaczyć między innymi wpływem spżarnianego gazu PAN. W obszarach tropikalnych do wzrostu ozonu w troposferze przyczynia się także spalanie na wielką skalę biomasy.

Ozon w troposferze dolnej, zwłaszcza ozon w przyziemnej warstwie powietrza, oraz ozon w stratosferze (warstwa ozonowa) zachowują się – pod wpływem antropogenicznej działalności – zupełnie odmiennie, a mianowicie: trwałem wzrostowi stężenia ozonu przyziemnego towarzyszy postępujące ubożenie warstwy ozonowej w skali globalnej (z wyjątkiem strefy międzyzwrotnikowej) z dramatycznym, (ponad 75%) – spadkiem ozonu w antarktycznej dziurze ozonowej.

Na półkuli północnej w średnich i wysokich szerokościach geograficznych w okresach zimowo-wiosennych 1991/1992 i 1992/1993 wystąpiły rekordowo duże spadki całkowitej zawartości ozonu aż do 40–45% poniżej normy w pojedynczych dwóch dniach stycznia w Europie Wschodniej i w europejskiej części Rosji (Degórska, Rajewska-Więch



RYSUNEK 5. Rozkład ozonu w przyziemnej warstwie powietrza (ppb) w lipcu: a – w erze preindustrialnej, bez uwzględnienia antropogenicznej emisji  $\text{NO}_x$ , b – w czasach obecnych – z uwzględnieniem antropogenicznej emisji  $\text{NO}_x$  (wg Crutzen i in. – zapożyczone od Graedel, Crutzen 1993)

1994, 1995). Ponadto podczas ostatniej zimy 1994/1995 zanotowano nie notowany dotąd spadek ilości ozonu w stratosferze dolnej w obszarze arktycznego wiru polarnego (SESAME 1994–1995, komunikaty z lutego i marca 1995 roku).

Ujemne trendy w średnich szerokościach geograficznych wynoszą 2–4% na 10 lat. Polska znajduje się w obszarze Europy o największych ujemnych trendach ozonu w stratosferze dolnej (Degórska, Lityńska i in. 1994).

## Podsumowanie

1. Ozon w przyziemnej warstwie powietrza jest obecnie pochodzenia głównie antropogenicznego. Pewne ilości O<sub>3</sub> pochodzą ze stratosfery.

2. Silny wzrost koncentracji przyziemnego O<sub>3</sub> występuje w stosunkowo wąskim pasie średnich szerokości geograficznych, zwłaszcza w porze letniej, i jest determinowany w znacznej mierze zwiększającym się wpływem smogu fotochemicznego.

3. Smog fotochemiczny, a zwłaszcza dwa jego składniki: ozon i PAN są szkodliwe dla ludzi, zwierząt, a szczególnie roślin. W przypadku niszczenia roślin, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PAN i SO<sub>2</sub> – gdy występują jednocześnie – działają synergicznie, tzn. wzmagają szkodliwe działanie już przy niższych stężeniach.

4. Nasilające się w ostatnim dwudziestoleciu dwa odmienne zjawiska w zachowaniu się ozonu atmosferycznego: trwały wzrost stężenia ozonu przyziemnego i postępujące ubożenie warstwy ozonowej (stratosfera dolna) są groźne dla życia na Ziemi. Ozon przyziemny w dużych stężeniach jest toksyczny, natomiast warstwa ozonowa stanowi filtr ochronny przed szkodliwym dla organizmów żywych promieniowaniem słonecznym UV-B.

## Literatura

- ANFOSSI D., SANDRONI S., VIARENGO S. 1991: *Tropospheric ozone in nineteenth century: the Moncalieri series* J. of Geograph. Res., Vol, 96, nr D9; 17/359–17/352.
- CIECHANOWICZ J. 1994: Ochrona środowiska. Zbiór przepisów prawnych. Stan prawny na

dzień 28 czerwca 1994 r. Wyd. Prawnicze, Gdańsk: 378.

- DEGÓRSKA M., LITYŃSKA Z., PUCHALSKI J., RAJEWSKA-WIĘCH B. 1994: Warstwa ozonowa i nadfioletowe promieniowanie Słońca. [W:] *Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w 1993 roku*. BMS, Warszawa: 41–58.
- DEGÓRSKA M., RAJEWSKA-WIĘCH B. 1994: *Globalne niedobory ozonu w latach 1992–1993*. Przeg. Geofiz. R. XXXIX, z. 3; 249–260.
- DEGÓRSKA M., RAJEWSKA-WIĘCH B. 1995: *Warstwa ozonowa w skali globalnej w 1994 roku*. [W:] *Monitoring zawartości ozonu i natężenia promieniowania nadfioletowego*. Praca nie publikowana, wykonana przez IG PAN na zlecenie PIOS w ramach państwowego monitoringu środowiska, Warszawa.
- DZIEWULSKA-ŁOSIOWA A., HRYNIEWICZ R. 1993: *Ozon w stratosferze i troposferze*. Kosmos, t. 42 nr 1 (218); 79–93.
- EWAN M.J.Mc., PHILLIPS L.P. 1975: *Chemistry of the atmosphere*. Edward Arnold, New Zealand (tłum. ros.), red.: Daniłowa i Włosowa, Izd. "Mir", Moskwa 1978; 376.
- GAWŁOWSKI J., NIEDZIELSKI J. 1995: *Modelowanie komputerowe smogu fotochemicznego*. [W:] *Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*. BMS, Warszawa; 24–38.
- GRAEDEL T.E., CRUTZEN P.J. 1993: *Atmospheric change*. W. H. Freeman and Company, New York; 446.
- IWANIEK J. 1994: *Ozon w przyziemnej warstwie atmosfery*. [W:] *Zanieczyszczenia powietrza w Polsce w 1993 roku*. Praca zespołowa, BMS, Warszawa; 261–269.
- JAFFE D.A. 1992: *The nitrogen cycle*. [W:] *Global biogeochemical cycles* (red. S.S. Butcher i in.), Academic Press, London; 263–284.
- JAROSŁAWSKI J. 1993: *Pomiar zawartości ozonu w przyziemnej warstwie atmosfery w Belsku*. Przeg. Geofiz., R. XXXVIII, z. 3–4; 255–259.
- KOŁODZIEJCZYK A.M. 1991: *Zanieczyszczenie powietrza związkami organicznymi*. [W:] *Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*, Warszawa; 13–43.
- NIEDZIELSKI J., GAWŁOWSKI J. 1990: *Źródła emisji i przemiany chemiczne w atmosferze*. [W:] *Węglowodory w środowisku i metody ich oznaczania*. Warszawa; 29–49.

- NIEDZIELSKI J., GIERCZAK T. 1991: *Przemiany chemiczne w atmosferze gazowych zanieczyszczeń organicznych*. [W:] *Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*. Warszawa; 45–90.
- PENKETT S.A. 1988: *Indications and causes of ozone increase in the troposphere*. [W:] *The changing atmosphere* (red.) F.S. Rowland, I.S.A. Isaksen; John Wiley and Sons, Chichester; 91–103.
- Second European Stratospheric Arctic and Mid-latitude Experiment (SESAME) 1994–1995. Komunikaty z lutego i marca 1995 r.
- VAN PUL W.A.J. 1992: *The flux of ozone to a maize crop and underlying soil during a growing season*. Wageningen; 147.
- WAYNE R.P. 1991: *Chemistry of atmospheres*. Second edition. Clarendon Press, Oxford; 447.
- ZAKRZEWSKI S.Z. 1995: *Podstawy toksykologii środowiska* (tłum. z ang.) PWN, Warszawa; 262.

## Summary

**Ozone in the troposphere.** In the paper, on the basis of accessible literature of subject, the questions formation of the tropospheric ozone and the distribution jule surface ozone for the preindustrial era and for the present are presented. The phenomenon of photochemical smog and its serious negative influence on man environment (toxic for humans, animals and plants), especially of ozone and peroxyacetyl nitrate, PAN, are also described, in brief.

Authors' address

B. Łykowski; Cz. Szwed-Ilnicka  
Warsaw Agricultural University – SGGW  
02–787 Warszawa, ul. Nowoursynowska 166  
Poland