

## TROPOSFÉRICKÝ OZÓN A RIZIKÁ RASTU JEHO KONCENTRÁCIE

Eva Závodská, Dušan Bilčík  
Geofyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave

### ÚVOD

Na rozdiel od stratosférického ozónu, koncentrácia ozónu v troposfére rastie. Pretože troposféra obsahuje len 5 až 10 % z celkového množstva ozónu, dokáže tento rast len čiastočne eliminovať úbytok ozónu v stratosfére.

Troposférický ozón je pôvodu buď stratosférického, alebo vzniká v troposfére komplexom fotochemických reakcií uhl'ovodíkov, oxidu uhoľnatého a oxidov dusíka. Produkcia ozónu v troposfére závisí na pomere koncentrácie uhl'ovodíkov a oxidov dusíka a súčasne na chemickom zložení uhl'ovodíkov. Vo voľnej troposfére sa uplatňuje hlavne metán a oxid uhoľnatý. Väčšina uhl'ovodíkov má krátku dobu zotrvania v atmosfére. Podieľajú sa preto hlavne na produkcii ozónu v hraničnej vrstve atmosféry [5, 10].

### RAST KONCENTRÁCIE PRÍZEMNÉHO OZÓNU

Meraním dokumentovaný rast koncentrácií ozónu v troposfére, ale najmä v hraničnej vrstve atmosféry USA a Európy, sa pripisuje rastu antropogénnych emisií jeho prekursorov: uhl'ovodíkov,  $\text{NO}_x$  a CO [4, 7]. Ich zdrojom sú energetika, automobilová doprava a priemysel. V porovnaní s minulým storočím sú terajšie koncentrácie ozónu v USA a Európe viac ako dvojnásobné [1]. Regionálne ročné priemery sa v súčasnosti pohybujú na úrovni 20 až 30 ppb. Porovnanie meraní z prelomu šesťdesiatych a sedemdesiatych rokov [11] indikuje rast približne o 0,5 ppb ročne. Zmenil sa aj sezónny chod koncentrácie prízemného ozónu. Jarné maximum, spojené s prenosom ozónu zo stratosféry, sa rozšírilo prakticky na celé letné obdobie. Je to príznak silnejúceho antropogénneho vplyvu.

Podľa modelových výpočtov MSC-W-EMEP sa Česká i Slovenská republika nachádzajú v časti Európy s najvyššími koncentraciami ozónu [6]. Potvrdzujú to aj výsledky meraní koncentrácie prízemného ozónu v r. 1991 a 1992 na území bývalej ČSFR [8]. Priemerné koncentrácie z denných meraní (8 - 16 h SEČ) počas vegetačného obdobia prekročili na väčšine staníc odporúčanú kritickú úroveň 25 ppb (EHK OSN). Je predpoklad, že táto úroveň je významne prekračovaná vo voľnej krajine na celom území ČR a SR.

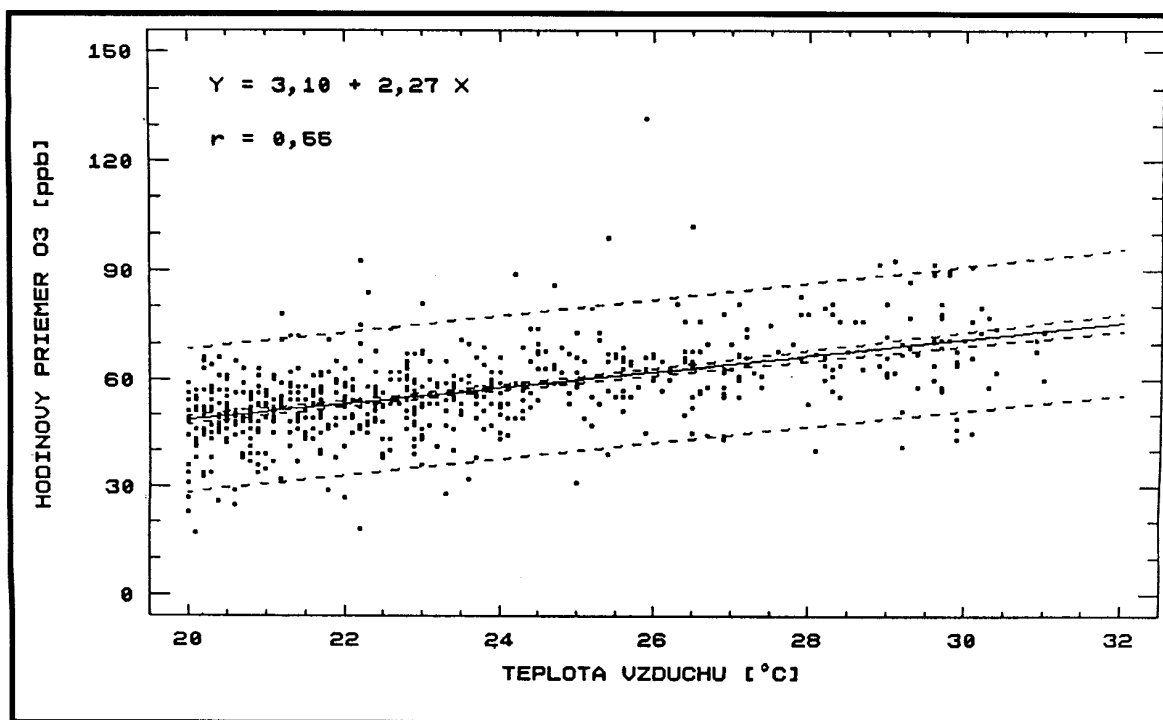
Mnohonásobne je na našom území prekračovaná prípustná kritická expozícia ozónu 300 ppb.hodín pre denné hodiny vegetačného obdobia nad úrovňou 40 ppb (excess (40) ozone), navrhovaná skupinou expertov pre mapovanie kritických záťaží pri EHK OSN [8]. Vypočítaný "excess (40) ozone" pre denné hodiny (6 až 18 h) vegetačného obdobia v Starej Lesnej v r. 1992 bol až 16 892 ppb.hodín.

Každoročne sa v letnom období v USA a v Európe vyskytujú epizódy vysokých koncentrácií ozónu (fotochemický smog) s hodnotami nad 100 ppb. Obvykle sú spojené s teplou stagnujúcou anticyklónou, vytvárajúcou vhodné podmienky pre produkciu ozónu [3]. Oblasti s vysokými koncentraciami ozónu môžu dosiahnuť veľké horizontálne rozmery, napr. pokrývať celú Európu. Príkladom priaznivých meteorologických podmienok pre lokálnu produkciu ozónu i pre jeho transport (resp. transport jeho prekursorov) bol mimoriadne horúci a suchý august 1992. V porovnaní s r. 1991 bol mesačný priemer koncentrácie ozónu v auguste 1992 v Starej Lesnej o 42 % vyšší. V tomto mesiaci bol prekročený aj imisný limit  $\text{IH}_{\text{gh}}$  80 ppb, ktorý platí v Slovenskej republike. Až 30 % hodín augusta 1992 v Starej Lesnej

malo koncentráciu O<sub>3</sub> vyššiu ako 55 ppb. Maximálna hodinová koncentrácia prízemného O<sub>3</sub> nameraná v tomto mesiaci bola 132 ppb [9].

Opatrenia na zastavenie rastu koncentrácií O<sub>3</sub> sú súčasťou realizácie Konvencie EHK OSN o diaľkovom znečisťovaní v Európe. Sofijský protokol ku Konvencii o oxidoch dusíka predpokladá zastavenie rastu európskych emisií oxidov dusíka do konca r. 1994. Nedávno prijatý protokol o obmedzovaní emisií prchavých organických zlúčenín (VOC) zaväzuje európske štáty znížiť emisie uhl'ovodíkov o 30% do r. 2000 [6].

Prijaté opatrenia na znižovanie emisií NO<sub>x</sub> a VOC nie sú dostatočne účinné a ich efekt bude pravdepodobne kompenzovaný intenzifikáciou fotochemických procesov v dôsledku globálneho oteplenia a zoslabenia ozónovej vrstvy (rast UVB slnečnej radiácie). Merania prízemného ozónu v USA potvrdili rast maximálnych koncentrácií O<sub>3</sub> spolu s rastom maximálnych letných teplôt v poslednom desaťročí, a to napriek poklesu emisií NO<sub>x</sub> a uhl'ovodíkov [5]. Vplyv teploty vzduchu na produkciu ozónu je komplexný: od teploty závisia reakčné rýchlosti fotochemických reakcií, emisie biogénnych i antropogénnych uhl'ovodíkov, a najmä doba zotrvania v atmosfére PAN-u (CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). PAN sa pri vyšších teplotách rozkladá a oba produkty jeho rozkladu podporujú tvorbu ozónu. Pozitívnu koreláciu letných teplôt vzduchu (nad 20 °C) a hodinových hodnôt koncentrácie prízemného ozónu potvrdili aj merania v Starej Lesnej (obr. 1). Z výsledkov regresnej analýzy hodinových koncentrácií ozónu pre teplotu vzduchu vyššiu ako 20 °C v Starej Lesnej v r. 1992 vyplýva, že rast teploty o 1 °C zvyšuje koncentráciu O<sub>3</sub> približne o 2 ppb.



Obr. 1 Závislosť hodinových koncentrácií prízemného ozónu od teploty vzduchu nad 20 °C v Starej Lesnej v r. 1992

Aj pri splnení regulačných opatrení pre NO<sub>x</sub> a VOC je podľa modelových výpočtov predpokladaný rast koncentrácií prízemného ozónu na našom území minimálne o 0,5 % ročne. Preto treba počítať s ďalším rastom ekologických škôd, spôsobených ozónom.

## RIZIKÁ RASTU KONCENTRÁCIE O<sub>3</sub> V TROPOSFÉRE

Ozón patrí medzi najvýznamnejšie skleníkové plyny v troposfére. V infračervenej oblasti slnečného spektra má ozón niekoľko absorpčných pásov. Účinný je hlavne úzky absorpčný pás okolo 9,6 m. Leží v oblasti tzv. "okna atmosféry", ktorá je priepustná aj pre vodnú paru (hlavný skleníkový plyn v atmosfére). Navyše vyžarovanie zemského povrchu má svoje maximum v blízkosti tejto oblasti. Relatívny príspevok ozónu ku skleníkovému efektu atmosféry (na jednotku hmotnosti) je 1 800 krát vyšší v porovnaní s CO<sub>2</sub>. Rast koncentrácie ozónu v troposfére prispieva teda k zintenzívňovaniu skleníkového efektu atmosféry.

V prízemnej vrstve atmosféry je ozón jeden z najvýznamnejších faktorov ekologického stresu. Vo vyšších koncentráciách postihuje ľudské organizmy i vegetáciu. Ozón degraduje gumu, plastické látky, umelé vlákna, farby a nátery. Škodlivé účinky ozónu súvisia s jeho oxidačnými vlastnosťami. Doteraz nie je známy presný mechanizmus toxicity ozónu. Predpokladá sa, že v biologických systémoch je to oxidácia nenасыtených mastných kyselín v membránach buniek, resp. priama oxidácia aminokyselín [2].

Ozón je najvýznamnejšia škodlivina pre vegetáciu. Zvýšené koncentrácie ozónu sa vyskytujú hlavne v letnom polroku, čiže počas vegetačného obdobia. Úroveň koncentrácie ozónu vo vidieckom prostredí často prekračuje hodnoty namerané v mestách (redukčný charakter mestskej atmosféry pre O<sub>3</sub>). Ozón zasahuje rastlinu cez otvorené stomatá listov. V závislosti od druhu rastliny, koncentrácie O<sub>3</sub> a doby expozície môže ozón vyvolať celý rad symptónov: od škvrn na listoch (rozličnej farby), pigmentácie listov až po spomalenie rastu. U kultúrnych poľnohospodárskych plodín (obiloviny, d'atelina, tabak, vinná réva) to vedie k výraznému zníženiu výnosov.

Regionálne epizódy vysokých koncentrácií ozónu sú veľmi nebezpečné pre lesné ekosystémy. Rýchlo rastúce dreviny sú citlivejšie na poškodenie ozónom. Ozón znižuje rast a reprodukciu stromov (znížená fotosyntéza). Oslabené jedince ťažšie súperia v komplexe lesa o svetlo, vodu a živiny. Mení sa tým zloženie lesa.

Zvýšené koncentrácie ozónu v prízemnej vrstve ovzdušia nepriaznivo vplyvajú na ľudské zdravie. Vedú k podráždeniu očí, slizníc, k zvýšenému výskytu astmy. Najlepšie je dokumentovaný ich vplyv na dýchací systém [2]. Podľa doporučenia Svetovej zdravotníckej organizácie možno za limit, kedy sa ešte neprejavujú nepriaznivé účinky na ľudskom zdraví, považovať úroveň 50 ppb (hodinový priemer).

## ZÁVER

Česká i Slovenská republika sa nachádzajú v oblasti s najvyššou úrovňou prízemného ozónu v Európe. Doporučená kritická expozícia ozónu je na území Slovenska prekračovaná mnohonásobne. Súčasné regulácie emisií VOC a NO<sub>x</sub> povedú k rastu koncentrácie prízemného ozónu minimálne o 0,5 % ročne. Treba preto počítať aj s rastom ekologických následkov.

## LITERATÚRA

- [1] BOJKOV, R.: Surface ozone during second half of nineteenth century. J.Climat.Appl.Meteorol., 25,1986,343-352.
- [2] CALABRESE, E.J. - GILBERT,C.E. - BECK, B.D., (eds): Ozone Risk Communication and Management. Chelsea, Lewis Publishers 1990, 207 s.
- [3] GRENNFELT, P. - SALTBONES, J. - SCHJOLDAGER, J.: Oxidant data collection in

- OECD Europe, 1985-1987 (OXIDATE). Rep. 22, Lillestrom, NILU 1987.
- [4] LOW, P.S. et al.: Trends in surface ozone at Hohenpeisenberg and Arkona. J. Geophys. Res. 95, 1990, 22441-22453.
- [5] SILLMAN, M.S. - LOGAN, J.A. - WOFSEY, S.C.: The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. J. Geophys. Res., 95, 1990, 1837-1851.
- [6] SIMPSON, D. - STYVE, H.: The effect of VOC protocol on ozone concentrations in Europe. EMEP/MSC-W, Note 4, Oslo, NMI 1992, 21 s.
- [7] STAEHELIN, J. - SCHMID, W.: Trend analysis of tropospheric ozone concentrations utilizing the 20 year data set of ozone balloon soundings over Payerne (Switzerland). Atmos. Environ., 25A, 1991, 1739-1749.
- [8] ZÁVODSKÁ, E. - BILČÍK, D. - ZÁVODSKÝ, D.: Prízemný ozón na území ČSFR. Bratislava, SHMÚ, ČHMÚ, GFÚ SAV 1992, 59 s.
- [9] ZÁVODSKÁ, E. - BILČÍK, D. - ZÁVODSKÝ, D. - BABUŠÍK, I.: Surface ozone at Stará Lesná. (V tlači).
- [10] ZÁVODSKÝ, D. - ZÁVODSKÁ, E.: Kvalita ovzdušia a zmeny klímy. In: Národní klimatický program ČSFR, 7, Praha, ČHMÚ 1992, 4-50.
- [11] WARMBT, W.: Messungen des bodennahen Ozons in der Hohen Tatra. Abh. des Meteorol. Dienst DDR, 124, 1980, 191-195.

#### SUMMARY

Tropospheric ozone and risk of its concentration increase

With respect to human health and vegetation ozone is seen as the most important photochemical oxidant. Ozone is one of the greenhouse gases (it absorbs infrared radiation). Czech Republic and Slovakia are laying in the area with the highest surface ozone level in Europe. On Slovak Republic territory the recommended critical exposure level for ozone is considerably exceeded. Reduction of VOCs and NO<sub>x</sub> at present accepted will result in tropospheric ozone increase by 0.5 % per year or even more. An increase of adverse effects on man and ecosystems is therefore expected.