

ПРИЗЕМНИ ОЗОН КАО ИЗВОР ЗАГАЂЕЊА ВАЗДУХА

GROUND OZONE AS A SOURCE OF AIR

МИЛА НАУМОВСКИ

II-3, Техничка школа „23.мај“ Панчево, РЦТ „М.Пупин“ Панчево

ЈОВАНКА ДАКИЋ

ЈКП „Хигијена“ Панчево

РЕЗИМЕ: Када се помиње озон, обично се мисли на озон који је присутан у стратосфери и који је користан јер формира озонски штит који апсорбује део штетног ултраљубичастог зрачења. Међутим, током последњих 100 година концентрација тропосферског озона је значајно порасла изнад индустријских зона, а у последњих двадесет година његова концентрација се више него удвостручила. Повећане концентрације су тренутно предмет велике забринутости стручњака и шире јавности. У овом раду се разматрају проблеми у вези са загађењем ваздуха концентрацијама приземног озона и његовим штетним ефектима, како би се идентификовали фактори који доприносе његовом настанку и могућа решења еколошких проблема. На основу расположивих података могуће је утврдити потенцијални извор примарних загађивача који доприносе стварању приземно-тропосферског озона, његов утицај на жива бића и предвидети будући тренд његове концентрације.

КЉУЧНЕ РЕЧИ: приземни озон, примарни полутанти, метеоролошки параметри, епизоде озона

ABSTRACT: When mentioning ozone, one usually thinks of ozone that is present in the stratosphere and that is useful because it forms an ozone shield that absorbs part of the harmful ultraviolet radiation. However, during the last 100 years the concentration of tropospheric ozone has increased significantly above industrial zones, and in the last twenty years its concentration has more than doubled. Increased concentrations are currently the subject of great concern among experts and the general public. In this paper, problems related to air pollution with concentrations of ground-level ozone and its harmful effects are discussed, in order to identify the factors that contribute to its creation and possible solutions to environmental problems. Based on the available data, it is possible to determine the potential source of primary pollutants that contribute to the creation of ground-tropospheric ozone, its impact on living beings, and make predictions about the future trend of its concentration.

KEY WORDS: ground ozone, primary pollutants, meteorological parameters, ozone episodes

УВОД

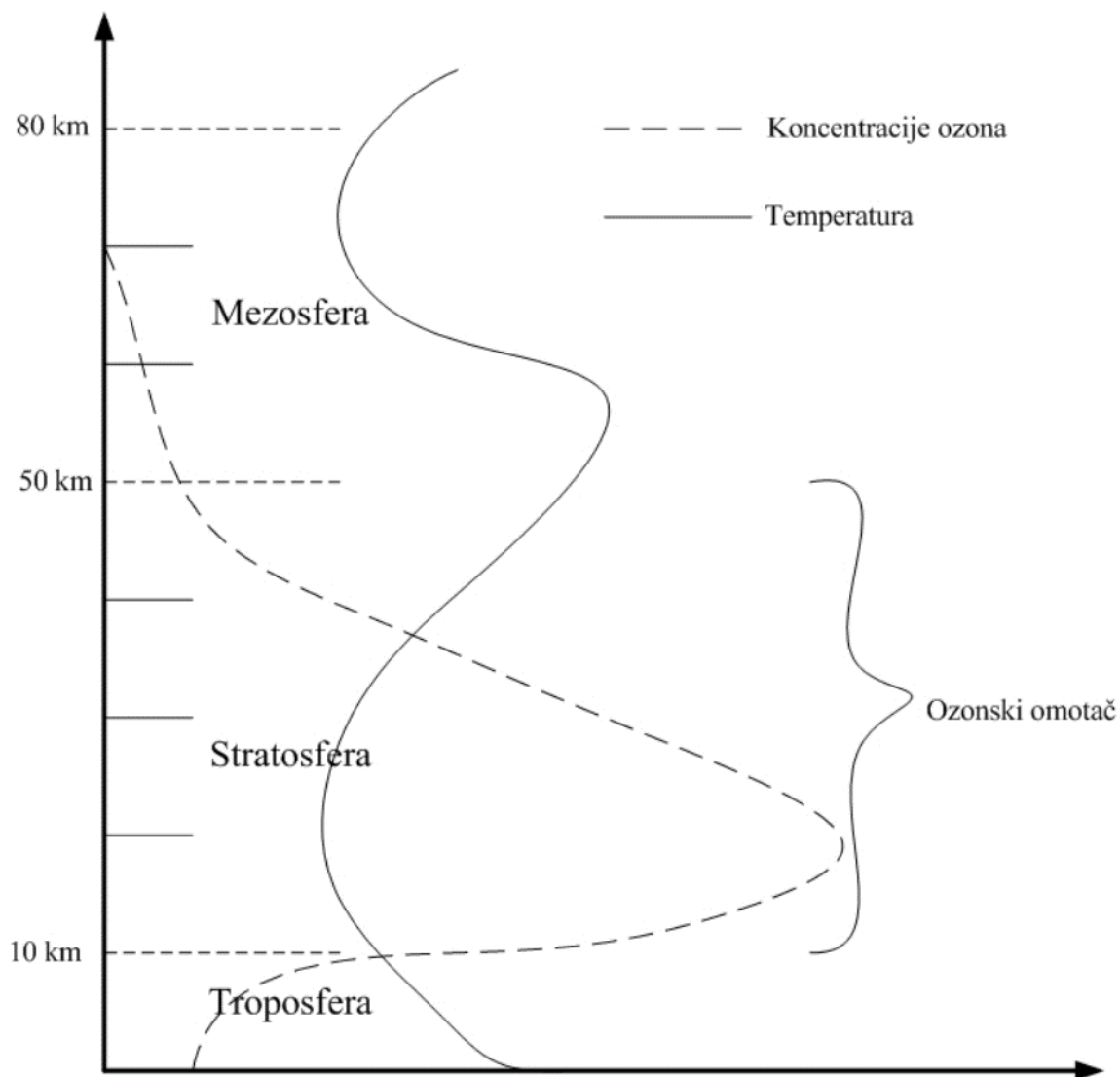
Када је реч о квалитету ваздуха, различита једињења могу бити извори загађивања ваздуха. При помену озона, углавном се помисли на озон који је присутан у стратосфери и који је користан зато што формира озонски штит који апсорбује део штетног ултравиолетног зрачења [1]. Међутим, током последњих 100 година концентрација тропосферског озона је значајно порасла изнад индустријских зона, а у последњих двадесетак година његове концентрације су се више него удвостручиле [2]. Увећане концентрације су тренутно предмет велике забринутости стручне и шире јавности. Садржај озона у приземним слојевима атмосфере у Западној и Централној Европи и Северној Америци је почео да се мери од краја прошлог века [3]. Поређења резултата тих мерења са резултатима која су извршена у последње време, показују да је дошло до двоструког увећања концентрације тропосферског - приземног озона.

У овом раду разматрају се проблеми везани за загађење ваздуха концентрацијама приземног озона и његовог штетног дејства, да би се идентификовали фактори који доприносе његовом стварању и могућа решења еколошких проблема. На основу расположивих података може се утврдити потенцијални извор примарних полутаната који доприносе стварању приземног озона, његов утицај на жива бића и извршити предвиђања будућег кретања концентрације озона.

КАКО НАСТАЈУ ОЗОН И ПРИЗЕМНИ ОЗОН

Озон је гас бледоплаве боје, троатомни облик кисеоника и настаје у горњим слојевима атмосфере уз помоћ снажног ултраљубичастог зрачења са Сунца. Настајање озона се најједноставније објашњава на следећи начин: зрачење Сунца разбија молекуле “нормалног” кисеоника отпуштајући на тај начин слободне атоме, од којих се неки вежу с другим молекулима кисеоника и на тај начин настаје озон – O_3 . Чак 90 % озона у атмосфери настаје на описани начин у стратосфери - и то на висини између 15 и 55 километара изнад Земље. Из тог разлога се и простор озона изнад Земље назива озонски омотач (Слика 1.), иако у њему има врло мало озона и његова највећа концентрација се налази тек на висини од око 20 – 25 km и износи око 10 mg/m³ (чини само 0.001 % ваздуха). Како је озон врло нестабилан молекул, Сунце не само да га ствара, већ га и стално разграђује стварајући поново молекуларни кисеоник и слободне атоме кисеоника. Највећа вредност и важност озона, у горњим слојевима атмосфере, је што упија ултраљубичасто („UV“) зрачење Сунца, спречавајући на тај начин да по живот опасно „UV“ зрачење дође до Земље и живота на Земљи. Упијајући већину ултраљубичастих зрака са Сунца пре него што дођу до Земље, озонски омотач штити нашу планету од штетних утицаја зрачења [4].

Приземни озон, тзв. тропосферски озон креира се на површини земље. Он се не емитује у ваздух попут неких других загађујућих материја, као што су ПМ честице, азотни оксиди и сумпор - (IV) оксид, већ је производ хемијских реакција између азотних оксида и испарљивих органских једињења („VOC“ - Volatile Organic Compounds). Током последњих деценија концентрација тропосферског озона је значајно порасла изнад индустријских зона и увећане концентрације изазивају велику забринутост јавности.



Слика 1. Слојеви атмосфере [5]
Figure 1. Layers of the atmosphere [5]

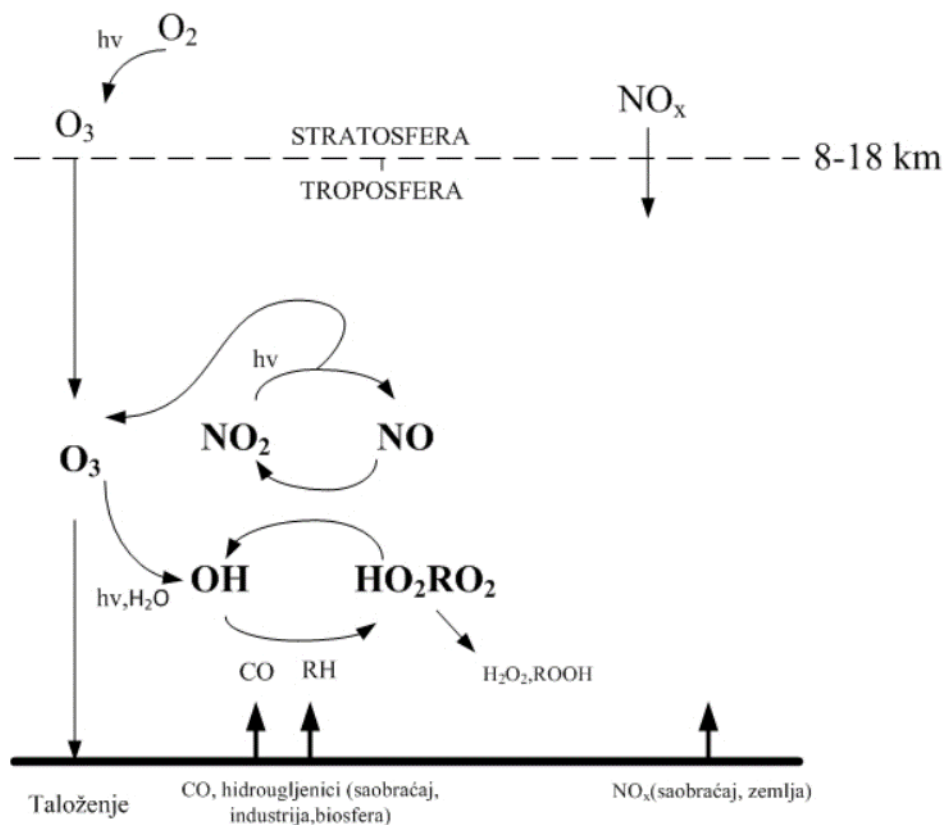
Приземни озон је секундарни полутант и његово стварање условљавају други полутанти присутни у атмосфери, посебно присутни азотни оксиди и испарљива органска једињења. „VOC“ су испарљива органска једињења, органске хемикалије у ваздуху које настају као резултат људских активности (саобраћај, индустријска производња), и као резултат природних емисија дрвећа и биљака. Природни „VOC“ репрезентују већину свих „VOC“ емисија у свету. Природни „VOC“ бива убрзо почишћен из ниже атмосфере фотохемијом, што значи да никад не доспева у стратосферу. У ову групу једињења, између осталог, спадају бензен, толуен, ксилен.

NO_x - азотни оксиди (углавном NO и NO₂), настају емисијом из возила (катализатора) и термоелектрана. У већем делу Европе, NO_x је загађивач који контролише количину приземног озона.

Озон настаје у тропосфери оксидацијом хидроугљеника и угљен-моноксида подутцајем хидроксилних радикала (HO_x ≡ OH + H + перокси радикали) и радикала азотних оксида (NO_x ≡ NO + NO₂) као катализатора. У загађеним регионима, у којима су присутне велике концентрације NO_x и хидроугљеника. Високе концентрације озона представљају велики проблем загађења ваздуха [6].

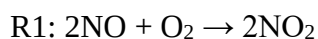
И једне и друге материје настају у процесу сагоревања, из аутомобила, рафинерија, хемијских постројења, електрана, дакле то је стандардни сет извора загађења. Посебно се та хемисјка реакција појачава при јакој сунчевој светлости, када су топли дани. Уз то, имамо константан притисак из термоенергетског сектора у Србији, који је стално мање више исти, индустрија исто тако, од већих загађивача као што су железара Смедерево, Зи Ђин у Бору, у урбаним срединама када је појачан саобраћај, пред почетак викенда у великим градовима. Повећано загађење ваздуха обично почне да се дешава у петак на суботу. Тада под сунчевим зрацима, почне интензивније да се ствара приземни озон.

Слика 2. представља шематски приказ хемијских процеса у којима учествује озон, уз нагласак на међуповезаност између O_3 , NO_x и NO_x . Представљен је транспорт озона из стратосфере у тропосферу, његово уклањање таложењем и стварање путем хемијских реакција које се одигравају у атмосфери [7].

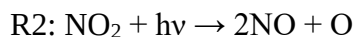


Слика 2. Шематски приказ хемијских процеса приликом настајања приземног озона
Figure 2. Schematic representation of chemical processes during the formation of ground-level ozone

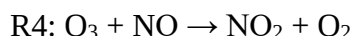
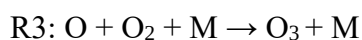
Процес се може описати на следећи начин, NO_x се испушта током саобраћајних активности:



Молекул азот – (IV) оксида је одличан апсорбер ултравиолетне сунчеве радијације која продире ка Земљиној површини. Апсорпција ултравиолетног зрачења од стране азот – (IV) оксида доводи до његовог разлагања на азот – (II) оксид (NO) и атомски кисеоник, који у присуству молекуларног кисеоника реагује са њим формирајући озон (O_3)[8].



Реакција показује да је енергија ултравиолетног зрачења довољна за разбијање везе у молекулу азот – (IV) оксида, при чему настају азот – (II) оксид и атомски кисеоник. Атомски кисеоник, који том приликом настаје је врло реактиван и одмах реагује са молекулским кисеоником, при чему настаје озон. Овако настали озон, као врло нестабилни молекул са високом енергијом, уколико у близини нема других молекула поново реагује са азот – (II) оксидом, дајући кисеоник и азот – (IV) оксид, чиме се круг затвара [9].



$$[O_3] \text{ фотостационарно стање} = (k_2/k_3) \times [NO_2]/[NO]$$

Реакција R3 се одвија у две фазе. Атом кисеоника реагује са молекулом кисеоника, при чему настаје енергетски богат молекул озона. Уколико не дође до прихватања вишка енергије коју има молекул озона, од стране неког другог молекула, он се врло брзо раздваја на молекул и атом кисеоника. Уколико дође до спајања са неким другим молекулом, долази до преноса енергије, при чему настаје врло стабилан молекул озона.

С обзиром да је реакција R2 веома ефикасна, сматра се да је стабилност азот – (IV) оксида, уз деловање сунчеве радијације у атмосфери, свега неколико минута. Реакције R3 и R4 су такође веома брзе, што доводи до поновног стварања азот – (IV) оксида, што даље доприноси концентрационој равнотежи између молекула азот – (IV) оксида и азот азот – (II) оксида у атмосфери.

Реакција R4 је 100 пута бржа од реакције R2, те тако однос k_2/k_3 је 1:100. Равнотежа у атмосфери може се успоставити за концентрације озона које су опасне за људско здравље, на пример од 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

УТИЦАЈ ПРИЗЕМНОГ ОЗОНА НА ЖИВА БИЋА

Велике концентрације приземног озона могу да узрокују различите здравствене тегобе. Најугроженији су људи који већ имају нека хронична обољења, и који и иначе имају проблема када је загађен ваздух - астматичари, деца, старији људи, посебно они који су активни напољу, људи који се баве спортом, радници на спољним пословима који су цео дан напољу. У зависности од степена изложености и висине концентрација, приземни озон може да изазове отежано и дубоко дисање, кратак дах, болове при дисању, кашаљ, гребање и бол у грлу, као и упале и оштећења дисајних путева. Дакле, приземни озон погоршава дисајна обољења код оних људи који их већ имају, може чак и да изазове појаву астме код људи који је нису имали раније, и учини плућа подложним инфекцијама. Све наведено је из инструкција Светске здравствене организације о приземном озону и могућим утицајима на здравље људи.

Међутим, приземни озон је такође лош и за вегетацију, чак у Уредби о условима за мониторинг и захтевима квалитета ваздуха ("Сл. гласник РС", бр, 11/2010, 75/2010 и 63/2013) [10], постоје граничне вредности које се односе на изложеност вегетације приземном озону.

СТАЊЕ КВАЛИТЕТА ВАЗДУХА ЗА ПРИЗЕМНИ ОЗОН

Анализа резултата мерења приземног озона у 2020. години у годишњем извештају о квалитету ваздуха у РС, приказана је у Табели 1. по мерним станицама које су рангиране у опадајућем низу према максималној осмосатној вредности концентрација. Са преко 90 % расположивих података у 2020. години, било је 20 станица. Станице са 75 % - 90 % расположивих података су осенчене и било их је три у 2020.години (Табела 2.).

Табела 2. Статистички приказ концентрација O₃ (µg/m³) у 2020. години
Table 2. Statistical presentation of O₃ concentrations (µg/m³) in 2020.

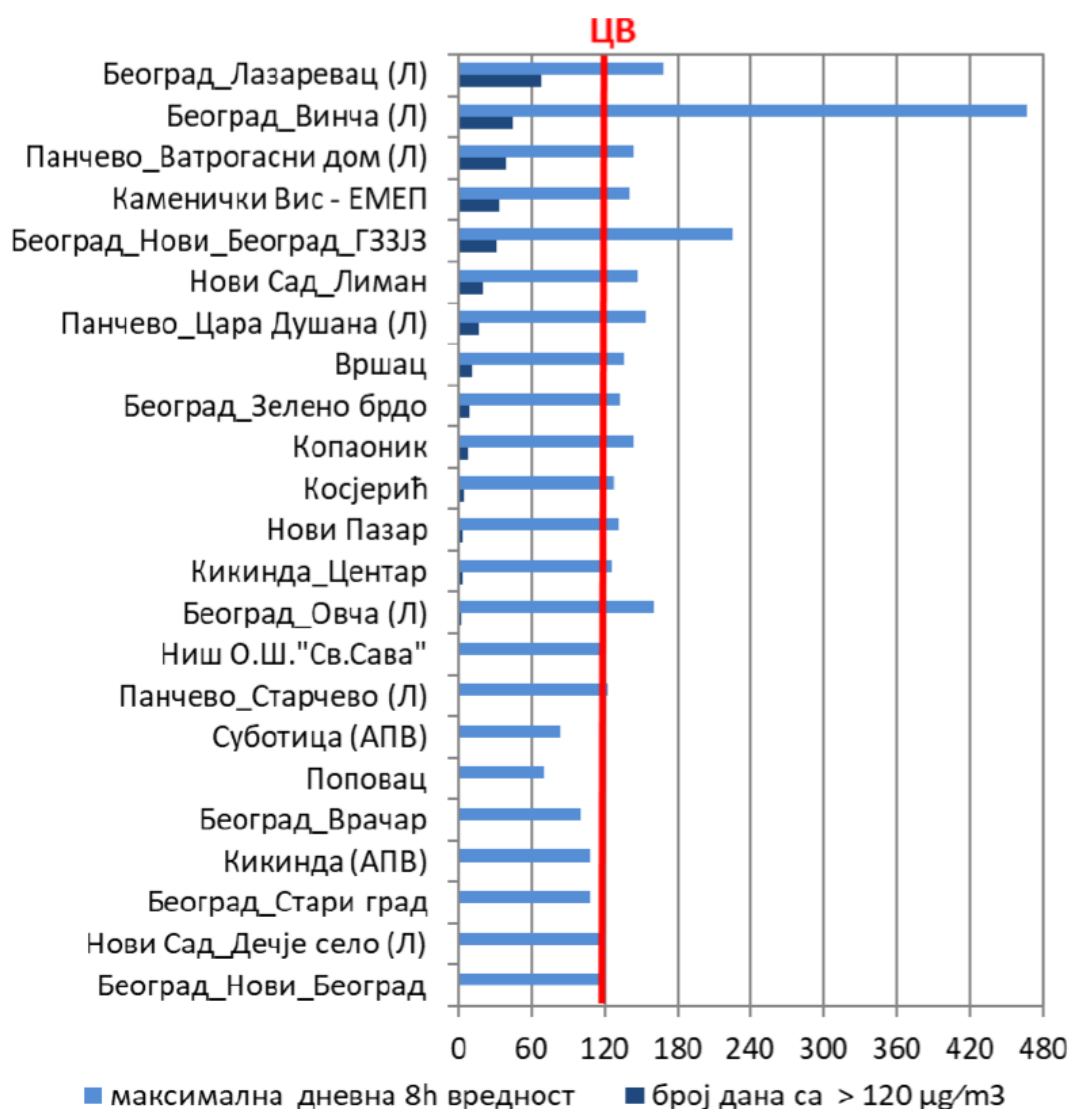
O ₃	средња год. Max 8h вредност	број дана са > 120 µg/m ³	максимална год. 8 h вредност	26* у низу максималних дневних 8h концентрација	Расположивост, %, података у 2020.
Београд_Винча (Л)	86	45	466	137	84
Београд_Нови_Београд_ГЗЗЈЗ	77	31	226	126	90
Београд_Лазаревац (Л)	93	69	169	139	99
Београд_Овча (Л)	62	2	162	102	99
Панчево_Цара Душана (Л)	72	17	154	118	93
Нови Сад_Лиман	75	20	147	118	99
Копаноник	80	9	145	108	98
Панчево_Ватрогасни дом (Л)	80	40	144	127	98
Каменички Вис - ЕМЕП	89	33	141	123	95
Београд_Зелено брдо	69	10	134	113	99
Косјерић	57	4	128	99	97
Киkinда_Центар	72	3	125	110	98
Панчево_Старчево (Л)	54	1	123	94	90
Ниш О.Ш."Св.Сава"	62	1	121	98	100
Београд_Нови_Београд	59	0	120	98	98
Нови Сад_Дечје село (Л)	63	0	117	97	90
Београд_Стари град	52	0	109	86	91
Киkinда (АПВ)	47	0	109	87	98
Београд_Врачар	41	0	101	71	99
Поповац	28	0	71	49	98
Вршац	80	12	137	115	84
Нови Пазар	72	3	132	104	88
Суботица (АПВ)	40	0	84	68	78

У Табели 2. приказане су средње годишње концентрације максималних 8-сатних концентрација приземног озона (µg/m³), број дана са прекорачењем циљне вредности (ЦВ) 120 µg/m³, максималне годишње 8-сатне концентрације приземног озона (µg/m³), у

оппадајућем низу максимална 8-сатна концентрација приземног озона и расположивост података (%) током 2020. године. Током 2020. године, прекорачења максималне осмосатне вредности, $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, забележена су на већини станица. Када је реч о Панчеву, број дана са прекорачењем максималне осмосатне вредности био је на станицама:

- Панчево_Цара Душана (Л) 154
- Панчево_Ватрогасни дом (Л) 144
- Панчево_Старчево (Л) 123

Графички приказ резултата мониторинга приземног озона током 2020. године дат је као упоредни приказ максималне осмосатне концентрације O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) и броја дана са прекорачењем циљне вредности у 2020. години (Слика 3).



Слика 3. Упоредни приказ максималне осмосатне концентрације приземног озона O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) и броја дана са прекорачењем ЦВ у 2020. години

Figure 3. Comparative presentation of the maximum eight-hour concentration of ground ozone O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and the number of days with exceeding CV in 2020

АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА

Пошто стварање озона захтева сунчево зрачење, концентрације озона обично достижу дневни максимум неколико сати после поднева. Концентрације такође прате изражен

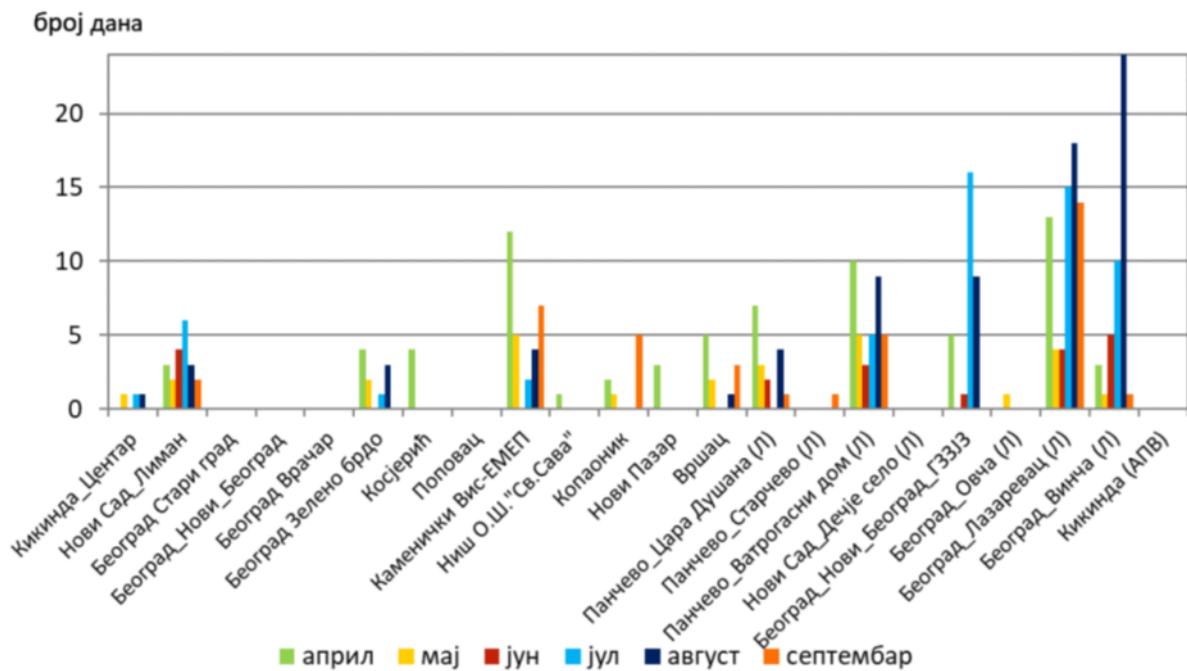
сезонски циклус који у Европи достиже врхунац између раног пролећа и касног лета. Зависност од сунчеве светлости чини озон веома осетљивим на метеоролошку и климатску варијабилност. Флуктуација озона од једне године до друге у великој мери зависи од тога колико је лето топло и суво; интензивни топлотни таласи могу довести до вршних вредности озона. Однос са сунчевом светлошћу значи да јужна Европа обично има веће концентрације озона него северна Европа [11].

Максималне концентрације озона се генерално јављају десетинама километара удаљених од урбаних подручја где су главни извори прекурсора озона, за разлику од других загађивача ваздуха (као што су честице и азот – (IV) оксид) који се углавном концентришу у градовима. Пошто фотохемијско формирање озона траје неколико сати, ветрови могу пренети облак загађења пре него што се озон формира. Поред тога, одређене врсте NOx разграђују озон у специфичним условима (тј. у близини извора емисије, ноћу или зими), што резултира генерално нижим концентрацијама озона у градским центрима где се NOx емитује. Једном формиран, озон се може одржавати у атмосфери данима до недељама, често пролазећи кроз далекосежни или прекогранични транспорт. Ипак, иу урбаним – а посебно приградским – подручјима, могу се уочити високи нивои озона.

Површински озон (O₃) је секундарни загађивач који се производи у атмосфери у присуству сунчеве светлости и хемијских прекурсора. Главни прекурсори озона су оксиди азота (NOx) и испарљива органска једињења („VOC“), који потичу првенствено из транспорта и индустријских активности које су у великој мери повезане са урбаним срединама. Угљен – (IV) оксид (CO) и метан (CH₄) које емитују стамбени и пољопривредни извори имају тенденцију да играју мању улогу у формирању озона. Прекурсори озона такође могу имати природно порекло, као што су биогене емисије „VOC“, емисије из тла NOx, емисије CO у шумским пожарима и емисије метана из биосфере [12]. (Cooper et al. 2014; Monks et.al., 2015).

У Републици Србији постоје станице у саставу државног система мониторинга. Тај систем се састоји од онога који води Агенција за заштиту животне средине РС на територији целе Србије, затим Градски завод за јавно здравље на територији Београда и локална самоуправа у Панчеву. Постоји још један мањи систем са пет, шест станица којима управља покрајински Секретаријат за животну средину, али оне нису у онлајн систему. Тих станица има око 57.

Према подацима из 2020. године види се да највећи број дана са прекорачењем циљне вредности концентрације приземног озона у сезони април-септембар, забележен на следећим станицама: Београд_Винча (Л) 24 дана у августу и 10 дана у јулу, Београд_Лазаревац (Л) 18 дана у августу, 15 у јулу, 14 у септембру и 13 у априлу, Београд_Нови Београд_ГЗЗЈЗ 16 дана у јулу и девет у августу, Каменички вис-ЕМЕП 12 дана у априлу и Панчево_Ватрогасни дом (Л) 10 дана у априлу и девет у августу (Слика 4).



Слика 4. Приказ броја дана са прекорачењем ЦВ О3 у сезони април-септембар 2020.године
Figure 4. Display of the number of days with exceeding CV O3 in the season April-September 2020.

ЗАКЉУЧАК

Приземни озон утиче на здравље људи нарушавајући респираторну и кардиоваскуларну функцију, што доводи до више болничких пријема, изостанака из школе и са посла, употребе лекова, па чак и преране смртности. Краткотрајна изложеност озону повезана је са респираторним симптомима, смањеном функцијом плућа и упалом дисајних путева; дуготрајна изложеност са погоршаном астмом и повећаном инциденцом можданих удара. За разлику од штетних утицаја тропосферског или приземног озона – озона који удишемо – стратосферски озон је користан за људско здравље јер блокира ултраљубичасто зрачење.

Границе које су дефинисне као опасне по здравље, односно концентрације о којима се извештава јавност, доста су рогобатно написане у прописима. Те граничне вредности су дефинисане за: концентрације сумпор – (IV) оксида и азот – (IV) оксида а затим и приземног озона. Гранична вредност за обавештавање је нижа него за упозорење о опасности за здравље људи. Требало би грађани пре да буду обавештени за нижу вредност, него што она постане опасна по здравље. Али није објашњено која је разлика између обавештења и упозорења, а осим што процедура није прецизно описана, до сада никада није ни практикована.

На територији Републике Србије концентрације приземног озона (О₃) имају значајан утицај на квалитет ваздуха само у топлом делу године. У агломерацији Панчево, која је једна од осам агломерација у Србији, у 2020. години ваздух је био III категорије, прекомерно загађен ваздух и то услед прекорачења граничних вредности суспендованих честица ПМ₁₀ и ПМ_{2,5}, што није тема овог рада, али је на три мерна места у Панчеву већи број дана забележено прекорачење циљне вредности (ЦВ) 120 µg/m³, максималне годишње 8-сатне концентрације приземног озона (µg/m³).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Марковић ет ал., 2003.
- [2] Volz and Kley, 1988; Staehelin and Smith, 1991; Rydley , 1991; Staehelin et al., 1994.
- [3] Isaksen, 1988.
- [4] Dessler, 2000.
- [5] Гржетић, [http ://helix .chem .bg .ac .rs /~ grzetic/predavanja/](http://helix.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/)
- [6].Jacobs, 2000.
- [7] Fishman et al., 1979; Logan et al., 1981; Guicherit , 1995; Mueller and Brasseur, 1995.
- [8] Chameides and Walker, 1973; Crutzen , 1973; Đuković , 2001.
- [9].Ђуковић, 2001.
- [10] "Сл. гласник РС", бр, 11/2010, 75/2010 и 63/2013
- [11]. ЕЕА, 2022.
- [12] Cooper et al., 2014; Monks et al., 2015.
- [13] http://www.sepa.gov.rs/download/izv/Vazduh_2020.pdf