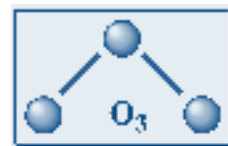


doc. dr hab. ZBIGNIEW MAKLES
dr inż. MAGDALENA GALWAS-ZAKRZEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy



i klimatyzacyjne. Należy utrzymywać instalacje wentylacyjne i klimatyzacyjne we właściwym stanie higienicznym, zapewniającym bezpieczeństwo zdrowia ludzi oraz w stanie technicznym, zapewniającym sprawność i niezawodność działania systemów.

PIŚMIENNICTWO

[1] Łubkowska J., Kowalewski J. *Zanieczyszczenia chemiczne powietrza w budynkach przeznaczonych dla dzieci, na tle ogólnego zanieczyszczenia wewnętrznego powietrza*. Materiały konferencyjne – *Problemy jakości powietrza wewnętrznego w Polsce. Jakość powietrza w budynkach edukacyjnych*. Warszawa 2001

[2] Molhave L. *The Sick Building Syndrome Caused by Exposure to Volatile Organic Compounds*. In Weeks D. M., Gammage R. B. (Eds.) *The Practitioner's Approach to Indoor Air Quality Investigation*, 1-18, 1990. American Industrial Hygiene Association, Arkon, Ohio

[3] Seifert B. *Regulation Indoor Air*. Indoor Air '90, 5, 35-49. International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ottawa 1990

[4] Sowa J. *Wentylacja a jakość powietrza w budynkach szkolnych*. Materiały konferencyjne – *Problemy jakości powietrza wewnętrznego w Polsce. Jakość powietrza w budynkach edukacyjnych*. Warszawa 2001

[5] Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi. Mon. Pol. nr 19, poz. 231

[6] *A review of indoor air quality and its impact on the health and well-being of office workers*. Report EUR 14029, EN Directorate-General Employment, Industrial Relations and Social Affairs, Brussels-Luxembourg, 1992

[7] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833

Publikacja opracowana na podstawie wyników badań objętych projektem celowym zamawianym nr PCZ 15-21 pt. „System kształtowania jakości powietrza w budynkach biurowych” (profilaktyka tzw. zespołu chorego budynku) dofinansowywanym przez Komitet Badań Naukowych i Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej w latach 2001-2004. Wykonawca: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Ozon – bezpieczeństwo ludzi i środowiska

Ozon odgrywa fundamentalną rolę w zachowaniu życia na Ziemi. Jego obecność w stratosferze zapobiega destruktywnemu oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego na przyrodę ożywioną, ma również wpływ na warunki pogodowe w różnych strefach geofizycznych globu ziemskiego. W materiale przedstawiono informacje o tym połączeniu, jego gospodarczym znaczeniu i wykorzystaniu oraz o czynnikach chemicznych zubożających warstwę ozonową, a także o zagrożeniach dla ludzi i środowiska powodowanych zmniejszaniem się zawartości ozonu w atmosferze ziemskiej. Podano również przepisy prawne związane z ogólnie pojętą ochroną środowiska.

Ozone – the safety of people and the environment

Ozone is an essential matter in life on Earth. Its presence in the stratosphere protects the living nature from the destructive effect of ultraviolet radiation. It affects weather conditions in various geophysical zones. In this paper we report on the economic importance of information about the impact of ozone on nature, ozone utilization and the effect of chemical substances depleting the ozone layer. In addition, we present regulations related to the environment and consequently to the protection of the atmosphere.

Atmosfera ziemiska jest mieszaniną różnych gazów, których pochodzenie nie zostało jeszcze wyjaśnione. Istnieją różne hipotezy powstania atmosfery ziemskiej. Obecność gazów szlachetnych jest wiązana z przestrznią kosmiczną i wyzwaniem się ich z roztopionej magmy. Dytlenek węgla w dużych stężeniach wprowadzony został do atmosfery w trakcie zachodzenia procesów wulkanicznych, natomiast tlen swoje pochodzenie w atmosferze zawdzięcza przemianom chemicznym przebiegającym w wierzchnich warstwach ziemi, a także po ukształtowaniu się biosfery, w wyniku procesów zachodzących z udziałem żywych organizmów. Obecny skład chemiczny atmosfery (azot 78%, tlen 20,94%, argon 0,9%, sumarycznie neon, hel, krypton, wodór, metan 0,1%, para wodna do 4%, ditlenek węgla 0,03%, reszta – ditlenek siarki, chlorek sodu, aerozole, pyły) ustalił się 1,6 ÷ 1,7 miliarda lat temu. Stężenie tlenu najważniejszego życiodajnego pierwiastka na ziemi podlega ustawicznym wahaniom. Jest ono zmniejszane przez procesy oddychania żywych organizmów oraz pochłaniania chemicznego przebiegającego na powierzchni skał, a uzupełniane głównie na drodze fotosyntezy.

Tlen jako pierwiastek występuje w dwóch odmianach alotropowych. W odróżnieniu od dwuatomowej cząsteczki (O₂) istnieje jeszcze jego odmiana trójatomowa (O₃), zwana ozonem. W normalnych warunkach ozon jest

ostro pachnącym wybuchowym gazem barwy błękitnej o silnych właściwościach utleniających. Gazowy ozon skrapla się poniżej temperatury – 111,9 °C, została poniżej temperatury – 192,7 °C.

Najbardziej prawdopodobną budową cząsteczki ozonu jest forma z dwoma jednakowymi wiązaniami tlen-tlen o długości 0,1278 ± 0,003 nm i kącie między nimi 116° 49' ± 30" [1-3].

Ozon charakteryzuje się dwiema cechami – nietrwałością i silnymi właściwościami utleniającymi. W niskich temperaturach i stężeniach czysty rozkłada się wolno. W wyższych temperaturach szybkość rozpadu wzrasta. Mechanizm rozpadu, w którym uczestniczą procesy homogeniczne i heterogeniczne, jest złożony. Przyspieszają go niektóre gazy (tlenek azotu, chlor) i metale (platyna) oraz tlenki srebra, miedzi, żelaza, chromu, niklu. Przy dużych stężeniach ozonu proces rozpadu przebiega wybuchowo. W stanie ciekłym i stałym ozon może być stosowany jako materiał wybuchowy i inicjujący.

Ozon jest wykorzystywany w wielu dziedzinach gospodarki, m.in. do:

- uzdatniania wody do picia i celów gospodarczych
- uzdatniania wód chłodniczych
- bielenia włókien, papieru, wełny, słomy, juty, jedwabiu i innych materiałów
- oczyszczania ścieków przemysłowych
- konserwacji i ochrony żywności w chłodniach, fabrykach konserw,

w piwowarstwie jako środek bakteriostatyczny, w magazynach zbożowych w celu ochrony ziarna przed owadami

- produkcji niektórych związków organicznych, np. waniliny, kamfory, kwasów tłuszczowych

- dezodoryzacji powietrza w zakładach i wokół zakładów przetwarzających produkty spożywcze roślinne i zwierzęce, np. tłuszcze, mięso [4]

- dezynfekcji i mycia ozonowaną wodą instalacji, urządzeń i opakowań przeznaczonych do produktów spożywczych.

Ozon jest jednym z najsilniejszych utleniaczy. Utlenia wszystkie metale (bez złota i grupy platyny) oraz szereg innych pierwiastków, rozkłada halogenowe połączenia (oprócz fluorowodoru) i niektóre sole. Przekształca niższe tlenki na wyższe. W reakcji z nadtlenkiem wodoru zachowuje się jako reduktor. Stosowanie ozonu do dezynfekcji wody jest coraz powszechniejsze.

Również siła działania bakteriostatycznego ozonu jako czynnika dezynfekcyjnego jest najwyższa. W postaci rodnikowej przenika przez błony komórkowe patogenów, niszczy kwasy nukleinowe i rozkłada ich strukturę wewnątrzkomórkową. Proces niszczenia przebiega tysiącrotnie szybciej niż w przypadku chloru (pałeczka *Escherichia coli*).

Ozon jest bardzo toksycznym gazem. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) wynosi $0,15 \text{ mg/m}^3$, przy wyższych jego stężeniach mogą wystąpić bóle głowy, podrażnienie górnych dróg oddechowych oraz oczu [2].

Przemysłowy sposób otrzymywania ozonu polega na przepuszczaniu powietrza (tlenu) przez urządzenia zwane ozonatorami, w których zachodzą powierzchniowe wyładowania elektryczne. Efektywność tego procesu zależy od takich czynników, jak rodzaj gazu (powietrze, tlen), siła pola elektrycznego i typ generatora [4].

W atmosferze ozon występuje w bardzo niskich stężeniach, jednak w miarę wzrostu wysokości stężenie ozonu rośnie, przechodząc przez maksimum na wysokości 20 – 30 km nad powierzchnią ziemi. Ogólna zawartość ozonu w atmosferze odpowiada 0,00005 masy całej atmosfery i może być opisana warstwą ozonu doprowadzoną do warunków normalnych (0°C i $101,3 \text{ kPa}$), która ma

wtedy grubość 0,4 – 0,6 cm. Zawartość ozonu w atmosferze zależy od szerokości geograficznej i pory roku. Jest większa na równiku, szczególnie wiosną i jesienią.

Ozon w atmosferze odgrywa bardzo ważną rolę w zabezpieczeniu warunków życia na ziemi. Jest jedynym gazem, który zatrzymuje szkodliwe dla życia promieniowanie ultrafioletowe słońca (UV-B – 290-320 nm). Z drugiej strony pochłania promieniowanie podczerwone ziemi zapobiegając jej ochłodzeniu. Zawartość i rozmieszczenie ozonu w atmosferze mają poważny wpływ na warunki meteorologiczne na ziemi.

Stężenie ozonu w atmosferze określane jest w jednostkach Dobsona (D, DU) wyrażanych warstwą ozonu o grubości 0,01 mm w warunkach normalnych. Średni poziom tego gazu w warstwie ozonowej wynosi 300 DU, minimalny 100 DU a maksymalny 500 DU.

Atmosfera ziemiska dzieli się na [3, 5, 6]:

- **Troposferę** warstwę najbliższą powierzchni ziemi, która sięga do wysokości 6 – 8 km nad biegunami i do 15 km na równiku. Temperatura średnia przy powierzchni ziemi wynosi 15°C natomiast na wysokości 15 km spada do wartości -55°C . W troposferze znajduje się około 10% ogólnej masy ozonu. Troposferę od stratosfery oddziela tropopauza, w której panuje jednokrotna temperatura w przekroju pionowym.

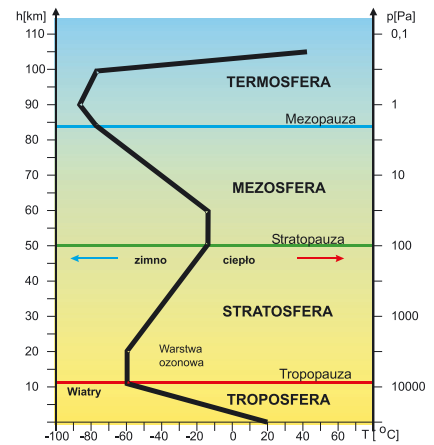
- **Stratosferę**, która rozciąga się do wysokości 50 km nad ziemią i właśnie w tej strefie znajduje się 90% ogólnej masy ozonu. Tworzy on warstwę o największym stężeniu ozonu na wysokości 25 km od powierzchni ziemi. Temperatura w stratosferze w jej najniższej części sięga -55°C , a w najwyższej dochodzi do 0°C .

- **Mezosferę** z punktem zwanym enopauzą, gdzie panuje najniższa temperatura w całej atmosferze -90°C .

- **Termosferę** rozpościerającą się powyżej 100 km nad powierzchnią ziemi; w jej skład wchodzi: jonosfera, magnetosfera i egzosfera.

Rozkład warstw atmosfery ilustruje rysunek 1.

W troposferze ozon powstaje w procesach towarzyszących wydzielaniu się tlenu atmosferycznego, między innymi przy rozpadzie nadtlenków, utlenianiu fosforu czy też elektrolizie związków tle-



Rys. 1. Rozkład warstw atmosfery, temperatur i ciśnienia [3]

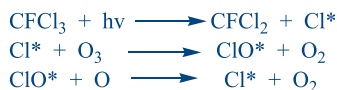
nowych, a także w procesach elektrochemicznych przy przepuszczaniu powietrza (tlenu) przez elektrody z wyładowaniami powierzchniowymi.

W stratosferze ozon powstaje przez działanie na tlen cząsteczkowy krótkofalowego promieniowania ($\lambda < 200 \text{ nm}$) lub strumienia szybkich cząstek (elektrony, protony). Ozon pod wpływem promieniowania UV-B (240 – 320 nm) ulega także rozpadowi do tlenu cząsteczkowego i aktywnego atomu tlenu, który w reakcji z kolejną cząsteczką ozonu tworzy dwie cząsteczki tlenu. Reakcjom tym towarzyszy pochłanianie i wydzielanie ciepła.

Destrukcyjna działalność człowieka w odniesieniu do warstwy ozonowej sięga okresu intensyfikacji gospodarki przemysłowej i polega na wprowadzaniu do atmosfery wielu czynników szkodliwych i niszczących filtr ozonowy. Czynnikiem tymi okazały się lotne substancje chemiczne – tlenki azotu, węglowodory oraz chlorofluoroalkile (CFCs), halony i hydrochlorofluoroalkile (HCFCs), zwane potocznie freonami. Te ostatnie były masowo stosowane w urządzeniach chłodniczych oraz jako propelenty w rozpylaczach i gaśnicach. Związki te są pochodnymi chlorowcowymi węglodorów nasyconych, które zawierają w cząsteczce jednocześnie atomy chloru i fluoru, czasem bromu, np. fluorotrichlorometan (CFC-11, F-11), pentachlorofluoroetan (CFC-111, F-111) czy heksachlorodifluoropropan (CFC-211, F-211). Prostsze freony mają wysoką prężność pary w niskich tem-

peraturach i wysokie ciepło parowania, są bezbarwne, bezwonne lub o zapachu eteru, nietoksyczne, chemicznie obojętne, o niskiej lepkości i znikomym napięciu powierzchniowym. Wyższe freony są lepkiemi cieczami lub ciałami o konsystencji smarów, i są stosowane w urządzeniach w celu zmniejszania oporów tarcia lub jako płyny izolacyjne. Lekkie freony wprowadzane do atmosfery wędrują do stratosfery, gdzie jako połączenia bardzo trwale mogą przebywać nawet sto i więcej lat.

Substancje te pod wpływem promieniowania UV (190 – 220 nm) ulegają fotolizie, w trakcie której zostaje uwolniony atom chloru, który reaguje w dalszej kolejności z cząsteczką ozonu, doprowadzając do jego rozpadu do cząsteczki tlenu, a tym samym do jego zaniku. Reakcja ta ma charakter łańcuchowej reakcji reakcji łańcuchowej, która przebiega według schematu:



W niszczeniu stratosferycznej warstwy ozonowej uczestniczą także inne czynniki chemiczne, np. tlenki azotu oraz para wodna.

Badania reakcji chemicznych ozonu atmosferycznego i wyjaśnienie mechanizmów jego rozkładu przez freony wykonane przez M. Moline, F.S. Rowlandsa i P. Crutzena (USA) zostały uhonorowane w 1995 r. Nagrodą Nobla.

Straty ozonu w stratosferze wskutek obecności freonów, sięgające nawet 1% ogólnej ilości, mogą doprowadzić do wzrostu promieniowania ultrafioletowego przenikającego do powierzchni Ziemi, a w konsekwencji do zniszczenia chlorofilu we florze biosfery, zakłóceń klimatycznych, wzrostu zachorowań ludzi na raka skóry i chorób oczu. Przeprowadzone od 1925 r. pomiary ilości ozonu w atmosferze wykazały duże ubytki tego gazu w stratosferze. Przykładowo, nad Polską w styczniu – lutym 1992 r. warstwa ozonowa osiągała 191 DU, gdy zazwyczaj w tym okresie osiągała 350 DU. Podobne wyniki obserwowano także w innych regionach geograficznych półkuli północnej. Satelitarne badania warstwy ozonowej nad półkulą południową z maja 2001 r. wykazały bardzo silne

zubożenie warstwy ozonowej, nawet do wartości 150 – 180 DU.

Nadmiar ultrafioletu dochodzącego do powierzchni globu (szczególnie groźnej frakcji UV-B) powoduje osłabienie odporności organizmu człowieka na zakażenia chorobami wirusowymi (np. wirus opryszczki – choroba narciarzy, będąca następstwem nadmiernej działalności ultrafioletu) i działanie pasożytów. Osłabienie odporności organizmu w wyniku napromienienia ultrafioletem jest przyczyną częstszego występowania nowotworowej odmiany raka skóry – czerniaka, rozwijającego się z przebarwień skóry i znamion. Statystyki wykazują, iż tylko na skutek tej choroby w USA umiera 12 tys. osób, a największa liczba zgonów jest obserwowana w najsłoneczniejszych Stanach Ameryki – Kalifornii i Florydzie. Według danych WHO na świecie żyje ponad 40 mln ludzi niewidomych, którzy wzrok utracili lub mają ograniczone pole widzenia na skutek działania promieni ultrafioletowych (przypadki zaćmy). Promieniowanie ultrafioletowe przyspiesza proces starzenia się skóry i wcześniejsze pojawianie się takich zmian, jak przebarwienia, zmarszczki, zgrubienia.

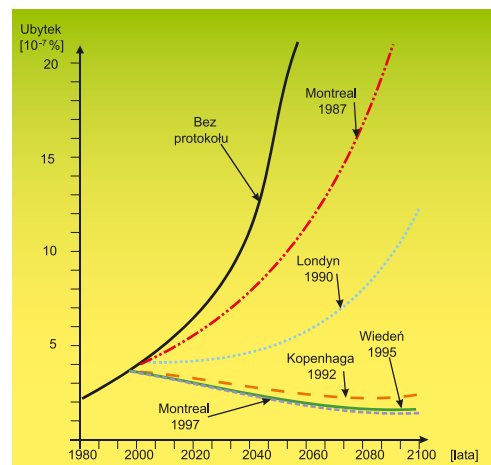
Ozon obecny w troposferze uczestniczy również w procesie tworzenia się smogu typu Kalifornijskiego (Los Angeles), którego głównymi zanieczyszczeniami są tlenek węgla, tlenki azotu, węglowodory i ozon. Mechanizm tworzenia się tego smogu oparty jest na reakcjach rodnikowych, a powstałe połączenia wykazują właściwości rakotwórcze i mutagenne oraz podrażniają górne drogi oddechowe, śluzówki oczu i wywołują alergię. Tworzeniu się smogu towarzyszy ograniczenie widzialności. Powoduje on również obumieranie roślin.

Ultrafiolet negatywnie oddziałuje nie tylko na organizmy zwierzęce, lecz także na florę, co skutkuje zmniejszeniem wysokości plonów upraw zbożowych i obniżeniem ich wartości odżywczych.

Regulacje prawne

Spółeczność światowa przeciwdziała negatywnym skutkom związanym z zanikiem warstwy ozonowej przez ustanowienie umów międzynarodowych. Są nimi:

– Konwencja o ochronie warstwy ozonowej ogłoszona w Wiedniu 22



Rys. 2. Wpływ międzynarodowych umów na zachowanie ochronnej warstwy ozonowej [6]

marca 1985 r. określaną jako „konwencja wiedeńska”, będąca dobrowolną umową, w której sygnatariusze podjęli zobowiązanie w zakresie działań zmierzających do ochrony warstwy ozonowej oraz

– Protokół Montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową, który jest międzynarodową umową dotyczącą polityki w dziedzinie ochrony środowiska, która ustala czas wstrzymania produkcji substancji chemicznych szkodliwych dla ozonu stratosferycznego (Montreal, 16 września 1987 r.).

W 1990 r. w Londynie wprowadzono zaostrożenie do Protokołu Montrealskiego skracające czas wyeliminowania z produkcji i zastosowania freonów, drastycznego ograniczenia produkcji halonów i szybkiego zaniechania produkcji innych niszczących ozon związków (tetrachlorometanu do 2000 r. i trichlorometanu do 2005 r.). Polska w dziedzinie ochrony powietrza podpisała i ratyfikowała najważniejsze umowy międzynarodowe, m.in. wydała ustawę o postępowaniu z substancjami zubożającymi warstwę ozonową (DzU z 2001 r. nr 52, poz. 537), opublikowała tekst Konwencji wiedeńskiej (DzU z 1992 r. nr 98, poz. 488) i Protokołu Montrealskiego (DzU z 1992 r. nr 98, poz. 490). Polska jest członkiem konwencji wiedeńskiej w sprawie ochrony warstwy ozonowej.

W ustawodawstwie polskim ustalone zostały dopuszczalne wartości stężeń ozonu, które zestawiono w tabeli na str. 28. [2, 7, 8, 9, 10].

W Unii Europejskiej [9] decyzją Rady Wspólnot Europejskich z 26 marca

DOPUSZCZALNE WARTOŚCI STĘŻEŃ OZONU W ATMOSFERZE

Powietrze atmosferyczne	Wartość $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Przypis
Tereny zamieszkałe	110	8-godzinne
Parki narodowe	150 65 –	30-minutowe 24-godzinne (średniodobowe) roczne
Kompleksy leśne promocyjne	150 65 –	30-minutowe 24-godzinne (średniodobowe) roczne
Stanowiska pracy	0,15 mg/m^3	najwyższe dopuszczalne stężenie

1980 r. zamrożono zdolności produkcyjne przemysłu w zakresie produkcji freonów F11 (fluorotrchlorometan) i F12 (dichlorodifluorometan) oraz zobowiązano się do ich redukcji o 30% w środkach aerozolowych w stosunku do roku 1976.

Wejście w życie Protokołu Montrealskiego spowodowało, że w dniu 4 marca 1991 r. Komisja Wspólnot Europejskich wydała dyrektywę 594/91/EEC skracającą termin wycofania związków z grupy CFCs. Dyrektywa ta została znowelizowana 10 grudnia 1992 r. Obecnie przepisy europejskie dotyczące produkcji i użycia substancji zubożających warstwę ozonową znane są pod nazwą *Council Regulation (EC) nr 3093/94*. Zawierają one przepisy o ograniczeniu stosowania substancji zubożających warstwę ozonową, odnoszące się do niżej wymienionych urządzeń:

- od 1 stycznia 1996 r. w urządzeniach chłodniczych wyprodukowanych po 31 grudnia 1995 r. (domowe chłodziarki i zamrażarki, klimatyzatory samochodowe, otwarte systemy chłodzenia z bezpośrednim odparowaniem czynnika)
- od 1 stycznia 1998 r. w sprzęcie wyprodukowanym po 31 grudnia 1997 r. (klimatyzatory szynowego transportu publicznego, sterylizatory w systemach zamkniętych)
- od 1 stycznia 2000 r. w urządzeniach wyprodukowanych po 31 grudnia 1999 r. (w chłodziarach oraz magazynach z materiałami do dystrybucji i w instalacjach o mocy napędowej większej lub równej 150 kW), (rys. 2.).

Utworzono międzynarodowy fundusz pomocy dla krajów biedniejszych, które nie są w stanie przestawić produkcji na alternatywne związki nie niszczące warstwy ozonowej.

Naukowcy zajmujący się problematyką warstwy ozonowej prognozują, że jej odbudowa do stanu z lat 1979-1982 może potrwać nawet sto lat.

PIŚMIENICTWO

- [1] McQuarrie D.A., Rock P.A. *General Chemistry*. III Ed. W. H. Freeman and Company, New York 1991
- [2] *Karty charakterystyk substancji niebezpiecznych* – wersja 3.0, karty 0001–0394. CIOP-PIB, Warszawa 2003
- [3] <http://apollo.lsc.vsc.edu/classes/html>, 2004
- [4] http://republika.pl/wofil/o_zo.html
- [5] *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998*.

WMO, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 44, Geneva 1998

[6] *Reporting on Climate Change: Understanding the Science*. III Ed. Environmental Health Center, National Safety Council, USA, June 2000

[7] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28 kwietnia 1998 r. w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu. DzU nr 55, poz. 355

[8] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów niektórych substancji w powietrzu, alarmowych poziomów niektórych substancji w powietrzu, marginesów tolerancji dla dopuszczalnych poziomów niektórych substancji. DzU nr 87, poz. 796

[9] Przedpelski J. *Przepisy Unii Europejskiej w zakresie substancji zubożających warstwę ozonową*. Fundacja Ochrony Warstwy Ozonowej, PROZON 2004

[10] Ustawa z 27 lutego 2003 r. o zmianie ustawy o postępowaniu z substancjami zubożającymi warstwę ozonową. DzU nr 56, poz. 497