

Procesi nastajanja in razpadanja ozona v troposferi in njegov vpliv na vegetacijo

Primož SIMONČIČ*

1. UVOD

Človek s svojimi aktivnostmi bistveno prispeva h kemijskim spremembam v sestavi zraka troposfere, povzroča lokalne učinke onesnaženega zraka, kot so višje temperature zraka, spremembe relativne zračne vlage in zmanjšano vidljivost nad mesti, kisle padavine in globalne učinke onesnaženja atmosfere (spreminjanje klime, učinek »tople grede«, tanjšanje ozonske plasti).

Nekatere od snovi, ki jih emitiramo v okolje in jih imenujemo primarni polutanti (SO_2 , NO_x , organske spojine, CO, prah, težke kovine itd.) so v določenih koncentracijah škodljive za zdravje ljudi, poškodujejo rastline, materiale ali pa sodelujejo pri nastanku novih škodljivih snovi, sekundarnih polutantov (npr. fotokemični oksidanti).

Delovanje fotokemičnih oksidantov se je prvič jasno izrazilo po letu 1940, ko so opazili poškodbe na vegetaciji v kotlini mesta Los Angeles v ZDA. Primarna onesnaževalca v fotokemičnem smogu nista SO_2 in dim kot pri »klasičnem« smogu, temveč dušikovi oksidi (NO_x), ogljikovodiki (HC) in ogljikov monoksid (CO). Zaradi svoje sestave deluje fotokemijski smog kot oksidacijsko sredstvo.

Fotokemični oksidanti so sekundarni zračni polutanti, ki nastajajo pod vplivom sončnega sevanja v kompleksnih fotokemičnih reakcijah v zraku, ki vsebuje NO_x in reaktivne ogljikovodike kot perkurzorje (NO). Škodljive snovi, ki nastajajo na takšen način so ozon (O_3), peroksiacetyl nitrat (PAN), peroksilpropil nitrat (PPN), vodikov peroksid (H_2O_2), dušikov dioksid (NO_2) in mnoge druge (aldehidi, ketoni, organske in anorganske kisline, nitrati, sulfati itd.).

V procesu nastajanja ozona so pomembnejši perkurzorji NO_x in reaktivni ogljikovodiki.

2. DUŠIK IN ORGANSKE SPOJINE

Primarni polutanti NO, NO_2 , ogljikovodiki reagirajo z OH radikali, kisikovimi atomi, ozonom ali pa razpadejo pod vplivom svetlobe na radikale, ione, proste atome (fotoliza).

V troposferi je veliko število različnih fotokemijsko aktivnih dušikovih spojin, vendar je večina dušika v spojinah v obliki dušikovih oksidov (NO, NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , NO_3 , N_2O_5), amonijaka kot plina (NH_3) in v obliki soli (NH_4^+), dušikove kisline (HNO_3), nitritnih in nitratnih ionov (NO_2^- , NO_3^-), peroksilacetyl nitrata (PAN; $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$) in peroksilpropil nitrata (PPN; $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{NO}_2$).

Od celotne emisije dušikovih spojin v troposfero jih je le 10 do 30% biogenega izvora (kot N_2O , ki se po absorpciji UV svetlobe oksidira v NO in NO_2) in 70 do 90% antropogenega izvora (od tega je večina v obliki NO_x). Antropogeni dušikovi oksidi nastajajo iz dušika in kisika v zraku pri visoki temperaturi izgorevanja fosilnih goriv (ogrevanje, industrija, promet). Pri tem je 80 do 90% emitiranega NO_x v obliki NO in le 10 do 20% v obliki NO_2 . Večji del emitiranega NO se hitro oksidira z ozonom ali peroksi organskimi radikali, ki so v onesnaženem zraku, v NO_2 . Življenjska doba NO je poleti manj kot en dan in pozimi nekaj dni. Del NO_2 se veže naprej z organskimi peroksi radikali v peroksi nitrata, ki so podobno kot ozon oksidanti. Najpogostejši je peroksiacetyl nitrat (PAN) in v manjši meri peroksilpropil nitrat (PPN). Življenjska doba

* P. S., dipl. inž. les., Inštitut za gozdno in lesno gospodarstvo, 61000 Ljubljana, Večna pot 2, Slovenija

PAN je nekaj ur do nekaj mesecev, odvisno od temperature.

Organskih spojin je v zraku veliko vrst, od preprostih spojin, kot so nasičeni in nenasičeni ogljikovodiki, aldehidi (acetil, formaldehid), ketoni (aceton), estri do polikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH).

Iz aromatskih ogljikovodikov (benzen, toluen) se v zraku tvorijo organski aerosoli. Nemetanske organske snovi pa so pomembne pri kemizmu nastajanja fotoke-mijskih oksidantov.

3. OZON (gr. ozein dišati)

3.1. Nastanek in lastnosti

Ozon je alotropska modifikacija kisika s tremi atomi kisika v molekuli (O_3). Čisti ozon je pri sobni temperaturi moder plin, utekočini se pri temperaturi pod $-112^\circ C$. Temno modra tekočina je eksplozivna, stabiliziramo jo lahko s silikagelom. Njegov vonj je zaznaven pri razredčenju 1 : 500 000. Zlahka razpade na kisik in je močen oksidant, pri koncentraciji 100 ppb v zraku draži dihalo, sluznico.

molekulska teža	48
tališče	$-192,7^\circ C$
vrelišče	$-111,9^\circ C$
plinska gostota ($0^\circ C$, 1 bar)	$2,14 \text{ g l}^{-1}$
topnost v vodi ($0^\circ C$, 1 bar)	49 ml/100 ml vode

Ozon se pojavlja v koncentracijskih vrhovih v spodnjem delu troposfere in v srednjem delu stratosfere. Glede na sestavo suhega, čistega zraka v sloju atmosfere blizu morja, je O_3 v skupini snovi v sledovih.

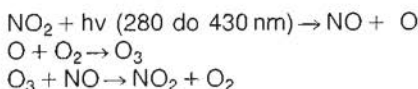
Skupna količina ozona v stratosferi se ceni na 3000 milijonov ton. Na višini 20 do 25 km v atmosferi so maksimalne koncentracije O_3 – nad 10 do 20 ppm, stratosferski ozon znaša 90% vsega ozona. Ta sloj absorbira največji del škodljivega ultravijoličnega sevanja, njegovo tanjšanje bi vplivalo na zdravje ljudi, na zmanjšanje pridelkov v poljedelstvu itn.

V stratosferi se tvori ozon pri fotolizi molekule kisika (valovna dolžina $< 180 \text{ nm}$); fotoliza, kemična reakcija, po-

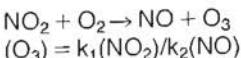
teka zaradi vpliva svetlobe, ki jo snov absorbira, pri tem lahko molekule snovi zaradi dovajanja energije razpadejo na radikale, ione ali proste atome. Nastali kisikov atom reagira hitro z molekulo kisika v ozon.

V nižji troposferi je ozona mnogo manj kot v stratosferi (5 do 15% celokupnega O_3 v atmosferi). Troposferski ozon je deloma naravnega izvora; iz stratosfere prihaja večinoma z vertikalnim mešanjem zračnih mas. V troposferi nastaja ozon tudi s fotolizo NO_2 . Posredno vpliva na nastajanje ozona v troposferi navzočnost reaktivnih organskih spojin v onesnaženem zraku. Koncentracija ozona v troposferi ni enakomerno porazdeljena in se spreminja s krajem in časom. Višje koncentracije ozona so zabeležene v višjih nadmorskih legah in nad urbaniimi področji. Ozon nad hribovitimi predeli centralne Evrope je pretežno naravnega izvora, medtem ko nastaja v urbanih in industrijskih področjih zaradi onesnaženega zraka. Najvišja dovoljena (tolerančna) koncentracija ozona, ki ne škodi zdravju človeka, je glede na avstrijske kriterije, ki so rezultat mednarodnih raziskav in specifičnih problemov v Avstriji (Wirkungsbezogene Immissionsgrenzekonzentrationen, WIK) podana s srednjo polurno vrednostjo 60 ppb (120 mikro g/m^3), oziroma osemurno koncentracijo 50 ppb (100 mikro g/m^3). Za vegetacijo je polurna maksimalna koncentracija ozona 150 ppb (300 mikro g/m^3), za čas med deveto uro dopoldan in peto uro popoldan pa je 30 ppb (60 mikro g/m^3).

3.2. Nastajanje ozona v troposferi

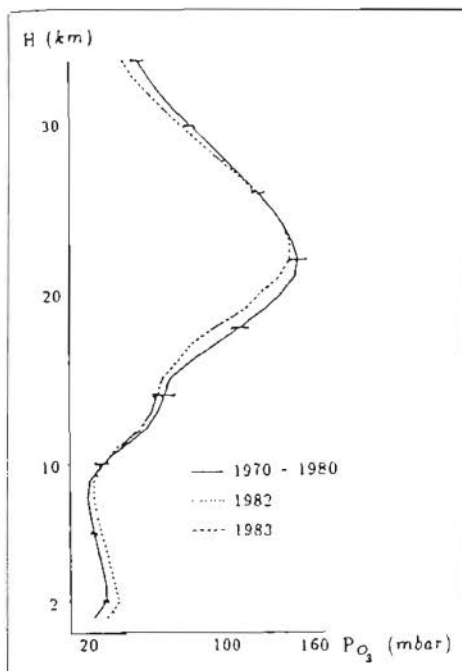


Kot rezultat zgornjih reakcij daje naslednja kemijska enačba fotostacionarno ravnovesje:



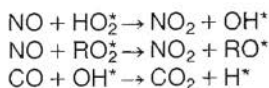
	$NO_2(\text{ppb})$	$O_3(\text{ppb})$
urbano okolje	30	13
nenaseljeno	3	2

Nad velikimi mesti so večkrat izmerili

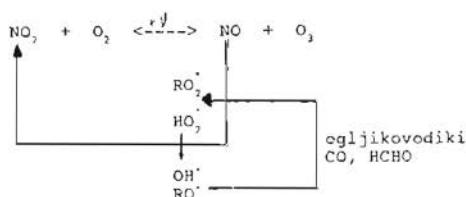


Slika 1. Porazdelitev koncentracij ozona glede na nadmorsko višino za razdobje 1970 do 1980 in za leto 1982 in 1983, observatorij Hohenpeissenberg (Malissa s sodel., 1989).

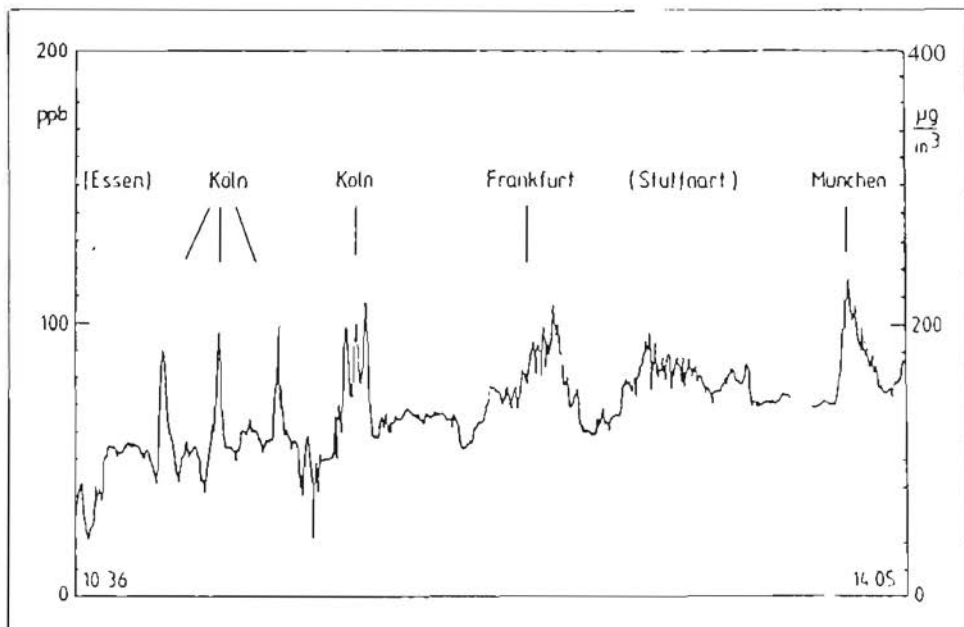
lokalno zelo visoke koncentracije O_3 , kar pomeni, da so pri nastanku ozona vključene še druge kemične reakcije:



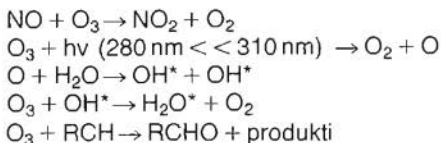
Hidroksi ali alkoksi radikali imajo sposobnost, da v reakciji s CO, aldehidi, metanom in drugimi ogljikovodiki znova tvorijo peroksi in alkoksi radikale. Radikali se tvorijo tudi pri fotolizi ozona, vodikovega peroksida in nitritov. Pri učinkovanju svetlobe, NO_x , ogljikovodikov (CO, aldehidi) sta med seboj prepletena dva reakcijska kroga (cikla), katerih produkt je O_3 .



Slika 2: Profil koncentracij ozona med Essnom in Münchnom v ZRN (Malissa s sodel., 1989).



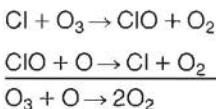
2.2.2. Razpad ozona



Vsaka od teh reakcij poteka v določenem okolju pod določenimi pogoji, tako prva in zadnja od zgoraj zapisanih reakcij potekata v relativno onesnaženem ozračju, četrta pa v manj onesnaženih delih troposfere itn.

Zgoraj predstavljene enačbe predstavljajo samo najosnovnejši opis, posplošitev nastajanja in razpadanja ozona v atmosferi. Kinetika fotooksidacije ogljikovodikov ob navzočnosti NO_x je veliko bolj komplicirana. Npr. samo oksidacija propilena, relativno enostavne spojine, z NO_x gre lahko prek osemdeset elementarnih procesov.

Koncentracija ozona v atmosferi se lahko zmanjša tudi zaradi navzočnosti halogenih ogljikovodikov (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , freona). Halogeni elementi lahko zmanjšajo koncentracijo ozona s katalitičnimi reakcijami:



Leta 1987 je bil podpisan montrealški protokol o zaščiti ozonskega sloja, ki zahteva od mednarodne skupnosti, da se proizvodnja halogeniranih ogljikovodikov od leta 1990 naprej obdrži na enaki, kot je bila leta 1986, od leta 2000 naprej pa naj se zmanjša za 50 %.

Obstajajo tudi domneve, da na zmanjšanje koncentracije ozona vpliva povečana poraba dušičnih mineralnih gnojil, pri katerih se kot rezultat mikrobiološke aktivnosti tal sprošča NO.

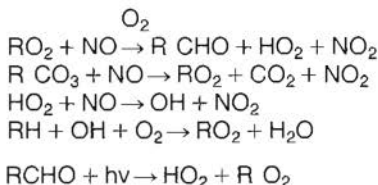
V zadnjih 10 do 15 letih se je koncentracija ozona v stratosferi zmanjšala v povprečju za 3 do 7 %, odvisno od mesta meritev. Ameriška vesoljska agencija NASA ocenjuje letno zmanjševanje koncentracije ozona do 1 %. Posebno veliko je zmanjšanje ozonskega sloja nad Antarktiko v poletnem obdobju, ko se v stratosferi ustvari ozonska luknja.

3.4. Vpliv ozona na nastanek kislin v zraku

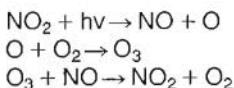
Pri nastajanju dušikove in žveplove kisline v zraku ima ozon posredno, vendar pomembno vlogo. Vpliva namreč na nastajanje OH radikalov, ki reagirajo s plinom SO_2 in NO_2 v kisline. Tako sta kemizem nastajanja kislin v aerosolih in kemizem fotokemijskih oksidantov med seboj tesno povezana.

3.5. Dnevni potek koncentracij NO_x , ogljikovodikov, O_3

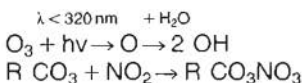
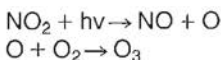
V onesnaženem okolju so zjutraj ogljikovodiki in dušikovi oksidi (točka A). Običajne koncentracije v mestnem okolju so za nemetanske ogljikovodike med 0,1 in 1,5 ppm, ter za NO_x od 0,01 do 0,2 ppm. Emitiran NO_x je večji del v obliki NO. V taki atmosferi potekajo kemijske reakcije:



pri katerih se NO oksidira v NO_2 . Zaradi NO v zraku se vzpostavi ravnotežje med NO, NO_2 in ozonom.

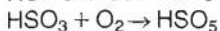
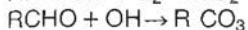
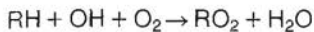


Ko se pretvori pretežni del NO v NO_2 (točka B), začnejo prevladovati kemijske reakcije, pri katerih se tvorijo ozon in drugi fotokemijski oksidanti (PAN, PPN).

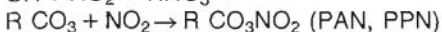
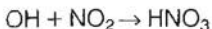


K maksimumu koncentracije ozona med dnevom prispevajo torej reaktivne organske spojine in dušikovi oksidi, ki so v zraku med 6. in 9. uro zjutraj. Ko doseže koncentracija

ozona maksimum (točka C), so koncentracije ogljikovodikov in NO_2 že nizke. Ogljikovodiki se podnevi kontinuirano pretvarjajo v peroksi radikale,



upada pa koncentracija NO_2 , predvsem zaradi fotolize NO_2 in deloma zaradi nastajanja stabilnih produktov.



Emisije po 9. uri verjetno zmanjšajo nastajanje fotokemijskih oksidantov. Ob kontinuirani emisiji plinov, kjer je večji del NO_x v obliki NO , se ozon porablja v hitri reakciji z NO . Po poldnevu začne tvorba oksidantov upadati in ob mraku prenehajo vse fotokemijske reakcije.

Na splošno lahko pričakujemo ponoči nizke koncentracije NO , dokler je navzoč ozon, ki je nastal podnevi. Ko pa se ozon porabi, ponoči ob kontinuirani emisiji koncentracija NO narašča. Ponoči torej, ko ni ozona, prevladuje NO , medtem ko je podnevi navzoč NO_x kot NO in NO_2 .

Ker se z gibanjem zračnih mas fotokemijski oksidanti prenašajo na podeželje, so lahko tam zato, ker ni NO celo noč navzoče relativno visoke koncentracije ozona, nastalega podnevi.

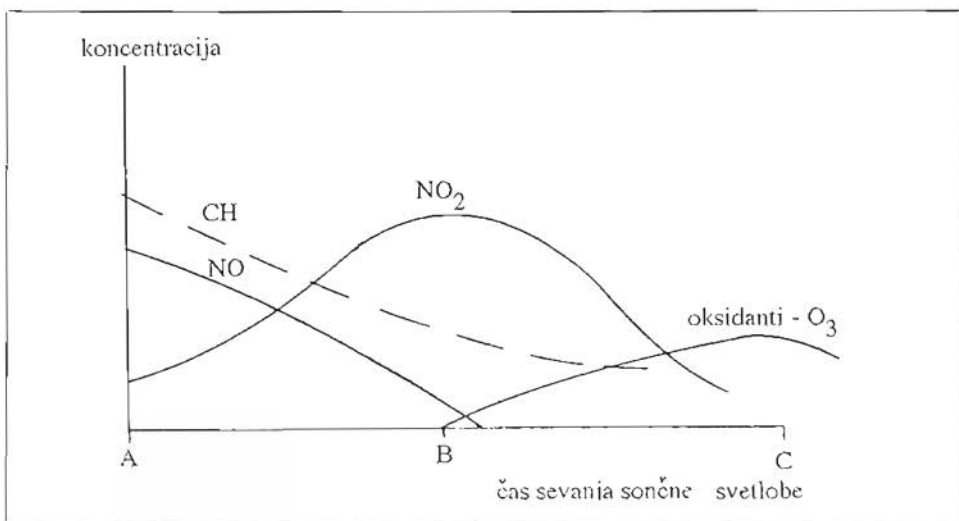
4. VPLIV OZONA NA VEGETACIJO

Kot močen oksidant ozon hitro reagira z organsko snovjo. Na vegetacijo deluje na celice, organe, na cel organizem ali pa na celoten ekosistem. Vpliva na biološke strukture, na biokemične in fiziološke procese v rastlinah, na motnje v transportu produktov fotosinteze.

Ozon prehaja iz okolice v rastlino skozi listne reže. Koncentracijski gradient med zrakom v okolici in znotraj lista je proporcionalen uporu na mejni površini (odvisen od velikosti, oblike, strukture, krovnega tkiva lista), uporu listne reže in mezofilnega upora.

Po vstopu onesnaženega zraka v notranjost lista poteka transformacija ozona, ki vodi do večjega števila prostih radikalov (superoksid in hidroksi radikali). Del raztopljenega ozona reagira z dvojnimi vezmi

Slika 3: (Hrček s sodel., 1988)



nenasičenih maščobnih kislin in s sulfhidrilnimi skupinami aminokislin v beljakovinah. Zaradi takšnega delovanja ozona se spremenijo permeabilnostne lastnosti bio membran. Pojavijo se motnje v prehrani in v oskrbi rastlin z vodo.

V rastlini delujejo puferni sistemi, ki v aerobnih pogojih znotraj celice sodelujejo pri razgradnji ozona (encimi superoksidismutaze, katalaze, peroksidaze).

Posledica direktnega vpliva ozona na

encime, koencime, proteine, pigmente in nukleinske kisline so motnje v fizioloških procesih rastlin. Ozon v visokih koncentracijah lahko uniči klorofil, kar vodi do zmanjšanja fotosintetske aktivnosti. Na vpliv fotooksidantov na proces fotosinteze kažeta tudi poskus izpostavljanja izoliranih kloroplastov peroksiacetonitratu (PAN) pri koncentraciji 0,6 ppm za pol ure, kar povzroča manjšo produkcijo kisika. Ozon deluje na membrano kloroplasta in z njo povezane

Razpredelnica 1. Razvrstitev učinkov fotokemičnih oksidantov na rastline (Guderian s sodel., 1985)

celica	Stopnja organizacije: tkivo	Organizem	Skupnost
povečana prepustnost membrane	spremembe v fotosintezi, dihanju in transpiraciji, spremembe v porazdelitvi metabolitov	spremembe v rasti rastline	zmanjšana rast rastlin, spreminjanje, zmanjšanje štev. vrst rastlin
spremembe aktivnosti encimov	spremembe v rasti in razvoju posameznih organov	povečana občutljivost na biotske in abiotske strese	spremembe v strukturi sestojev
povečanje stresa	bledenje, kloroza	motnje v proizvodnji plodov	prekinitev prehranske verige, spremembe v sukcesiji rastlin, možne spremembe kroženja hranil, tveganje porabnikov in razkrojevalcev
ultrastrukturne nekroze, spremembe v organelih, spremembe v celičnem metabolizmu		zmanjšan pridelek in kvaliteta	poslabšanje produktivnosti ekosistema in zmožnosti samoregulacije
sprememba celične strukture	reduciranje z rhizobium induciranih nodulov	spremenjene kompeticijske lastnosti rastlin	
prekinjene celične funkcije	oviran razvoj mikorize	smrt rastline	
smrt celice	smrt ali izguba rastlinskih organov		

procesu, ter na encim ribuloza-bifosfat-karbohidrata. Poleg vpliva ozona na fotosintezo in dihanje, vpliva ozon tudi na transport fotosintetskih produktov v koreninah in drugih organih. Zaradi ozona nastaja v rastlinah več etilena, ki je indikator ozonskega stresa. Indikator ozonskega stresa je tudi zmanjšan količnik klorofilov s karotenoidi, ki so naravni zaščitnik membran kloroplasta pred oksidanti.

V visokostrukturiranem gozdnem ekosistemu s plastovito gradnjo lahko že manjše spremembe v rasti in strukturi krošenj, katerim vzrok so fotooksidanti v troposferi, povzročijo nekatere sekundarne učinke. Ti procesi so počasni in vodijo k zmanjšani vitalnosti in povišani občutljivosti dreves na biotske in abiotske strese.

Vidne poškodbe zaradi vpliva ozona na rastline se pojavljajo na listih rastlin. Te so lahko blede lise, obledelost, temne pike, zgodnje staranje, kloroze, nekroze (kronične poškodbe). Pri bukvi lahko ozon povzroči odpadanje listja, pri iglavcih pa se brez vidnih poškodb na iglicah pojavijo spremembe v njihovi notranjosti, na biomembranah. Občutljivost listov na ozon ali PAN je odvisna od starosti in dela lista.

Dejavniki, ki prispevajo škodljivemu delovanju ozona na rastline, so še svetloba, povišana temperatura zraka in vlaga, slaba preskrba rastlin z vodo in hranili. Različne kombinacije ozona z drugimi polutanti v troposferi (SO₂, NO₂, H₂S, HF, PAN, težke kovine) imajo sinergistični, aditivni ali pa antagonistični učinek na rastline, odvisno od njihove kombinacije in koncentracij. Zvezo med imisijo ozona in učinkom lahko opišemo s sigmatično krivuljo. Do določene

nega mejnega odmerka onesnaževalca (»dosis«, zmnožek koncentracije in časa) ni mogoče ugotoviti njegovih učinkov na rastline, ko pa se ta mejna vrednost preokrača, ni linearne povezave med mejnimi odmerki za ozon in učinki na rastlinah. Ponavljanje visokih koncentracij ozona pomeni veliko nevarnost za vegetacijo. Pozorni moramo biti tudi na dolgotrajno navzočnost ozona v nizkih koncentracijah.

VIRI

1. Guderian, R., 1985: Air Pollution by Photochemical Oxidants. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
2. Seinfeld, J. H., 1986: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. A Wiley Interscience Publication, New York.
3. Krupa S. V., Manning, W. J., 1988: Atmospheric ozone: Formation and Effect on Vegetation. Environmental Pollution 50 (1988) p. 101-137.
4. Hrček, D., et. al., 1989: Proučitev mezoklimatskih razmer v občini Velenje. Raziskovalna naloga občinske raziskovalne skupnosti Velenje. HMZ SRS, Ljubljana.
5. Malissa, H., et. al., 1989: Photooxidanten in der Atmosphäre – Luftqualitätskriterien. Kommission für Reinhaltung der Luft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien.
6. * 1989: Schadensdiagnose an Waldbäumen im Osten der USA. Agricultural Information Services des College of Agriculture, Department for Plant Pathology, Pennsylvania State University.
7. Tuhtar, D., 1990: Zagađenje zraka i vode. »Svjetlost«, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Sarajevo.

Popravek

V GV št. 5-6/1992 je v prispevku J. Pogačnika *Funkcije gozdov in gozdovi v prostoru v območnih gozdnogospodarskih načrtih* pri poglavju Pregled uporabljenih virov (str. 295) nespornost botroval neljubi pomoti. Avtor 11. vira je po pomoti naveden tudi kot avtor vseh virov, ki sledijo; pravilno pa je, da od vključno 12. vira naprej viri niso avtorizirani. Avtorju prispevka in bralcem se opravičujemo.

Uredništvo