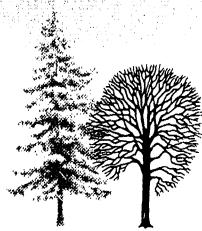


P
287



INSTITUT ZA GOZDNO IN LESNO GOSPODARSTVO

61001 Ljubljana, Večna pot 2, p.p. 523-X, telefon: 268-963

Avtor(ji): Primož SIMONČIČ

Naslov: OZON IN NJEGOV VPLIV NA VEGETACIJO

Kraj, leto: LJUBLJANA, 1990

ODC GDH 181.45: 425.1 / VDKL 661.94 : 581.5

Ključne besede: OZON, VEGETACIJA, SPREMINjanje KLIME, FOTOKEMIČNI=

GDK 121.45 : 425.1
UDK 661.94 : 581.5

P - 287

K.6. ozon vegetacija, spreminjače blime, fitohemski obidant.

Primož SIMONČIČ

OZON IN NJEGOV VPLIV NA
VEGETACIJO
(seminarska naloga)

V Ljubljani, 27. december 1990



p 287 / 1991

1. Uvod

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

Nekatere emitirane kemijske snovi, ki 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).

2.1. Fotokemični oksidanti

Aktivnost fotokemičnih oksidantov se je prvič jasno izrazila po letu 1940, ko so opazili poškodbe na vegetaciji v kotlini L.A. v ZDA. Primarni onesnaževalci v fotokemičnem smogu niso dim in megla 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 prekurzorje (NO, alkan, alkeni, aromatski ogljikovodiki, aldehydi, ketoni, aerosoli). Škodljive snovi, ki nastajajo na takšen način so ozon (O_3), peroksiacetil nitrat (PAN), peroksilpropilnitrat (PPN), vodikov peroksid (H_2O_2), dušikov dioksid (NO_2) in mnoge druge (aldehydi, ketoni, organske in anorganske kisline, nitrati, sulfati itd.).

V procesu nastajanja ozona, ki je predmet tega seminarja, so pomembnejši perkurzorji NO_x in reaktivni ogljikovodiki.

2.2. Dušik in organske spojine

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

V troposferi je prisotnih 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 , NO_3 , N_2O_5), amonijaka kot plina (NH_3) in v obliki soli (NH_4^+), dušikove kisline (HNO_3), nitritni in nitratni ioni (NO_2^- , NO_3^-), peroksilacetilnitrata (PAN ; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NO}_2$) in peroksilpropil nitrata (PPN ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{NO}_2$).

Od celotne emisije dušikovih spojin v troposfero jih je le 20 do 30% biogenega izvora (kot N_2O , ki se po absorbciji 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 izgrevanja 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, prisotnimi v onesnaženem zraku, v NO_2 . Življenska doba NO je poleti manj kot en dan in pozimi nekaj dni. Del NO_2 se veže naprej z organskimi peroksi radikali v peroksi nitrate, ki so podobno kot ozon oksidanti. Najpogostejši je peroksiacetil nitrat (PAN) in v manjši meri peroksilpropil nitrat (PPN). Življenska doba PAN je nekaj ur do nekaj mesecev, odvisno od temperature.

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

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

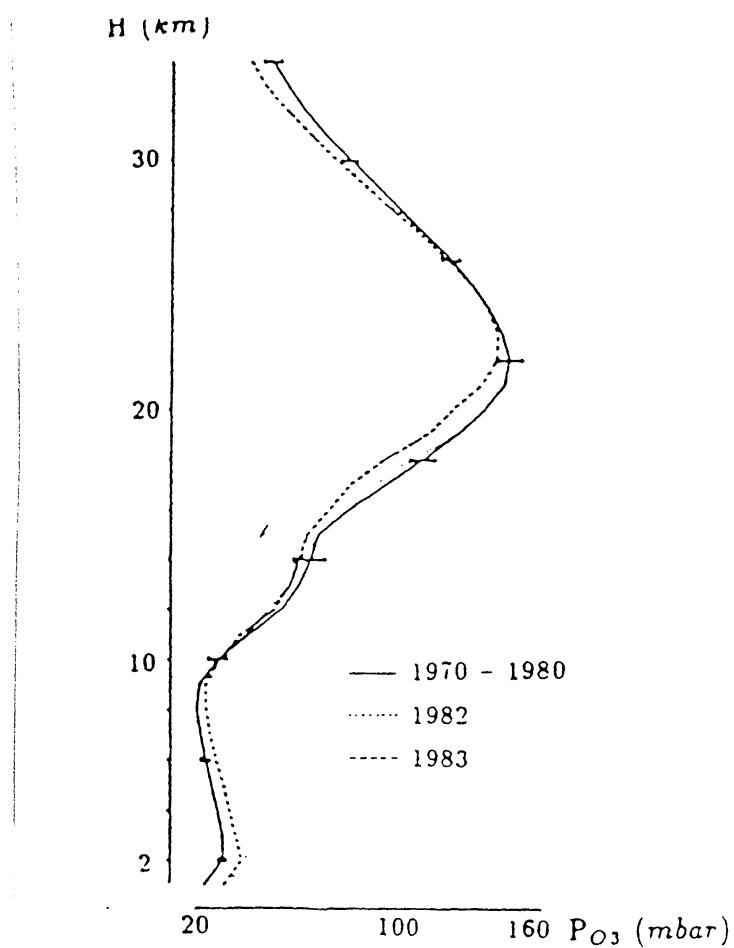
2.3. Ozon (gr. ozein dišati)

je aiotropska modifikacija kisika s tremi atomi kisika v molekuli(O_3). Čisti ozon je pri sobni temperaturi moder plin, utekočini se pri teperaturi pod - 112°C. Temno modra tekočina je eksplozivna, stabiliziramo jo lahko s pomočjo silikagela. Njegov vonj je zaznaven pri razredčenju 1 : 500000 . Zlahka razpade na kisik in je močan oksidant,pri koncentraciji 100 ppb v zraku draži dihalo,sluznico.

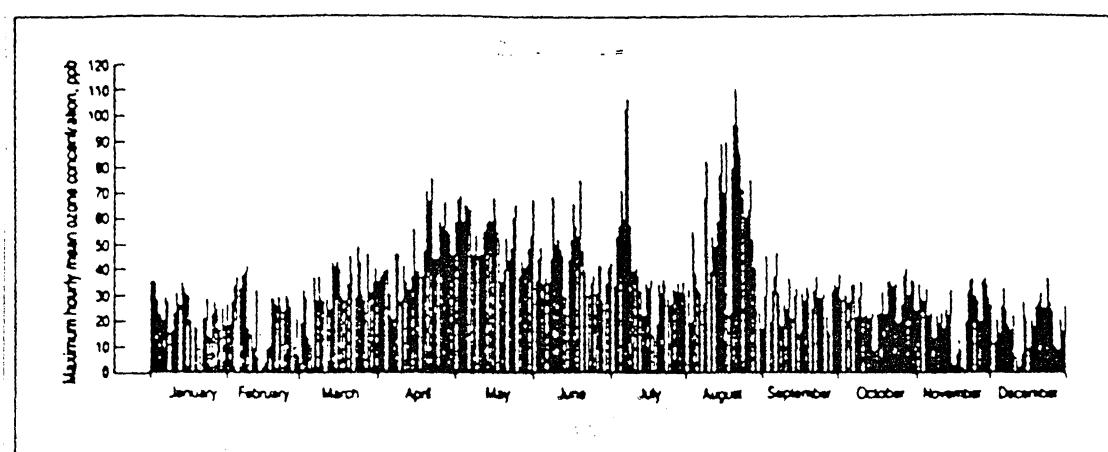
molekulska teža	48
tališče	- 192.7 °C
vrelišče	- 111.9 °C
plinska gostota(0 °C, 1 bar)	2.14 gL ⁻¹
topnost v vodi (0 °C, 1 bar)	49 ml/100ml vode

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, se nahaja O_3 v skupini snovi v sledovih.

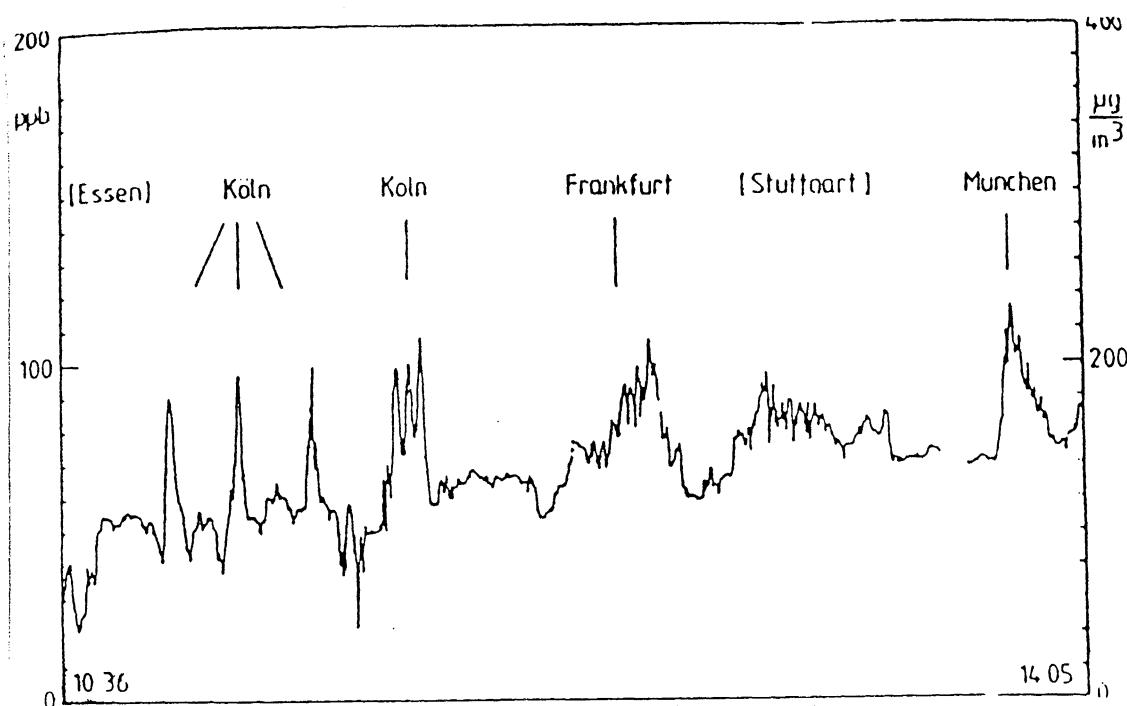
Skupna količina ozona v stratosferi se ceni na 3000 milijonov ton. Na višini 20 do 25 km v atmosferi so maksimalne koncentracije O_3 ,nad 10 do 20 ppm,stratosferski ozon predstavlja 90% vsega ozona.Ta sloj apsorbira največji del škodljivega ultravioličnega sevanja,katerega tanjšanje bi vplivala na zdravje ljudi,na zmanjšanje pridelkov v poljedelstvu,itr..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 (Wirkungsbezogenelmissionsgreze - kozentrationen , WIK) podana s srednjo polurno vrednostjo 60 ppb (120 mikro g/m³),osemurna koncentracija pa 50 ppb (100 mikro g/m³). Za vegetacijo je polurna maksimalna koncentracija ozona 150 ppb (300 mikro g/m³),za čas med deveto uro dopoldan in peto uro popoldan pa je 30 ppb (60 mikro g/m³).



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



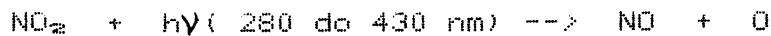
Na sliki 2 so prikazane dnevne maksimalne urne koncentracije ozona v ppb v letu 1984 v Boltesfordu, Leicestershire (H. Malissa et al., 1989).



Na sliki 3 je prikazan profil koncentracij ozona med Essenom in Münchnom v ZRN (H. Malissa et al., 1989).

V stratosferi se tvori ozon pri fotolizi molekule kisika (valovna dolžina < 180 nm); fotoliza, kem. reakcija, poteka zaradi vpliva svetlobe, ki jo snov absorbira, pri tem lahko molekule snovi zaradi dovajanja energije razpadajo na radikale, ione ali proste atome. Nastali kisikov atom reagira hitro z molekuljo kisika v ozon. V nižji troposferi je ozona mnogo manj kot v stratosferi (5 do 15% celokupnega O₃ v atmosferi). Troposferski ozon je deloma naravnega izvora; iz stratosfere prihaja večinoma z vertikalnim mešanjem zračnih mas. V troposferi nastaja ozon tudi s fotolizo NO₂. Posredno vpliva na nastajanje ozona v troposferi prisotnost reaktivnih organskih spojin v onesnaženem zraku. Koncentracija ozona v troposferi ni enakovremeno porazdeljena in se spreminja s krajem in časom. Višje koncentracije ozona so zabeležene v višjih nadmorskih legah in nad urbaniziranimi področji. Ozon v hribih je pretežno naravnega izvora, medtem ko nastaja v urbanih in industrijskih področjih zaradi onesnaženega zraka.

2.3.1. Nastajanje ozona v troposferi



Kot rezultat zgornjih reakcij predstavlja naslednja kemijska enačba fotostacionarno ravovesje:

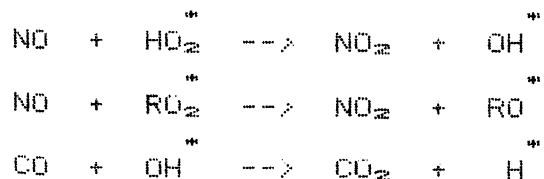


$$[\text{O}_3] = k_1(\text{NO}_2)/k_2(\text{NO})$$

	NO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)
urbano okolje	30	13
nenaseljeno	3	2

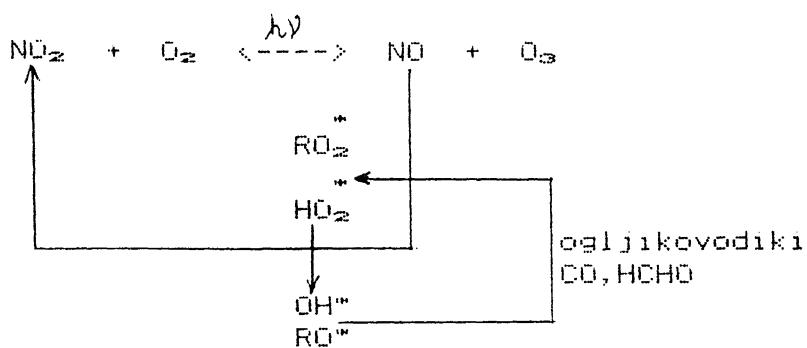
V razpredelnici 1 (Malissa et al., 1989) so prikazane količine NO₂ in O₃, ki so potrebne za fotostacionarno ravnotežje v dveh različno onesnaženih okoljih.

Nad velikimi mesti so večkrat izjemnili lokalno zelo visoke koncentracije O₃, kar pomeni da so pri nastanku ozona vključene še druge kemične reakcije:

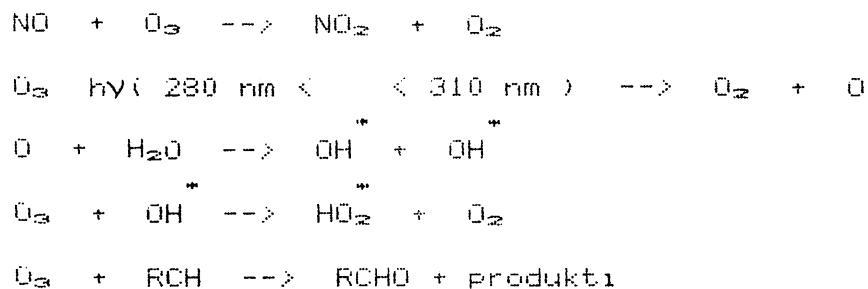


Hidroksi in alkoksi radikali imajo sposobnost, da v reakciji z CO, aldehidi, metamonom in drugimi ogljikovodiki znova tvorijo peroksi in alkoksi radikale. Radikali se tvorijo tudi pri

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 .



2.3.2. 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 prisotnosti NO_x je veliko bolj komplificirana. Npr. samo oksidacija propilena, relativno enostavne spojine, z NO_x gre lahko preko osemdeset elementarnih procesov.

Koncentracija ozona v atmosferi se lahko zmanjša tudi zaradi prisotnosti halogenih ogljikovodikov (CFC₁, CF₂Cl₂, freona 11). Halogeni elementi lahko zmanjšajo koncentracijo ozona s katalitičnimi reakcijami:



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

Obstajajo tudi predpostavke, da na zmanjšanje 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 poprečju 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 Antartiko v poletnem obdobju, ko se v stratosferi ustvari ozonska luknja.

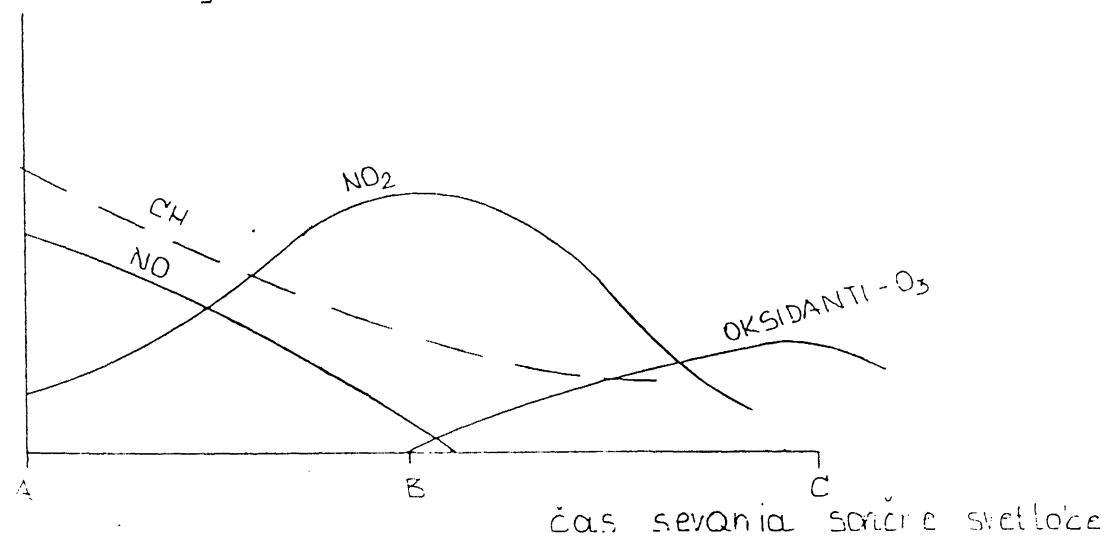
2.3.3. Vpliv ozona na nastanek kislin v zraku

Pri nastajanju dušikove in žveplene kisline v zraku ima ozon posredno, vendar pomembno vlogo. Vpliva namreč na nastajanje OH radikalov, ki reagirajo s plinom SO₂ in NO₂ v kisline. Tako sta kemizem nastajanja kislin v aerosolih in kemizem fotokemijskih oksidantov med seboj tesno povezana.

2.4. Dnevni potek koncentracij NO_x , ogljikovodikov, O_3

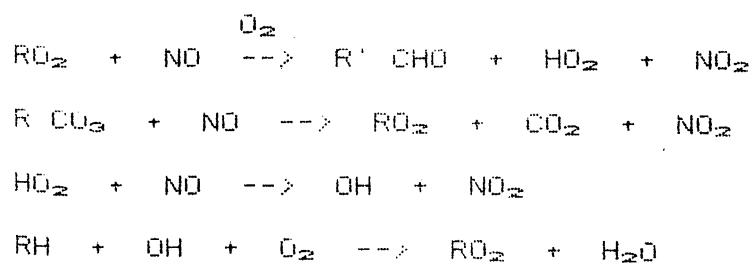
Dnevni potek koncentracij v sistemu ogljikovodiki-dušikovi oksidi - zrak je prikazan na sliki 4. Takšno sliko bi dobili, če bi opazovali onesnaženo zračno maso, ki se ne bi mešala z drugimi zračnimi masami (na potek koncentracij vpliva le kinetika reakcij).

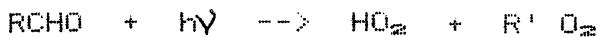
konzentracija



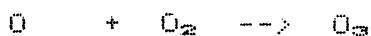
Slika 4 (Hrček et. al., 1988)

V onesnaženem okolju so zjutraj prisotni 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,

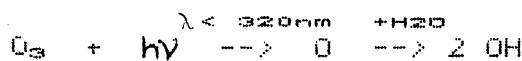
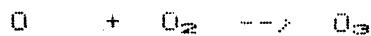




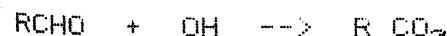
pri katerih se NO oksidira v NO_2 . Zaradi prisotnosti NO se vzpostavi ravnotežje med NO, NO_2 in ozonom.



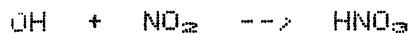
Ko se pretvori pretežni del NO v NO_2 (točka B), pričnejo dominirati kemijske reakcije, pri katerih se tvorijo ozon in drugi fotokemijski oksidanti (PAN, PPN).



K maksimumu koncentracije ozona tekom dneva prispevajo torej reaktivne organske spojine in dušikovi oksidi, prisotni 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,



Medtem ko upada koncentracija NO_2 predvsem zaradi fotolize NO_2 in deloma zaradi nastopanja 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 porabilja v hitri reakciji z NO . Po poldnevu prične tvorba oksidantov upadati in ob mraku prenehajo vse fotokemijske reakcije.

Na splošno lahko pričakujemo ponovi nizke koncentracije NO , dokler bo prisoten ozon, ki je nastal podnevi. Ko pa se bo ozon porabil, bo ponovi ob kontinuirani emisiji koncentracija NO narasla. Ponovi torej ob odsotnosti ozona prevladuje NO , medtem ko je podnevi prisoten NO_x kot NO in NO_2 .

Če se transportirajo fotokemijski oksidanti na podeželje, so lahko ob odsotnosti NO celo noč prisotne relativno visoke koncentracije ozona, nastalega podnevi.

3. Vpliv ozona na vegetacijo

Kot močan oksidant ozon hitro reagira z organsko snovjo. Na vegetacijo deluje na nivoju celice, organov, celega organizma ali pa na celoten ekosistem. Vpliva na biološke strukture, na biokemične in fizioške procese v rastlinah, na motnje v transportu produktov fotosinteze.

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

$$J = dC / (R_m + R_s + R_r)$$

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 nenasičenih maščobnih kislin in sulfidrilnimi skupinami aminokislin. Zaradi takšnega delovanja ozona se spremenijo permeabilnostne lastnosti bioloških membran. Pojavijo se motnje v prehrani in v oskrbi z vodo.

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

Kot posledica direktnega vpliva ozona na encime, koencime, proteine, pigmente in nukleinske kisline so fiziološki procesi v rastlinah močno moteni. Ozon v visokih koncentracijah lahko uniči klorofil, kar vodi do zmanjšanja fotosintetske aktivnosti. Na vpliv fotooksidantov na proces fotosinteze kaže tudi poskus izpostavljanja izoliranih kloroplastov peroksiacetilmitratu (PAN) pri koncentraciji 0,6 ppm za pol ure, kar povzroča manjšo produkcijo kisika. Ozon deluje na membrano kloroplasta in z njim povezane procese, ter na encim ribuloza-bisfosfat-karboksilaza. Poleg vpliva na fotosintezo in dihanje, vpliva ozon tudi na transport fotosintetskih produktov v koreninah in drugih organih. Zaradi prisotnosti ozona nastaja v rastlinah več etilena, ki je indikator ozonskega stresa. Indikator ozonskega stresa je tudi zmanjšan količnik klorofila z karotenoidi, ki so naravni zaščitnik membran kloroplasta pred oksidanti.

V visokostrukturiranem gozdnem ekosistemu s plavajočo izgradnjo lahko že manjše spremembe v rasti in strukturi krošenj, katerim vzrok so fotooksidanti v troposferi, povzročijo nekatere sekundarne učinke. Le-ti procesi so počasni in vodijo k zmanjšani vitalnosti in povišani občutljivosti dreves na biotske in abioticske stresne.

Vidne poškodbe zaradi vpliva ozona na rastline se pojavljajo na listnih organih 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.

stopnja organizacije

celica	tkivo	organizem	skupnost
povečana prepustnost membrane	spremembe v fotosintezi, dihanju in transpiraciji spremembe v porazdelitvi metabolitev	spremembe v rasti rastline	zmanjšana rast rastlin, spremenjanje, zmanjšanje štev. vrst rastlin
spremebe aktivnosti encimov	spremembe v rasti in razvoju posameznih organov	povečana občutljivost na biotske in abiotiske stresne	spremembe v strukturi sestojev
povečanje stresa	bledenje, kloroza	motnje v proizvodnji plodov	prekinitev prehranske verige spremembe v sukcesiji rastlin možne spremembe kroženje hranič tveganje porabnikov in razkrojevalcev
ultrastrukturne nekroze spremembe v organelih spremembe v celičnem metabolizmu		zmanjšan pridelek in kvaliteta	poslabšanj produktivnosti ekosistema, 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		

Razpredelnilica 2 , razvrstitev učinkov fotokemičnih oksidantov na rastline (Guderian et al., 1985).

Dejavniki, ki prispevajo skodljivemu delovanju ozona na rastline so še svetloba, povisana temperatura zraka in vlaga, slaba preskrba rastlin z vodo in hranili. Različne kombinacije ozona z ostalimi polutanti v troposferi (SO₂, NO_x, 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 simbolično kribojico. Do dolocienega mejnega odmerka onesnaževalca ("Dosis") zmnožek koncentracije in časa) ni mogoče ugotoviti njegovih učinkov na rastline, ko pa je mejna vrednost prekoracena, pa linearne povezave med mejnim odmerkom za ozon in učinki na rastline. Fornavljanje visokih koncentracij ozona predstavlja veliko nevarnost za vegetacijo. Pozorni moramo biti tudi na dolgotrajno prisotnost ozona v nizkih koncentracijah (mejna koncentracija ozona za daljše obdobje je 30 ppb), ki so že blizu naravnemu ozadju.

4. 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 Effects 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 Reinhalitung der Luft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,Wien.
6. * 1989 : Schadensdiagnose an Waldbäumen im Osten der USA. Agricultural Information Services des College of Agriculture,Departement for Plant Pathology , Pennsylvania State University.
7. Tuhtar,D.,1990 : Zagađenje zraka i vode. "Svjetlost",Zavod za udžbenike i nastavna sredstva,Sarajevo.