

ANDRZEJ BYTNEROWICZ, BOGUSŁAW MOLSKI

METABOLIZM SIARKI W ROŚLINACH

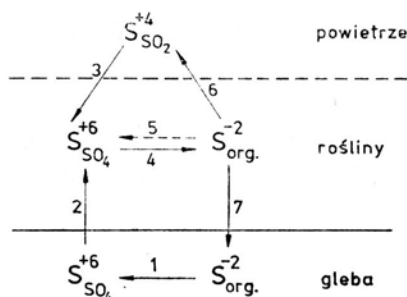
Siarka odgrywa szczególną rolę w budowie i przemianie żywej materii. Jest ona jednym z podstawowych składników aminokwasów, peptydów i białek. Siarka, dzięki tworzeniu mostków dwusiarczkowych między aminokwasami siarkowymi tworzy z łańcuchów polipeptydowych przestrzenny układ białek. Tym samym głównie od niej zależy powstawanie aktywnych centrów licznych enzymów. Grupy sulfhydrylowe są istotą działania tak ważnych w metabolizmie roślin związków jak koenzym A i ferredoksyna. Siarka jest składnikiem pierścieni heterocyklicznych między innymi w witaminie B₁ i biotynie. Stanowi ona również ważny składnik olejków gorczycznych (Richmond, 1973; Czerwiński, 1976).

Do czasu rewolucji przemysłowej siarka w atmosferze i glebie występowała w nieznacznych ilościach zaspokajając zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek. Jej stężenia w powietrzu i glebie z reguły nie osiągały poziomów toksycznych dla roślin. Rozwój przemysłu spowodował lokalne występowanie toksycznych stężeń siarkowych zanieczyszczeń atmosfery, z których najpowszechniej spotykany jest dwutlenek siarki, stanowiący ponad 60% ogółu emitowanych zanieczyszczeń przemysłowych. Nadmierne stężenia tego gazu powodują pogorszenie się warunków rozwoju szaty roślinnej na dużych obszarach, obumieranie poszczególnych gatunków roślin, a w przypadkach skrajnych, całkowity zanik roślinności.

Drzewa i krzewy spełniają coraz to bardziej dostrzegalną rolę w oczyszczaniu powietrza z zanieczyszczeń siarkowych, dzięki ich pochłanianiu przez liście. Wydaje się więc słuszne dążenie do dokładniejszego poznania przemian związków siarki w organizmach roślin wyższych. Niewiele dotychczas wykonano prac nad metabolizmem siarki w roślinach wyższych, dlatego też przeważająca część wiedzy na ten temat opiera się na faktach stwierdzonych u mikroorganizmów, z założeniem ich analogicznego przebiegu w organizmach wyższych.

Rycina 1 przedstawia schemat przemian związków siarkowych w układzie gleba-roślina-powietrze. Jak widać ze schematu, siarka może występować na różnych poziomach utlenienia od +6 w siarczanach do -2 w związkach organicznych. Dla uproszczenia podano ty'ko podstawowe etapy przemian siarki.

W glebie siarka może być obecna jako składnik wielu związków organicznych, które jednak w małym stopniu absorbowane są przez rośliny. Największa ilość siarki dostarczana jest roślinom w postaci dwuwartościowego jonu SO_4^{2-} , obecnego w roztworze glebowym. Siarczany zawarte w glebie pochodzą ze związków organicznych zawierających siarkę oraz z gipsu. Siarczyny, jako związki wysoce niestabilne ulegają łatwemu utlenieniu do siarczanów i z reguły nie są akumulowane w glebie. W przypadku ich obecności absorbowane są przez rośliny w tempie rosnącym wraz z obniżaniem się pH. Nawet w niskich stężeniach mogą być one toksyczne dla roślin. Tiosiarczany w niewielkich ilościach występujące w glebie są również związkami niestabilnymi i nie są pochłaniane przez korzenie roślin (Goss, 1973).



Ryc. 1. Schemat obiegu związków siarki w układzie gleba — roślina — powietrze z pokazaniem najważniejszych etapów przemian. 1. Przekształcanie mikrobiologiczne siarki organicznej z rozkładających się szczątków organicznych do siarczanów — w trakcie procesów rozkładu do siarczanów, atom siarki oddaje 8 elektronów, przechodząc z wartościowości -2 do $+6$; 2. Pochłanianie siarki systemem korzeniowym roślin w postaci siarczanów; 3. Pochłanianie dwutlenku siarki przez liście roślin, a następnie rozpuszczenie go w wodzie znajdującej się w tkankach i utlenienie do siarczanów — na tym etapie atom siarki oddaje 2 elektrony przechodząc z wartościowości $+4$ do $+6$; 4. Przekształcenie pobranej siarki siarczanowej do organicznej w organizmie roślinnym. W etapie tym, opisanym dokładniej w artykule, atom siarki zyskuje 8 elektronów, przechodząc z wartościowości $+6$ do -2 ; 5. Utlnienie aminokwasów siarkowych do siarczanów, jako reakcja obronna, zapobiegająca powstawaniu nadmiaru toksycznych związków sulfoorganicznych — reakcja hipotetyczna. Na tym etapie atom siarki traci 8 elektronów przechodząc z wartościowości -2 do $+6$; 6. Spalanie substancji organicznej prowadzące do powstania tlenków siarki. Przy powstawaniu dwutlenku siarki stanowiącego główny produkt spalania, atom siarki traci 6 elektronów przechodząc z wartościowości -2 do $+4$; 7. Obumierające substancje organiczne przedostają się do gleby, gdzie rozpoczynają się procesy humifikacji i mineralizacji.

W przypadku występowania w powietrzu dwutlenku siarki może on być chłonięty przez rośliny, stanowiąc dla nich dodatkowe źródło siarki. Znaczna ilość SO_2 może zostać pochłonięta przez liście bez wystąpienia na nich objawów uszkodzeń (Godzik, 1968; 1976; Ilkun, 1971; Martin, 1971; Czuwajew i wsp., 1973; Ziegler, 1973; Gietko, 1976). Po przekroczeniu pewnej wartości granicznej tempa pochłaniania SO_2 na liściach roślin pojawiają się uszkodzenia. Szybkość ukazania się uszkodzeń zależy od różnicy między aktualnym tempem chłonięcia gazu a jego wartością graniczną dla danej rośliny (Thomas i Hill, 1935). Rośliny poddawane niskim zmiennym stężeniom SO_2 wykazują znaczną absorpcję siarki, objawiającą się wzrostem ogólnej jej ilości, w tym głównie siarki siarczanowej (de Cormis, 1968;

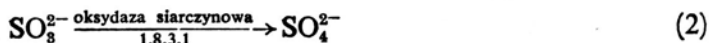
1969; Faller i wsp. 1970a; b; Ilkun i wsp., 1971; Tarabrin i wsp., 1971). Guderian (1970) stwierdził, że absorpcja SO_2 przez rośliny jest stosunkowo mała przy jego wysokich stężeniach. Nabiera ona istotnego znaczenia dopiero w przypadkach oddziaływania niskich stężeń tego gazu przez dłuższy czas. Przy niskich stężeniach dwutlenku siarki zawartość siarki ogółem była proporcjonalna do czasu jego oddziaływania.

Dwutlenek siarki dostaje się do roślin głównie przez aparaty szparkowe, lecz również przypuszczalnie przez kutykulę (Goss, 1973). Kadota i Inoue (1972), stwierdzili w przypadku igieł *Pinus resinosa* najszybszą akumulację dwutlenku siarki wokół aparatów szparkowych. Rozprzestrzenia się on stosunkowo szybko na powierzchni igieł wzdłuż linii aparatów szparkowych, a już znacznie wolniej do dalszych rejonów igieł.

Dostający się do tkanek dwutlenek siarki ulega rozpuszczeniu w tkankach tworząc kwas siarkowy.



Proces ten zachodzi stosunkowo powoli, dlatego też ze świeżo gazowanych liści można na drodze destylacji odzyskać SO_2 . W przypadku dużej różnicy między tempem wchłaniania SO_2 przez liście a jego rozpuszczaniem może on być z powrotem przez nie wydzielany (Thomas i Hill, 1935; Ziegler, 1973). Jon siarczynowy ulega następnie utlenieniu do siarczanowego. Reakcja ta przebiega przy udziale oksydazy siarczanowej (1.8.3.1.) i stymulowana jest przez ADP, przy jednoczesnej redukcji cytochromu c (Ziegler, 1973).



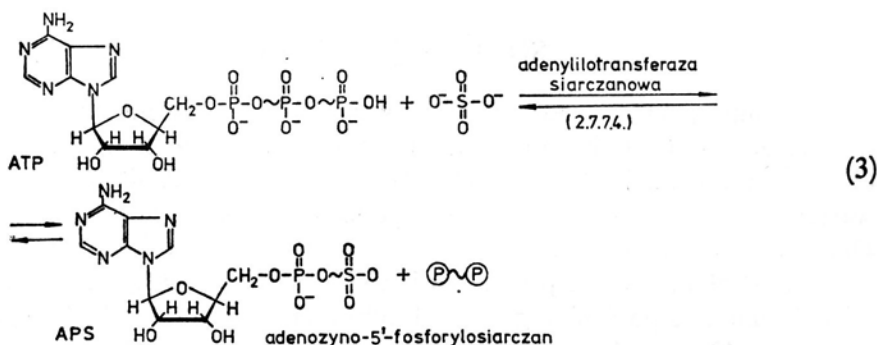
Gdy tempo pochłaniania dwutlenku siarki jest równe tempu przekształcania SO_2 do siarczanów, to pobieranie tego gazu nie ma wpływu na metabolizm roślin (Tarabrin i wsp., 1971). Jak podaje Skawina i wsp. (1964) w tym przypadku zawartość siarczynów w liściach spada poniżej wartości wykrywalnych analitycznie. Dotychczas nie wiadomo, czy utlenieniu ulega cała ilość jonu siarczynowego, jak również w jakim stopniu proces ten jest enzymatyczny. Przy zastosowaniu izotopu S^{35} wykazano, że po dwóch godzinach fumigacji szpinaku około 18%, a po siedmiu godzinach 43% ogólnej aktywności pochodziło z jonów SO_4^{2-} (Ziegler, 1973).

Od siarczanów rozpoczyna się właściwy metabolizm włączania siarki do związków organicznych. Siarczany są „uprzywilejowanymi” związkami w roślinie, stanowiącymi swego rodzaju magazyn siarki. Ulegają one przemieszczeniu i wymianie między różnymi organami roślinnymi, a nawet mogą być wydzielane z powrotem do roztworu glebowego (de Cormis, 1969; Faller, 1970; Nowak i Czapla, 1971; Yamazoe i Mayumi, 1972; Ziegler, 1973; Nikołajewskij i wsp. 1976). Siarka obok kilku innych pierwiastków, należy do mało ruchliwych. Odłożona w starszych liściach, nie może być z nich wycofana i niekiedy znaczne ilości siarczanów pozostają nienaruszone w roślinie, podczas gdy młodsze liście wykazują symptomy niedoboru siarki (Bouma, 1975). Gietko (1976) sądzi, że nagromadzenie się

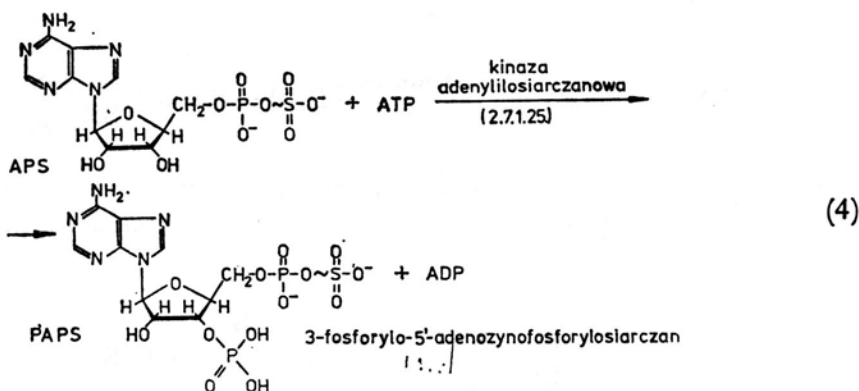
siarczanów w liściach niektórych gatunków drzew jest głównie rezultatem ich ponownego powstawania wskutek utleniania siarki aminokwasów. Aminokwasy siarkowe mogą ulegać przekształceniu w toksyczne związki sulfoorganiczne, a więc przemiana ich do siarczanów mogłaby stanowić swego rodzaju reakcję obronną organizmu roślinnego zapobiegając nagromadzeniu zbyt dużych ilości związków toksycznych.

Formowanie aktywnego siarczanu

Enzymatyczna aktywacja siarczanów jest początkowym stadium ich redukcji. „Aktywny siarczan” został wyizolowany i scharakteryzowany przez Robinsona i Lippmanna w 1958 roku (Wilson, 1962). Jest on formowany w dwustopniowym procesie enzymatycznym. Pierwszym etapem jest uaktywnienie stabilnych siarczanów przez ATP i powstanie adenozy-no-5'-fosforylosiarczanu. Reakcja ta przebiega przy udziale adenylilotransferazy siarczanowej (2.7.7.4.), (Wilson, 1961; Thompson, 1967; Schiff, 1969; Thompson i wsp., 1970; Ziegler, 1973; Anderson, 1975; Richter, 1975). Enzym ten został wyodrębniony przez Ellisa (1969) w ekstraktach z liści wielu gatunków roślin. Optymalne pH dla jego działania wynosi 8,0, a jony Mg^{2+} aktywują jego działanie. Adenylilotransferaza siarczanowa inhibowana jest przez selenian sodowy i molibdenian sodowy. Shaw i Anderson (1972) podają, że enzym ten aktywowany jest również przez jony Co^{2+} . Wykazali oni także, że adenozy-no-5'-fosforylosiarczan nie był syntetyzowany w przypadku nieobecności pirofosfatazy.



Równowaga tej silnie endoergicznej reakcji ($\Delta G = +11\,000$ cal/mol) przesunięta jest w stronę tworzenia ATP i SO_4 . Dla efektywniejszego tworzenia adenozy-no-5'-fosforylosiarczanu proces ten sprzężony jest z dwoma innymi reakcjami. Pierwszą z nich jest katalizowany przez pirofosfatazę rozkład pirofosforanu (ΔG tej reakcji wynosi $-6\,000$ cal/mol). Druga reakcja zachodzi przy udziale kinazy adenylilosiarczanowej (2.7.1.25) katalizującej przejście reszty kwasu fosforowego z następnej cząsteczki ATP na adenozy-no-5'-fosforylosiarczan ($\Delta G = -5\,000$ cal/mol). Suma zmian energii swobodnych wymienionych przemian równa jest w ten sposób zeru, a włączenie w dalsze przemiany pirofosforanu i APS powoduje przesunięcie równowagi reakcji na prawo (Richter, 1975).

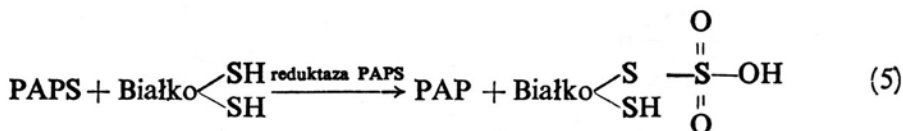


Reakcja formowania aktywnego siarczanu (PAPS) wykryta została u mikroorganizmów (Wilson, 1962; Loughman, 1964; Thompson, 1967; Salisbury i Ross, 1969; Ziegler, 1973; Paynter, 1974; Anderson, 1975).

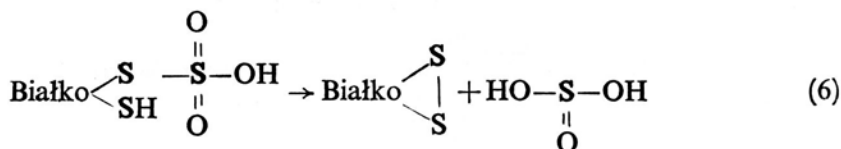
Mąłą ilość badań na temat redukcji siarczanów przez rośliny wyższe powoduje, że przyjmuje się, że 3-fosforylo-5'-adenozynofosforylosiarczan jest w ich metabolizmie obecny, podobnie jak to ma miejsce u mikroorganizmów. Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań większość autorów przypuszcza jedynie jego obecność, nie będąc w stanie tego faktu udowodnić. Niewykrywalność PAPS może być powodowana wysoką aktywnością tworzonego związku, który natychmiast po utworzeniu bierze udział w dalszym etapie redukcji siarczanów. Jednak nawet stwierdzenie syntezy PAPS u roślin wyższych nie mogłoby być dowodem na to, że jest on związkiem pośrednim w redukcji siarczanów, ponieważ na przykład tkanki zwierzęce nie redukują siarczanów a syntetyzują PAPS, który służy im do syntezy estrów siarczanowych (Anderson, 1975). Burnell i Anderson (1973) stwierdzili, że przekształcenie ^{35}S siarczanu do cysteiny przez wyizolowane chloroplasty było sześciokrotnie szybsze przy dodaniu 3'-AMP. Ponieważ wykazano również, że 3'-AMP niezbędny jest do syntezy PAPS, sugeruje to, że stanowi on jednak produkt pośredni w redukcji siarczanów u roślin wyższych. Jednak również często przyjmowany jest pogląd, że adenzyno-5'-fosforylosiarczan może być aktywną formą siarczanów, tak jak ma to miejsce u niektórych bakterii beztlenowych (Thompson i wsp., 1970; Anderson, 1975).

Redukcja aktywnego siarczanu do siarczynu

3-fosforylo-5'-adenozynofosforylosiarczan w następnym etapie opisywanych przemian ulega przekształceniu do „związanego” siarczynu. W reakcji tej, wykrytej po raz pierwszy w ekstraktach komórek drożdży, biorą udział grupy sulfhydrylowe niskocząsteczkowego białka (Wilson, 1961; Thompson, 1967; Conn i Stumpf, 1972).



Powstały produkt ulega wewnątrzcząsteczkowemu przekształceniu oksydo-redukcyjnemu, w wyniku którego uwalniana jest cząsteczka kwasu siarkowego.



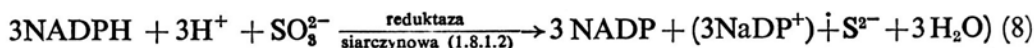
Dwusiarczkowa forma białka redukowana jest przez NADP. Po zredukowaniu może ona reagować z następnymi cząsteczkami PAPS.



Obok NADP jako czynnik redukujący 3-fosforylo-5'-adenozynofosforylosiarczan wymienia się również kwas liponowy (Wilson, 1962; Lougham, 1964).

Redukcja siarczynu do siarczku

Następnym etapem redukcji siarczanów jest przekształcenie jonu siarczynowego do siarczkowego. Chociaż większość biologicznych reakcji redukcyjnych zachodzi przy wymianie 1 lub 2 elektronów, to redukcja siarczynów przebiega przy wymianie 6 elektronów, bez wykrycia dotychczas jakichkolwiek produktów pośrednich (Thompson, 1967; Salisbury i Ross, 1969; Thompson i wsp., 1970; Conn i Stumpf, 1972; Goss, 1973; Anderson i wsp., 1975).

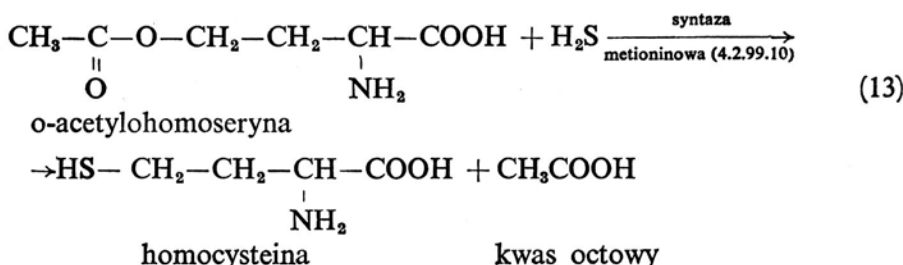
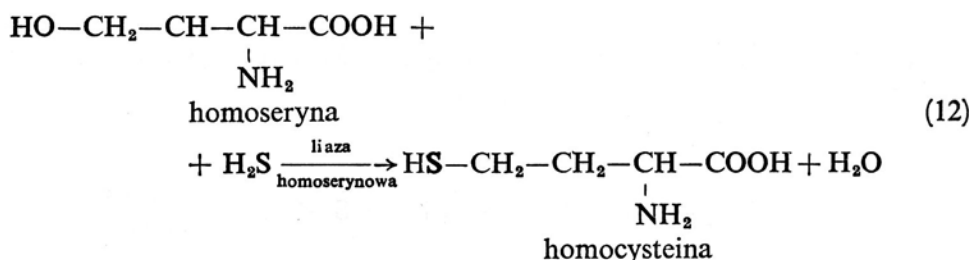


Reakcja ta katalizowana jest przez reduktazę siarczynową (1.8.1.2.). Została ona wykryta i przebadana w ekstraktach liści szpinaku przez Asadę i wsp. w 1968 (Thompson i wsp., 1970). Jako reduktory uczestniczyć w niej mogą NADP oraz ferredoksyna (Tamura, 1967; Thompson i wsp., 1970). U roślin wyższych jest bardziej prawdopodobne, że naturalnym reduktorem jest NADP, ponieważ redukcja siarczanów zachodzi w tkankach, w których dotychczas nie wykazano obecności ferredoksyny.

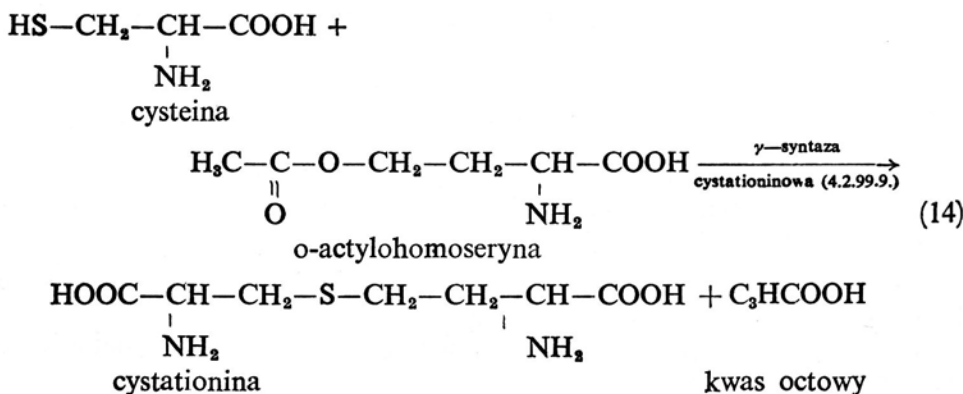
c) enzymy katalizujące reakcje 10 i 11 zostały wykryte w roślinach; nie występują one u zwierząt, chociaż zwierzęta zawierają sulfhydrazę serynową, a wiadomo, że nie są one zdolne do produkowania cysteiny w wystarczających ilościach (Thompson i wsp., 1970; Anderson, 1975).

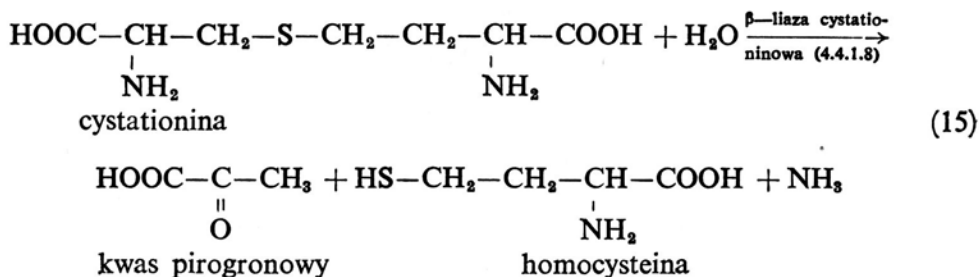
Formowanie homocysteiny

Innym kierunkiem włączania siarczków do substancji organicznych jest biosynteza homocysteiny. Homocysteina z kolei może być przekształcona do drugiego obok cysteiny ważnego aminokwasu siarkowego — metioniny. Reakcja ta może przebiegać dwiema drogami. W pierwszym przypadku siarczek łączy się z homoseryną — reakcja 12 (Salisbury i Ross, 1969), lub o-acetylohomoseryną — reakcja 13 (Miflin, 1973).



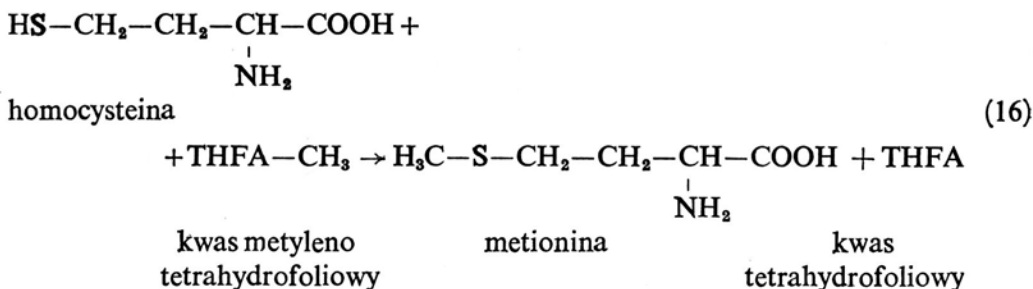
W drugim przypadku cysteina w reakcji katalizowanej przez γ -syntazę cystationinową łączy się z o-acetylohomoseryną dając cystationinę, która hydrolizuje tworząc homocysteinę, kwas pirogronowy i amoniak (Miflin, 1973; Datko i wsp., 1974).



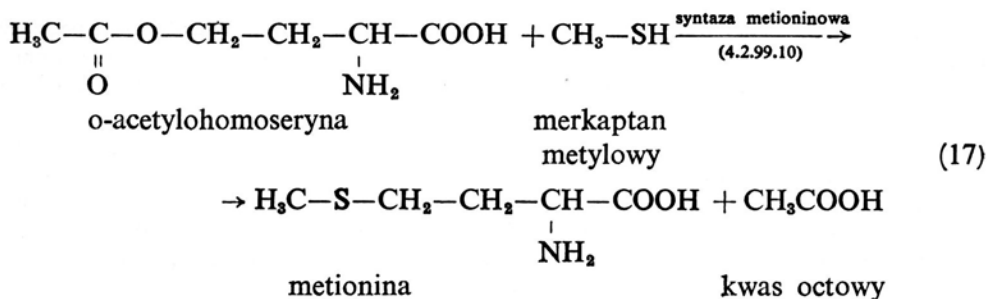


Powstawanie metioniny

Homocysteina podlegać może metylacji przy udziale form mono- i trójglutaminowych kwasu N⁶, N¹⁰-metylenotetrahydrofoliowego (Salisbury i Ross, 1969; Miflin, 1973).

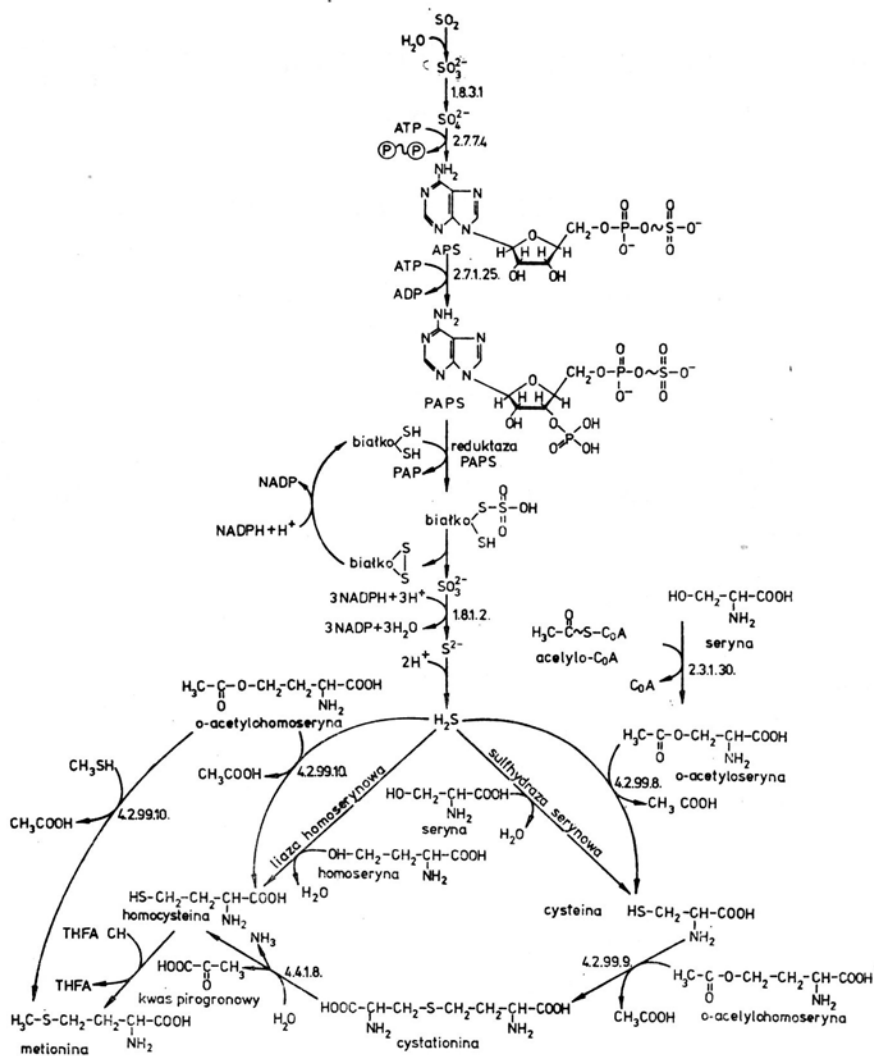


Może ona również powstawać w reakcji katalizowanej przez syntazę metioninową (4.2.99.10), enzym który katalizować może również reakcję (13). W reakcji tej do o-acetylohomoseryny przyłączany jest merkaptan metylowy dając metioninę i kwas octowy.



Opisane w artykule przemiany metaboliczne siarki w organizmach roślinnych zostały w sposób kompleksowy przedstawione na ryc. 2.

Zanieczyszczenia siarką bardzo szybko wzrastają. Na naszej kuli ziemskiej każdego roku emitowane jest do atmosfery ponad 150 mln ton SO₂, z czego z wulkanów po-



Ryc. 2. Przedstawiono tu w sposób kompleksowy przemiany metaboliczne siarki do momentu pochłaniania dwutlenku siarki z powietrza przez liście i przekształcenie go do siarczanów (będących również przedmiotem pobierania przez system korzeniowy roślin), aż do powstania aminokwasów siarkowych: cysteiny, homocysteiny i metioniny, stanowiących podstawowy składnik łańcuchów peptydów i białek. Siarczany odkładane w roślinach w formie substancji zapasowych ulegają enzymatycznej aktywacji, tworząc najpierw adenozy-5'-fosforylosiarczan, a następnie „aktywny siarczan” PAPS. Ulega on następnie przekształceniu do „związanego siarczynu”. W przemianie tej uczestniczą grupy sulfhydrylowe białek. Po wewnątrzcząsteczkowym przekształceniu powstałego związku, uwalniana jest cząsteczka kwasu siarkawego. Jon siarczynowy ulega redukcji do siarczku przy udziale reduktazy siarczynowej. Siarczki wchodzą następnie w liczne reakcje prowadzące do powstania różnych związków organicznych. Mogą one być przyłączone do seryny tworząc cysteinę. Cysteina może również powstać poprzez połączenie się siarczku z o-acetyloseryną. Innym kierunkiem przekształceń siarczku jest tworzenie homocysteiny, poprzez połączenie się z homoseryną. Homocysteina może być również syntetyzowana z siarczku i acetylohomoseryny. Trzecią drogą powstania homocysteiny jest przekształcenie cysteiny do cystotioniny, a następnie rozkład tej ostatniej do homocysteiny, kwasu pirogronowego i amoniaku. Homocysteina podlegać może metylacji, tworząc metioninę. Metionina powstaje również przez syntezę o-acetylohomoseryny i merkaptanu metylowego.

chodzi tylko 1,5 mln ton, ze spalania zaś węgla i produktów ropy naftowej ponad 130 mln ton. Do roku 2000 nastąpi co najmniej podwojenie tych ilości. Będzie to powodowało wzrost stężeń tego gazu w powietrzu, którym oddychamy. Warto przypomnieć, że w Londynie, w grudniu 1952 roku przy bardzo niekorzystnych warunkach meteorologicznych, kiedy stężenie SO_2 doszło do $3,48 \text{ mg/m}^3$, a ilość pyłów do $4,5 \text{ mg/m}^3$ powietrza, w ciągu kilku dni nastąpił wzrost zgonów o ponad 4000 osób na skutek podrażnienia dróg oddechowych, które pociągnęło za sobą dalsze skutki (Thomas, 1958). Stężenia SO_2 w powietrzu utrzymują się zazwyczaj na niskich poziomach, wzrastając jednak czasami nawet do kilku miligramów w metrze sześciennym. Szczególnie w okresie zimowym i jesiennym poziom związków siarki wzrasta kilkakrotnie. Wahania ich stężeń są zazwyczaj bardzo duże w rejonach przemysłowych i przy arteriach komunikacyjnych, wyrównując się w miarę oddalania od źródeł emisji.

Jak dotychczas, rośliny są jedynym skutecznym filtrem atmosfery oczyszczającym ją również z zanieczyszczeń SO_2 . Trzeba jednak stwierdzić, iż pomimo licznych badań, nadal nie jest jasne, które rośliny, w jakich warunkach i w jakich ilościach, mogą wykorzystywać siarkę w formie SO_2 , bądź to do wytwarzania produktów końcowych metabolizmu siarki, to jest wytworzenia związków organicznych zawierających ten pierwiastek, bądź też nieszkodliwego dla roślin neutralizowania SO_2 do SO_4^{2-} . Nie ulega jednak wątpliwości, że do pewnego stopnia nieszkodliwa asymilacja SO_2 jest w ogóle możliwa i może nawet czasami zastępować SO_4^{2-} podawane dokorzeniowo.

Wnikanie dwutlenku siarki z powietrza do liści odbywa się głównie przez aparaty szparkowe, co wnioskować można przede wszystkim na podstawie obserwacji, iż największa asymilacja SO_2 zbiega się z tą porą dnia lub okresu wegetacyjnego, kiedy aktywność życiowa roślin jest największa, a więc przy aktywnej asymilacji CO_2 i dużym turgorze komórek aparatów szparkowych. U roślin, które nie zamykają aparatów szparkowych na noc, intensywność pobierania SO_2 jest podobna dniem i nocą.

Dotychczasowe badania (Godzik, 1968, 1972, 1976, i inni) nie wykazały zdecydowanych zasad nagromadzania się siarki, pochodzącej z SO_2 w liściach, choć na ogół dość często może być jej więcej w częściach powierzchniowych i w otoczeniu aparatów szparkowych. Rzadko kiedy następuje równomierne rozmieszczenie w tkance, bądź też proporcjonalne do wielkości nekroz.

Siarka występująca w dwutlenku w formie czterwartościowej, w roślinie może przejść bądź to do formy dwuwartościowej, w jakiej występuje w związkach organicznych, bądź też do formy sześciwartościowej, w jakiej występuje w związkach siarczanowych, a więc w zasadzie w związkach, w których siarka jest już unieruchomiona. Jeśli SO_2 występuje w stosunkowo małych stężeniach, a rośliny są sprawne do jego asymilacji, następuje stopniowe utlenianie siarki do siarczanów nie powodując nekroz, chociaż ogólna ilość siarki w liściach wzrasta nawet do kilku procent suchej masy. Warto podkreślić, że toksyczność siarczanów jest kilkanaście razy mniejsza niż siarczynów. Ponieważ rośliny, a przede wszystkim drzewa i krzewy, mogą spełniać podstawową rolę w oczyszczaniu powietrza z zanieczyszczeń siarki, poznanie nie

tylko ogólnych dróg metabolizmu siarki w roślinach, ale również wszystkich krytycznych wartości nieszkodliwego asymilowania SO_2 przez poszczególne gatunki i w określonych warunkach, jest podstawowym zagadnieniem, jakie winna rozwiązać botanika w najbliższych latach.

Ogród Botaniczny Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

LITERATURA

- Anderson J. W., 1975. *The function of sulphur in plant growth and metabolism*, w: Mc Lachlan K. D. ed. Sulphur in Australasian Agriculture, University Press, Sydney, 87—97.
- Bouma D., 1975. *The uptake and translocation of sulphur in plants*. w: Mc Lachlan K. D., ed. Sulphur in Australasian Agriculture, University Press, Sydney, 79—86.
- Burnell J. N., Anderson J. W., 1973. Adenosine 5'-sulphatophosphate kinase activity in spinach leaf tissue. The Biochemical Journal, 134, 2, 565—579.
- Conn E. E., Stumpf P. K., 1972. *Outlines of Biochemistry*, J. Wiley and Sons Inc.
- Czerwiński W., 1976. *Fizjologia roślin*. PWN, Warszawa.
- de Cormis L., 1968. *Quelques aspects de l'absorption du soufre par les plants soumises à une atmosphère contenant du SO_2* . Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals, Wageningen, Pudoc, 75—78.
- de Cormis L., Cantauel J., Bonte J., 1968, *Sulfur absorption by plants exposed to an atmosphere containing sulfur dioxide*. Abstrakt.
- Czuwajew P. P., Kułagin J. Z., Gietko N. W., 1973. *Woprosy industrialnoj ekologii i fizjologii rastenij*. Nauka i Technika, Minsk.
- Datko A. H., Giovanelli J., Mudd S. H., 1974. *Homocysteine biosynthesis in green plants*. The Journal of Biological Chemistry 249, 4, 1139—1155.
- Ellis R. J., 1969. *Sulfate activation in higher plants*. Planta, 88, 1, 34—42. Enzyme Nomenclature, 1972. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Faller N., 1970. *Sulfur dioxide from the air as an important nutrient source for plants*. Landwirt. Forsch., Soderh, 25, 48—54.
- Faller N., Herwig K., Kuehn H., 1970. *Sulfur dioxide ^{35}S uptake from the air, II. Uptake, metabolism and distribution in plants*. Plant Soil, 33, 283—295, Abstrakt.
- Gietko N. W., 1976. *Osobiennosti nakoplenija siernistych i azotistych sojedinenij w listiach niekatorych widow topolia w usłowjach zadymlienija atmosferogo wozducha dwuokisiju siery*. Rastienija i Promysliennaja Srieda, Naukowa Dumka, Kijów, 63—64.
- Godzik S., 1968. *Absorption of $^{35}\text{SO}_2$ and its localization in the leaves of certain trees*. Materiały VI Międzynarodowej Konferencji „Wpływ przemysłowego zanieczyszczenia powietrza na lasy, Katowice, 63—77.
- Godzik S., 1972. *Vergleichende Untersuchungen ueber die Aufnahme von Schwefeldioxid aus der Atmosphäre durch einige Arten der Gattung Pinus*. Mittl. Forstl. Bundes-versuchsanstal. Wien, 97, 319—334.
- Godzik S., 1976. *Pobieranie $^{35}\text{SO}_2$ z powietrza i rozmieszczenie ^{35}S u niektórych gatunków drzew*. PAN, Inst. Podstaw Inżynierii Środowiska, Zabrze.
- Goss J. A., 1973. *Physiology of plants and their cells*. Pergamon Press.
- Ilkun G. M., 1971. *Gazoustoiczivost' rastenij*. Naukowa Dumka, Kijow.
- Ilkun G. M., Mironowa A. S., Motruk W. W., 1971. *Poglaszczienije rastenijami iz wozducha siernistogo gaza*. Rastienija i promysliennaja srieda, Kijow, 27—31.
- Kadota M., Inoue T., 1972. *Invading path of sulfur dioxide into Pine leaves as revealed by microradioautography*. Journal of the Japanese Forestry Society, 54, 6, 207—208, Abstrakt.
- Lougham B. C., 1964. *Sulfur absorption and metabolism in plants*. Agrochimica, 8, 3, 189—204.
- Martin A., Barber F. R., 1971. *Some measurements of loss of atmospheric sulphur dioxide near foliage*. Atmospheric Environment, 5, 5, 345—352.

- Mifflin B. J., 1973. *Amino acid biosynthesis and its control in plants*. w: Milborrow B. V. ed. *Biosynthesis and its control in plants*, Academic Press.
- Nikołajewskij W. S., Kaziekina L. P., Widiakina O. A., 1976. *Translokacja siery rastenijami pri pogloszczenii siernistogo gaza listiami*. Rastienija i promyszlennaja srieda, Kijow, 112—114.
- Paynter D. I., Anderson J. W., 1974. *Comparative enzymology of the adenosine triphosphate sulfurylases from leaf and swollen hypocotyl tissue of Beta vulgaris*. *Plant Physiology*, 53, 2, 180—186.
- Richmond D. V., 1973. *Sulfur compounds*. w: Miller L. ed. *Phytochemistry*, von Nostrand Reinhold Co., Amsterdam.
- Richter G., 1975. *Procesy metaboliczne u roślin*. PWN, Warszawa.
- Salisbury F. B., Ross C., 1969. *Plant Physiology*. Wadsworth Publishing Co. Inc.
- Schiff J. A., 1959. *Studies on sulfate utilization by Chlorella pyrenoidesa using sulfate ^{35}S ; the occurrence of S-adenosyl methionine*. *Plant Physiology*, 1, 73—80.
- Schlossman K., Lyhen F., 1957. *Biosynthese des cysteins aus serin und schwefelwasserstoff*. *Biochemische Zeitschrift*, 328, 591—594.
- Shaw W. H., Anderson J. W., 1972. *Purification, properties, and substrate specificity of adenosine triphosphate sulphurylase from spinach leaf tissue*. *Biochemical Journal*, 127, 1, 237—247.
- Skawina T., Szalonek L., Warteresiewicz M., Wąchalewski T., 1964. *Wplyw zanieczyszczeń powietrza dwutlenkiem siarki na zawartość siarczanów w roślinach*. *Biuletyn ZBN GOP PAN*, 3, 9—43.
- Tamura G., Asada K., Bandurski R. S., 1967. *Linkage of sulfite reduction to pyridine nucleotide*. *Plant Physiology*, Supplement, 42, 5—36.
- Tarabrin W. P., Cziernyshowa L. W., Makogonow W. S., Chonacholiew B. I., 1971. *Powieżdzenie rastienij siernistym angidridom*. Rastienija i promyszlennaja srieda, Kijow, 57—61.
- Thomas M. D., 1958. *Status of research on the effects of air pollution on plants*. *Agr. Jour.*, 50, 545—550.
- Thomas M. D., Hill G. R. Jr., 1935. *Absorption of sulfur dioxide by alfalfa and its relation to leaf injury*. *Plant Phys.*, 10, 291. Abstrakt.
- Thompson J. F., 1967. *Sulfur metabolism in plants*. *Ann. Rev. of Plant Physiology*, 18, 59—84.
- Thompson J. F., Smith I. K., Moore D. P., 1970. *Sulfur in plant nutrition*. w: Muth O. H. ed. *Symposium: Sulfur in Nutrition*, The AVI Publishing Co. Inc., Westport, 80—96.
- Wilson L. G., 1962. *Metabolism of sulfate. Sulfate reduction*. *Annual Review of Plant Physiology*, 13, 201—224.
- Yamazoe F., Mayumi H., 1972. *Distribution and reaction of sulfur dioxide after absorption by plants*. *Nippon Dojo-Hiryogaku Lasshi*, 43, 7, 245—250, Abstrakt.
- Ziegler I., 1973. *The effect of air-polluting gases on plant metabolism*. *Environmental Quality and Safety*, 2, 182—208.