

ZBIGNIEW MISZAŁSKI

NIKTÓRE ZAGADNIENIA INGERENCJI SO_2 W PROCES FOTOSYNTETY CZEŚĆ I. FORMY WYSTĘPOWANIA I LOKALIZACJA SIARKI W ROŚLINIE ORAZ WPŁYW SO_2 NA POJEMNOŚĆ BUFOROWĄ TKANKI, AKTYWNOŚĆ FOTOSYSTEMÓW, BARWNIKI I POZIOM FOTOSYNTETY

Zanieczyszczenie atmosfery różnego rodzaju emisjami przemysłowymi wzrosło w ostatnich latach w bardzo istotny sposób. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych czynników stanowiących około 60% zanieczyszczeń o charakterze gazowym jest SO_2 [15]. Zawartość tego gazu w czystym powietrzu waha się w granicach 0,002—0,008 ppm [133, 170]. Warunki klimatyczne mają duży wpływ na zawartość SO_2 w atmosferze. W rejonach uprzemysłowionych stężenie oscyluje często wokół wartości 0,05 ppm [133]. Jako wysokie stężenia przy niekorzystnych warunkach atmosferycznych w bliskości źródeł zanieczyszczeń przyjmowane są wartości 0,2—0,3 ppm. Okresowo w bardzo dużych ośrodkach przemysłowych i aglomeracjach miejskich rejestruje się znacznie wyższe wartości. W naszym klimacie warunki sprzyjające powstawaniu wysokich stężeń SO_2 najczęściej związane są z okresem zimowym zwłaszcza przy stagnującej atmosferze i temperaturach w pobliżu 0°C. Największe ilości SO_2 emitowane do atmosfery pochodzą z procesów spalania węgla i ropy i przy wytopie metali [152, 170]. Dane o globalnej emisji tego gazu są trudne do oszacowania na co wskazują rozbieżne wartości wahające się w granicach od 40 do 150 mln ton rocznie w skali światowej [26, 69, 124]. Absorpcja SO_2 zwiększa się z nawilżeniem powierzchni. Również w miarę wzrostu pH w zakresie 1—10 wzrasta szybkość rozpuszczania SO_2 w roztworach wodnych [95].

Siarka występuje jako naturalny składnik biomasy roślinnej. Może być pobierana zarówno przez system korzeniowy, jak i poprzez liście [46, 95, 170]. Wykazano, że siarkę włączoną poprzez liście można znaleźć w takich samych metabolitach

Skróty używane w tekście: NADP-GPD — dehydrogenaza aldehydu 3P-glicerynowego, PEP — fosfoenolpirogronian, PEPC — karboksylaza fosfoenolpirogronianu, PS I — fotosystem I, PS II — fotosystem II, RuDP — rybulozo-1,5-dwufosforan, RuDPC — karboksylaza rybulozo-1,5-dwufosforanu

jak siarkę pobieraną przez system korzeniowy [142]. Włączanie siarki przez liście jest procesem zależnym od światła chociaż w ciemności jest także pobierana i włączana w szlaki metaboliczne [31]. Nadmiar tak przyswojonego pierwiastka przez liście jest transportowany floemem do innych organów roślinnych w formie siarczanu, siarczynu, glutationu, metioniny i cysteiny [28, 121]. Zaabsorbowana siarka po krótkim okresie czasu znajduje się we wszystkich organach roślinnych [29, 114]. Już po 1—6 godzinnej ekspozycji liści w $^{35}\text{SO}_2$ znajdowano ^{35}S w korzeniach *Phaseolus vulgaris* [114]. W ciemności większy procent absorbowanej siarki jest odprowadzany z organów asymilacyjnych. Sugeruje to silniejsze włączanie siarki na świetle w komponenty, które nie podlegają transportowi w roślinie [31]. Rozmieszczenie siarki w roślinie przy aplikowaniu w ciemności i w świetle jest podobne [29, 31]. Brak jest jednak bliższych danych opisujących w szczególności te reakcje.

Siarka wchodzi w skład wielu połączeń organicznych niezbędnych dla rośliny jak: cysteina, metionina, glutation, koenzym A, biotyna, sulfolipid, kwas liponowy, niektóre nukleotydy, a zatem najczęściej występuje w formie zredukowanej. Pierwiastek ten może być również magazynowany w postaci związków nieorganicznych w soku komórkowym [46]. Rośliny narażone na działanie SO_2 charakteryzują się znacznie wyższą zawartością siarki [63]. W warunkach deficytu siarkowego w podłożu SO_2 może być podstawowym lub uzupełniającym źródłem siarki dla rośliny. Występując jednak w nadmiarze siarka wywołuje szereg niespecyficzných zmian, które prowadzą do różnego rodzaju zakłóceń w metabolizmie roślin [47, 170]. Wysokie stężenia SO_2 prowadzą do obumierania tkanek i tworzenia nekroz. Dokładny opis i obszerną dokumentację fotograficzną nekroz wywołanych przez SO_2 znajdujemy u van Haut i Stratman [151] i Guderian i van Haut [47]. Charakter nekroz w znacznym stopniu zależny jest od gatunku rośliny. Długotrwała ekspozycja na działanie SO_2 prowadzi do zmiany ogólnego pokroju roślin polegającego np. na skarlłowaceniu [47], czy skróceniu długopędów u sosny [76].

Siarka występuje w atmosferze głównie jako SO_2 . Stężenie ozonu i tlenków azotu wpływa na tempo utleniania do SO_3 . Utlenianie SO_2 w normalnych warunkach przebiega powoli, na ogół trwa kilka dni w zależności od układu szeregu czynników atmosferycznych. W tej więc sytuacji do wnętrza organów asymilacyjnych siarka trafia głównie w formie SO_2 . Ilość absorbowanego SO_2 zależy między innymi od wieku rośliny i stadium rozwojowego organów asymilacyjnych [31, 47, 88, 101]. Najsilniej absorbują SO_2 liście silnie fotosyntetyzujące [29, 31, 63, 64, 150, 153]. Niewątpliwie, ilość wnikającego SO_2 do wnętrza liści przez szparki jest zasadniczym elementem decydującym o oddziaływaniu tego gazu [14]. Nie można jednak wykluczyć dyfuzji poprzez kutykulę [31]. Pod wpływem SO_2 zaobserwowano zmiany w strukturze wosków pokrywających organy asymilacyjne [32, 38]. U roślin szpilkowych absorpcja SO_2 zachodzi także w warunkach niesprzyjających asymilacji tzn. w ciemności jak i w zimie przy obniżonej temperaturze do -6°C [89].

Wnikanie i absorpcja SO_2 w liściu zależy od sumy oporności wewnętrznej i zewnętrznej [133]. Siarka akumulując się w dużych ilościach w komórkach epidermy i komórkach aparatów szparkowych [154] wywołuje zaburzenia w rozwarciu szpa-

rek, a tym samym modyfikuje gospodarkę wodną roślin i wymianę gazową w procesie fotosyntezy. Dłuższa ekspozycja na działanie SO_2 prowadzi do nieprawidłowego wykształcania i zwiększania liczby aparatów szparkowych w przeliczeniu na powierzchnię [48].

Funkcjonowanie aparatów szparkowych zależy od wielu czynników i tym samym bezpośredni efekt wywoływany przez SO_2 jest maskowany zależnie od konkretnych warunków zaopatrzenia w wodę, stężenia CO_2 czy oświetlenia rośliny. Majernik i Mansfield [77, 78] donoszą o działaniu SO_2 doprowadzającym do szerszego otwierania szparek w liściach *Vicia faba* (przy stężeniu SO_2 0,25—9 ppm). Przy niskich stężeniach SO_2 poniżej 0,26 mg/m³ (ok. 0,1 ppm) efekt taki można było stłumić obniżając wilgotność powietrza [85]. Także i inne prace [45, 86, 87] dotyczące zależności wrażliwości rośliny od gospodarki wodnej mogą potwierdzać ten fakt. Wpływ SO_2 na stopień rozwarcia szparek jest oprócz tego modulowany stężeniem CO_2 [79] oraz stopniem naświetlenia [78]. W nocy nie notowano większych różnic w stopniu otwarcia szparek przy stężeniu SO_2 w zakresie 0,25—9 ppm [78]. Unsworth i in. [149] donoszą, że stężenia od 0,1—0,5 ppm SO_2 stymulują otwieranie szparek zwłaszcza u roślin przebywających w warunkach niedoboru wody. Podobne wyniki uzyskała Schramel [125], w eksperymentach nie stwierdzono jednak zmian oporów dyfuzyjnych. Zmniejszenie oporów dyfuzyjnych u *Vicia faba* pod wpływem SO_2 w kolejnych stężeniach 140, 290 i 1430 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (odpowiednio około 0,05; 0,1; 0,5 ppm) jest najprawdopodobniej spowodowane zwiększeniem stopnia otwarcia szparek [9]. W tych eksperymentach silniej reagowały szparki starszych liści. Podobne wyniki dla koncentracji 50—500 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ (około 0,02—0,2 ppm) uzyskali też Black i Black [10]. Pomiary natężenia transpiracji u ekspozowanych na działanie SO_2 liści wskazują również na szersze otwarcie szparek u *Aesculus hippocastaneum* w porównaniu z liśćmi kontroli [35]. Także i doświadczenia Weigl i Ziegler [154] oraz Keller [64] wykazują, że SO_2 zwiększa transpirację. Jednak w innych doświadczeniach uzyskano przeciwną reakcję. Szparki liści tytoniu zamykają się w wyniku działania SO_2 [94]. Podobne wyniki uzyskali Kondo i Sugahara [71] dla innych gatunków roślin. Black i Unsworth [11] podobnie jak Mansfield i Majernik [85] wskazali, że reakcja aparatów szparkowych na SO_2 u *Vicia faba* zależna jest od wilgotności i tak przy wilgotności względnej większej niż 40% obniża, a poniżej 40% zwiększa oporność szparkową. Noland i Kozłowski [105] w doświadczeniach na siewkach wiązu wykazali, że niskie dawki SO_2 inhibowały zamykanie szparek, a wyższe zamykały aparaty szparkowe.

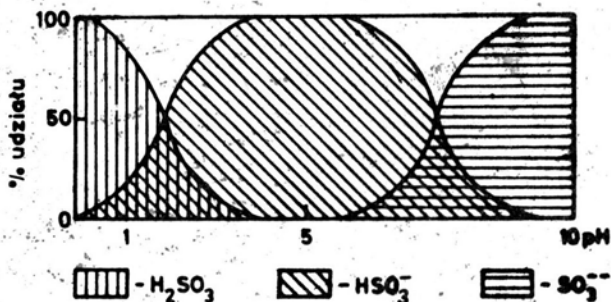
Powyższe przykłady obrazują skomplikowany i niejednolity charakter współzależności SO_2 i aparatów szparkowych. Należy przyjąć, że dyfuzja SO_2 do liścia zachodzi głównie przez aparaty szparkowe o czym świadczy chociażby znacznie szybsze wnikanie SO_2 do liści na świetle niż w ciemności [31, 63]. Dyfuzję przyspiesza również wzrost wilgotności i temperatury, które wywołują zwiększenie apertury szparek [55, 63, 133].

Rozbieżność w informacjach dotyczących reakcji roślin na SO_2 może mieć źródło nie tylko w odmiennej wrażliwości poszczególnych gatunków, ale w różnym sposobie określania stosowanej dawki SO_2 . Reakcja rośliny nie tylko bowiem zależy

wprost od stężenia SO_2 , ale o końcowym efekcie decyduje długość okresu ekspozycji, wilgotność i inne czynniki. Jednak czas ekspozycji nie może być prostą sumą, gdyż przy przerywanym oddziaływaniu SO_2 stwierdzono zwiększenie się odporności roślin [162]. Stosowanie iloczynu stężenie \times czas (przy ciągłych ekspozycjach) także nie jest zawsze poprawne ponieważ zależnie od wielu czynników oba te parametry odgrywają różną rolę. Np. w warunkach opisanych przez van Haut [150] w tym iloczynie stężenie odgrywa większą rolę niż czas działania. Jak wykazał McLaughlin i in. [92] kinetyka dozowania SO_2 tzn. czas, przeciętne stężenie i maksymalne stężenie odgrywają w efekcie bardzo ważną rolę w oddziaływaniu SO_2 na fotosyntezę i transpirację. W większości badań jednak dawkę SO_2 określano podając stężenia SO_2 jak i czas jego oddziaływania. W ostatnich latach zwrócono uwagę, że przy określaniu toksyczności dawki należy uwzględnić jeszcze jeden modyfikujący czynnik „czynnik wiatru” tzn. szybkość opływu powietrza niosącego SO_2 wokół liścia. Zwiększenie szybkości opływu powietrza pociąga za sobą silniejszy efekt działania gazu [5, 44, 133] w wyniku zmniejszenia oporu warstwy granicznej. Tak więc w powietrzu stagnującym lub o bardzo małym przepływie ta sama koncentracja SO_2 będzie mniej dostępna dla rośliny niż w powietrzu szybko opływającym liście. Według Black i Unsworth [11] SO_2 zmniejsza natężenie fotosyntezy netto silniej przy obniżonej wartości oporu warstwy granicznej. Zwiększony przepływ zaburza warstwę graniczną, zmniejszając opór dyfuzyjny i tym samym ułatwia dostęp SO_2 do liścia. Przy odpowiednio wysokich wartościach przepływu powietrza hamowanie warstwy granicznej może być usunięte prowadząc do zwiększonego poboru SO_2 . Natomiast stosowanie bardzo niskich szybkości przepływu powietrza niosącego SO_2 powoduje, że czynnik ten ogranicza i tym samym decyduje o ilości dostępnego SO_2 dla rośliny [96].

Działanie SO_2 zależy także od oświetlenia liści w czasie ekspozycji. Jak donosi Black i Unsworth [11, 12] obniżenie fotosyntezy u *Vicia faba* jest większe przy wyższych natężeniach światła. Do podobnego wniosku doszli także Hällgren i Gezelius [51] w badaniach nad *Pinus silvestris*.

Zaabsorbowany przez rośliny SO_2 występuje w środowisku wodnym. W roztworach wodnych dwutlenek siarki ulega hydratacji i tworzy kwas siarkawy, który dysocjuje na jony HSO_3^- i SO_3^{2-} [101]. O przewadze występowania poszczególnych



Ryc. 1. Występowanie poszczególnych form kwasu siarkawego w zależności od pH środowiska (cyt. za Puckett 1973)

jonów decyduje pH środowiska (ryc. 1) [116]. W typowych warunkach w roślinie w zakresie pH powyżej 7,2 SO_2 występuje najczęściej w formie SO_3^- przeważającej nad HSO_3^- . Ze względu na fakt, że SO_2 w środowisku występuje najczęściej w postaci jonów kwasu siarkawego, w pewnych warunkach SO_2 i siarczyny można stosować wymiennie. I tak np. Silvius i in. [128] czy Tanaka i in. [139] stosują roztwór siarczynów przy badaniu wpływu SO_2 na enzymy, a Härtel i Miklau-Grassl [53] przy określaniu właściwości protoplazmy. Niektórzy autorzy dla zgrubnego porównania oddziaływania gazowego SO_2 wyrażonego w ppm stosują stężenia SO_2 w wodzie wyrażonego w ppm o 1000 razy mniejsze wartości [82, 104, 139]. Nieboer i in. [104] natomiast zaproponowali następujący wzór do stosowania tego typu przeliczeń:

$$\text{ppm SO}_2(\text{w/w, w wodzie}) = 10,3 \sqrt{\text{ppm SO}_2(\text{v/v, w powietrzu})}$$

Wzór ten wyprowadzono eksperymentalnie dla koncentracji w formie gazowej 0—5 ppm. Znajduje on zastosowanie do konkretnych warunków pomiarowych dotyczących wpływu SO_2 na plechy porostów.

Siarka w postaci SO_2 występuje na +IV stopniu utlenienia i może ulec utlenieniu do +VI stopnia utlenienia. Siarka na +IV stopniu utlenienia nie zawsze jest bezpośrednio po dostaniu się do organizmu rośliny utleniana do siarki na +VI stopniu. Analizy wykonane w kilka a nawet kilkanaście godzin po gazowaniu liści wykazały znaczne ilości siarki pozostające na +IV stopniu utlenienia [13, 154]. Należy się więc spodziewać, że siarka w tej formie będzie przez dłuższy okres czasu oddziaływać na roślinę. Światło nie jest konieczne do utlenienia SO_2 , gdyż proces ten wprawdzie znacznie wolniej zachodzi również w ciemności [30].

Według Thomas i in. [142] siarka w formie siarczanów ma 30-krotnie słabszy wpływ na metabolizm rośliny w porównaniu z efektem jaki wywołują siarczyny. Härtel i Miklau-Grassl [53] porównując szybkość obumierania protoplastu wykazali, że przy tych samych wartościach pH, zależnie od badanego obiektu obumieranie było 2,5—20 razy szybsze w roztworach kwasu siarkawego w porównaniu z siarkowym.

W roślinie siarczyny mogą utleniać się samorzutnie [131] lub znacznie szybciej przy udziale oksydazy siarczynowej [166]. Obecność oksydazy siarczynowej wykryto w mitochondriach [135], a nie stwierdzono jej w chloroplastach. Zwiększone tempo utleniania siarczynów na świetle można byłoby wiązać również z podwyższonym stężeniem tlenu w fotosyntetyzujących komórkach.

W dalszych etapach metabolizmu siarka włączana jest do związków zawierających siarkę [30, 101, 170]. W pierwszym etapie siarczan reaguje z ATP tworząc adenozy-no-5-fosforylosiarczan. Warunki przebiegu tej reakcji jak i dalsze etapy metabolizmu siarki opisał między innymi Bytnerowicz w Wiadomościach Botanicznych [15]. Redukcja siarczanów i siarczynów związana z procesem fotosyntezy zachodzi w chloroplastach [123]. Trebst i Schmidt [147] podają, że rozbite chloroplasty szpinaku są w stanie zredukować 3 μMole siarczanu i 1 μMol siarczyny/h/mg chl.

SO_2 może być przekształcony w mniej toksyczną formę poprzez redukcję siarki przy udziale kwasu askorbinowego. Przymierzalnie na tej drodze zachodzi między innymi zmniejszenie poziomu toksycznego SO_2 . Warty podkreślenia jest fakt, że do szybkiego likwidowania toksycznej formy związków siarki konieczny jest sprawny aparat fotosyntetyczny, a z kolei zmiany w poziomie kwasu askorbinowego mogą prowadzić do zaburzeń w jego funkcjonowaniu [42, 68].

Zaabsorbowany przez roślinę SO_2 dostaje się do wnętrza komórki i w dużej mierze w formie siarczynu dyfunduje do organelli komórkowych. Doświadczenia przeprowadzone na komórkach traktowanych roztworem kwasu siarkawego dowodzą, że już przy stężeniu 10^{-5}M H_2SO_3 zmienia się przepuszczalność błon, wartość osmotyczna i występują zmiany we właściwościach plazmy. W wyższych stężeniach 10^{-3}M H_2SO_3 efekty te są silniejsze [53]. O podwyższeniu przepuszczalności membran pod wpływem siarczynu donoszą też Puth i Lüttge [118].

Siarka absorbowana przez liście jest gromadzona przede wszystkim we wnętrzu chloroplastów. Jej zawartość w chloroplastach jest znacznie większa w porównaniu z mitochondriami [114]. Wzrost dyfuzji siarczynu do wnętrza chloroplastów na skutek wstępnego oświetlenia jest większy niż wzrost dyfuzji siarczanów [171]. Wysuwa się przypuszczenie, że aktywny transport siarki do chloroplastu polega na wymianie za nieorganiczny fosforan, kwas fosfoglicerynowy i fosforan dwuhydroksyacetonu [52, 100]. Ilość transportowanych siarczanów i siarczynu zależy od ich stężenia na zewnątrz chloroplastów [52]. W świetle proces pobierania siarczynu i siarczanów przez chloroplasty wykazuje większe natężenie i przypuszczalnie jest związany z wyższym poziomem wolnych grup $-\text{SH}$ [171]. Zwiększony transport siarczanów i siarczynu do wnętrza chloroplastów być może idzie w parze ze zmniejszeniem oporu dyfuzyjnego w wyniku otwierania się szparek na świetle spotęgowanym często dodatkowo zwiększoną ich aperturą jako skutek bezpośredniego działania SO_2 .

Lamelle chloroplastu po absorpcji $^{35}\text{SO}_3^-$ lub $^{35}\text{SO}_2$ mają bardziej podwyższoną aktywność w stosunku do stromy. Efektu tego nie potwierdzono przy aplikowaniu $^{35}\text{SO}_4^-$ [169]. Można więc przypuszczać, że tylko w formie siarczynu siarka reaguje ze strukturami chloroplastowymi.

Szereg autorów [25, 33, 36, 80, 99, 156, 161] zajmowało się efektem oddziaływania SO_2 na strukturę chloroplastów. Wzmiankują oni między innymi o zmniejszaniu się liczby tylakoidów, inwaginacji wewnętrznej osłonki chloroplastowej, pęcznieniu tylakoidów, zwiększaniu się objętości chloroplastów oraz granulowaniu się stromy. Zmiany te występują przy dawkach SO_2 nie powodujących jeszcze nekroz. Opis zmian w strukturze komórki wywołanych SO_2 i innymi typowymi zanieczyszczeniami atmosfery został omówiony w Wiadomościach Botanicznych w artykule Prewysz-Kwinto i Staszewski [115].

Jednym z podkreślonych zaburzeń wywołanych przez SO_2 jest obniżenie pojemności buforowej tkanki roślinnej względem jonów H^+ i OH^- [58, 74, 143]. Silniej zostaje obniżona pojemność buforowa względem jonów H^+ [129]. Pojemność buforowa np. tkanki szpilek świerka łączona jest z odpornością na zanieczyszcze-

nia SO_2 [43]. Także i u porostów odporność na działanie SO_2 jest tym większa im większa jest pojemność buforowa [129]. Jak donosi Wind [158] ekspozycja w SO_2 obniża pojemność buforową szpilek drzew iglastych, jednak autorka sugeruje, że nie jest to przyczyną uszkodzeń a jedynie parametr określający stan fizjologiczny tkanki. Zmiana pH środowiska komórkowego wywołuje w konsekwencji większe lub mniejsze zaburzenia wszystkich procesów w komórce. Przekroczenie pojemności buforowej powodujące obniżenie pH prowadzi przypuszczalnie do zmian nekrotycznych. Ze względu na większe nagromadzenie się siarki w chloroplastach można spodziewać się, że tak zmiany pojemności buforowej jak i lokalne zmiany pH w chloroplastach są znacznie bardziej nasilone niż pokazują to wyniki uzyskane na homogenatach całej tkanki asymilacyjnej. Brak jest jednak bliższych informacji na ten temat.

Wykazano również, że pod wpływem jonów siarczynowych występują zaburzenia przepływu jonów K^+ , Cl^- , H^+ przez błony [117]. Fakt ten może mieć wielokierunkowe następstwa.

Szereg innych procesów przebiegających w chloroplastach jest silnie uwarunkowany stężeniem siarczynów. SO_2 może wpływać na łańcuch transportu elektronów [107]. Siarczyn może być donorem elektronów dla PS II; w wyniku działania niskich stężeń (do 1 mM) na izolowane chloroplasty może wzmacniać przepływ elektronów [73]. Podobny efekt uzyskano przy traktowaniu szpilek sosny roztworem wodnym SO_2 w zakresie do 50 ppm [80]. Wykryto również stymulację przepływu elektronów wywołaną siarczanami lub siarczynami [49]. Jednak wyższe stężenia siarczynu wpływają wyraźnie ujemnie na poziom aktywności PS II [80]. W eksperymentach tych PS I nie był uszkodzony. Podobne wyniki przy ekspozycji szpinaku na działanie 2 ppm SO_2 uzyskali Schimazaki i Sugahara [127]. Obniżanie się aktywności reakcji Hilla można wiązać ze zmianami strukturalnymi i pęcznieniem tylakoidów obserwowanym w tych warunkach [80]. Nie wyklucza się również możliwości reakcji siarczynu z membranami chloroplastów i systemem transportu elektronów, który prowadzi w efekcie do obniżania poziomu wiązania CO_2 [103].

Wpływ SO_2 na poziom ATP nie jest jednoznacznie określony i zależy od dawki gazu i testowanego gatunku poziomu ATP wzrasta lub ulega obniżeniu [23, 73, 75 i Horsman i Wellbrun [56] za Fischer 1971]. Libera i in. [73] określając wpływ siarczynu na izolowane chloroplasty wykazali obniżenie poziomu ATP. Siarczany i siarczyny w wyższych stężeniach rozprzegają fosforylację cykliczną i niecykliczną [4, 49, 128] hamując intensywnie syntezę ATP tak pochodzenia fotosyntetycznego jak i oddechowego [6]. Harvey i Legge [54] donoszą o znacznym obniżeniu poziomu ATP w eksponowanych na działanie SO_2 siewkach sosny rosnących w warunkach polowych. Efektu tego nie udało się jednak powtórzyć na siewkach hodowanych w komorach hodowlanych.

Do włączenia SO_2 w szlaki metaboliczne rośliny potrzebny jest ATP [171]. Jednakże Trebst i Schmidt [147] wskazują, że pobór ATP w reakcji z siarczanami jest 50-krotnie mniejszy niż ilość ATP zużywanego w czasie fotosyntezy i dlatego fakt ten nie ma decydującej fizjologicznej roli.

Jednym już dawno wysuwany przypuszczeniem tłumaczącym zmiany w procesie fotosyntezy jest reagowanie siarki z żelazem cytochromów i ferredoksyny [37].

Wiele prac doświadczalnych poświęcono wpływowi SO_2 na barwniki chlorofilowe. Przypuszczalnie pod działaniem SO_2 tak jak przy zakwaszaniu atomy magnezu są zastępowane przez atomy wodoru z wytworzeniem feofityny [72]. Chlorofil *a* ulega szybciej tej reakcji obniżając tym samym stosunek chlorofilu *a* do chlorofilu *b*. Dane te potwierdzone między innymi w doświadczeniach: na szpilkach sosny przy oddziaływaniu 100—800 ppm SO_2 w wodzie przez 22 godz. [81], szpinaku przy działaniu 2 ppm SO_2 przez 2 godz. [126] i porostach przy 5 ppm SO_2 działającego przez 24 godz. [119]. Chlorofil ulega bardzo gwałtownej destrukcji w obecności kwasu siarkawego lub SO_2 , kwasu linolenowego i nadtlenku wodoru [112]. Można sądzić, że w warunkach oddziaływania SO_2 wszystkie te substancje znajdują się w chloroplastach i proces ten może zachodzić mając bezpośredni wpływ na zawartość chlorofilu. Prawdopodobnie rozkład chlorofilu następuje w obecności SO_2 i jest wynikiem reakcji z rodnikiem tlenowym [111, 126].

Wpływ różnego rodzaju zanieczyszczeń gazowych powoduje obniżanie się poziomu chlorofilu oraz trudne do interpretacji zmiany w poziomie barwników karotenoidowych. Jednak przy koncentracjach SO_2 nie powodujących obniżenia pH nie ma to istotnego znaczenia [3]. Bauer i Grill [7] oraz Arndt [3] stwierdzają, że analiza barwników nie nadaje się jako metoda do określania wpływu zanieczyszczeń na rośliny. Cytowane powyżej prace upoważniają jednak do stwierdzenia, że barwniki chlorofilowe są rozbijane w wyniku działania SO_2 , choć wątpliwe jest aby fakt ten miał decydujące znaczenie przy krótkotrwałym ekspozowaniu roślin wyższych na działanie SO_2 , gdyż wcześniej występuje szereg różnorodnych zmian zaburzających metabolizm.

Wiele danych eksperymentalnych wskazuje na negatywne oddziaływanie SO_2 na efektywność asymilacji CO_2 [47, 50, 56, 113, 152, 170]. Bezpośredni i pośredni wpływ SO_2 na szybkość fotosyntezy odbija się na produkcji roślin. Dane na ten temat dotyczą szeregu aspektów produkcji roślinnej np.: w eksperymentach wykonanych na świerku wykazano zmniejszone przyrosty drewna pod działaniem SO_2 [66], Crittenden i Read [18] donoszą o istotnym 36%-owym obniżeniu produkcji *Lolium perenne* L. pod wpływem koncentracji SO_2 mniejszej niż $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ok. 0,04 ppm). Natomiast Cowling i Lockyer [17] stosując koncentrację $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ok. 0,02 ppm) uzyskali słaby wzrost w wytwarzaniu suchej masy tego gatunku, a Bell i Clough [8] donoszą o około 50% redukcji powierzchni masy liści żywych; przy ekspozycji przez 6 miesięcy i koncentracji SO_2 $191 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (około 0,07 ppm). Heck i Dunning [55] wykazali natomiast wpływ SO_2 na zmniejszenie biomasy zarówno nadziemnych jak i podziemnych części roślin. U lipy, wiązu, grabu pobieranych z terenów zanieczyszczonych fotosynteza wykazuje niższe wartości. Różnice w porównaniu z kontrolnymi liśćmi są wyraźniejsze w wyższych stężeniach CO_2 [19].

W literaturze można znaleźć informacje świadczące o możliwości zaktywowania fotosyntezy poprzez dobranie odpowiednich warunków ekspozycji roślin w SO_2 . Izolowane komórki maku (*Papaver somniferum*) wykazują wzrost wiązania $^{14}\text{CO}_2$

i wzrost poziomu skrobi przy krótkim 30-minutowym jak i dłuższym 24-godzinym oddziaływaniu kwasu siarkawego [110]. Stwierdzono również zmniejszenie poziomu skrobi przy traktowaniu komórek niskimi stężeniami kwasu siarkawego i zwiększenie poziomu skrobi przy silniejszych koncentracjach tego kwasu [53]. Autorzy wyjaśniają to zmniejszeniem lub przyspieszeniem procesu rozkładu skrobi o czym świadczą odpowiednie zmiany ciśnienia osmotycznego komórek.

O wzroście fotosyntezy i oddychania przy stosowaniu niskich dawek SO_2 donoszą też Guderian i van Haut [47] jednak efekt ten według nich ujawnia się do momentu pokrycia pełnego zapotrzebowania na siarkę. Także i Keller [65, 66, 67] uzyskał wzrost fotosyntezy przy ekspozycji świerka i jodły w niskich koncentracjach SO_2 (0,05 i 0,1 ppm) przez okres kilku lub kilkunastu dni. W konkluzjach stwierdza on ostatecznie obniżenie poziomu asymilacji CO_2 na co wskazują rezultaty dłuższego lub silniejszego oddziaływania SO_2 , chociaż przy krótszej ekspozycji z wielu wykresów można odczytać kierunek przeciwny.

Po przerwaniu działania SO_2 wywołującego obniżony poziom fotosyntezy ujawnia się powrót do wyjściowej wartości np. u lucerny [141]. Także Thomas i Hill [144] po przerwaniu ekspozycji w 0,43 ppm SO_2 przez 4 godz. przez 5 kolejnych dni, obserwowali wzrost intensywności fotosyntezy przewyższający poziom wyjściowej wartości. Natomiast przy stosowaniu wysokich koncentracji SO_2 stwierdzili trwałe hamowanie fotosyntezy. Różny kierunek zmian, zależnie od kinetyki dozowania SO_2 (stężenie maksymalne, stężenie średnie, czas) stwierdzili także McLaughlin i in. [92]. Vogl [153] donosi o powrocie do wyjściowego poziomu fotosyntezy u sosny po zakończeniu ekspozycji na działanie niskich koncentracji SO_2 . Zbieżne z powyższymi wynikami są obserwacje Soldatini i in. [131], którzy stwierdzili silniejszy przyrost *Chlorelli* przy małych koncentracjach siarczynu w pożywce, a hamowanie w obecności wysokiego stężenia siarczynu. Z szeregu publikacji wynika również możliwość stymulowania wzrostu roślin po zadziałaniu niskimi koncentracjami SO_2 [106, 122, 140].

W następnym numerze ukaże się druga część artykułu dotycząca zmian aktywności niektórych enzymów uczestniczących w procesie fotosyntezy i metabolizmie azotowym, zróżnicowanej wrażliwości roślin oraz spis literatury.

Dr ZBIGNIEW MISZALSKI

Zakład Fizjologii Roślin PAN

ul. św. Jana 22, 31-018 Kraków