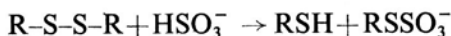


ZBIGNIEW MISZALSKI

NIEKTÓRE ZAGADNIENIA INGERENCJI SO₂ W PROCES FOTOSYNTEZY**CZEŚĆ II: ZMIANY AKTYWNOŚCI NIEKTÓRYCH ENZYMÓW UCZESTNICZĄCYCH W PROCESIE FOTOSYNTEZY I METABOLIZMIE AZOTOWYM; ZRÓŻNICOWANA WRAŻLIWOŚĆ ROŚLIN.**(Część I: patrz *Wiadomości Botaniczne* tom 25, zeszyt 1, 1981).

SO₂ w wodnym środowisku występuje w formie siarczynu. Siarczyn w komórkach może rozbijać wiązania -S-S- tworząc grupę -SH i grupę -SSO₃⁻ [16, 146].



Wykazano również, że pod wpływem siarczynu wzrasta ilość wolnych grup -SH w proteinach chloroplastowych [38]. Grupy -SH biorą udział w regulacji aktywności enzymów [62, 146]. Różnice w aktywności mogą być spowodowane zarówno zmianą ilości grup -SH w cząsteczce enzymu jak i też w ich środowisku. Wydaje się to szczególnie ważne dla enzymów posiadających większą liczbę wiązań -S-S- lub grup -SH, szczególnie jeśli uczestniczą w budowie centrum aktywnego enzymu.

RuDPC posiada właśnie wiele grup -SH [137], a także grupę -SH uczestniczącą prawdopodobnie w reakcji oksygenacyjnej [157]. SO₂ lub siarczyn w zależności od warunków doświadczalnych może obniżać lub podwyższać aktywność RuDPC [98]. Natomiast siarka w formie siarczanów nie działa inhibująco na ten enzym [139]. Hamujące działanie siarczynu na enzym polega na kompetetywnym hamowaniu w stosunku do jonów HCO₃⁻ i niekompetetywnym względem jonów Mg⁺⁺ oraz RuDP [164]. Oprócz tego stwierdzono efekt podwyższenia aktywności tego enzymu po inkubacji w obecności jonów siarczynowych. Jednak przed dokonywaniem pomiaru aktywności konieczne⁴ jest usunięcie siarczynu ze środowiska [98].

Kluczowy enzym wiążący CO₂ u roślin typu C₄, PEPC w obecności siarczynu jest również niekompetetywnie hamowany w stosunku do PEP i jonów Mg⁺⁺ i kompetetywnie w stosunku do HCO₃⁻ [102, 165].

SO₂ wpływa na dehydrogenazę jabłczanową zmieniając jej strukturę wyższych rzędów i silnie inhibuje w obecności wysycającego stężenia substratów oraz zmienia kinetykę enzymu w zależności od stężenia substratów i kofaktorów [167]. Inhibicja

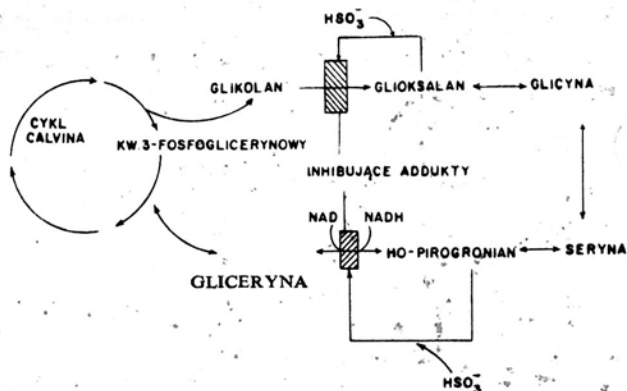
dehydrogenazy jabłczanowej jest typu mieszanego w stosunku do NADPH i jonów Mn^{++} [168].

Doświadczenia wskazują na to, że PEPC, RuDPC i dekarboksylaza jabłczanowa są hamowane niekompetetywnie w stosunku do substratów tzn. PEP, RuDP i pirogronianu. O zmianie aktywności decyduje też we wszystkich przypadkach kompetycja między HCO_3^-/SO_3^{--} lub CO_2/SO_2 . PEPC jest mało wrażliwa na stężenie siarczynu w porównaniu z RuDPC. Doświadczenia nad aktywnością dehydrogenazy jabłczanowej i PEPC wykazały co prawda, że dehydrogenaza jabłczanowa jest bardzo silnie inhibowana przez siarczyn (w stężeniu 0,75 mM aktywność obniża się o połowę) to aktywność jej jest nawet przy dużych stężeniach siarczynu dostatecznie wysoka aby metabolizować szczawiooctan wytworzony w reakcji katalizowanej przez PEPC [165]. W tych reakcjach etapem limitującym ilość jabłczanu jest zwykle PEPC, której aktywność inhibują *in vitro* i *in vivo* jony siarczynowe [107].

RuDPC aktywowana jest przy pomocy światła uv [20]. Aktywacja enzymów pod wpływem światła jest prawdopodobnie związana z uwalnianiem grup $-SH$ [171]. Inny enzym cyklu Calvina NADP-GPD wykazuje zmiany aktywności pod wpływem siarczynu [172], a przy aktywowaniu światłem jest silniej aktywowany w liściach szpinaku poddanych działaniu SO_2 [97]. Także i Fischer [23] wykazał, że małe dawki SO_2 aktywują, a dopiero wysokie inaktywują NADP-GPD. Poziom wolnych grup $-SH$ w RuDPC odgrywa bardzo istotną rolę w aktywności enzymu [137]. Ziegler i Hampp [171] wykazali, że wzrost poziomu grup $-SH$ w chloroplastach jest związany z łańcuchem transportu elektronów. Do podobnych wniosków doszedł też Anderson i Avron [1]. Wzrost poziomu grup $-SH$ indukowany światłem można przyspieszyć stosując rozprzęganie fosforylacji lub zahamować stosując inhibitor PS II. Przypuszcza się, że aktywacja światłem NADP-GPD, dehydrogenazy jabłczanowej, kinazy rybulozo-5-fosforanu i fosfatazy sędohetulozo-1,7-dwufosforanu polega na uwalnianiu grup $-SH$ w tzw. pośrednikach LEM (light effect mediator), które związane są z PS I [1]. Sugeruje się, że aktywowanie enzymów światłem polega na przenoszeniu potencjału redukcyjnego z ferredoksyny na enzymy rozpuszczone w stromie. Wydaje się, że istotną rolę odgrywa w tej regulacji glutation [91, 159, 160]. W następstwie działania SO_2 podwyższa się znacznie poziom glutationu i cysteiny [39, 40, 41]. SO_2 zaburza równowagę między utlenioną siarką, a grupami $-SH$ glutationu i cysteiny [93]. Zmiany te mogą oddziaływać na cały szereg procesów związanych z fotosyntezą. Fakt uwalniania grup $-SH$ w wyniku reakcji z siarczynem daje podstawę do przypuszczeń, że aktywacja światłem tych enzymów i siarczynem polega na podobnej reakcji. Hipotezę tę potwierdzałyby prace wykonane na NADP-GPD pochodzącej z chloroplastów szpinaku [97]. Ziegler i Ziegler [163] wskazywali wcześniej, że aktywność NADP-GPD jest związana z łańcuchem transportu elektronów, oraz stwierdzili aktywację tego enzymu podczas oświetlenia. Wzrost lub obniżenie aktywności tego enzymu pod wpływem SO_2 związane jest wg Fischer [23] z poziomem białek w chloroplastach.

Inny z kolei enzym oksygenazą glikolanu jest silnie kompetetywnie inhibowana przez produkty powstające w reakcji glioksalanu z siarczynem [130, 134, 138]. Rea-

kcja ta uważana jest za jedną z głównych przyczyn nagromadzenia się glikolanu w czasie oddziaływania SO_2 na rośliny. Inne badania jednak wykazały, że SO_2 może wpływać również na przesuwanie aktywności RuDPC w stronę oksygenazy zwiększając tym samym procentowy udział glikolanu wśród produktów fotosyntezy w komórce [98]. Soldatini i Ziegler [130] natomiast wykazali obok inhibicji także indukcję oksygenazy glikolanu wywołaną siarczynem. Według Paul i Bassham [110] siarczyn oddziałuje silnie na poziom metabolitów związanych z cyklem Calvina. Na podstawie swych doświadczeń zaproponowali następujący schemat działania SO_2 (ryc. 1).



Ryc. 1. Schemat szlaków metabolicznych glikolanu z zaznaczeniem przemian inhibowanych przez pochodne kwasu siarkawego (cyt. za Paul i Bassham 1978)

Cytowane w tekście zmiany w funkcjonowaniu aparatu fotosyntetycznego wywołane przez SO_2 w wielu wypadkach wywołują stymulację i inhibicję badanej reakcji. Kierunek reakcji zależy przede wszystkim od aplikowanej dawki SO_2 w powiązaniu z wrażliwością danego obiektu. Często niskie dawki (w określonych warunkach doświadczalnych) mogą wywoływać efekt stymulacji natomiast wysokie z reguły prowadzą do inhibicji. W tej sytuacji precyzyjne i jednoznaczne określenie wielkości dawki nabiera szczególnego znaczenia, zwłaszcza przy konieczności porównywania wyników podawanych przez różnych autorów.

Szereg doniesień wskazuje na zmiany mające pośredni wpływ na proces fotosyntezy. Ustalono między innymi, że SO_2 obniża aktywność katalazy [21] i peroksydazy [155], ponadto stwierdzono obniżanie się poziomu kwasu pirogronowego, α ketoglutazarowego i aldehydu glicerynowego [61]. Za zjawiska te według Jiráček i in. [61] odpowiedzialny być może proces addycji SO_2 i wytwarzanie kwasów α hydroksysulfonowych kosztem poziomu wymienionych wyżej substancji. Ostatecznie siarczyn i produkty addycji siarczynu z aldehydami i ketonami są inhibitorami RuDPC, dehydrogenazy proliny, oksydazy glikolanowej, PEPC, syntazy glutaminy i dehydrogenazy glicerynianowej [90, 107, 109].

Bardzo istotnym wydaje się fakt, że dehydrogenaza glutaminianowa ulega zmianom konformacyjnym na skutek działania SO_2 . Przesuwa ona równowagę

w kierunku produktów reduktywnej aminacji. Zmiany aktywności tego kluczowego dla metabolizmu azotu enzymu uważane są za czuły wskaźnik uszkodzenia roślin przez SO_2 [58, 59, 108, 109]. Pod wpływem SO_2 zmienia się poziom poszczególnych aminokwasów [2, 34, 57, 60, 84]. Wzrost poziomu większości aminokwasów wykazany w badaniach Godzik i Liskens [34] i Malhotra i Sarkar [84] może sugerować nie tyle zwiększenie ich syntezy ile obniżenie szybkości syntezy białek. Na ten kierunek interpretacji wskazują doświadczenia Fischer [24] jak i Recendorfer i Beran [120]. Tak więc SO_2 silnie modyfikuje metabolizm związków azotowych i równocześnie szeregu metabolitów współuczestniczących w procesie fotosyntezy. Informacje o wpływie SO_2 na zmiany aktywności enzymów (najczęściej inhibicji) uczestniczących w metabolizmie aminokwasów znaleźć można w artykułach przeglądowych Wellburn i in. [155] i Horsman i Wellburn [56].

Soldatini i in. [131] wysunęli hipotezę wskazującą na możliwość aktywowania przez SO_2 syntezy sulfolipidów wchodzących w skład tylakoidów chloroplastowych. Wiążą oni ten proces ze wzrostem fotosyntezy. Badania Malhotra i Khan [83] donoszą o hamującym działaniu SO_2 na syntezę lipidów, lecz nie wyklucza to hipotezy Soldatini i in. dotyczącej bezpośrednio sulfolipidów.

Istnieją również doniesienia wskazujące na wydzielanie H_2S przez oświetlone organy asymilacyjne poddane działaniu SO_2 [22], lub przy hodowli na pożywkach zawierających nadmiar siarki [132]. H_2S jest toksyczny dla roślin [27, 145] jednak przyczyny jak i następstwa wydzielania tego gazu nie są znane.

Jak wiadomo zanieczyszczenia atmosferyczne są odpowiedzialne za brak porostów w aglomeracjach miejskich. Głównym czynnikiem zanieczyszczenia atmosfery niszczącym stanowiska porostów jest SO_2 . Porosty reagują na SO_2 rozkładem chlorofilu, obniżeniem oddychania i fotosyntezy. Ich mała odporność na zanieczyszczenia atmosferyczne wiązana jest z brakiem kutykuli chroniącej je przed absorpcją toksycznych składników, które są pochłaniane całą powierzchnią plechy (Wiadomości Botaniczne [136]). Porosty wykazują większą wrażliwość na SO_2 przy niższych wartościach pH środowiska [148].

Rośliny wyższe dzieli się na bardziej lub mniej odporne na działanie SO_2 . Podane przez Guderian i van Haut [47] przykłady dowodzą zróżnicowanej wrażliwości poszczególnych gatunków i wskazują także na bardzo szkodliwe działanie zwłaszcza lokalnych krótkotrwałych ale wysokich stężeń SO_2 . Wskazywałoby to, iż rośliny posiadają różną zdolność neutralizowania szkodliwego wpływu SO_2 . Jego szkodliwe działanie uwidacznia się dopiero po przekroczeniu wartości określonej nie tylko stężeniem ale także czasem działania i szybkością dyfuzji do wnętrza liścia. Do bardziej odpornych zaliczane są rośliny typu C_4 . Przyczyny większej odporności można łączyć z mniejszym zapotrzebowaniem wodnym roślin C_4 [70], co wynika ze słabszej transpiracji i zwiększonego oporu szparkowego, a tym samym utrudnionego wnikania SO_2 z atmosfery do liścia. Podwyższenie poziomu kwasu asparaginowego i jabłczanu w wielu eksperymentach [34, 44, 84, 110] może potwierdzać sugestie Libera i in. [74] o przesunięciu zdolności włączania CO_2 w kierunku β -karboksylacji. Wrażliwość PEPC na SO_2 wydaje się być mniejsza

od RuDPC [170]. Ponadto w roślinach typu C_4 RuDPC pracuje w warunkach podwyższonego stężenia CO_2 i jest zlokalizowana w tkankach, do których dostęp siarczynu jest utrudniony przez komórki pochwy okołowiązkowej. Z tych też względów efekt hamowania RuDPC tą samą koncentracją SO_2 w atmosferze będzie u roślin C_4 niższy niż u roślin C_3 .

Przedstawiony materiał wskazuje na różnorodny charakter oddziaływania SO_2 na funkcjonowanie aparatu fotosyntetycznego. Niespecyficzne oddziaływanie SO_2 na proces fotosyntezy wywołuje szeroki zakres zmian począwszy od wymiany gazowej poprzez reakcje fotochemiczne do przesunięć w aktywności enzymów. Zmiany wywołane przez SO_2 w metabolitach pośrednich i końcowych procesu fotosyntetycznego prowadzą do zaburzeń innych procesów. Z drugiej strony ingerencja SO_2 w inne procesy metaboliczne jako przyczyna pośrednia może modyfikować proces fotosyntezy. W wielu przypadkach trudno rozwickłać nakładający się splot wytworzony z łańcucha skutków i przyczyn i określić jednoznacznie rolę i sposób działania SO_2 w obserwowanych zmianach. W specyficznych układach doświadczalnych może ujawnić się stymulująca rola SO_2 , jednak w normalnych warunkach zatrucie atmosfery prowadzi w jednym kierunku poprzez hamowanie procesów życiowych do obumierania komórek, tkanek i wypadania szeregu gatunków.

LITERATURA

- [1] Anderson L. E., Avron M., 1976. Light modulation of enzyme activity in chloroplasts. *Plant Physiol.*, 57, 209-213.
- [2] Arndt U., 1970. Konzentrationsänderungen bei freien Aminosäuren in Pflanzen unter dem Einfluss von Fluorwasserstoff und Schwefeldioxid. *Staub-Reinhaltung der Luft*, 30, 256-259.
- [3] Arndt U., 1971. Konzentrationsänderungen bei Blattfarbstoffen unter dem Einfluss von Luftverreinigungen. Ein Diskussionsbeitrag zur Pigmentanalyse. *Environ. Pollut.*, 2, 37-48.
- [4] Asada K., Deura R., Kasai Z., 1967. Effect of sulfate ions on photophosphorylation by spinach chloroplasts. *Plant Cell Physiol.*, 9: 143-146.
- [5] Ashenden T. W., Mansfield T. A., 1977. Influence of wind speed on the sensitivity of ryegrass to SO_2 . *J. Exp. Bot.*, 28, 729-735.
- [6] Ballantyne D. J., 1973. Sulphite inhibition of ATP formation in plant mitochondria. *Phytochem.*, 12, 1207-1209.
- [7] Bauer I., Grill D., 1977. Zur Problematik der Pigmentanalyse als Rauchschadensdiagnose. *Angew. Bot.*, 51, 241-250.
- [8] Bell J. N. B., Clough W. S., 1973. Depression of yield in ryegrass exposed to sulphur dioxide. *Nature*, 241, 47-49.
- [9] Biscoe P. V., Unsworth M. H., Pinckney H. R., 1973. The effects of low concentrations of sulphur dioxide on stomatal behaviour in *Vicia faba*. *New Phytol.*, 72, 1299-1306.
- [10] Black C.R., Black V. J., 1979. The effects of low concentrations of sulphur dioxide on stomatal conductance and epidermal cell survival in field bean (*Vicia faba* L.). *J. Exp. Bot.*, 30, 291-298.
- [11] Black V. J., Unsworth M. H., 1979. A system for measuring effects of sulphur dioxide on gas exchange of plants. *J. Exp. Bot.*, 30, 81-88.
- [12] Black V. J., Unsworth M. H., 1979. Effects of low concentrations of sulphur dioxide on net photosynthesis and dark respiration of *Vicia faba*. *J. Exp. Bot.*, 30, 473-483.
- [13] Bredemann G., Radeloff H., 1932. Rauchschäden durch schweflige Säure Abgase und ihre Erkennung. *Phytopathol. Z.*, 15, 179-194.

- [14] Bressan R. A., Wilson L. G., Filner P., 1978. Mechanisms of resistance to sulfur dioxide in the *Cucurbitaceae*. *Plant Physiol.* 61, 761—767.
- [15] Bytnerowicz A., Molski B., 1978. Metabolizm siarki w roślinach. *Wiad. Bot.* 22, 17—29.
- [16] Cecil R., Wake R. G., 1962. The reaction of inter-and infra-chain disulphide bonds in protein with sulphite. *Biochem. J.*, 82, 401—404.
- [17] Cowling D. W., Lockyer D. R., 1976. Growth of perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) exposed to low concentration of sulphur dioxide. *J. Exp. Bot.*, 27, 411—417.
- [18] Crittenden P. D., Read D. J., 1978. The effects of air pollution on plant growth with special reference to sulphur dioxide. *New Phytol.*, 80, 49—62.
- [19] Czarnowski M., 1979. Potential photosynthesis of tree leaves polluted by industrial emissions. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 27, 605—612.
- [20] Daley L. S., 1978. Light activation of ribulose biphosphate carboxylase. *Plant Physiol.*, 62, 718—722.
- [21] Dassel H. G., Rauft H., 1967. The reliability of experimental tests of resistance to fume damage. *Arch. Forstwes.*, 16, 781—785.
- [22] De Cormis L., 1968. Dégagement H₂S par des plantes soumises a une atmosphère contenant de l'anhydride sulfureux. *C. R. Acad. Sci.*, 266, 683—685.
- [23] Fischer K., 1967. Cytologische und physiologische Wirkungen von Schwefeldioxid auf höhere Pflanzen. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt.
- [24] Fischer K., 1971. Methoden zur Erkennung und Beurteilung forstschädlicher Luftverunreinigungen. Chemische und physikalische Reaktionen SO₂ — begaster Pflanzen und Blätter. *Mitt. Forstl. Bundes-Versuchsanst. Wien*, 92, 209—231.
- [25] Fischer K., Kramer D., Ziegler H., 1973. Elektronenmikroskopische Untersuchungen SO₂-begaster Blättern von *Vicia faba*. *Protopl.*, 76, 83—96.
- [26] Fontan J., Servant J., 1973. Les gaz en traces dans l'atmosphère. *La Recherche*, 4, 857—861.
- [27] Garber K., 1967. Luftverunreinigung und ihre Wirkungen. Berlin-Nikolassee, Bornträger.
- [28] Garsed S. G., Mochrie A., 1980. Translocation of sulphite in *Vicia faba* L. *New Phytol.*, 84, 421—428.
- [29] Garsed S. G., Read D. J., 1974. The uptake and translocation of ³⁵SO₂ in soy-bean *Glycine max. var. biloxi*. *New Phytol.* 73, 299—307.
- [30] Garsed S. G., Read D. J., 1977. Sulphur dioxide metabolism in soybean *Glycine max. var. biloxi*. II. Biochemical distribution of ³⁵SO₂ products. *New Phytol.*, 99, 583—592.
- [31] Garsed S. G., Read D. J., 1977. Sulphur dioxide metabolism in soybean *Glycine max. var. biloxi*. I. Effects of light and dark on the uptake and translocation of ³⁵SO₂. *New Phytol.* 78, 111—119.
- [32] Godzik S., 1978. *Phytopathologischen Kongress in München.*
- [33] Godzik S., Knabe W., 1973. Vergleichende elektronenmikroskopische Untersuchungen der Feinstruktur von Chloroplasten einiger Pinus-Arten aus den Industriegebieten an der Ruhr und in Oberschlesien. *Proceeding of the Third Internat. Clean Air Congress. Düsseldorf*, 164—170.
- [34] Godzik S., Linskens H. F., 1974. Concentration changes of free aminoacids in primary bean leaves after continuous and interrupted SO₂ fumigation and recovery. *Environ. Pollut.*, 7, 25-38.
- [35] Godzik S., Piskornik Z., 1966. Transpiration of *Aesculus hippocastanum* L. leaves from areas of various air pollution. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 14, 181—184.
- [36] Godzik S., Sassen M. M. A., 1974. Einwirkung von SO₂ auf die Feinstruktur von Chloroplasten von Bohnenblättern. *Phytopathol. Z.*, 79, 155—159.
- [37] Griessmeyer H., 1930. Über experimentele Beinflussung des Eisen in Chloroplasten. *Planta*, 2, 331—336.
- [38] Grill D., 1973. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an SO₂-belasteten Fichtennadeln. *Phytopathol. Z.*, 78, 75—80.
- [39] Grill D., Esterbauer H., 1973. Cystein und Glutathion in gesunden und SO₂-geschädigten Fichtennadeln. *Eur. J. Path.*, 3, 65—71.
- [40] Grill D., Esterbauer H., 1973. Quantitative Bestimmung wasserlöslicher Sulfhydrylverbindungen in gesunden und SO₂-geschädigten Nadeln von *Picea abies*. *Phyton (Austria)*, 15, 87—101.
- [41] Grill D., Esterbauer H., Klösch U., 1979. Effect of sulphur dioxide on glutathione in leaves of plants. *Environ. Pollut.*, 20, 187—194.

- [42] Grill D., Esterbauer H., Welt R., 1979. Einfluss von SO_2 auf das Ascorbinsäuresystem der Fichtennadeln. *Phytopathol. Z.*, 96, 361—368.
- [43] Grill D., Härtel O., 1972. Cell physiological and biochemical studies SO_2 -fumigated spruce needles resistance and buffer capacity. *Mitt. Forst. Bundesvers.*, 97, 367—386.
- [44] Grzesiak S., 1979. Influence of different sulphur dioxide concentrations on four cultivated plant species and on L-malate content, diffusive resistance and $^{35}\text{SO}_2$ uptake of maize leaves. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 27, 323—334.
- [45] Grzesiak S., 1979. Influence of sulphur dioxide on the relative rate of photosynthesis in four species of cultivated plants under optimum soil moisture and drought conditions. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 27, 309—321.
- [46] Guderian R., 1977. *Air Pollution*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [47] Guderian R., van Haut H., 1970. Nachweis von Schwefeldioxid-Wirkungen an Pflanzen. *Staub-Reinhalt. Luft*, 30, 1—10.
- [48] Guttenberger H., Härtel O., Thaler I., 1979. Scheiden chronisch SO_2 -geschädigte Fichtennadeln Äthylen aus? *Phyton (Austria)*, 19, 269—279.
- [49] Hall D. O., Telfer A., 1969. The effect of sulphate and sulphite on photophosphorylation by spinach chloroplasts. *Progress Photosynth. Res.*, 3, 1281—1287.
- [50] Hällgren J. E., 1978. Physiological and biochemical effects of sulfur dioxide on plants. *Sulfur in the environment; Part II. Ecological Impacts*. Dr. Jerome O. Nriagu., publ. John Wiley and Sons.
- [51] Hällgren J. E., Gezelius K., 1979. Effects of SO_2 on photosynthesis and ribulose biphosphate carboxylase in Pine tree seedlings. Umeå Universitet.
- [52] Hampp R., Ziegler I., 1977. Sulfate and sulfite translocation via the phosphate translocator of the inner envelope membrane of chloroplasts. *Planta*, 137, 309—312.
- [53] Härtel O., Miklau-Grassl S., 1974. Über den Einfluss von SO_2 auf Pflanzenzellen. *Phyton (Austria)*, 16, 81—99.
- [54] Harvey G. W., Legge A. H., 1979. The effect of sulfur dioxide upon the metabolic level of adenosine triphosphate. *Can. J. Bot.* 57, 759—764.
- [55] Heck W. W., Dunning J. A., 1978. Response of oats to sulfur dioxide: Interactions of growth temperature with exposure temperature or humidity. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 28, 241—246.
- [56] Horsman D. C., Wellburn A. R., 1976. Guide to the metabolic and biochemical effects of air pollutants on higher plants. Mansfield T. A. *Effects of air pollutants on plants*. Society for Exp. Biol. Seminar. Ser., 1, 185—199, Cambridge University Press.
- [57] Jäger H. J., Grill D., 1975. Einfluss von SO_2 and HF auf freie Aminosäuren der Fichte (*Picea abies* L. J. Karsten). *Eur. J. For. Path.*, 5, 279—286.
- [58] Jäger H. J., Klein H., 1977. Biochemical and physiological detection of sulfur dioxide injury to pea plants (*Pisum sativum*). *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 27, 464—466.
- [59] Jäger H. J., Pahllich E., 1972. Einfluss von SO_2 auf den Aminosäurestoffwechsel von Erbsenkeimlingen. *Oecologia*, 9, 135—140.
- [60] Jäger H. J., Pahllich E., Steubing L., 1972. Die Wirkung von Schwefeldioxid auf den Aminosäure- und Proteingehalt von Erbsenkeimlingen. *Angew. Bot.*, 46, 199—211.
- [61] Jiráček V., Macháčkova I., Koštir J., 1972. Nachweis der Bisulfit-Addukte (α -oxysulfonosäuren) von Carbonylverbindungen in den mit SO_2 behandelten Erbsenkeimlingen. *Experientia*, 28, 1007—1009.
- [62] Jocelyn P. C., 1972. *Biochemistry of the SH-group*. Academic Press London New York.
- [63] Katz M., 1949. Sulfur dioxide in the atmosphere and its relation to plant life. *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2450—2465.
- [64] Keller H., 1958. Beiträge zur Erfassung der durch schweflige Säure hervorgerufenen Rauchsäden an Nadelhölzern. Paul Parey in Hamburg und Berlin.
- [65] Keller T., 1976. Der Einfluss von Schwefel dioxide als Luftverunreinigung auf die Assimilation der Fichte. Beiheft zu den Z. des Schweiz. Forstver., 57, 48—53.
- [66] Keller T., 1978. Der Einfluss einer SO_2 -Belastung zu verschiedenen Jahreszeiten auf CO_2 -Aufnahme und Jahrringbau der Fichte. *Schweizer. Z. Forstwes.*, 129, 381—393.

- [67] Keller T., 1978. Einfluss niedriger SO₂-Konzentrationen auf die CO₂-Aufnahme von Fichte und Tanne. *Photosynth.*, 12, 316—322.
- [68] Keller T., Schwager H., 1977. Air pollution and ascorbic acid. *Eur. J. For. Path.*, 7, 338—350.
- [69] Kellogg W. W., Cadle R. D., Allen E. R., Lazarus A. L., Martell E. A., 1972. The sulfur Cycle. Man's contributions are compared to natural sources of sulfur compounds in the atmosphere and oceans. *Science.*, 175, 587—596.
- [70] Klein H., Jäger H. J., Domes W., Wong C. H., 1978. Mechanisms contributing to differential sensitivities of plants to SO₂. *Oecologia*, 33, 203—208.
- [71] Kondo N., Sugahara K., 1978. Changes in transpiration rate of SO₂-resistant and -sensitive plants with SO₂ fumigation and the participation of abscisic acid. *Plant Cell Physiol.*, 19, 365—373.
- [72] Le Blanc F., Rao D. N., 1975. Effects of air pollutants on lichens and bryophytes. Mudd J. B., Kozlowski T. T., Responses of plants to air pollution. Academic Press New York San Francisco London, 237—272.
- [73] Libera W., Ziegler H., Ziegler I., 1973. Förderung der Hill-Reaktion und der CO₂-Fixierung in isolierten Spinachchloroplasten durch niedere Sulfitkonzentrationen. *Planta*, 109, 269—279.
- [74] Libera W., Ziegler I., Ziegler H., 1975. The action of sulfite on the HCO₃⁻-fixation and the fixation pattern of isolated chloroplasts and leaf tissue slices. *Z. Pflanzenphysiol.*, 74, 420—433.
- [75] Lüttge U., Osmond C. B., Ball E., Binckmann E., Kinze G., 1972. Bisulfite compounds as metabolic inhibitors; nonspecific effects on membranes. *Plant Cell Physiol.*, 13, 505—514.
- [76] Maczek W., 1977. Photosynthetic production of *Pinus silvestris* (L.) in the Niepołomice Forest within the range of industrial emission. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 25, 685—693.
- [77] Majernik O., Mansfield T. A., 1970. Direct effect of SO₂ pollution on the degree of the opening of stomata. *Nature*, 227, 377—378.
- [78] Majernik O., Mansfield T. A., 1971. Effects of SO₂ pollution on stomatal movements in *Vicia faba*. *Phytopathol. Z.*, 71, 123—128.
- [79] Majernik O., Mansfield T. A., 1972. Stomatal responses to raised atmospheric CO₂ concentration during exposure of plants to SO₂ pollution. *Environ. Pollut.* 3, 1—7.
- [80] Malhotra S. S., 1976. Effects of sulphur dioxide on biochemical activity and ultrastructural organization of pine needle chloroplasts. *New Phytol.*, 76, 239—245.
- [81] Malhotra S. S., 1977. Effects of aqueous sulphur dioxide on chlorophyll destruction in *Pinus contorta*. *New Phytol.*, 78, 101—109.
- [82] Malhotra S. S., Hocking D., 1976. Biochemical and cytological effects of sulphur dioxide on plant metabolism. *New Phytol.* 76, 227—237.
- [83] Malhotra S. S., Khan A. A., 1978. Effects of sulphur dioxide fumigation on lipid biosynthesis in pine needles. *Phytochem.*, 17, 241—244.
- [84] Malhotra S. S., Sarkar S. K., 1979. Effects of sulphur dioxide on sugar and free amino acid content of pine seedlings. *Physiol. Plant.*, 47, 223—228.
- [85] Mansfield T. A., Majernik O., 1970. Can stomata play a part in protecting plants against air pollutants? *Environ. Pollut.*, 1, 149—154.
- [86] Markowski A., Grzesiak S., 1975. Influence of sulphur dioxide and ozone on vegetation of bean and barley plants under different soil moisture conditions. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 22, 875—888.
- [87] Markowski A., Grzesiak S., Schramel M., 1975. Susceptibility of six species of cultivated plants to sulphur dioxide under optimum soil moisture and drought conditions. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 22, 889—898.
- [88] Markowski A., Marcińska I., Pieńkowski S., Schramel M., 1978. Absorption of ³⁵SO₂ and sulphur translocation in bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 25, 813—820.
- [89] Materna J., Kohout R., 1963. Die Absorption des Schwefeldioxids durch die Fichte. *Naturwissen.*, 50, 407.
- [90] Mazelis M., Fowden L., 1971. The metabolism of proline in higher plants. *J. Exp. Bot.*, 22, 137—145.
- [91] McKinney D. W., Buchanan B. B., Wolosiuk R. A., 1978. Activation of chloroplasts ATP-ase by reduced thioredoxin. *Phytochem.*, 17, 794—795.

- [92] McLaughlin S. B., Shriner D. S., McConathy R. K., Mann L. K., 1979. The effects of SO_2 dosage kinetics and exposure frequency on photosynthesis and transpiration of kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Environ. Exp. Bot.*, 19, 179—191.
- [93] McMullen A. J., 1960. Thiols of low molecular weight in *Havea brasiliensis latex*. *Biochem. Biophys. Acta*, 41, 152—155.
- [94] Menser H. A., Heggstad H. E., 1966. Ozone and sulfur dioxide synergism. Injury to tobacco plants. *Science*, 153, 424—435.
- [95] Milne J. W., Roberts D. B., Williams D. J., 1979. The dry deposition of sulphur dioxide—field measurements with a stirred chamber. *Atmos. Environ.*, 13, 373—379.
- [96] Miszalski Z., Ziegler H., 1980. "Available SO_2 " — a parameter for SO_2 toxicity. *Phytopathol. Z.*, 97, 144—147.
- [97] Miszalski Z., Ziegler I., 1979. Increase in chloroplastic thiol groups by SO_2 and its effect on light modulation of NADP-dependent glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase. *Planta*, 145, 383—387.
- [98] Miszalski Z., Ziegler I., (w druku). Modification of ribulosebiphosphate carboxylase/oxygenase activity by SO_2 and sulphite.
- [99] Młodzianowski F., Białobok S., 1977. The effect of sulphur dioxide on ultrastructural organization of larch needles. *Acta Soc. Bot. Pol.*, 46, 629—634.
- [100] Mourieux G., Douce R., 1978. Transport spécifique du sulfata à travers l'enveloppe des chloroplasts d'Épinard. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 286, 277—280.
- [101] Mudd J. B., 1975. Sulfur dioxide., Mudd J. B., Kozłowski T. T. Responses of plants to air pollution. Academic Press New York, 9—22.
- [102] Mukeriji S. K., 1977. Corn leaf phosphoenolpyruvate carboxylases. Inhibition of $^{14}\text{CO}_2$ fixation by SO_3^{2-} and the activation by glucose 6-phosphate. *Arch. Biochem. Biophys.*, 182, 360—365.
- [103] Murray D. R., Bradbeer J. W., 1971. Inhibition of photosynthetic CO_2 fixation in spinach chloroplasts by α -hydroxypyridine methanesulphonate. *Phytochem.*, 10, 1999—2003
- [104] Nieboer E., Tommassini F. D., Puckett K. J., Richardson D. H. S., 1977. A model for the relationship between gaseous and aqueous concentrations of sulphur dioxide in lichen exposure studies. *New Phytol.*, 79, 157—162
- [105] Noland T. L., Kozłowski T. T., 1979. Effect of SO_2 on stomatal aperture and sulfur uptake of woody angiosperm seedlings. *Can. J. For. Res.*, 9, 57—62
- [106] O'Gara P. J., 1922. Sulfur dioxide and fume problems and their solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 14, 744—750
- [107] Osmond C. B., Avadhani P. N., 1970. Inhibition of the β -carboxylation pathway of the CO_2 fixation by bisulfite compounds. *Plant Physiol.*, 45, 228—237
- [108] Pahlich E., 1971. Allosterische Regulation der Aktivität der Glutamatdehydrogenase aus Erbsenkeimlingen durch das Substrat α -Ketoglutar Säure. *Planta*, 100, 222—227
- [109] Pahlich E., Jäger H. J., Steubing L., 1972. Beeinflussung der Aktivitäten von Glutamatdehydrogenase und Glutaminsynthetase aus Erbsenkeimlingen durch SO_2 . *Angew. Bot.*, 46, 183—197
- [110] Paul J. S., Bassham J. A., 1978. Effects of sulfite on metabolism in isolated mesophyll cells from *Papaver somniferum*. *Plant Physiol.*, 62, 210—214
- [111] Peiser G. D., Yang S. F., 1977. Chlorophyll destruction by the bisulfite-oxygen system. *Plant Physiol.*, 60, 277—281
- [112] Peiser G. D., Yang S. F., 1978. Chlorophyll destruction in the presence of bisulfite and linoleic acid hydroperoxide. *Phytochem.*, 17, 79—84
- [113] Piskornik Z., 1969. Wpływ przemysłowych zanieczyszczeń powietrza na fotosyntezę w drzewach liściastych. *Biul. Zakł. Bad. Nauk. GOP PAN*, 12, 155—178
- [114] Plesničar M., 1977. The uptake and distribution of $^{35}\text{SO}_2$ in bean (*Phaseolus vulgaris* L., cv. Pasuljica). *Plant Science Letters*, 10, 205—211
- [115] Prewysz-Kwinto J., Staszewski T., 1980. Zmiany ultrastruktury komórki pod wpływem zanieczyszczeń powietrza. *Wiad. Bot.*, 24, 31—40
- [116] Puckett K. J., Nieboer E., Flora W. P., Richardson D. H. S., 1973. Sulfur dioxide: Its effect on photosynthetic ^{14}C fixation in lichens and suggested mechanisms of phytotoxicity. *New Phytol.*, 72, 141—154

- [117] Puckett K. J., Richardson D. H. S., Flora W. P., Nieboer E., 1974. Photosynthetic ^{14}C fixation by the lichen *Umbilicaria muhlenbergii* (Ach.) Tuck. following short exposures to aqueous sulphur dioxide. *New Phytol.*, 73, 1183—1192
- [118] Puth G., Lüttge U., 1973. Sulfitwirkung auf die Membranpermeabilität von Pflanzenzellen; SO_2 , SO_3^{2-} -Hemmung des-Butanol induzierten Betacyaninefflux aus dem Gewebe roter Rüben. *Biochem. Physiol. Pflanzen*, 164, 195—198
- [119] Rao D.N., Le Blanc F., 1966. Effects of sulfur dioxide on the lichen alge with special reference to chlorophyll. *Bryolog.*, 69, 69—75
- [120] Reckendorfer P., Beran F., 1931. Einfluss des Schwefeldioxids auf Eiweissstoffe des Pflanzenorganismus. *Fortschr. Landwirtsch. Graz*, 6, 435—438
- [121] Rennenberg H., Schmitz K., Bergmann L., 1979. Long-distance transport of sulfur in *Nicotiana tabacum*. *Planta*, 147, 57—62
- [122] Roberts B. R., 1975. The influence of sulfur dioxide concentration on growth of potted white birch and pin oak seedlings in the field. *J. Am. Soc. Hort.-Sc.*, 100, 640—642
- [123] Schiff J., Hodson R. C., 1973. The metabolism of sulfate. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 24, 381—414
- [124] Schlee D., 1977. Biochemische Grundlagen einer Biöindication, betrachtet am Beispiel der SO_2 -Indication mittels Flechten. *Biol. Rdsch.* 15, 280—287
- [125] Schramel M., 1975. Influence of sulphur dioxide on stomatal apertures and diffusive resistance of leaves in various species of cultivated plants under optimum soil moisture and drought conditions. *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Biol.*, 23, 57—63
- [126] Shimazaki K., Sakaki T., Sugahara K., 1980. Active oxygen participation in chlorophyll destruction and lipid peroxydation on SO_2 -fumigated leaves of spinach. *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.*, 11, (w druku)
- [127] Shimazaki K., Sugahara K., 1979. Specific inhibition of photosystem II activity in chloroplasts by fumigation of spinach leaves with SO_2 . *Plant Cell Physiol.*, 20, 947±955
- [128] Silvius J. E., Ingle M., Baer C. H., 1975. Sulfur dioxide inhibition of photosynthesis in isolated spinach chloroplasts. *Plant Physiol.*, 56, 434—437
- [129] Skye E., 1968. Lichenes and air pollution. A study of cryptogamic epiphytes and environment in the Stockholm region. *Acta Phytogeogr. Suec.*, 52, 8—123
- [130] Soldatini G. F., Ziegler I., 1979. Inducation of glycolate oxidase by SO_2 in *Nicotiana tabacum*. *Phytochem.* 18, 21—22
- [131] Soldatini G. F., Ziegler I., Ziegler H., 1978. Sulfit: Preferential sulfur source and modifier of CO_2 fixation in *Chlorella vulgaris*. *Planta*, 143, 225—231
- [132] Spálený J., 1977. Sulphate transformation to hydrogen sulphide in spruce seedlings. *Plant Soil*. 48, 557—563
- [133] Spedding D. J., 1969. Uptake of sulfur dioxide by barley leaves at low sulphur dioxide concentrations. *Nature*, 224, 1229—1230
- [134] Spedding D. J., Thomas W. J., 1973. Effect of sulphur dioxide on the metabolism of glycolic acid barley (*Hordeum vulgare*) leaves. *Aust. J. Biol. Sci.*, 26, 281—286
- [135] Stickland R. G., 1961. Oxidation of reduced pyridine nucleotides and of sulphite by pea root mitochondria. *Nature*, 190, 648—649
- [136] Świeboda M., Kalemba A., 1978. Porosty biologicznym wskaźnikiem zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. *Wiad. Bot.* 24, 209—224
- [137] Takabe T., Akazawa T., 1975. The role of sulfhydryl groups in the ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase and oxygenase reactions. *Arch. Biochem. Biophys.*, 169, 686—694
- [138] Tanaka H., Takanashi T., Yatazawa M., 1972. Experimental studies on sulfur dioxide injuries in higher plants. I. Formation of gloylate-bisulfite in plant leaves exposed to sulfur dioxide. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1, 205—211
- [139] Tanaka H., Takanashi T., Yatazawa M., 1974. Experimental studies on SO_2 injuries in higher plants. III. Inhibitory effect of sulfite ion on $^{14}\text{CO}_2$ fixation. *Water, Air, Soil, Pollut.*, 3, 11—16
- [140] Tingey D. T., Reinert R. A., Wickliff C., Heck W. W., 1973. Chronic ozone or sulfur dioxide exposures, or both, affect the early vegetative growth of soybean. *Can. J. Plant Sci.* 55, 875—879

- [141] Thomas M. D., 1961. Effect of air pollution on plants. Air Pollution-World Health Organisation, 233—278
- [142] Thomas M. D., Hendricks R. H., Collier T. R., Hill G. R., 1943. The utilization of sulfate and sulfur dioxide for the nutrition of alfalfa. *Plant Physiol.*, 18, 345—371
- [143] Thomas M. D., Hendricks R. H., Hill G. R., 1944. Some chemical reactions of sulfur dioxide after absorption by alfalfa and sugar beets. *Plant Physiol.*, 19, 212—226
- [144] Thomas M. D., Hill G. R., 1937. Relationship of sulphur dioxide in the atmosphere to photosynthesis and respiration of alfalfa. *Plant Physiol.*, 12, 309—383
- [145] Thompson C. R., Kats G., 1978. Effects of continuous H_2S fumigation on crop and forest plants. *Environ. Sc. Technol.*, 12, 550—552
- [146] Torchinskii Y. M., 1974. Sulfhydryl and disulfide groups of proteins. New York, London, Consultants Bureau.
- [147] Trebst A., Schmidt A., 1969. Photosynthetic sulfate and sulfite reduction by chloroplasts. *Progress Photosynth. Res.*, 3, 1510—1516
- [148] Türk R., Wirth V., 1975. The pH dependence of SO_2 damage to lichens. *Oecologia*, 19, 285—291
- [149] Unsworth M. H., Biscoe P. V., Pinckney H. R., 1972. Stomatal responses to sulphur dioxide. *Nature* 239, 458—459
- [150] van Haut H., 1961. Die Analyse von Schwefeldioxydwirkungen auf Pflanzen in Laboratoriumsversuch. VDI-Berichte, 53, 20—24
- [151] van Haut H., Strätmann H., 1970. Farbtafelatlas über Schwefeldioxid-Wirkungen an Pflanzen. Verlag W. Girardet, Essen
- [152] Varshney C. K., Garg J. K., 1979. Plant responses to sulfur dioxide pollution. *Crit. Rev. Environm. Contr.*, Febr., 27—49
- [153] Vogl M., 1964. Physiologische und biochemische Beiträge zur Rauchsadenforschung. *Biolog. Zentr.*, 5, 587—594
- [154] Weigl J., Ziegler H., 1962. Die Räumliche Verteilung von ^{35}S und die Art der Markierten Verbindungen in Spinatblättern nach Begasung mit $^{35}SO_2$. *Planta*, 58, 435—447
- [155] Wellburn A. R., Capron T. M., Chan H. S., Horsman D. C., 1976. Biochemical effects of atmospheric pollutants on plants. Mansfield T. A., Effects of air pollutants on plants. Society for Exp. Biol. Seminar. Ser., 1, 105—144, Cambridge University Press
- [156] Wellburn A. R., Majernik O., Wellburn F. A. M., 1972. Effects of SO_2 and NO_2 polluted air upon the ultrastructure of chloroplasts. *Environ. Pollut.*, 3, 37—49
- [157] Wildner G. F., Henkel J., 1976. Specific inhibition of the oxygenase activity of ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 69, 268—275
- [158] Wind E., 1979. Pufferkapazität in Koniferennadeln. *Phyton (Austria)*, 19, 197—215
- [159] Wolościuk R. A., Buchanan B. B., 1977. Thioredoxin and glutathione regulate photosynthesis in chloroplasts. *Nature* 266, 565—567
- [160] Wolościuk R. A., Buchanan B. B., Crawford N. A., 1977. Regulation of NADP-malate dehydrogenase by the light actuated ferredoxin/thioredoxin system of chloroplasts. *Febs letters*, 81, 253—258
- [161] Wong C. H., Klein H., Jäger H. J., 1977. The effect of SO_2 on the ultrastructure of *Pisum* and *Zea* chloroplasts. *Angew. Bot.*, 51, 311—319
- [162] Zahn R., 1961. Wirkungen von Schwefeldioxid auf die Vegetation, Ergebnisse aus Begasungsversuchen. VDI-Berichte, 53, 24—28
- [163] Ziegler H., Ziegler I., 1965. Der Einfluss der Belichtung auf die NADP⁺ — abhängige Glycerinaldehyd-3-Phosphat-Dehydrogenase. *Planta*, 65, 369—380
- [164] Ziegler I., 1972. The effect of SO_2^- on the activity of ribulose-1,5-diphosphate carboxylase in isolated spinach chloroplasts. *Planta*, 103, 155—163
- [165] Ziegler I., 1973. Effect of sulphite on phosphoenolpyruvate carboxylase and malate formation in extracts of *Zea mays*. *Phytochem.*, 12, 1027—1030
- [166] Ziegler I., 1973. The effect of air-polluting gases on plant metabolism. *Environ. Quality Safety*, 2, 182—208
- [167] Ziegler I., 1974. Action of sulphite on plant malate dehydrogenase. *Phytochem.*, 13, 2411—2416

- [168] Ziegler I., 1974. Malate dehydrogenase in *Zea mays*. Properties and inhibition by sulfite. *Biochem. Biophys. Acta.* 364, 28—37
- [169] Ziegler I., 1977. Subcellular distribution of ^{35}S -sulfur in spinach leaves after application $^{35}\text{SO}_4^{-2}$, $^{35}\text{SO}_3^{-2}$ and $^{35}\text{SO}_2$. *Planta*, 135, 25—32
- [170] Ziegler I., 1975. The effect of SO_2 pollution on plant metabolism. *Residue Rev.*, 56, 79—105
- [171] Ziegler I., Hampp R., 1977. Control of $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ and $^{35}\text{SO}_3^{2-}$ incorporation into spinach chloroplasts during photosynthetic CO_2 fixation. *Planta*, 137, 303—307
- [172] Ziegler I., Marewa A., Schoepe E., 1976. Action of sulphite on the substrate kinetics of chloroplast NADP-dependent glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase. *Phytochem.*, 15, 1627—1632

Dr ZBIGNIEW MISZALSKI
Zakład Fizjologii Roślin PAN,
ul. św. Jana 22, 31-018 Kraków