

VALERY ISIDOROV, EWA PIROŻNIKOW\*, JADWIGA JAROSZYŃSKA  
*Instytut Chemii filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku,  
al. Piłsudskiego 11/4, 15-443 Białystok*  
\* *Instytut Biologii filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku  
Świerkowa 20 B, 15-950 Białystok*

## EMISJA ROŚLINNA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (LZO) ORAZ ICH ZNACZENIE EKOLOGICZNE

### WSTĘP

Wydzielanie do otoczenia lotnych związków organicznych (LZO) jest zjawiskiem powszechnym, charakterystycznym dla wszystkich organizmów żywych, od bakterii do roślin wyższych i zwierząt. Wiadomo, że podstawowa część biomasy naszej planety stanowi roślinność kontynentalna, dlatego można założyć, że jest głównym źródłem węgla organicznego w atmosferze.

Pierwsze wyniki pomiarów szybkości emisji izoprenu opublikował W. I. NIŁOV w 1928 r. Kilkanaście lat później wysunięto przypuszczenia o znaczeniu LZO dla życia roślin oraz o roli w międzygatunkowych oddziaływaniach roślina — roślina, roślina — mikroorganizmy — owady (CHOŁODNYJ 1943, 1944, TOKIN 1946). Obecnie fitogenna emisja LZO znajduje się w centrum uwagi wszystkich międzynarodowych i ważniejszych krajowych programów badawczych, poświęconych globalnym zmianom atmosfery. Są to, na przykład, programy IGBP, EUROTRAC, czy program dotyczący globalnych zmian w środowisku naturalnym (Rosja).

Jednakże daje się zauważyć, że nasze wiadomości o udziale LZO w procesach geofizycznych oraz zrozumienie roli tych związków w wewnątrz- i międzygatunkowych oddziaływaniach są fragmentaryczne. Celem tej pracy jest przedstawienie stanu wiedzy o tych problemach oraz zwrócenie na nie uwagi szerszego grona naukowców — fitopatologów, fizjologów i ekologów roślin oraz geofizyków i chemików badających atmosferę.

### SKŁAD I SKALA EMISJI FITOGENNYCH LZO

Substancje emitowane przez roślinność stanowią bogatą mieszaninę związków różnych klas. Do tej pory przebadano i zidentyfikowano ponad 150 związków C<sub>1</sub>–C<sub>15</sub> wyizolowanych z zaledwie kilkudziesięciu gatunków drzew, krzewów i roślin uprawnych. Niektóre z tych związków wymieniono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład jakościowy LZO emitowanych przez niektóre gatunki roślin leśnych (RASMUSSEN 1972, CLEMENT i współaut. 1990, ČURKIN i współaut. 1976, ISIDOROV i współaut. 1985)

| Substancja      | Rośliny       | Substancja                | Rośliny          |
|-----------------|---------------|---------------------------|------------------|
| Metan           | 1             | Butylen                   | 1-12, 15, 16, 18 |
| Etan            | 1             | Penten                    | 1, 2, 5-9, 13-15 |
| Propan          | 1             | $\beta$ -Felandren        | 8-11, 14, 18, 19 |
| <i>n</i> -Butan | 1             | Etanol                    | 3-5, 10, 12-19   |
| 2-Metylobutan   | 1-8, 12, 18   | Aldehyd octowy            | 1, 3, 18         |
| 2-Pentan        | 1-9           | $\alpha$ -Metyloakroleina | 1-4, 7, 9, 18    |
| Etylen          | 1             | 2-Butanon                 | 8, 13-15, 18     |
| Propylen        | 1, 8, 9       | 2-Pentanon                | 6, 8, 15, 19     |
| Limonen         | 3, 7-19       | 3-Pentanon                | 5, 7-10, 15-19   |
| Terpinolen      | 9-17          | Octan 3-heksanilu         | 1, 4-8           |
| Nonen           | 1, 6, 11, 16  | 2-Metylofuran             | 1-5, 12, 13, 18  |
| Izopren         | 1-17          | 3-Metylofuran             | 1-5, 12, 13, 18  |
| <i>p</i> -Cymen | 7-17          | Terpinenol                | 9                |
| Metanol         | 15, 19        | Octan bornylu             | 7-11             |
| 3-Karen         | 7-18          | Octan terpenylu           | 9                |
| Propanol        | 3, 4          | $\alpha$ -Tujen           | 9, 10, 13, 17    |
| 3-Heksen-1-ol   | 1, 2, 5, 7, 8 | $\alpha$ -Pinen           | 9-13, 18, 19     |
| Borneol         | 7-11          | $\beta$ -Pinen            | 3-11, 15, 18, 19 |
| Propanal        | 2, 22         | $\delta$ -Fenchen         | 8, 10, 12        |
| Izobutanal      | 16            | $\epsilon$ -Fenchen       | 9-12             |
| Krotonal        | 17, 18        | $\alpha$ -Fenchen         | 7-17             |
| Benzaldehyd     | 16, 18        | $\beta$ -Fenchen          | 7, 10, 12        |
| Aceton          | 1-19          | $\alpha$ -Felandren       | 3, 8-11          |
| Kamfora         | 8             | $\alpha$ -Terpinen        | 8-10, 17         |
| 3-Buten-2-on    | 6, 18         | $\beta$ -Terpinen         | 3, 8-10, 13-15   |
| Longifolen      | 9             | $\gamma$ -Terpinen        | 9, 13-15, 17     |
| Kariofyllen     | 9             | $\alpha$ -Murolen         | 9                |
| Octan etylu     | 9             | $\epsilon$ -Murolen       | 9                |
| 1,8-Cyneol      | 3, 8, 14      | $\beta$ -Humolen          | 9                |
| Furan           | 6, 18         | $\beta$ -Bisabolon        | 9                |
| Winylofuran     | 1, 2, 4, 8    | Izofenchon                | 9, 16            |
| Mentan          | 14            | Fenchon                   | 9, 16            |
| Izoborneol      | 9             | Fenchol                   | 9                |
| Chloroform      | 16            | $\gamma$ -Terpineol       | 9                |
| Oktanon         | 19            | Dimetylodisiarczek        | 15               |
| Santen          | 8, 11         | Chlorek metylu            | 14-16            |

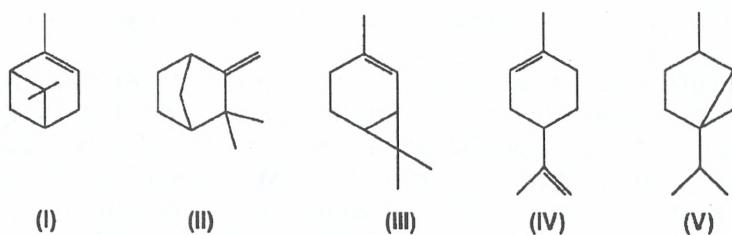
|              |          |                                   |           |
|--------------|----------|-----------------------------------|-----------|
| Cyklofenchen | 8-10, 15 | 2-Metylobutan-3-on                | 18        |
| Tricyklen    | 7-10     | Acetylofuran                      | 18        |
| Kamfen       | 3-17, 19 | 2-Metylo-1-buten-3-on             | 18        |
| Sabinen      | 12       | 2,3-Dimetylobutadien              | 8, 13, 14 |
| Mircen       | 7-19     | Metylo( $\alpha$ -metylo)maślan   | 14        |
| Bornylen     | 8-17     | Metylo( $\alpha$ -metylo)kapronal | 14        |

1 — wierzba pięciopęcikowa, 2 — topola osika, 3 — topola balsamiczna, 4 — dąb szypułkowy, 5 — brzoza brodawkowata, 6 — jarzębina, 7 — modrzew syberyjski, 8 — świerk pospolity, 9 — sosna zwyczajna, 10 — limba syberyjska, 11 — jodła syberyjska, 12 — jałowiec pospolity, 13 — jałowiec, 14 — jałowiec wirginijski, 15 — cyprys wiecznie zielony, 16 — żywotnik, 17 — żywotnik wschodni, 18 — klon biały, 19 — jesion.

W przyziemnej warstwie powietrza stwierdzono również obecność wielu o wyższej masie cząsteczkowej składników — alkany  $C_{15}$ – $C_{35}$ , alkohole alifatyczne  $C_{21}$ – $C_{33}$ , kwasy tłuszczowe  $C_{14}$ – $C_{34}$  i złożone etery (ARPINO i współaut. 1972, WILS i współaut. 1982, SIMONEIT 1986, 1989), jak również di- i triterpeny i terpenoidy. W aerozolach z rejonów tła (poza rejonami zurbanizowanymi, z daleka od ośrodków przemysłowych) stwierdzono kwas abietynowy i dehydrabietynowy,  $\alpha$ -amiron (12-ursen-3-on),  $\beta$ -amiron (12-aleanon-3-on,  $C_{30}H_{48}O$ ),  $\alpha$ - i  $\beta$ -amiryny ( $C_{30}H_{50}O$ ), fridelin ( $C_{30}H_{50}O$ ) i inne (SIMONEIT i współaut. 1991).

Jeszcze niedawno prawie wszystkie identyfikowane substancje, oprócz terpenów i terpenoidów, zaliczano do antropogennych zanieczyszczeń powietrza. Dane zawarte w tabeli 1 dowodzą, że związki te są naturalnymi składnikami atmosfery ziemskiej. Z tabeli tej wynika również, że emisja określonych LZO jest charakterystyczna dla poszczególnych gatunków i dlatego skład wydzielin można potraktować jako jedną z cech taksonomicznych (ISIDOROV 1990). W związku z tym można określić niektóre emisje jako charakterystyczne dla poszczególnych grup roślinności. Na przykład, szczególną cechą gatunków należących do rzędu szpilkowców (*Coniferales*) jest emisja monoterpenowych węglowodorów. Stanowią one ponad 75% ogólnej liczby związków emitowanych do atmosfery — oraz ich pochodnych zawierających tlen (terpenoidów).

Terpeny  $C_{10}H_{16}$  i terpenoidy są biologicznie aktywnymi związkami przejściowymi. Są głównymi składnikami olejków eterycznych i terpentyny, otrzymywanymi z roślin iglastych. Pod względem budowy chemicznej terpeny są wielokrotnościami  $C_5H_8$  (izoprenu). Terpeny  $C_{10}H_{16}$  to najprostsze z tej grupy węglowodorów (zawierają tylko dwie jednostki izoprenowe). Przykładami terpenów  $C_{10}H_{16}$  są:  $\alpha$ -pinen (I), kamfen (II), 3-karen (III), limonen (IV) i sabinen (V) (schemat 1).



Schemat 1

Wielu autorów znalazło ścisłą korelację pomiędzy składem terpenów, wydzielanych przez drzewa z rodziny sosnowatych do atmosfery, a ich obecnością w olejkach eterycznych wyizolowanych z tych roślin. Jednakże rośliny, nawet tego samego gatunku, mogą produkować terpeny różniące się znacznie pod względem składu. Na przykład, rosnącą na terenie Rosji, Białorusi i Ukrainy sosnę zwyczajną (*Pinus sylvestris*) można podzielić na kilka ras (BARDYŠEV i współaut. 1969). Północna wyróżnia się wysoką zawartością  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinenu i prawie zupełnym brakiem 3-karenu. U sosny strefy środkowej zawartość 3-karenu wzrasta do 6%–14%, a z europejskiej strefy borów mieszanych jego ilość dochodzi do maksymalnego poziomu — 30%–35%. Niestety, wiemy niewiele o składzie olejków eterycznych sosny z polskich lasów. Według danych BUGAŁY i KUCZYŃSKIEGO (1952) zawiera znaczne ilości 3-karenu (36,2%), podobne do obecnych w drzewach z południowej Białorusi i z Ukrainy.

Jednym z głównych składników LZO w olejkach eterycznych jodeł (*Abies*) jest  $\beta$ -pinen. Jego wyjątkowość jest związana z biosyntezą dużych ilości kamfenu i terpenoidów szeregu kamfanu: borneolu i octanu bornylu. W olejkach eterycznych jodły pospolitej (*A. alba*) średnia zawartość kamfenu i octanu bornylu wynosi odpowiednio 14% i 11% (KINTIA i współaut. 1990). Świerk (*Picea*) charakteryzuje się również wysoką zawartością związków z grupy kamfanu — u prawie wszystkich gatunków świerka głównym składnikiem olejków eterycznych jest kamfen oraz octan bornylu.

Różne odmiany modrzewia produkują przede wszystkim terpeny bicykliczne, takie jak 3-karen oraz  $\alpha$ - i  $\beta$ -pineny. W przypadku modrzewia europejskiego (*Larix decidua*), spotykanego na południu Polski, udział tych substancji wynosi około 36% ogólnej ilości terpenów (KINTIA i współaut. 1990).

U większości roślin z rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae*) zachodzi biosynteza sabinenu i jego pochodnych: sabinolu i octanu sabinolu, których praktycznie nie spotyka się u innych roślin iglastych.

Skład olejków eterycznych i ich zasobność w igłach tego samego osobnika sosny podlegają dużym wahaniom sezonowym. Z doniesień AKIMOVA i współpracowników (1973) wynika, że maksymalne ilości olejków i monoterpenów w igłach sosny zwyczajnej i sosny krymskiej (*P. pallasiana*) na południu Ukrainy przypadają na lipiec. Jesienią wzrasta zawartość trudno lotnych terpenoidów i seskwiterpenów. Zmiany sezonowe w składzie olejków eterycznych wpływają na skład LZO w powietrzu lasów iglastych, jednakże dynamiki tych zmian na kontynencie europejskim nie badano.

Terpeny oraz terpenoidy są produkowane nie tylko przez rośliny iglaste. Według GENDERSA (1977) ich obecność stwierdzono w organach ponad 800 rodzajów roślin. Można przypuszczać, że wszystkie rośliny wydzielają te związki do otoczenia.

Izopren  $C_5H_8$  jest jednym z najczęściej spotykanych składników LZO. Badania przeprowadzone w ostatnim dziesięcioleciu wykazały, że ten dienowy, bardzo reaktywny węglowodór jest produkowany przez wiele roślin zaliczanych do odległych grup systematycznych. U większości występuje w niewielkich ilościach z innymi związkami, zaś u niektórych roślin jest on głównym komponentem produkowanych gazów. Identyfikacji izoprenu pierwszy dokonał SANADZE (1960) oraz SANADZE i DOLIDZE (1958, 1961) badając LZO emitowane przez liście wierzby

białej (*Salix alba*), topoli chińskiej (*Populus Simonii*) i topoli Sosnowskiego (*P. Sosnowskyi*), bukszpanu (*Buxus* sp.) i amorfy krzewiastej (*Amorpha fruticosa*). Wykazano później (RASMUSSEN 1970), że izopren jest głównym składnikiem LZO emitowanych do atmosfery przez liście ponad 70 gatunków drzew rosnących w lasach Ameryki Północnej (przede wszystkim z rodziny wierzbowatych i bukowatych), jak również przez przedstawicieli flory z obszarów równikowych i subtropikalnych: z rodziny palm (*Palmae*) palma kokosowa (*Cocos nucifera*), rodzaju figowiec (*Ficus*) mango (*Magnifera indica*) i wielu gatunków z rodzaju eukaliptusa (*Eucalyptus*). Podana liczba producentów izoprenu dotyczy roślin nagonasiennych. Wśród przedstawicieli rzędu szpilkowców tylko u gatunków z rodzaju świerk (*Picea*) udział izoprenu w emitowanych związkach jest znaczny. U niektórych północno-amerykańskich gatunków świerka (*P. sitchensis*, *P. engelmannii*) emisja izoprenu przewyższa sumaryczną emisję wszystkich monoterpenów (EVANS i współaut. 1982), takich właściwości nie posiadają te same gatunki rosnące w strefie borealnej Euroazji. Według badań ISIDOROVA (1990) niewielkie ilości izoprenu wytwarzają również inne rośliny z rodziny sosnowatych. Charakterystyczne, że ten węglowodór emitują nie tylko drzewa i krzewy, lecz również wiele roślin zielnych: paprocie (np. narecznica samcza *Dryopteris filixmas*) (ISIDOROV i współaut. 1985), liczne dwuliścienne z rodziny jasnowiątych (*Labiatae*) i strączkowców (*Fabales*) i jednoliścienne łącznie z pszenicą i kukurydzą (EVANS i współaut. 1982). W ten sposób izopren łącznie z monoterpenami jest głównym związkiem wprowadzającym do atmosfery węgiel organiczny. Zatem są zupełnie zrozumiałe działania mające określić źródła wydzielania izoprenu, skalę tej emisji oraz dalsze losy izoprenu w atmosferze.

Etylen  $C_2H_4$  jest substancją wydzielaną przez wiele gatunków roślin, chociaż zainteresowanie jego fitogennymi źródłami jest do tej pory niewielkie. Pierwotnie etylen stwierdzono w gazowych wydzielinach jabłek, a później w innych owocach — na przykład gruszy (*Pyrus*), bakłażana (*Solanum*), dyni (*Cucurbita*), tykwy (*Lagenaria siceraria*), avokado (*Persea americana*), banana (*Musa*). Jednakże emisja  $C_2H_4$  nie jest ograniczona tylko do dojrzewających owoców. Znaczne ilości tej substancji stwierdzono w składzie LZO emitowanych przez liście jabłoni (*Malus*), miechunki (*Physalis*), ślázówki (*Lavatera*) i bawełny (*Gossypium*) (PORUCKI i współaut. 1962). Później znaleziono  $C_2H_4$  jeszcze w wielu drzewiastych, krzewiastych i zielnych roślinach (SPACHOVA 1972, PEHÁK 1973) na przykład w liściach jesionu (*Fraxinus* sp.), olchy czarnej (*Alnus glutinosa*), robinii akacjowej (*Robinia pseudoacacia*), pomidora jadalnego (*Lycopersicon esculentum*), ziemniaka (*Solanum tuberosum*), perzu właściwego (*Agropyron repens*), szalwi lekarskiej (*Salvia officinalis*), mięty pieprzowej (*Mentha piperita*), tymianku właściwego (*Thymus vulgaris*), piołunu (*Artemisia absintium*), lebidodka majeraneek (*Origanum majorana*), ruty zwyczajnej (*Ruta graveolens*), buraka cukrowego (*Beta vulgaris* var. *altissima*), marchwi zwyczajnej (*Daucus carota*), tysiącznika pospolitego (*Centaureum umbellatum*), pokrzywy zwyczajnej (*Urtica dioica*) oraz jednego z gatunków bodziszka (*Geranium* sp.). Ciekawe, że jedyną rośliną iglastą, u której stwierdzono emisję etylenu, jest modrzew (*Larix* sp.) (SPACHOVA 1972).

Do chwili obecnej jest słabo poznany skład LZO, emitowanych przez rośliny uprawne. Do tej pory wykryto u nich ponad 60 związków różnych grup (ISIDOROV 1994). Jak wyżej wspomniano, emisja niektórych związków jest cechą chara-

kterystyczną wielu roślin, należących do różnych taksonów. Najczęściej spotyka się terpeny, izopren, etylen, etanol, aceton oraz 3-heksen-1-ol (lub jego octan). Ostatni związek, znacznie rozprzestrzeniony w aparacie fotosyntetyzującym różnych roślin otrzymał nazwę „alkoholu liściowego”; prawdopodobnie tak samo szeroko jest rozprzestrzeniony tak zwany „aldehyd liściowy” 2-heksenal, zaliczony ostatnio do LZO niektórych gatunków — winorośli (*Vitis* sp.) (AREY i współaut. 1991).

Na szczególną uwagę zasługuje triada — izopren, etanol i aceton. Naszym zdaniem są podstawy, aby przypuszczać, że biosynteza tych trzech związków zachodzi we wszystkich organizmach żywych: ich obecność stwierdzono w wydzielinach zarówno roślin wyższych, jak i grzybów (ISIDOROV 1990), a także u zwierząt (np. w powietrzu wydechowym człowieka głównym związkiem organicznym jest izopren, ponadto etanol i aceton).

Wielokrotne pomiary laboratoryjne i polowe emisji z drzew na obszarze półkuli północnej wykazały, że emisja LZO przebiega ze znaczną intensywnością (tab. 2). Szybkość wydzielania terpenów zależy od temperatury powietrza a na szybkość wydzielania izoprenu wpływa również natężenie światła.

Tabela 2

Emisja monotrpenów lub izoprenu przez niektóre gatunki roślin (AREY i współaut. 1991)

| Gatunek i miejsce występowania | Temperatura (°C) | Szybkość emisji [ $\mu\text{g}/(\text{g} \times \text{h})$ s.m.] <sup>1</sup> |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Rosja:                         |                  |                                                                               |
| Sosna zwyczajna                | 14               | $1,6 \pm 0,2$                                                                 |
| Sosna zwyczajna                | 18               | $3,0 \pm 0,2$                                                                 |
| Sosna zwyczajna                | 20               | $4,1 \pm 0,3$                                                                 |
| Sosna zwyczajna                | 24               | $8,9 \pm 0,9$                                                                 |
| Sosna zwyczajna                | 28               | $18,8 \pm 1,9$                                                                |
| Sosna syberyjska               | 11–32            | 1,8–26,5                                                                      |
| Świerk pospolity               | 16               | 0,8                                                                           |
| Świerk pospolity               | 20               | 1,6                                                                           |
| Świerk pospolity               | 27               | 5,8                                                                           |
| Modrzew syberyjski             | 22–27            | 2,9–6,4                                                                       |
| Jodła syberyjska               | 20–25            | 2,1–9,9                                                                       |
| Dąb szypułkowy                 | 15–26            | 1,3–36,2 (0,2–4,7)                                                            |
| Osika                          | 20–26            | 1,8–32,5                                                                      |
| Wierzba                        | 20–26            | 2,2–8,6                                                                       |
| Litwa:                         |                  |                                                                               |
| Świerk pospolity               | 21               | 1,12 (0,78)                                                                   |
| Dąb szypułkowy                 | 18–32            | 2,4–50,4 (0,8–12,7)                                                           |
| Osika                          | 18–40            | 0,7–51,7 (0,2–15,5)                                                           |
| Niemcy: świerk pospolity       |                  | (0,07)                                                                        |
| USA:                           |                  |                                                                               |
| Sosna karaibska                | 30               | 6,6                                                                           |

|                               |       |           |
|-------------------------------|-------|-----------|
| Sosna terpentynowa            | 20    | 2,3       |
| Drzewa szpilkowe (5 gatunków) | 15-30 | 1,1-26,5  |
| Daglezja                      | 19-32 | 5,4-15,6  |
| Świerk pospolity              | 30    | 4,8       |
| Sosna zwyczajna               | 22-28 | 0,4-5,1   |
| Japonia: sosna czerwona       |       |           |
| maj                           | 17    | 0,048     |
| lipiec                        | 27    | 0,110     |
| wrzesień                      | 22    | 0,076     |
| listopad                      | 15    | 0,024     |
| styczeń                       | 8,5   | 0,007     |
| Kuba:                         |       |           |
| Sosna karaibska               | 23-26 | 23,4-37,4 |
| Sosna tropikalna              | 26    | 5,1       |
| Malezja: <sup>2</sup>         |       |           |
| <i>Mallotus paniculatis</i>   |       | 1,02      |
| <i>Hevea brasiliensis</i>     |       | 7,85      |
| <i>Eugenia grandis</i>        |       | 11,02     |
| <i>Macaranga triloba</i>      |       | 45,30     |
| <i>Elaeis guineensis</i>      |       | 166,71    |

<sup>1</sup>Wnawiasach podano szybkość/powierzchnia liści [mg/(m<sup>2</sup> × h)]; <sup>2</sup>Emisja izoprenu

Rośliny uprawne również wykazują znaczną szybkość emisji LZO (AREY i współaut. 1991). W ostatnim czasie dokonano oceny emisji LZO w poszczególnych rejonach oraz w skali globalnej.

Okazuje się, że roślinność kontynentalna emituje rocznie 360 mln ton terpenów i 480 mln ton izoprenu (ZIMMERMAN i współaut. 1978). Podobną wielkość emisji izoprenu (450 mln ton/rok) podają również RASMUSSEN i KHALIL (1988). Globalna emisja Corg przez rośliny w ciągu roku może dochodzić do 1550 mln ton i więcej (IOFFE i ISIDOROV 1982). Te wielkości wielokrotnie przewyższają wartość antropogenicznego zrzutu do atmosfery organicznych niemetanowych związków — obecnie oszacowanego na 103 mln ton/rok (SINGH i ZIMMERMAN 1992).

Należy jednakże zauważyć, że dostępne nam dzisiaj wszystkie oszacowania naturalnej emisji LZO są niedokładne. Wynika to z niedoskonałości obliczeń biomasy aparatu fotosyntetyzującego oraz z niedostatecznego poznania wpływu parametrów środowiska (temperatura powietrza, wilgotność, oświetlenie i tym podobne) na szybkość wydzielania LZO. Dodatkowo, szacunki dla krajów europejskich oparto na współczynnikach przeniesionych z badań prowadzonych w Ameryce (ZIMMERMAN i współaut. 1978, LAMB i współaut. 1987). Różnice w metodyce oraz w sposobie uwzględniania parametrów środowiska spowodowały znaczny rozrzut otrzymanych wyników obliczeń emisji LZO (tab. 3).

Tabela 3

Ocena emisji LZO (tyś. ton/rok) przez rośliny kontynentu europejskiego.  
Dane pochodzą z: 1 — LÖBKERT i TILLY 1989; 2 — LÖBKERT i SCHÖPP 1989; 3 — ANDRUKOV i TIMOFEEV 1989; 4 — SIMPSON i ARNTS 1990.

| Kraj                            | 1   | 2    | 3    | 4    |
|---------------------------------|-----|------|------|------|
| Austria                         | 140 | 109  | 140  | 188  |
| Albania                         | -   | 45   | -    | 70   |
| Belgia                          | -   | 15   | 35   | 34   |
| Bułgaria                        | -   | 118  | -    | 181  |
| Wielka Brytania <sup>*)</sup> 1 | 71  | 39   | 50   | 64   |
| Węgry <sup>*)</sup> 2           | -   | 21   | 70   | 74   |
| Niemcy Wschodnie                | -   | 118  | 290  | 229  |
| Grecja                          | -   | 115  | 2300 | 276  |
| Irlandia                        | -   | 3    | -    | 11   |
| Hiszpania                       | -   | 1115 | -    | 1712 |
| Włochy                          | 550 | 170  | 1300 | 300  |
| Luksemburg                      | -   | 3    | -    | 4    |
| Holandia                        | -   | 28   | 8    | 17   |
| Norwegia                        | 180 | 299  | 200  | 378  |
| Polska                          | -   | 309  | 720  | 558  |
| Portugalia                      | 266 | 257  | 850  | 372  |
| Rumunia                         | -   | 157  | 630  | 291  |
| ZSRR (cz. europejska)           | -   | 1912 | 9800 | 8321 |
| Turcja                          | -   | -    | -    | 987  |
| Finlandia                       | 522 | 601  | 480  | 903  |
| Francja                         | 998 | 524  | 1800 | 951  |
| Niemcy Zachodnie                | 229 | 224  | 680  | 406  |
| Czechosłowacja                  | -   | 144  | -    | 281  |
| Szwajcaria                      | 45  | 40   | 100  | 50   |
| Szwecja                         | 750 | 890  | 600  | 1196 |
| Jugosławia                      | -   | 164  | 1200 | 312  |

<sup>\*)</sup>Szacunki krajowe: <sup>1</sup>210 tyś. ton/rok; <sup>2</sup>195 tyś. ton/rok

## EKOLOGICZNA ROLA PRODUKTÓW UTLENIEŃ LZO W ATMOSFERZE

Zgromadzone w literaturze światowej dane pozwalają przypuszczać, że lotne związki organiczne, wydzielane przez rośliny do atmosfery, są ważnym czynnikiem formowania składu biocenozy. Wszystkie fitogenne LZO są reaktywne i łatwo ulegają przemianom pod wpływem tlenu atmosferycznego. Reakcje takie są inicjowane przez rodniki hydroksylowe HO<sup>•</sup> albo, jak w przypadku etylenu,

izoprenu i terpenów, rozpoczynają się przyłączeniem cząsteczki ozonu (FINLAYSON-PITTS i PITTS JR. 1986, ISIDOROV 1990, 1994).

Dalsze przemiany tych związków prowadzą do mieszaniny produktów, których skład zależy od chemicznej budowy wyjściowych cząsteczek oraz od konkretnych warunków środowiska zewnętrznego: składu atmosfery, nasłonecznienia, obecności w powietrzu gazowych, antropogennych zanieczyszczeń ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ) oraz zapylenia atmosfery (ISIDOROV 1994).

Niektóre produkty utleniania LZO oraz liczne nieorganiczne substancje, które przy tym powstają, są aktywnymi truciznami dla konkurentów (RICE 1984). Pojawienie się tych substancji oraz dalszy wzrost ich stężenia w atmosferze jest ważnym czynnikiem wpływającym na stan ekosystemów naziemnych.

Przemysłowa działalność człowieka może doprowadzić do zmiany naturalnych procesów utleniania LZO w atmosferze, wywołując tym samym zmiany w geofizycznym i chemicznym charakterze atmosfery.

Badanie wpływu, jaki wywierają produkty niepełnego utlenienia węglowodorów na rośliny rozpoczęto w latach 1950-tych. Zaobserwowano wówczas, że „syntetyczny smog” wywołuje zmniejszenie szybkości transpiracji oraz zatrzymanie wzrostu pomidorów (KORITZ i WENT 1953). Stwierdzono również, że 24-godzinne przebywanie rzęsy (*Lemna minor*) w ozonowanym 1-heksenie zmniejsza szybkość fotosyntezy o 70%, a zawartość chlorofilu w tkankach spada o 50%. Równoważna ilość samego ozonu wywoływała mniejsze zmiany, przy 24-godzinnym kontakcie szybkość fotosyntezy i zawartość chlorofilu zmalały o 40% (ERICKSON i WEDDING 1956). Taki sam efekt zaobserwowano w doświadczeniu z bobem i pomidorami (TODD i PROPST 1963). Fumigacja czystym 1-heksenem nie wykazała istotnego wpływu na fotosyntezę i respirację. Zatem najsilniejsze działanie niszczące dla roślin mają produkty utlenienia alkenów, sam ozon jest mniej groźny.

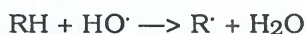
Bliskimi analogami strukturalnymi 1-heksenu jest izopren oraz monoterpeny. Podczas ich utlenienia, pod wpływem ozonu i tlenków azotu powstają fitotoksyczne nadtlenki organiczne  $\text{ROOH}$ , nadkwas  $\text{RC(O)OOH}$  i PAN-peroksyacyloazotany  $\text{RC(O)OONO}_2$  (R oznacza rodnik alkilowy, np.  $\text{CH}_3$ ) (HATAKEYAMA i współaut. 1989). Na przykład, utlenienie  $\alpha$ -pinenu w obecności tlenków azotu prowadzi do powstania związków peroksyacyloazotanu, pochodnych nadtlenku wodoru i aerozoli, co ilustruje schemat 2.

Ostatnio coraz częściej twierdzi się, że produkty reakcji antropogennych tlenków azotu z fitogennymi LZO stają się wtórnymi zanieczyszczeniami atmosfery. Wywołują one katastrofalną degradację ekosystemów leśnych w niektórych rejonach Ameryki Północnej i Europy. Uwagę skupia tak zwany syndrom „Waldschäden” objawiający się żółknięciem igieł, przedwczesnym ich opadaniem i deficytem magnezu (SCHÜTT i COWLING 1985, WENTZEL 1985).

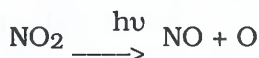
Wyniki doświadczeń w komorach smogowych oraz obserwacje przyrodnicze wykazały, że na skutek obecności tlenków azotu w stężeniach przewyższających tło, w troposferze zachodzą fotochemiczne procesy tworzenia znacznych ilości ozonu (ZWOŹDZIAK i współaut. 1994).

Szybkość powstawania tego wtórnego zanieczyszczenia atmosfery zależy nieliniowo od stężenia tlenków azotu i związków organicznych w troposferze.

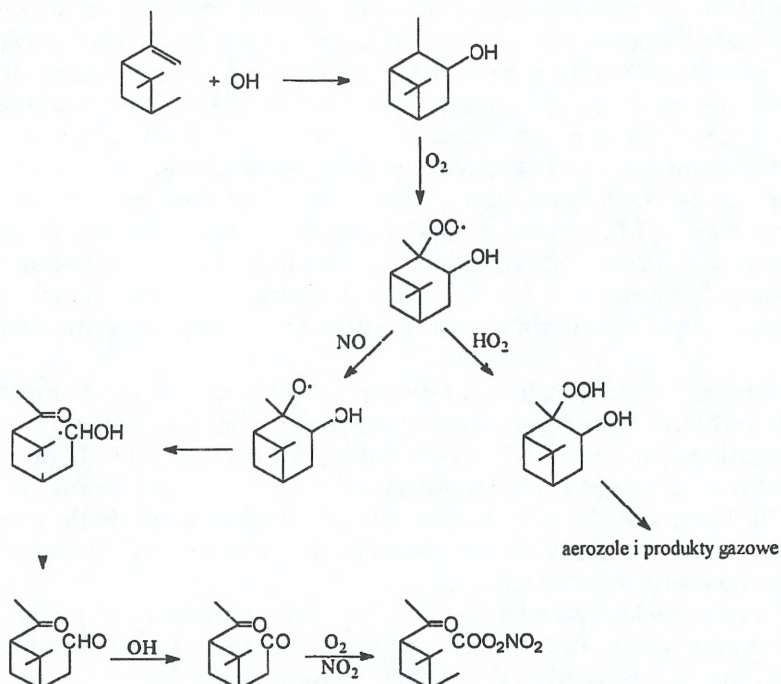
Podczas utleniania powstają bardzo reaktywne formy przejściowe  $\text{HO}\cdot$  i  $\text{RO}\cdot$ , które energicznie utleniają NO do dwutlenku azotu:



Następnie dwutlenek azotu rozpada się wywołując reakcję powstania ozonu:



Takie procesy zachodzą w smudze miejskich zanieczyszczeń zawierających tlenki azotu i węglowodory.



Schemat 2

W okresie podwyższonej fotochemicznej aktywności stężenie ozonu w miejskiej smudze przekracza 100 ppb (1 ppb oznacza jedną bilionową z liczby cząsteczek), a niekiedy 200 ppb. Należy zaznaczyć, że w okęgach wiejskich obserwuje się niekiedy obniżoną w stosunku do tła zawartość ozonu, jednakże może tak być tylko w przypadku niskich stężeń tlenków azotu, gdyż wówczas „odpływ” ozonu (również przez reakcje z biogennymi węglowodorami) jest intensywniejszy niż jego tworzenie w przedstawionej powyżej reakcji fotochemicznej. Ogólnie, napływ do obszarów leśnych antropogennych zanieczyszczeń z terenów miejskich może być przyczyną znacznego podwyższenia zawartości ozonu.

Z takimi zjawiskami są związane obserwowane niekiedy, bardzo wysokie zawartości ozonu pod pułapem lasu, niekiedy nawet przewyższające ilości charakterystyczne dla procesów smogowych w silnie zanieczyszczonej atmosferze miast. Na przykład praca EDMONDSA i BASABE (1989) donosi, że maksymalne średnie godzinowe stężenie  $O_3$  pod okapem boru na zachodzie USA niekiedy przewyższa 120 ppb. Maksymalne godzinowe stężenie ozonu (50 ppb) mierzone na stacjach pomiarowych, zlokalizowanych na wsiach w Kanadzie 11-krotnie przewyższa wyniki analogicznych pomiarów wykonanych w mieście!

Według przypuszczeń, w wiejskich okęgach Kalifornii (Central Valley) zawartość fotoutleniaczy w powietrzu częstokroć jest wyższa niż w takich miastach jak New York, Houston, Filadelfia i Chicago (WINER i współaut. 1992). Powoduje to wiele strat w plonach. Zgodnie z dostępnymi szacunkami, w USA straty ekonomiczne, spowodowane samym tylko wpływem znacznych ilości ozonu wynoszą około 2 mld dolarów w ciągu roku (HECK i współaut. 1982).

Negatywny wpływ ozonu na rośliny przejawia się przede wszystkim we wzroście rozwarcia aparatów szparkowych (to prowadzi do zaburzenia wymiany  $CO_2$ ) oraz w zmianach zdolności przenikania przez błony komórkowe, a w konsekwencji do zaburzeń funkcjonowania komórki (HILL i współaut. 1970). Bezpośrednia ingerencja ozonu w procesy wewnątrzkomórkowego metabolizmu polega na utlenianiu grupy -SH w apoenzymie (MUDD 1979)

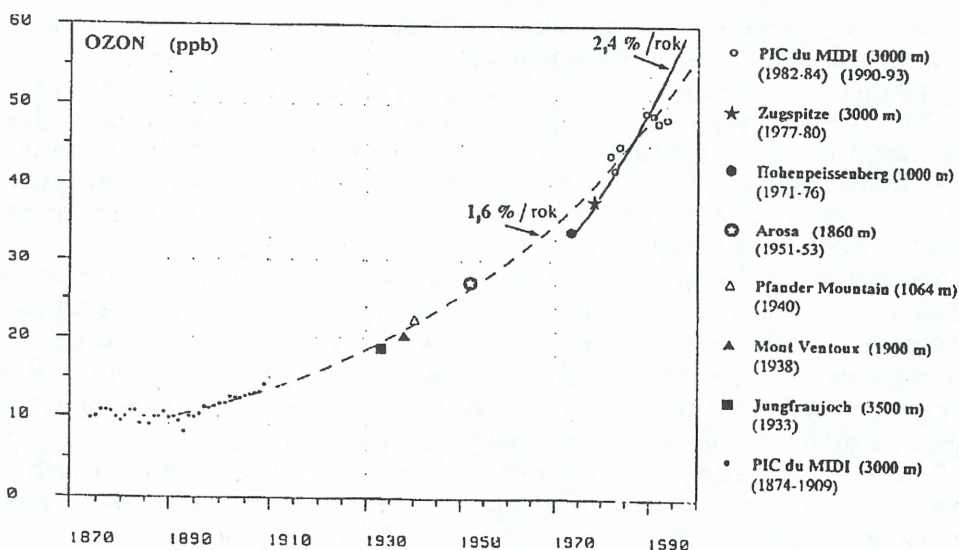
Ostatnio wysunięto przypuszczenia, że degradacja ekosystemów leśnych jest wywołana sprzężonym wpływem ozonu niszczącego błony komórkowe i kwaśnych deszczy ekstrahujących substancje z wnętrza komórek.

Należy podkreślić, że obecność w atmosferze znacznych ilości fotoutleniaczy, może nasilić negatywny wpływ zanieczyszczeń pierwotnych, takich jak  $SO_2$ . Zostało to dowiedzione w doświadczeniach przeprowadzonych z różnymi gatunkami roślin (HAFSTRA i BECKERSON 1981, MEUSER i HEGGESTAD 1986).

Otrzymane ostatnio dane wykazały wzrost zawartości ozonu w dolnej warstwie atmosfery nad terenami Europy Zachodniej i Środkowej. Na przykład, poddano powtórnej analizie wyniki zebrane przez stacje pomiarowe Francji (1876–1910 r.) oraz północnych Włoch (1868–1893 r.) i stwierdzono, że w okresie od końca wieku XIX do lat 1980 ilość ozonu wzrosła ponad dwukrotnie (VOLZ i KLEY 1988, ANFOSSI i współaut. 1991). Podobnie analiza wyników obserwacji, przeprowadzonych na stacji we wschodniej części Niemiec (1956–1988 r.) oraz w zachodniej części Niemiec (1971–1978 r.) wykazała wzrastający o 1% rocznie trend zawartości tego niebezpiecznego zanieczyszczenia. Na rysunku 1 graficznie przedstawiono wyniki najnowszych obliczeń (MARENCO i współaut. 1994) obejmujących okres od 1870 do 1993 roku.

W celu określenia roli jaką w tworzeniu ozonu spełniają węglowodory fitogenne wykorzystuje się jednowymiarowe i przestrzenne modele, uwzględniające mechanizmy utlenienia głównych składników LZO (LLOYD i współaut. 1983, KILLUS i WHITTEN 1984, TRAINER i współaut. 1987, 199, MACKENZIE i współaut. 1991). Rezultaty takich obliczeń ilustruje rysunek 2, na którym graficznie przedstawiono wyniki modelowania pionowego rozkładu ozonu w atmosferze na średnich szerokościach półkuli północnej (FEHSENFELD i współaut. 1992). Jeżeli stężenia metanu,  $CO$ ,  $NO$  i  $NO_2$  odpowiadały zawartości tych substancji w pierwszej połowie XIX wieku, to wprowadzenie do modelu izoprenu powoduje

zmniejszenie obliczonego stężenia ozonu (rys. 2a). To znaczy, że izopren stał się „pułapką” ozonu. Jednakże, jeżeli te substancje występowały w stężeniach obserwowanych współcześnie, to wprowadzenie izoprenu wywołało skutek odwrotny — izopren przyczynił się do tworzenia dodatkowych ilości ozonu (rys. 2b).



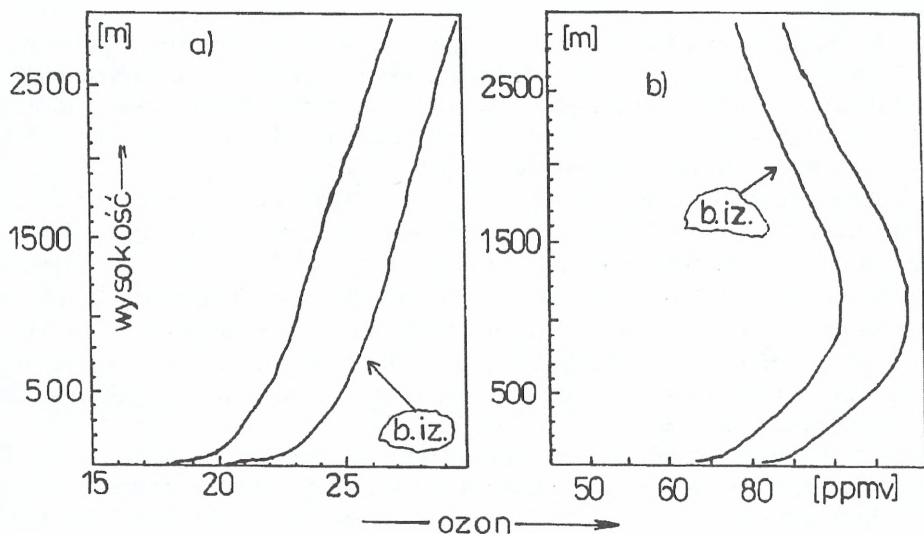
Rys. 1. Zmiany zawartości ozonu w atmosferze Europy Zachodniej zarejestrowane na Pic du Midi i innych górskich stacjach pomiarowych.

Prace związane z modelowaniem procesów tworzenia ozonu w powietrzu nad miastami wykazały dramatyczny niedostatek danych o biomasie roślinnej a także o szybkości emisji i składzie wydzielanych związków. Na niedokładność otrzymanych wyników obliczeń tworzenia ozonu znaczny wpływ mają również braki w wiadomościach o mechanizmach (w tym heterogennych) utleniania LZO i składzie powstających produktów utleniania. Nie można nie wspomnieć również o dodatkowym ograniczeniu wynikającym z wprowadzenia do modeli tylko najmniej reaktywnych (i z tej przyczyny najdłużej żyjących, więc najczęściej oznaczanych w powietrzu nad lasami) składników fitogennych LZO,  $\alpha$ -pinenu oraz izoprenu. Jednakże obserwacje przyrodnicze potwierdzają możliwość masowego tworzenia ozonu, pod wpływem działalności człowieka, z innych biogennych związków organicznych.

Oceniając udział fitogennych LZO w globalnych zmianach środowiska należy uwzględnić powstawanie w niższej atmosferze znacznych ilości ozonu. Skutkiem jego nagromadzenia w troposferze wystąpić mogą zmiany równowagi radiacyjnej, ponieważ  $O_3$  pochłania promieniowanie IR w „oknie” absorpcji pary wodnej.

Wpływ ozonu na funkcjonowanie drzew badał METZNER (1987) na przykładzie przyrostów jodły. Zaobserwował on 50% spadek aktywności peroksydazy, 30% wzrost aktywności katalazy i wielokrotny wzrost emisji etylenu, charakterysty-

czny dla warunków stresowych, w jakich znalazła się roślina. Efekty te pojawiały się przy wysokich stężeniach ozonu ( $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i nie występowały przy stężeniach na poziomie  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



Rys. 2. Teoretycznie obliczone zawartości ozonu w atmosferze czystej (a) i zanieczyszczonej (b) w obecności (lub przy braku — b.i.z.) izoprenu. Strumień  $\text{NO}_x$  wynosi: a —  $2 \times 10^{10}$  cząsteczek/ $(\text{cm}^2 \times \text{sek})$ , b —  $5 \times 10^{11}$  cząsteczek/ $(\text{cm}^2 \times \text{sek})$ .

Ostatnio dużo uwagi poświęca się także nadtlenu, na przykład  $\text{H}_2\text{O}_2$ , powstającym w atmosferze. BECKER i współpracownicy (1990) donieśli, że stężenie  $\text{H}_2\text{O}_2$  jest znacznie większe wewnątrz lasu niż na obrzeżach. Z pomiarów wykonanych w borze sosnowym Szwecji wynika, że maksymalne ilości nadtlenu wodoru występują w ciągu dnia; w południe latem oznaczono 0,05 — 2 ppbv (1 ppbv oznacza jedną bilionową część objętości) (ROSS i współaut. 1992). Naturalne lasy i nasadzenia mogą znacznie ucierpieć w wyniku tworzenia się takich fototoksykantów. Według MÖLLERA (1989), podstawowym czynnikiem odpowiedzialnym za porażenie liści są rodniki  $\text{OH}^\cdot$  i  $\text{HO}_2^\cdot$ , powstające podczas rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w kropkach mgły.

Zbadanie składu, szybkości emisji i przemian chemicznych LZO pochodzenia roślinnego jest konieczne dla poznania ogólnych prawideł rządzących składem atmosfery i jej geofizycznymi cechami.

Czy prawdziwe jest przypuszczenie, że utlenienie niektórych fitogennych związków organicznych prowadzi do powstania aerozoli atmosferycznych? Niektórzy autorzy badań twierdzą, że niebieski dym nad lasami iglastymi, rosnącymi na zboczach Gór Skalistych, jest wywołany takimi aerozolami (WENT 1960). Zostało to potwierdzone w badaniach laboratoryjnych (HATAKEYAMA i współaut. 1989, KAMENS i współaut. 1982, YOKOUCHI i AMBE 1985) oraz obserwacjami przyrodniczymi (GOLOVINA i współaut. 1985, ŻULANOV 1986, LOPEZ i współaut. 1985, CACHIER i współaut. 1985, CLAIRAC i współaut. 1988). Mechanizm powsta-

wania tych aerozoli nie jest znany. Dlatego na razie nie można ocenić wkładu tych procesów w tworzenie aerozoli atmosferycznych, chociaż wyniki doświadczeń pozwalają przypuszczać, że fotoutlenienie terpenów jest ważnym źródłem aerozoli zarówno w obszarach wiejskich, jak i w miejskich z dostatecznie bujną roślinnością.

Wielu badaczy zauważyło ścisłą zależność pomiędzy stężeniem aerozoli nad dużymi masami leśnymi z jednej strony, a synoptyczną sytuacją i warunkami meteorologicznymi z drugiej. Naturalny niebieski dym widać w czasie słonecznej pogody, w najlepszych warunkach dla reakcji fotochemicznych. Obserwacje tworzenia naturalnego, „smogu” nad iglastymi lasami tła (poza aglomeracjami miejskimi i ośrodkami przemysłu) w rejonie Litwy opisano w pracy ŻULANOV (1986). Początkowo, ilość zarodków kondensacji była niewielka ( $2,7 \times 10^2/\text{cm}^3$ ) a wzrastała przede wszystkim liczba cząstek o średnicy  $0,11\text{--}0,16\text{ }\mu\text{m}$ , czyli o rozmiarach jądra miceli. Dzieje się tak dlatego, że małe cząstki kondensują powiększając swoje rozmiary. Po pewnym czasie udział cząstek o rozmiarach  $0,11\text{--}0,16\text{ }\mu\text{m}$  stanowił około 65% ogólnej liczebności. Dalsze skupianie fazy dyspersyjnej prowadziło do utworzenia aerozoli zawierających cząstki o średnicy rzędu  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  w ilości około  $9 \times 10^2/\text{cm}^3$ .

Prace CACHIERA i współpracowników (1985) oraz CLAIRAC i współpracowników (1988) wykazały, że stężenia aerozoli nad lasami tropikalnymi są wyższe niż nad lasami klimatu umiarkowanego, a węgiel stanowi w aerozolu 50%–80% ogólnej masy cząstek. Podczas wilgotnych okresów lasy tropikalne są głównym źródłem węgla w aerozolu atmosferycznym. Strumień aerozoli pochodzący z lasów tropikalnych wynosi  $(10\text{--}20) \times 10^6$  ton czystego węgla/rok, co jest równoważne sumie strumieni ze źródeł przemysłowych.

Aerozole pełnią ważną rolę w procesach optycznych i hydrologicznych. Pochłaniają i rozpraszają promieniowanie słoneczne; pochłaniają wtórne promieniowanie podczerwone wysyłane przez powierzchnię Ziemi; niektóre frakcje aerozolu spełniają rolę jąder kondensacji dla obecnej w atmosferze pary wodnej. Dzięki aerozolom, powstającym przy udziale biogennych LZO, jest utrzymywany odpowiedni reżim klimatu oraz ciepłoty atmosfery i powierzchni ziemi, a także są wspomagane procesy usuwania osadów z atmosfery.

Inny problem związany z homogenicznym utlenianiem fitogennych LZO dotyczy powstawania nie tylko aerozoli lecz również CO. Tlenek węgla jest gazem aktywnym fizjologicznie oraz „szklarniowym”. Z powodu wyjątkowej aktywności spektralnej globalny bilans CO w atmosferze wzbudza zainteresowanie a badaniem jego źródeł i trendu zajmuje się wiele międzynarodowych programów naukowych z dziedziny biosfero-geosferycznej. Przypuszcza się również, że obecność CO w atmosferze wpływa na zawartość w niej rodników hydroksylowych. Emisja LZO wprost (przez reakcje związków z rodnikami HO $\cdot$ ) oraz pośrednio (przez tworzenie CO jako produktu wtórnego) wpływa na obecność różnych gazów w troposferze łącznie z metanem oraz halogenometanem, zaliczonym do niszczycieli ozonu. Wszystko to powoduje, że badanie strumieni CO stało się ważnym, teoretycznym i eksperymentalnym zadaniem.

Badając procesy fotochemicznego utleniania LZO należy uwzględniać również reakcje zachodzące na powierzchni aerozoli. Ten konkurencyjny kierunek reakcji prowadzi do pełniejszego utlenienia związków, skutkiem czego do fazy

gazowej jest wydzielany nie CO ale CO<sub>2</sub> (ISIDOROV 1994). Uwzględnienie tego uściśliłoby wyniki obliczeń spływu do atmosfery CO powstającego w wyniku utlenienia biogenych składników.

## WNIOSKI

Jednym z najważniejszych osiągnięć współczesnej nauki o Ziemi jest uznanie, że materia ożywiona (biota) tworzy i podtrzymuje oddziaływania pomiędzy atmosferą a powierzchnią Ziemi. Obecnie wiadomo, że biota reguluje chemiczny skład atmosfery, określając w ten sposób świetlny i hydrologiczny reżim (to znaczy klimat planety) i globalne cykle obiegu pierwiastków chemicznych. Z tego powodu uznano, że poznanie praw funkcjonowania tego układu jest problemem interdyscyplinarnym i nie może być rozwiązane wysiłkami jedynie geofizyków i chemików atmosfery.

Drugim ważnym etapem w poznawaniu biosfery było zainteresowanie się rolą, jaką w globalnych procesach geofizycznych pełnią śladowe składniki atmosfery, tak zwane gazy ppb i ppt (1 ppt — jedna trylionowa z liczby cząsteczek) — do tych ostatnich zaliczają się fitogenne LZO.

Rozpatrując ekologiczną rolę substancji wydzielanych przez rośliny należy wyodrębnić takie zagadnienia:

- poznanie funkcji, jakie LZO pełnią w międzygatunkowych oddziaływa-  
niach;

- znalezienie odpowiedzi na pytanie o wpływ wywierany na biotę przez produkty chemicznej transformacji LZO w atmosferze. Zasadniczo należałoby rozpatrzeć dwa aspekty: działanie na biotę produktów utlenienia LZO w „czystej” atmosferze i produktów powstających w reakcjach przebiegających w obecności zanieczyszczeń atmosferycznych;

- należy wyjaśnić jak wielką rolę odgrywają fitogenne LZO w ważnych procesach atmosferycznych: tworzeniu świetlnego i hydrologicznego reżimu atmosfery oraz w jej właściwościach utleniających. Jest oczywistym, że te czynniki również wykazują decydujący wpływ na biotę i na jej trwałość.

## EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM LIVING PLANTS AND THEIR ECOLOGICAL SIGNIFICANCE

### Summary

The paper reviews the role of phytogenic volatile organic compounds (VOC) in formation of ecosystems as one of numerous relationships which have been formed in the course of evolution within the biosphere and which determine its stability. Plants have a mechanism regulating VOC evaporation which is characteristic of each species, thus the existence of a genetic and physiological control of organic compounds emission may be assumed.

Phytogenic VOC participate in formation of tropospheric ozone in a pronounced degree: it may be assumed that the emission of organic compounds is genetically and physiologically controlled. It has been established that O<sub>3</sub> content in the troposphere is a nonlinear function of hydrocarbons and NO<sub>x</sub> concentrations.

It is suggested that although lower carboxylic acids contribute considerably to the total acidity of atmospheric precipitation, they do not by themselves exert a negative effect on ecosystems.

The damages observed in forest ecosystems of many densely populated regions of Europe and North America can be explained only by combination of two unfavourable factors: (i) the increased concentration in the atmosphere of peroxides and ozone which destroy cell membranes and enzymes; (ii) nutrient erosion from damaged tissues enhanced by acid precipitation.

## LITERATURA

- AKIMOV Yu. A., NILOV J., LIŠTVANOVA N. L., 1973. Količestviennnoje sodierzanie komponentov efirnych masiel sosny obyknoviennej i sosny krymskoj v tečenie vegetacii. Rastit. Resursy 9, 562-566.
- ANDRYUKOV V. P., TIMOFEEV A. B., 1989. Assessment of volatile organic components emission from natural sources in Europe. [W:] Contrib. 4th ECE Task Force on Volatile Organic Compounds. Schwetzingen, RFN, 30 May-2 June 1989.
- ANFOSSI D., SANDRONI S., VIARENGO S., 1991. Tropospheric ozone in the nineteenth century: The Moncalieri Series. J. Geophys. Res. 96, 17349-17352.
- AREY J., CORCHNOY S. B., ATKINSON R., 1991. The emission of (z)-3-hexene-1-ol, (z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. Atmos. Environ. 25A, 1063-1075.
- ARPINO P., van DORSSELAER A., SEVIER K. D., OURISSON G., 1972. Cires aériennes dans une forêt de Pins. Compt. Rend. Akad. Sci. 275D, 2837-2840.
- BARDYŠEV I. I., ZENKO R. I., GORBACEVA I. V., VASILKOVA G. I., KARAGUN T. P., 1969. Svojstva i chimičeskij sostav skipidarov vydielennych iz živicy sosny obyknoviennej proizrastajuščej v različnych rajonach Sovetskogo Sojuza. Gidrolizn. Lesochim. Prom. 7, 17-18.
- BECKER K. H., BROKMAN K. J., BECHARA J., 1990. Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes. Nature 346, 256-258.
- BUGAŁA M., KUCZYŃSKI H., 1952. Badania nad składem polskich terpentyn z Pinus silvestris L. Roczn. Chem. 26, 54-86.
- CACHIER H., BUAT-MENARD P., FONTUGNE M., RANCHER J., 1985. Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the tropics. J. Atmos. Chem. 3, 469-489.
- CLAIRAC B., DELMAS R., CROS B., CACHIER H., BUAT-MENARD P., SERVANT J., 1988. Formation and chemical composition of atmospheric aerosols in an equatorial forest area. J. Atmos. Chem. 6, 301-322.
- CHOLODNYJ N. G., 1943. O vydelenii letučich organičeskich sojedinjenij živymi organizmami i ob usvojenii ich mikrobnymi počvy. DAN 41, 416-418.
- CHOLODNYJ N. G., 1944. Letučie vydelenia zvietkov i listiev kak istočnik pitania mikroorganizmov. DAN 43, 75-78.
- CLEMENT B., RIBA M. L., LEDUC R., HAZIZA M., TORRES L., 1990. Concentration of monoterpenes in a maple forest in Quebec. Atmos. Environ., 24A, 2513-2516.
- ČURKIN S. M., BARAKOV T. W., STEPEN R. A., ČERNIAKOVA G. N., 1976. Metodika issledovanija kacestviennovo sostava letučich vydielenij dreviesnych rastenij. Chimiia Prirodn. Sojed. 2, 260-261.
- EDMONDS E., BASABE J., 1989. Ozone concentrations above a Douglas fir forest canopy in western Washington, USA. Atmos. Environ. 23, 625-629.
- ERICKSON L. C., WEDDING T. R., 1956. Effects of ozonated hexene on photosynthesis and respiration of Lemna minor. Amer. J. Bot. 43, 32-36.
- EVANS R. C., TINGEY D. T., GUMPERTZ M. L., BURNS W. F., 1982. Estimates of isoprene and monoterpene emission rates in plants. Bot. Gazette 134, 304-310.
- FEHSENFELD F., CALVERT J., FALL R., GORDAN P., GUENTHER A. B., HEWITT C. H., LAMB B., LIU S., TRAINER M., WESTBERG H., ZIMMERMAN P., 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implication for atmospheric chemistry. Global. Biogeochem. Cycles 6, 389-480.
- FINLAYSON-PITTS B. J., PITTS J. N. Jr., 1986. Atmospheric Chemistry. J. Wiley, New York, 1097 pp.
- GENDERS R., 1977. Scented Flora of World. London, New York, 560 pp.
- GOLOVINA E. G., IVLEV L. S., SIROTA V. E., KLIMOŠEVSKA E. I., 1985. Nabludenia fotochimičeskoi dymki v dolinie r. Ob. Meteorol. Gidrol. 11, 107-109.
- HAFSTRA G., BECKER D. W., 1981. Foliar responses of five plant species to ozone and sulfur dioxide mixture after a sulfur dioxide pre-exposure. Atmos. Environ., 15, 383-389.
- HATAKEYAMA Sh., IZUMI K., FUKUYAMA T., AKIMOTO H., 1989. Reactions of ozone with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in air: yields of gaseous and particulate products. J. Geophys. Res. 94D, 13013-13024.
- HECK W. W., TAYLOR O. C., ADAMS R. et al., 1982. Assessment of crop loss from ozone. J. Air Pollut. Contr. Assoc. 32, 353-361.

- HILL A., HEGGERSTAD A. E., LENSON S. N., 1970. *Recognition of air pollution injury to vegetation*. J. Air Pollut. Contr. Assoc. 14, 49-71.
- IOFFE B. V., ISIDOROV V. A., 1982. *Organicheskie soedineniya v atmosfere Zemli*. Priroda 7, 68-77.
- ISIDOROV V. A., 1990. *Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 218 pp.
- ISIDOROV V. A., 1994. *Letušcie vydelenia rastienij: Sostav, skorost emissii i ekologičeskaia rol*. Alga-Fond, S. Peterburg, 190 pp.
- ISIDOROV V. A., ZENKEVICH I. G., IOFFE B. V., 1985. *Volatile organic compounds in the atmosphere of forests*. Atmos. Environ. 17, 1-8.
- KAMENS R. M., GERY M. W., JEFFRIES H. E., JACKSON M., COLE E. J., 1982. *Ozone-isoprene reactions: Product formation and aerosol potential*. Int. J. Chem. Kinet. 14, 955-975.
- KILLUS J. P., WHITTEN G. Z., 1984. *Isoprene: A photochemical kinetic mechanism*. Environ. Sci. Technol. 18, 142-148.
- KINTIA P. K., FADEEV Yu. M., AKIMOV Yu. A., 1990. *Terpenoidy rastienij*. Štlinza, Kišinev.
- KORITZ H. G., WENT F. W., 1953. *The physiological action of smog on plants. I. Initial and transpiration studies*. Plant Physiol. 28, 50-62.
- LAMB B., GUENTHER A., GAY D., WESTBERG H., 1987. *A national inventory of biogenic hydrocarbon emission*. Atmos. Environ. 21, 1695-1705.
- LLOYD A. C., ATKINSON R., LURMANN F. W., NITTA B., 1983. *Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons. I. Development of a chemical mechanism for the NO<sub>x</sub>-air photooxidations of isoprene and  $\alpha$ -pinene under ambient conditions*. Atmos. Environ. 17, 1931-1950.
- LOPEZ A., FONTAN J., BARTHMEUF M. O., 1985. *Study of the formation of particles from natural hydrocarbons released by vegetation*. J. Rech. Atmos. 19, 295-307.
- LÖBKERT B., SCHÖPP W., 1989. *A model to calculate natural VOC emission from forests in Europe*. IIASA WP-89-082.
- LÖBKERT B., DE TILLY S., 1989. *The OECD-map emission inventory for SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and VOC in Western Europe*. Atmos. Environ., 23, 3-15.
- MARENCO A., GOUGET H., NEDELEC Ph., PAGES J. -P., 1994. *Evidence of a long-term increase in atmospheric ozone from Pic du Midi data series. Consequences: Positive radiative forcing*. J. Geophys. Res. 99 8D, 16617-16632.
- MACKENZIE A. R., HARRISON R. M., COLBECK I., HEWITT C. N., 1991. *Atmos. Environ.* 25A, p. 351.
- METZNER H., 1987. *Beeinflussung des Zellschtoffwechsels von Coniferennadeln durch Peroxide und saurebildende Ionen*. [W:] 8 Seminar-Bericht „Waldschaden/ Luftverunreinigungen“, Schmallenberg-Grafschaft (RFN) 15-16 October 1987, p243-255.
- MEUSER H. A., HEGGESTAD H. E., 1986. *Ozone and Sulfur dioxide synergism: Injury to tobacco plants*. Science, 153, 424-425.
- MÖLLER D., 1989. *The possible role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in new type forest decline*. Atmos. Environ. 23, 1625-1627.
- MUDD J. B., 1979. *Oxidation of hydrosulfide groups by the nitrogen oxides and ozone*. [W:] Proc. 1st Europ. Congr. on Influence of Air Pollut. on Plant and Animals, Washington, 1979, p. 161.
- NILOV V. I., 1928. *O količestviennych opriedelenijach efirnych masiel, ispariajemych rastienijami na vozduch, v sviazi s vyjasnienijem roli etich vieščestv*. Nauczno-Agronomicz. Zurn. N4, 810-818.
- PEHÁK F., 1973. *Studium fiziologicke činnosti volatilních látek vyssich rostlin*. Folia Prirodoved. Fak. UJEP Brno 12, 101pp.
- PORUCKIJ G. V., LUČKO A. S., MATKOVSKIJ K. I., 1962. *O sodieržanii etilenovych uglevodorodov v letučych vydeleniach rastenij*. Fiziol. Rast. 9, 482-485.
- RASMUSSEN R. A., 1970. *Isoprene: Identification as a forest-type emission to the atmosphere*. Environ. Sci. Technol. 4, 667-671.
- RASMUSSEN R. A., 1972. *What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution?*. J. Air Pollut. Contr. Assoc. 22, 537-543.
- RASMUSSEN R. A., KHALIL M. A. K., 1988. *Isoprene over the Amazon basin*. J. Geophys. Res. 93 D, 1417-1421.
- RICE E. L., 1984. *Allelopathy*. Orlando et. al., Acad. Press, 422pp.
- ROSS H. B., JOHANSSON Ch., DE SERVES C., LIND J., 1992. *Summertime diurnal variations of atmospheric peroxides and formaldehyde in Sweden*. J. Atmos. Chem. 14, 411-423.
- SANADZE G. A., 1960. *Vydelenie rasteniami letučych organičeskich veščestv*. Izd. A. N. Gruz. SSR., Tbilisi.
- SANADZE G. A., DOLIDZE G. M., 1958. *Mass-spekrometričeskij analiz letučych fitogennyh veščestv*. Soobšč. A. N. Gr. SSR 21, 183-186.

- SANADZE G. A., DOLIDZE G. M., 1961. *Mass-spekrometričeskaja identifikacija soedinenij tipa C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> (izoprena) v letučych vydeleniach listiev rastenij*. Soobšč. A. N. Gr. SSR 27, 747-750.
- SCHÜTT P., COWLING E. B., 1985. *Waldsterben, a general decline of forests in Central Europe: Symptoms, development and possible causes*. Plant Disease 69, 548-588.
- SIMONEIT B. R. T., 1986. *Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport*. Int. J. Environ. Analyt. Chem. 23, 207-237.
- SIMONEIT B. R. T., 1989. *Organic matter of the thoposphere. V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into to troposphere for source reconstructions*. J. Atmos. Chem. 8, 251-275.
- SIMONEIT B. R. T., GUOYING SHENG, XIAOJING CHEN, JIAMO FU, JIAN ZHANG, JUPIN XU, 1991. *Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China*. Atmos. Environ. 25A, 2111-2129.
- SIMPSON D., ARNTS R. R., 1990. *Natural hydrocarbon emission in Europe*. [W:] Proc. 2-nd US/RFN Workshop on Photochemical Ozone Problem and its Control. June 5-8. 1990, Carolina Inn Chapel Hill, NC. USA.
- SINGH H. B., ZIMMERMAN P., 1992. *Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons*. [W:] Gaseous Pollutants. Characterization and Cycling. Ed. by J. O. Nriagu. J. Wiley and Sons Inc., pp 177-235.
- SPACHOVA A. S., 1972. *O chemičeskom sostavie letučych vydelenij drevesnych rastenij*. [W:] Osnovy chimč. vzaïmod. rastenij v fitocenozach. Naukova Dumka, Kijev.
- TODD G. W., PROPST B., 1963. *Changes in transpiration and photosynthetic rates of various leaves during treatment with ozonated hexene*. Physiol. Plant. 16, 57-65.
- TOKIN B. P., 1946. *Verojatnaia rol fitoncïdov v prirode*. Priroda 4, 29-38.
- TRAINER M., HSIE E. Y., MCKENN S. A., TALLAMRAJU R., PARRISH D. D., FEHSENFELD F. C., LIU S. C. 1987. *Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site*. J. Geophys. Res. 92 D, 11879-11894.
- TRAINER M., BUHR M. P., CURRAN C. M., FEHSENFELD F. C., HSIE E. Y., LIU S. C., NORTON R. B., PARRISH D. D., WILLIAMS E. J., GANDRUD B. W., RIDLEY B. A., SHETTER J. D., ALLWINE E. J., WESTBERG H. H., 1991. *Observation and modeling of the reactive nitrogen photochemistry at a rural site*. J. Geophys. Res. 96D, 3045-3063.
- VOLZ A., KLEY D. 1988. *Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the hineteenth century*. Nature, 332, 240-242.
- WENT F. W. 1960. *Blue haze in the atmosphere*. Nature 187, 641-643.
- WENTZEL V. F. 1985. *Hypothesen und Theorien zum Waldsterben*. Forstarchiv. 56, 51-56.
- WILS E. R. J., HULST A. G., den HARTOG J. C., 1982. *The occurence of plant wax constituents in airborne particulate matter in an urbanized area chemosphere*. Chemosphere 11, 1087-1096.
- WINER A. M., AREY J., ATKINSON R., ASCHMANN S. M., LONG W. D., MORRISON C. L., OLSZYK D. M., 1992. *Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley*. Atmos. Environ. 24A, 2647-2659.
- YOKOUCHI Y., AMBE Y., 1985. *Aerosol formed from the chemical reaction of monoterpens and ozone*. Atmos. Environ. 19, 1271-1276.
- ZIMMERMAN P. R., CHATFIELD R. B., FISHMAN J., CRUTZEN P., HANST P. L., 1978. *Estimates on the production of CO and H<sub>2</sub> from the oxidation of hydrocarbon emission from vegetation*. Geophys. Res. Lett. 5, 679-682.
- ZWOŹDZIAK J., ZWOŹDZIAK A., KMIĘĆ G., 1994. *Analiza steżeń ozonu w powietrzu w Worku Źytawskim i w Górach Izerskich*. Ochrona Powietrza, 5, 125-130.
- ŽULANOV Yu. V., 1986. *Izsledovanie fiziko-chemičeskikh procesov formirovania prirodnoj dymki*. Izv. AN SSSR FAO 22, 616-625.