Wiadomości Botaniczne 36(1/2): 47–51, 1992

ODDZIAŁYWANIE PAR SMOŁOWYCH I PAKOWYCH NA ROŚLINY

The effect of tar and peach vapours on plants

Bronisław WYŻGOLIK

Summary. Tar and peach vapours emited by cockery plants and using this material are one of the most harmful air pollutants. The compounds of tar and peach get into the atmosphere as volatile substances and condense on the surface of various objects in the form of microscopic droplets. The first symptoms is a glossy an abaxial surface of leaves and their epinasty. Later white or brown spots appear on the leaves. Under microscope it can be seen that and these places the epidermal ceels colaps. Scanning microscope image injured leaves show different morphological changes. The plant species fumigated by different tar fraction indicate higher water loss and decreased assimilation of CO_2.

Key words: air pollution, tar and peach vapours, injury, plants sensibility

Dr inż. Bronisław Wyżgolik, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, Polska Akademia Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41–800 Zabrze

Smoła otrzymywana jest w procesie suchej destylacji węgla, drewna, torfu oraz z przeróbki bitumin. Stanowi ona bardzo skomplikowaną mieszaninę weglowodorów. Smoła węglowa jak i pak (pozostałość po destylacji smoły) są otrzymywane sztucznie i nie występują w przyrodzie. Pod względem składu chemicznego są to mieszaniny składające się z kilku tysięcy związków o różnych właściwościach fizykochemicznych. W procesie produkcji i przeróbki smoły oraz paku do powietrza atmosferycznego są emitowane ich pary, które w wyniku ochładzania ulegają kondensacji. Na powierzchni liści osiadają jako mikroskopijne krople o wymiarach < 10–20 μm (średnica kropli mierzona po osadzeniu na szkiełku podstawkowym).

Związki zawarte w parach smoły i paku w pierwszej kolejności uszkadzają komorki epidermy. Widocznym objawem działania par tych substancji jest połysk aeroli doosiowej strony liści, a następnie przebarwienia od biało-srebrzystych do brązowo-czarnych w zależnosci od dawki [1, 4, 5, 8, 13, 15, 24, 25, 26, 29]. Na powierzchni liści z połyskiem oprócz gładkich powierzchni zauważyć można nieregularności w postaci garbków i łusek [2, 28]. U liści roślin z otoczenia koksowni, obserwowanych w mikroskopie skaningowym, stwierdzono bardzo silne zmiany struktury powierzchni w postaci sfałdowań części komórek epidermy, które wykazują wyraźny spadek turgoru. Część komórek wykazuje zupełny brak sfałdowań na rzecz gładkich powierzchni, tym samym granice pomiędzy komórkami stają się niewidoczne. Rozmiary powierzchni nie wykazujących zróżnicowań są bardzo duże, bo wynoszą nawet 2.5 mm^2. Natomiast komórki szparkowe nie wyróżniają się spośród pozostałej części powierzchni. W miarę

starzenia się liści uprzednio gładka „płyta" obejmująca komórki epidermy ulega pęknięciom, co jest prawdopodobnie spowodowane naprężeniami pomiędzy tkanką martwą, a niżej położonymi komórkami liścia. Niektóre z tych zmian są podobne do stwierdzonych u kasztanowca [11, 12]. Zdjęcia nerwów liści w mikroskopie skaningowym rownież potwierdzają wynik obserwacji makroskopowych o różnym tempie wzrostu tkanek nerwów i aeroli. W wyniku zróżnicowanego tempa wzrostu następuje skręcanie liści. Pary smoły i paku wywołują również epinastie wskutek czego liście zwijają się wzdłuż nerwu głównego [2, 5, 15, 17, 19] lub przyjmują formę łyżki (*Sedum*) [20]. Węglowodory poprzez kutykulę przechodzą do wnętrza liścia, powodując plazmolizę komórek miękiszu palisadowego i rozkład chlorofilu.

W celu bliższego określenia fitotoksycznych własności par emitowanych w trakcie produkcji smoły, podzielono je na różne frakcje temperaturowe: 100–290°C, 290–600°C i 600–1000°C. Najbardziej toksyczna okazała się frakcja 100–290°C [13]. Podział smoły na cztery frakcje: A) 100–150°C, B) 151–200°C, C) 201–250°C, i D 251–290°C w przybliżeniu odpowiada temperaturom, w których z surowej smoły odbierane są poszczególne frakcje olejowe. Jeśli przyjmie się, że odparowywanie poszczególnych frakcji smoły prowadzone było przy ciśnieniu atmosferycznym 1013 hPa, to frakcja A odpowiada frakcji oleju lekkiego, frakcja B frakcji oleju karbolowego, frakcja C frakcji oleju naftalenowego, frakcja D frakcji oleju płuczkowego. We frakcji B najwyższy procent stanowi naftalen. Jednak z przeprowadzonych obserwacji nad fitotoksycznym oddziaływaniem par tego związku wynika, że objawy uszkodzeń są zupełnie odmienne od tych, jakie powoduje mieszanina par odparowywanych w tym zakresie temperatur [31].

Podobne zjawisko występuje w przypadku oddziaływania na rośliny różnych smół i antracenu, który stanowi jeden ze składników smoły [5, 6, 7]. W doświadczeniach z parami czystych związków stwierdzono, że uszkodzenia roślin powodują węglowodory o trzech skondensowanych pierścieniach: akrydyna, antracen i fluoraten [14]. Wrażliwość roślin na działanie par smołowych czy pakowych w znacznej mierze zależy od gatunku i budowy morfologicznej liści. Dotychczasowe klasyfikacje roślin pod względem wrażliwości na pary smołowe doty-

Tabela 1. Rośliny wrażliwe na działanie par smoły.
Table 1. Plants sensitive to tar vapours treatment.

Autor Author	Rośliny Plants
Haselhoff, Lindau (1903)	*Pirus* sp.,
Gatin (1912)	*Catalpa* sp., *Robinia pseudacacia, Acer platanoides, Acer pseudoplatanus, Acer negundo, Pavia sp., Aesculus hippocastanum, Tilia* sp., *Juglans* sp., *Gymnoclaudus canadiensis, Pelargonium* sp., *Begonia splendens, Fuchsia speciosa*
Ewert (1914)	*Pirus, Malus, Polygonum sieboldii, Pastinaca sativa, Phaseolus vulgaris, Raphanus sativus* var. *radicula, Beta vulgaris, Syringa, Nicotiana, Rosa* sp. *Vitis vinifera.*
Wieler (1919)	*Trifolium* sp., *Phaseolus vulgaris, Rosa* sp., *Fraxinus* sp.
Böning (1926)	*Beta vulgaris altissima, Solanum tuberosum*
Knösel, Rademacher (1964)	*Larix decidua, Pseudotsuga menziensii, Carpinus betulus, Salix caprea, Ulmus carpinifolia, Fagus silvatica, Prunus domestica, Sambucus racemosa, Syringa vulgaris, Catalpa bignonioides, Rosa canina, Rosa* sp.

czą przede wszystkim objawów uszkodzeń bez uwzględnienia dawki (tab.1).

Tabela 2 przedstawia natomiast pierwszą próbę klasyfikacji roślin opartą na równoczesnym pomiarze ilości opadających par mas bitumicznych z obserwacją powstałych uszkodzeń.

Odporność na działanie par smołowych bardzo wyraźnie związana jest z wiekiem liści. Liście młodsze wykazują większą wrażliwość od liści starszych. Takie zjawisko obserwowano zarówno u roślin rosnących pod osłonami jak i w otwartym terenie [31]. Te ostatnie są jednak mniej wrażliwe. Jednym z czynników decydujących o wrażliwości jest budowa warstwy okrywającej. Liście starsze mają grubszą kutykulę, a u niektórych gatunków występują lepiej wykształcone włoski. Natomiast liście młodsze są znacznie delikatniejsze i uszkodzenia na ich powierzchni pojawiają się wcześniej, i są większych rozmiarów. Różnice we wrażliwości, jakie obserwuje się pomiędzy roślinami dwuliściennymi a jednoliściennymi wynikają prawdopodobnie z budowy morfologicznej. Nasuwa się tutaj analogia do pobierania herbicydów kontaktowych przez liście. Znacznie większą tolerancję na działanie tych preparatów wykazują rośliny jednoliścienne.

Uszkodzenia spowodowane parami smoły bądź paku występują w niewielkich odległościach od źródeł emisji. Zjawisko to spowodowane jest dwoma czynnikami:

1. emisja następuje ze stosunkowo niedużych wysokości, co wpływa na ograniczenie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń,

2. składniki smoły czy paku wykazują własności fitotoksyczne tylko w formie gazowej i ciekłej.

Osadzone na powierzchni liścia pary smołowe wykazują fitotoksyczne własności dopiero po ich oświetleniu. W całym spektrum największy wpływ na powstawanie uszkodzeń ma promieniowanie o długości fali poniżej 300nm [14, 20]. Związki aromatyczne pod wpływem światła ultrafioletowego przechodzą w formę nadtlenków lub chinonów, tym samym z roślinami reagują jako utleniacze. Wyższe temperatury, jakie występują w okresie letnim sprzyjają wolniejszej kondensacji par. Związki te przez dłuższy okres mogą występować w powietrzu w formie mieszaniny kropel cieczy. Zasięg fitotoksycznego oddziaływania par może się zatem zwiększać w lecie, jeśli przyjmiemy, że sposób oddziaływania par smoły czy paku zbliżony jest do działania niektórych pestycydów, których aktywność w znacznym stopniu zależy od temparatury otoczenia [16].

Zmiana struktury powierzchni liści znajduje odzwierciedlenie w gospodarce wodnej i mineralnej. Rośliny eksponowane na działanie par różnych frakcji smoły zwiększają transpirację, a intensywność utraty wody jest proporcjonalna do stopnia uszkodzeń liści jakie powodują poszczególne frakcje smoły [30].

Zniszczenie lub uszkodzenie warstwy wosku na liściach jest przyczyną zwiększonej utraty wody z liści. W przypadku oddziaływania par smołowych, gdy obserwuje się pęknięcia na powierzchni i zapadanie się komórek epidermy,

Tabela 2. Dawki par bituminu wyparowanych w 170°C, powodujące uszkodzenia wybranych roślin [20].

Table 2. Mineral peach dose evaponeted in 170°C that cause injury of selected plants [20].

100mg	200mg	300mg
Sedum spectabile, Glicyne max. (odm. Caloria), *Phaseolus vulgaris* var. *nanus* odm. Schr. Resista-Wachs. *Melilotus officinalis, Pisum sativum* ssp. *sativum, Lycopersicum esculentum, Raphanus sativus* var. *sativus, Fagopyrum esculentum, Ipomea tricolor, Rosa canina, Aesculus hippocastanum*	*Phaseolus vulgaris* var. *nanus* (odm. Sabo, Wade, Extender), *Medicago sativa, Brasica oleracea* var. *gongylodes, Brasica napus* var. *napus, Spinacea oleracea, Cucurbita pepo*	*Solanum tuberosum* (odm. Lerche, Lerin, Juliegelb, Bintje, Patrones), *Nicotiana tabacum, Trifolium pratense, Vicia faba, Cicer arietinum, Tropaeolum majus, Beta vulgaris* var. *altissima, Hypericum perforatum, Daucus carota* ssp. *sativus, Zea mays, Picea abies, Abies alba, Pinus nigra, Larix decidua, Taxus baccata*

dochodzi do niekontrolowanej utraty wody. Liście kasztanowca (*Aesculus hippocastanum*) z rejonu koksowni także wykazują zwiększoną utratę wody [10].

Pary smołowe frakcji 151–200°C naniesione na kutykule izolowane z liści cytryny, wpływają na obniżenie przepuszczalności dla wody prawdopodobnie w wyniku powstania na jej powierzchni warstwy hydrofobowej. Jednak po ekspozycji na działanie promieniowania ultrafioletowego przepuszczalność wzrasta o ok. 10% w stosunku do kontroli. Zmiana ta wydaje się wynikać z przemian fizykochemicznych, jakie zachodzą w składnikach par badanych frakcji pod wpływem promieniowania UV. Prawdopodobnie zjawisko to polega na powstawaniu nowych związków (rodników), reagujących z woskami czy też z matrycą polimerową kutykuli [23]. Warstwa korka, jaka powstaje w miejscach uszkodzonych [5, 23] nie zabezpiecza liścia przed nadmierną utratą wody. Jak wykazały obserwacje, warstwa korka tworzy się na liściach roślin, np. Sedum przy bardzo długim okresie ekspozycji. U kalarepy i rzodkiewki nie zauważono tworzenia takiej tkanki. Wynika to prawdopodobnie z bardzo krótkiego okresu ekspozycji tych gatunkow na działanie par smoły.

Uszkodzenia komórek epidermy powodują również zaburzenia w gospodarce mineralnej liści. Rośliny wykazują zwiększony wypływ jonów z liścia. W pierwszej kolejności wypływaja jony Ca^{++}, a następnie K^{+}.

Ubytek wapnia ze ścian komórkowych dodatkowo przyczynia się do ich pęcznienia, tym samym ściany te przepuszczają większe ilości wody [23]. Można przypuszczać, że jony wydostające się na powierzchnię liści mogą reagować z zanieczyszczeniami powietrza, a zwłaszcza z jonami HSO_3^-, HSO_4^- lub SO_3^-, SO_4^-, tworząc w zależności od anionu i kationu odpowiednie sole. Analiza rentgenowska pyłów na powierzchni liści pozwoliła na stwierdzenie obecności, między innymi, dwu pierwiastków: wapnia i siarki. Należy sądzić, że badanym związkiem jest prawdopodobnie siarczan wapnia, który może powstawać w wyniku interakcji jonów związków siarki pochodzących z zanieczyszczeń powietrza i jonu Ca^{++} wypływajacego z liścia. Brak obecności potasu na powierzchni liści wynika zapewne z faktu, że siarczan potasu, jaki mógłby powstawać na powierzchni liści jest rozpuszczalny w wodzie i prawdopodobnie jest zmywany deszczem [31]. Zwiększony wypływ jonów z organów asymilacyjnych powodowany jest nie tylko przez oddziaływanie par smołowych, lecz także przez inne zanieczyszczenia [22].

Zmiany powstałe w organach asymilacyjnych pod wpływem par smołowych wpływają bezpośrednio na obniżenie asymilacji dwutlenku wegla. Znaczny spadek intensywności tego procesu, mimo nieznacznych uszkodzeń, zanotowano po ekspozycji na pary frakcji 101–150°C. [31]. Pary tej frakcji są najbardziej lotne spośród czterech badanych frakcji i najprawdopodobniej mogą oddziaływać bezpośrednio na aparaty szparkowe. Frakcje wyższe są mniej lotne i osiadają przede wszystkim na doosiowej stronie liści i – jak to wykazano w mikroskopie skaningowym – uszkodzeniu ulegają komórki epidermy i komórki szparkowe, jeżeli się tam takie znajdują. Ponadto zwiększona utrata wody może prowadzić najpierw do zamykania szparek [21], a następnie nawet do obniżenia uwodnienia tkanek liścia [30].

LITERATURA

[1] BERGE H. 1970. Immissionenschaden. W: P. SORAUER (red.), *Pflanzenkrankheiten.* 7(1). Paul Parey, Berlin, ss. 1–169.

[2] BÖNING K. 1926. Beobachtungen über die Vegetationschaden der Teerdampfe. *Geb. Pflanzenkrankh. Immunität*, 2: 77–88.

[3] BREDEMANN G.,1932. Teer und Asphalt. W: E. HASELHOFF, G. BREDEMANN , W. HASELHOF (red.), *Entstehung, Erkennung und Beurteilung von Rauchschaden.* Gebr. Borntraeger, Berlin, ss. 362–369.

[4] CLAUSSEN P. 1913. Über die Wirkung des teers, insbesondere geteerter Strassen auf den Pflanzenwuchs. *Arb. Kais. Biol. Anst. Land Forstwirsch.* 8: 493–514.

[5] EWERT R. 1914. Schadigungen der Vegetation durch Teerdampfe und ihre Verhttung. *Z. Pflanzenkrakh.* 24: 257–273.

[6] EWERT R. 1916. Die Ermittlung der in den Teerdampfe Enthal- ten pflanzenschadlichen Bestandteile und die Unterscheidung ihrer Wirkung von anderen akuten Rauchbeschadigungen der Pflanzen. *Landw. Jb.* **50**: 695–832.

[7] EWERT R. 1917. Das Antrazen als Pflanzenschadlicher Bestand- teil des Teeres. *Jber. Angew. Bot.* **15**: 170–172.

[8] GARBER K. 1967. Luftverunreinigungen und ihre Wirkungen. Berlin, Gebr. Borntraeger.

[9] GATIN C. L. 1912. Die gegen die Abnuzung und den Staub der Strassen angewendeten Verfahren und ihre Wirkung auf die Vegetation. *Z. Pflanzenkrankh.* **2**: 193–204.

[10] GODZIK S., PISKORNIK Z. 1966. Transpiration of *Aesculus hippocastanum* L. Leaves from areas of various air pollution. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Biol.* **14**: 181–184.

[11] GODZIK S., SASSEN M. M. A. 1978. A scanning electron microscope examination of *Aesculus hippocastanum* L. leaves from control and air-polluted areas. *Environ. Pollut.* **17**: 13–18.

[12] GODZIK S., HALBWACHS G. 1986. Structural alternations of *Aesculus hippocastanum* L. leaf surface by air pollutions. *Pflanzenkrankh. Pflsch.* **83**(6): 590–597.

[13] HALBWACHS G. 1967. Zur Frage von Schadigungen der Vegetation durch Teerdampfe. *Phytopath. Z.* **60**: 73–91.

[14] HALBWACHS G., HLAWATSCH H. 1968. Photooxydation als Ursache von Pflanzenschadigungen durch Teerdampfe. 2. s. 90.

[15] HASELHOFF E., LINDAU G. 1903. Die Beschadigung der Vegetation durch Rauch. Lipzig.

[16] HULL H. M. 1970. Leaf structure as related to absorption of pesticides and another compounds. *Residue Reviews* **31**: 1–155.

[17] KNÖSEL D. 1970. Vegetation und Asphaltmischanlagen Wirk- samkeit der Auswüfbegrenzung bei Aufbereitungs und Mischan- lagen für bituminose Strassenbau. *Die Bauwirtschaft.* **2**: 18–20.

[18] KNÖSEL D. 1971. Vegetatiopn im Bereich von Aufbereitungs und Mischanlagen für bituminose Strassenbau. *Hohenheimer Arbeiten.* **58**: 22–24.

[19] KNÖSEL D., RADEMACHER B. 1964. Zur Pflanzenschadlichkeit der Emmisionen von Aufbereitungsanlagen für bituminose Baustoffe. *Z. Pflanzenkrankh.* **71**: 311–316.

[20] KRONBERGER W. 1975. Die Wirkung der Dampfe von Erdolbitumin auf Pflanzen. *Europ. J. For. Path.* 5: 21–34.

[21] MAJERNIK O. MANSFIELD T. A. 1971. Effect of SO2 pollution on stomatal movements in Vicia faba. *Phytopathol. Z.* **71**: 123–128.

[22] PISKORNIK Z. 1966. Zmiany zawartości elektrolitów w szpilkach sosny i świerka jako wskaźnik ich uszkodzeń pod wpływem przemysłowego zanieczyszczenia powietrza. *Biul. Zakł. Badań Nauk. GOP PAN* **8**: 43–57.

[23] POBORSKI P., WYŻGOLIK B. 1984. Water permeability of isolated plant cuticle exposed to tar vapours. *Arch. Ochr. Środ.* **3–4**: 187–191.

[24] SORAUER P. 1897. Die Beschadigungen der Vegetation durch Asphaltdampfe. *Z. Pflanzenkrankh.* 7(2): 10–89.

[25] SORAUER P. 1898. In Deutschland beobachtete Krankheitsfalle. *Z. Pflanzenkrankh.* **8**: 214–228.

[26] TIEGS E. 1934. Rauchschaden. Handbuch Pflanzenkh. I. Paul Parey, Berlin.

[27] WIELER A. 1919. Rauchschaden bei Kokereien. *Jahresbericht der Vereinigung für angewandte Botanik* 1919: 64–76.

[28] WIELER A. 1922. Probleme der Rauchschadenforschung. *Ang. Bot.* **4**: 209–222.

[29] WIELER A. 1925. Tber die Ursache der bei Teerschaden an Blatern auftratenden Verfarbungen. *Bot. Arch.* **11**: 272–314.

[30] WYŻGOLIK B. 1981. Transpiration of plant injured by tar vapours. *Arch. Ochr. Środ.* **2–4**: 75–79.

[31] WYŻGOLIK B. 1988. Oddziaływanie na rośliny par smołowych, pakowych i innych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego emitowanych z koksowni. Praca doktorska, IPIS PAN, Zabrze.