

Luftforurensninger og planter

Brittens kvalme stenkullsky senker sort seg over landet, smusser alt det friske grønne, kveler alle spirer skjønne,H. Ibsen. "Brand" (1866).

©Halvor Aarnes 2000. S.E. & O. (Forelesningsnotater)

Vegetasjonsskader som følge av luftforurensninger har vært kjent lenge: svoveldioksidskader i nærheten av industriområder, fluoridskader ved aluminiumsverk og tungmetallskader nær gruveindustri og smelteverk. Smogepisoder i desember 1952 drepte flere mennesker i London. Skader på lav forårsaket av luftforurensninger har vært kjent i over 100 år, hvor arter som *Usnea* og *Lobaria* er svært følsomme, mens messinglav (*Xanthoria parietina*) tåler mye forurensning. Lav absorberer stoffer over hele overflaten når de er fuktige. Skogdød "Waldsterben" i mellom-Europa - "Neuartige Waldschäden"- de nye skogskadene fikk på 1980 og 90-tallet stor oppmerksomhet. Det var en relativt bred enighet om at luftforurensninger var en medvirkende årsak til vegetasjonsskadene. At planter utsettes for forskjellige typer stress er ikke noe nytt. Gjennom millioner av år har frost, tørke, sopp og insektsangrep påvirket vegetasjonens vekst og vitalitet. Eksempler på biologiske stress hos noen arter er tyritopp (rustsopp), bjerkerustsopp (gule bjerker), granrustsopp, rotkjuke, honningsopp, furuas topp- og grentørkesopp, almsikade, ospeminerermøll, furubarveps og barkbiller. Hvorfor observerte man skogskader nå nesten 200 år etter den industrielle revolusjonen startet? Listen av hypoteser er blitt lang uten at man har kommet særlig nærmere den virkelige årsakssammenhengen mellom luftforurensninger og skogdød. Noen symptomene fra Tyskland ble først observert på *Abies alba*.

- klorose og gule nåler, vesentlig på oversiden av nålene.
- nålefelling under kronen og de indre delene av greinene.
- redusert strekningsvekst som resulterer i nødsudd og "storkereirkroner".

Hos gran (*Picea abies*) fant man lignende symptomer bortsett fra storkereirkronene.

Det er en korrelasjon mellom gule nåler og næringsmangel i nålene og lav næringsstatus i jorda. Også hos løvtrær finner man skader. Bøk får redusert skuddvekst, sidegreiner dør og man får tidlig bladavkastning. Effekten på planter av lav pH i jorda skyldes ofte bindingen av aluminium (Al^{3+}) til celleveggen i rota.

Vegetasjonen er et viktig nedbrytningssted for luftforurensninger. Luftforurensningene absorberes i plantene avhengig av deres vannløselighet. Opptaket avhenger av konsentrasjonsgradienten mellom lufta og det sted i planten hvor absorpsjonen skjer. Settes det opp en rekke basert på vannløselighet av noen luftforurensninger blir disse (mest løselig først): $HF > SO_2 > Cl_2 > NO_2 > O_3 > PAN > NO$. Vindhastighet og tykkelse av grenselag blir viktige faktorer for opptaket av luftforurensninger. Avsetningsfluksen er avhengig av den totale konduktansen. Siden både overflatefluks og indre fluks forandres under eksponeringen er ikke dosen (konsentrasjon x tid) det beste estimat av hvor skadet en plante vil bli.

Rent vann i likevekt med CO_2 har pH 5.6. Svovel- og salpetersyre tilført via nedbøren gir tilførsel av H^+ . Surt vann kan være klart og gjennomsiktig med tette algematter på bunnen. Etter hvert forsvinner også gressende invertebrater og makrovegetasjon i vannet.

Tørr- og våtavsetninger

Tørravsetning direkte på vegetasjonen

Produkter fra forskjellige reaksjoner som er kommet opp i atmosfæren kan tilbakeføres jordoverflaten ved våtavsetning eller tørravsetning og gir en fluks av partikler og gasser. Tørravsetning er alle prosesser som ikke involverer nedbør. Hvis diameteren er større enn 2 μm for partiklene har gravitasjonskreftene betydning. Avsetningen kan da angis ved **Stokes lov** som uttrykker avsetningshastighet som funksjon av størrelse og tetthet til partikkelen. Tørravsetning er den mengde av gasser og partikler som avsettes direkte på vegetasjon og jord.

Tørravsetning er angitt ved:

$$D_t = V_d \cdot c$$

D_t - tørravsetningsfluks

V_d - avsetningshastighet cm s^{-1}

c - konsentrasjon i atmosfæren $\mu\text{g m}^{-3}$

Avsetningshastigheten (V_d) for SO_2 er ca. 0.8 cm s^{-1} og for sulfatpartikler 0.2 cm s^{-1}

Hvis for eksempel konsentrasjonen av SO_2 er $3 \mu\text{g m}^{-3}$ blir D_t lik

$378 \text{ mg m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ som S.

Det er viktig å være oppmerksom på i hvilken form mengdeangivelsen for svovel er gitt i.

Molekylvekten for S er 32, for SO_2 64 og for SO_4^{2-} lik 96. Ved omregning fra mengde svoveldioksid til S divideres med 2. Ved omregning fra sulfat til S divideres med 3.

Våtavsetning med nedbøren

Våtavsetning er det som avsettes sammen med nedbøren.

Våtavsetning er gitt ved:

$$D_v = p \cdot c$$

D_v - våtavsetningsfluks

p - nedbørsmengde i mm ($1 \text{ mm} = 1 \text{ l m}^{-2}$)

c - konsentrasjonen i nedbør

Regneeksempel:

Hvis nedbøren er 1000 mm år^{-1} og c er lik 1 mg l^{-1} som S blir våtavsetningsfluksen (D_v) lik

$1000 \text{ mg m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ som S. (1 mm nedbør tilsvarer 1 l m^{-2}).

Konsentrasjonsberegninger

Konsentrasjoner av gasser i lufta oppgis i mg m^{-3} eller $\mu\text{g m}^{-3}$ (vektbasis) eller som ppm ($1 : 10^6$) eller ppb ($1 : 10^9$) (volumbasis).

Omregning fra vekt til volumbasis skjer ut fra følgende formel

$$c = V \cdot \frac{M \cdot p \cdot T_o}{V_o \cdot p_o \cdot T}$$

c - konsentrasjon vektbasis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, mg/m^3)

v - konsentrasjon volumbasis (ppb, ppm)

M - gassens molvekt (g/mol)

V_o - molvolum 22.414 l/mol (STP)

p - trykk (Pa)

p_o - standardtrykk (0.1013 MPa)

T - temperatur (K)

F.eks. blir ved 20°C og atmosfæretrykk:

$$1 \text{ ppb SO}_2 = 2.66 \mu\text{g m}^{-3}$$

$$1 \text{ ppb O}_3 = 2.00 \mu\text{g m}^{-3}$$

Egentlig er det mye bedre å uttrykke konsentrasjonen som en molbrøk som blir uavhengig av temperaturen. Avsetningsfluksen kan også mye bedre uttrykkes i enhetene mol per kvadratmeter per sekund. Mye av dataene for tørr- og våtavsetningsfluks finnes imidlertid som gamle enheter, og derfor er det vist her, men vi skal seinere få se hvordan man regner med molare enheter og molare flukser.

Partikkelavsetning (deposisjon)

Kolloider er ofte suspendert fordi gravitasjonsavsetningen er mindre enn $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. Resultatet av partikkeldesposisjon kan vi observere når små vanddråper fanges opp av vegetasjon eller edderkoppspinn.

Når en partikkel beveger seg vil den påvirkes av:

- 1) gravitasjon.
- 2) diffusjon (Brownske bevegelser for partikler med diameter $< 1 \mu\text{m}$).
- 3) oppfangning og avsetning.

Sedimentasjonshastigheten v_s for sfæriske partikler med lave Reynoldstall er gitt ved **Stokes lov**:

$$v_s = \frac{d_p^2 \cdot g \cdot \rho_p}{18 \cdot \rho_l \cdot \nu}$$

hvor

d_p - diameteren til partikkelen (0.1-50 μm).

g - tyngdens aksellerasjon.

ρ_p - tettheten til partikkelen.

ρ_l - tettheten til luften eller vann..

ν - kinematisk viskositet til luften eller vann.

En tåkedråpe har radius $r=10 \mu\text{m}$ og et edderkoppspinn har $r=0.1 \mu\text{m}$. Derfor setter tåkedråpene seg fast til edderkoppspinn.

Stokes lov gjelder også for flotasjon hvor partikler er lettere enn vann og flyter. Kolloider kan klumpe seg sammen i aggregater. Flokkulering eller koagulering er begreper som brukes for å beskrive denne aggregeringen.

Jordas oksiderende atmosfære

Svoveldioksid og nitrogenoksid fra forbrenningsreaksjoner
- kommer ned med nedbøren som svovelsyre og salpetersyre

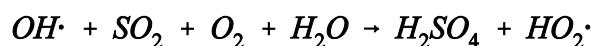
Svoveldioksid som slippes ut i atmosfæren oksideres fotokjemisk i gassfase ved hjelp av radikalene:

OH• hydroksyl
HO₂• hydroperoksy

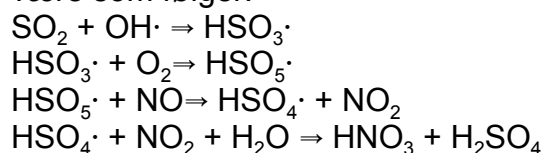
Hydroksylradikalet er blitt kalt atmosfærens vaskemiddel. Uten det ville vi hatt en stinkende illeluktende atmosfære.

Svoveldioksid skader på planter er blitt mindre utbredt i de siste årene bortsett fra i Pasvik. Svoveldioksid (SO₂) kommer fra oksidasjon (forbrenning) av svovelrikt brensel (kull, olje), fra smelteverk, vulkansk aktivitet og utskilt fra havet bla. som dimetylsulfid. Størsteparten av svovelutslippene i Norge kommer fra kopperverk, jernverk, aluminiumverk, ferrolegering, treforedling, raffinering og oppvarming, men er betydelig redusert i forhold til tidligere.

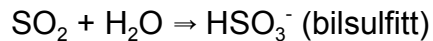
Svoveldioksid oksideres i atmosfæren til sulfat. Omsetningen av svoveldioksid til sulfat i atmosfæren skjer med en hastighet på ca. 0.1 - 5 % per time. Vi får dannet svovelsyre fra oksidasjon av svoveldioksid og salpetersyre fra oksidasjon av nitrogenoksider. Begge disse bidrar til jordforsuring. Oksidasjonen kan skje **fotokjemisk** i gassfase ved hjelp av hydroksylradikalet (OH•) eller hydroperoksyldradikalet (HO₂•). F.eks.



Oksidasjonen kan også skje i væskefase, enten fotokjemisk vha. f.eks. ozon og hydrogenperoksid eller katalyttisk vha. metaller som jern (Fe), mangan (Mn) og vanadium (V). En mekanisme som også tar for seg oksidasjon av nitrogenoksider kan være som følger:



Svoveldioksid løses i vann og gir svovelsyring (H₂SO₃) i syrebaselikevekt med bisulfitt (HSO₃⁻) og sulfitt (SO₃⁻). Det er sannsynligvis disse som gir de skadelige effektene i plantene.



Sulfitt kan spalte disulfidbindinger. Forøvrig tenker man seg en fri radikal reaksjon:
 $\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HSO}_3\cdot + \text{O}_2^-$

En av responsene på svoveldioksid er økt aktivitet av superoksid dismutase.

Svoveldioksid gir redusert fotosyntese. Svoveldioksid kan tas opp igjennom spalteåpningene og fungere som svovelkilde for planter hvis det er dårlig tilgang på sulfat fra jorda.

Sur nedbør øker tilførselen av nitrogen og svovel, men reduserer samtidig tilgangen på basekationene kalium, kalsium og magnesium ved utbytting med protoner. Når sulfattilførselen overstiger behovet tar sulfat med seg basekationene og vasker disse ut av jorda. Analogt gjelder for overskudd av nitrat.

Nitrogenoksider

79 % av atmosfæren er nitrogengass. N_2O , NO og NO_2 er nitrogenoksider og NH_3 og NH_4^+ er redusert nitrogen som også finnes i atmosfæren.

Nitrogenmonooksid (NO) og nitrogendioksid (NO_2) angis sammen som NO_x . Hovedutslippkildene av nitrogenoksider er fra bil og kysttrafikk og ved forbrenning av olje og kull. Nitrogenoksider kan også produseres ved elektriske utladninger i atmosfæren (lys) og ved anaerob bakteriell virksomhet. NO_x er lite løselig i vann og oksideres vesentlig i gassfase.

Damptrykket gjør at det er mye salpetersyre i gassfase i forhold til svovelsyre. NO og NO_2 kan også disproporsjonere til salpetersyre og salpetersyrling.

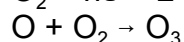
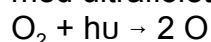
Avsetningshastigheten (V_d) for NO_x er ca. lik 0.5 cm s^{-1} . Det hadde vært mer velegnet og brukt molare avsetningshastigheter.

Våtavsetningen av ammonium-N og nitrat-N er omtrent like store.

Konsentrasjonen av lystgass (N_2O) i atmosfæren (med levetid >100 år) øker med ca. $0.2\text{-}0.3 \text{ \% år}^{-1}$ og bidrar til svekkelse av ozonlaget. Lystgass dannes bl.a. ved **denitrifikasjon** i anaerob jord. NO er et radikal som hemmer cytokrom c-oksidasen hos planter, men ikke den alternative oksidasen. NO gir spiring av frø etter brann. NO kan også lages i planten fra aminosyren arginin katalysert av enzymet NO-syntase. Nitrogenoksider gir planteskader. NO gir redusert vekst sannsynligvis fordi det er et radikal ($\bullet\text{N}=\text{O}$), og gir opphopning av nitritt i planten. Løseligheten av NO i vann er 47.1 ml l^{-1} ved $20 \text{ }^\circ\text{C}$ og 1 atm. NO oksideres sakte av oksygen til NO_2 , men meget raskt av ozon.

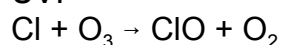
Stratosfæreozon

Ozonlaget i **stratosfæren** beskytter jorda mot skadelig ultrafiolett stråling, og opptil 99% av solas UV-stråling tas opp av **ozon-oksygenyklus**. Fotodissosiasjon av oksygen med ultrafiolett lys gir to oksygenatomer og virker som en skjerm mot UV-stråling.

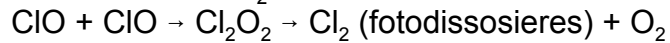
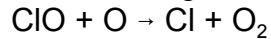


Klorfluorkarboner (KFK, freoner) og lystgass (N_2O) påvirker ozon-oksygenyklus.

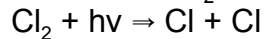
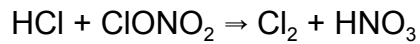
Ozonlaget er utsatt for nedbrytning bl.a. vil kloratomer dannes i reaksjon med KFK og UV:



ClO kan reagere med et oksygenatom laget i normal O₂/O₃ syklus og gi et nytt radikal:



Nettoreaksjonen er ødeleggelse av betydelige mengder ozon. Polare stratosfæreskyer, skyer av salpetersyre- (HNO₃-3H₂O) og svovelsyreis antas å delta i prosessen ved Antarktis. F.eks.



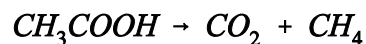
I tillegg finnes det brom i stratosfæren som også kan innvirke.

En **Dobson-enhet** er tykkelsen ozon vil innta hvis den ble samlet sammen i en tynn hinne som dekker jorda ved atmosfæretrykk og er 10 µm tykk. 200-400 Dobson-enheter vil si et 2-4 mm tykt ozonlag hvis det var ved havnivå. Normalt for atmosfæren er 350-450 DU.

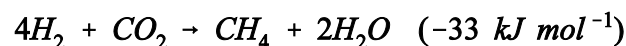
Metan

Metanogene bakterier kan bare bruke et begrenset antall substrater som acetat, C1-forbindelser og karbondioksid og hydrogen, og er derfor avhengig av andre fermenterende bakterier. Det er to hovedtyper av **metanogenese**:

1) Acetoklastisk dismutering av acetat:



2) Hydrogen/karbondioksid metanogenese som bruker hydrogen som elektrondonor og reduserer karbondioksid:



Metan er en drivhusgass og dannes fra anaerob bakteriell aktivitet i våtmarker (inkludert verdens rismarker), tundra, fra husdyrhold, søppelfyllinger, og fra termitter. Metan kommer også fra forbrenningsreaksjoner. Metanogene bakterier kan f.eks. leve inne i ciliater som lager hydrogen via hydrogenosomer.

Konsentrasjonen av metan i atmosfæren har blitt doblet på 200 år og øker nå med ca. 1 % pr. år. Metan reagerer med hydroksylradikaler, men har en levetid på 8 - 12 år i atmosfæren.

Gass	Molekylvekt	Løselighet i vann ($\mu\text{mol cm}^{-3}$)	Diffusjonsratio i forhold til vanndamp	Avsetningshastighet på vegetasjon cm s^{-1}
N ₂ (nitrogen)	28	10	80	-
O ₂ (oksygen)	32	22	75	-
H ₂ O (vanndamp)	18	∞	100	-
CO ₂	44	765	64	-
O ₃ (ozon)	48	219	61	0.2 - 0.7
H ₂ O ₂	34	Meget høy	73	-
NO	30	33	77	0.01 - 0.1
NO ₂	46	Dekomponerer	63	0.1 - 0.8
HNO ₃	63	Meget høy	53	0.5 - 5.0
NH ₃	17	52800	103	0.2 - 0.6
SO ₂	64	3560	53	0.2 - 3.0
H ₂ S	34	195	73	0.2 - 0.4

Tabell som viser molekylvekt, løselighet i vann, diffusjonsratio i forhold til vanndamp utregnet etter Grahams lov og avsetningshastighet på vegetasjon. Tabellen viser bl.a. at ozon har høy løselighet i vann.

Aluminium - kan være giftig i surt miljø

Aluminium har fått navnet etter alun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ fra det latinske alumen. Aluminiumoksid (Al_2O_3) ble fremstilt fra alun på 1700-tallet og fikk navnet terra aluminis. Dette har gitt opphav til navnet aluminium.

Aluminium er det vanligste av grunnstoffene på jorda og utgjør ca. 7-8% av vekten av jordskorpa. Treverdige aluminium (Al^{3+}) kan frigis fra sur jord under pH 5, og reduserer rotveksten av mange planter. Dette er et globalt problem fra naturlig sur jord i tropiske og subtropiske strøk til bl.a. Norge p.g.a. "sur nedbør".

Aluminium foreligger i jorda som aluminiumoksider. Aluminiumoksider og hydroksider spiller en viktig rolle i jordkjemien til metallioner og organiske stoffer i jorda. Aluminiumforbindelsene har pH-avhengig negativ ladning som kan binde kationer, aromatiske hydrokarboner og organiske stoffer som fulvinsyre.

Aluminium kan også forekomme som aluminiumsilikater (zeolitter) og sjiktformede leirmineraler (kaolinit, montmorillonit) (tetraedriske, oktaedriske). NaHCO_3 og $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ brukes i vannrenseanlegg.

For å gi toksiske effekter på planter må aluminium først bli tilgjengelig for planterøttene. Jorda består av en rekke mineraler og organiske stoffer (humus, rester av aminosyrer og sukker), og immobiliserte enzymer på leirpartikler fra planterøtter og mikroorganismer. Konsentrasjonen av fritt aluminium er avhengig av pH og mengden utbyttbart aluminium i jorda. I jordløsning overstiger aluminiumkonsentrasjonen sjelden 4 ppm (ca. 140 μM).

Den organiske fraksjonen i jorda inneholder metallchelatorer som reduserer konsentrasjonen av fritt aluminium. Aluminium kan danne komplekser med galakturonsyre og humussyrer. Humusrik jord kan kompleksbinde store mengder aluminium.

Stabiliteten av aluminiumhuminsyrekomplekser avhenger av polymeriseringen av

syregrupper (-COOH) og hvordan disse er plassert.

Organiske fosfater, som kan utgjøre fra 30 - 70 % av jordas totale fosformengde kan også lage sterke komplekser med aluminium.

Al^{3+} har en rekke interaksjoner med fosfat. Fosfat kan bindes av aluminium på rotoverflaten. Ved å danne AlPO_4 kan Al^{3+} være med å lage oligotrofe sjøer. Aluminium kan seinere frigjøres i forsuringsepisoder. Aluminium kompleksbindes til ATP ved pH mindre enn 7.

Al^{3+} erstatter og konkurrerer ut magnesium (Mg^{2+}) mer enn kalsium (Ca^{2+}). ATP^{4-} binder Al^{3+} 1000 x sterkere enn Mg^{2+} .

Al^{3+} kan også bindes der hvor jern (Fe^{3+}) kan bindes. Ioneradiene angitt i Å med koordinasjonstall i parentes (atomene koordinerer sine ligander). Koordinasjonstall 6 er vanligst:

Mg^{2+} :0.72 (6)

Ca^{2+} :1.12 (8)

Fe^{3+} :0.65 (6)

Al^{3+} :0.36 (4), 0.48 (5), 0.54 (6)

I sur jord får plantene vanskeligheter med opptak av fosfor. Respirasjonen i røtter øker når pH i rhizosfæren minker og H^+ skilles ut av røttene katalysert av H^+ -ATPase. Planter som trives på slik jord har enten utstyrt seg med mykorrhiza som kan hjelpe til med fosforopptaket og beskytter mot giftig Al^{3+} eller de har selv et spesielt godt utviklet fosforopptak. Planter som trives på sur jord kan også ha en dårlig evne til å ta opp jern. Både jern, zink, kobber og mangan blir mer tilgjengelig i sur jord. Fosfor er lettest tilgjengelig i området pH 5 - 7. Ved høyere pH felles fosfor ut som kalsiumfosfat og blir derved vanskeligere å få tak i for plantene.

Al^{3+} bindes til:

- 1) fosfat i DNA og påvirker derved celledelingen.
- 2) karboksylsyrer (citrat, oxalat etc.). Bindingen av Al^{3+} til citrat er ca. 5 x sterkere enn bindingen til ATP. Dette kan i laboratoriesammenheng brukes til å fjerne Al fra ATP.
- 3) polygalakturonsyre (inngår i pektin). Galakturonsyre har mange frie syregrupper som kan binde aluminium. Karbohydratslim på planterøtter bestående av polysakkarider (heksoser, pentoser, uronsyrer) kan redusere Al-opptaket i røtter.
- 4) flavonoider (anthocyaniner). Slik binding påvirker fargen av anthocyaniner.
- 5) proteiner (ferrikrom, calmodulin). Det er kjent at aluminium kan interferere med jernopptaket i planter.

Calmodulin er et termostabilt protein som binder kalsium og deltar i kalsium-aktiverede reaksjoner. I planter deltar calmodulin i aktiveringen av NAD kinase og plasmamembranbundet ATPase. Al^{3+} gir strukturendringer i calmodulin.

Planter som tåler å vokse på svært sur jord, hvor muligheten for aluminiumsforgiftning er stor, ser ut til å kunne gjøre rotsonen mer basisk og felle ut aluminium på denne måten. I tillegg er disse plantene dyktige til å ta opp fosfat, med eller uten hjelp av mykorrhiza. I tillegg kan de ha røtter som skiller ut fosfatase. Aluminiumtolerante planter skiller også ut organiske syrer (citrat, malat), karbohydrater som lager et rotslim og de har lav kationbyttekapasitet.

Utbyttbart aluminium er en dårlig indikator på aluminiumtoksisitet.

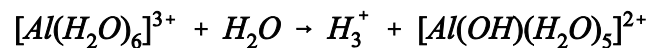
Plasmamembranen er den første frontlinjen mot giftig aluminium. Andre kationer bl.a.

kalsium påvirker plasmamembranen og hjelper til med å holde aluminium ute. At sterkt ionisert Al^{3+} skal kunne passere membranen er lite sannsynlig. Al^{3+} må sannsynligvis fraktes via fosfolipider, sideroforer, citrat eller lignende. Planter som viser toleranse for Al^{3+} klarer å holde aluminium ute fra rotspissen og skiller ut malat.

Mye tyder på at aluminium også kan tas opp av planter i området pH 5 - 7.

Nærvær av kompleksbindere kan hindre aluminiumforgiftning. Følsomheten for aluminium varierer sterkt fra planteart til planteart.

Løselig Al^{3+} kan hydrolyseres. Et hydratisert metallion kan virke som en syre:



det vil si Al^{3+} virker som en Bronsted syre og inngår i syre-basereaksjone.

pH	Al-form	%
3	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	95%
	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	5%
6.5	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$	75%
	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	15%
	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	10%
10.0	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}_4^-$	100%

Fordeling av de forskjellige hydratiserte formene av aluminium ved 25°C og 10^{-5} M Al^{3+} .

loner i jorda frigis ved mineralisering og nedbrytning av organisk stoff. Ca, K og Mg eksisterer i jorda som baser. Ved utvasking erstattes de av H^+ eller Al^{3+} . Organiske kationer hjelper til å stabilisere ladninger i systemet.

Utskilling av bikarbonat fra røttene betyr at CO_2 som går inn i økosystemet i gassform forlater det som anion og må følges av et kation. H_2CO_3 kan ikke gjøre jorda surere enn pH 5.0, men kan gi utvasking av alkali og jordalkaliekationer.

Fluorid

Fluorid har gitt stor skade på gran og furu nær aluminiumsverk f.eks. i Årdal. Både flussyre (HF) og fluorid (F^-) gir **fluorose**. Nålene blir brune fra spissen og innover. Fluorid gir skade sannsynligvis ved utfelling av kalsiumfluorid. Kalsium spiller en viktig styringsfunksjon i metabolismen. Fluorid hemmer også ATPase aktivitet og påvirker derfor energimetabolisme og transportsystemene i planter.

Kvikksølv

Kvikksølv tas ikke opp av plantene, men kan avsettes på overflatene som tørr- og våtavsetninger. Metallisk kvikksølv fordampes lett ut i atmosfæren. Kvikksølv adsorberes lett til organiske og uorganiske partikler. I atmosfæren skjer det oksidasjon av metallisk kvikksølv (Hg) til Hg^{2+} . Både Hg^{2+} og CH_3Hg (metylkvikksølv) er lett løselig i vann. Kvikksølv kan metyleres både abiotisk og biotisk. Hg^{2+} kan reduseres til Hg^+ av organiske syrer og humusmateriale. Hg^+ disproporsjonerer raskt til Hg^{2+} og Hg. Kvikksølv kan også omsettes av sulfatreduserende og metanogene bakterier. Hg og CH_3Hg^+ er giftig for de fleste organismer. Enzymet kvikksølvreduktase som bruker NADPH kan omdanne Hg^{2+} til Hg som deretter kan fordampe. Hg^{2+} kan også binde seg til proteiner bl.a. til SH-gruppen i cystein.

Klor

Klor (Cl_2) brukes til desinfisering av drikkevann og til oksidasjon av Fe^{2+} , Mn^{2+} og organiske stoffer. Når klor løses i vann lages hypokloritt (HOCl) som er en kraftig oksidant:

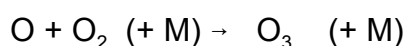


Et av problemene med bruk av klor i drikkevannrensing er muligheten for dannelse av organiske klorforbindelser. Kalsiumhypokloritt og Klorin® (natriumhypokloritt i NaOH) brukes ofte til å overflatesterilisere frø og annet plantemateriale.

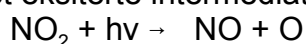
Fotokjemiske oksidanter

Fotokjemiske oksidanter er oksiderende stoffer i atmosfæren - ozon (O_3), hydrogenperoksid (H_2O_2), hydroksylradikal ($\text{OH}\cdot$) og peroksyacetylnitrat (PAN). Ozon er den viktigste av disse. Navnet fotokjemisk angir sollysets betydning i disse reaksjonene.

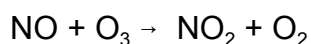
Ozon i troposfæren (bakkenært ozon) dannes under naturlige betingelser i en **ozonsyklus** som gir bakgrunnsverdiene for ozon. Atomært oksygen reagerer med dioksygen og danner ozon:



O (^3P) - atomært oksygen (triplett) dannes ved fotokjemisk spalting (fotolyse) av nitrogendioksid for lys med lavere bølgelengde enn 420 nm. M er et tredje molekyl som stabiliserer det eksiterte intermediet



NO reagerer raskt videre med ozon:



Ozoneepisoder med økende ozonkonsentrasjoner i troposfæren oppstår når nitrogenmonooksid (NO) reagerer med andre stoffer i atmosfæren enn ozon. Dette er stoffer som skyldes luftforurensninger bl.a. peroksyradikaler av typen hydroperoksy ($\text{HO}_2\bullet$), og metylperoksy ($\text{CH}_3\text{O}_2\bullet$).

Eks. $\text{NO} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}\bullet$

Peroksyradikalene kommer fra andre stoffer i atmosfæren som alkaner, alkener og aldehyder (bl.a. formaldehyd).

Flyktige organiske karbonforbindelser i atmosfæren (VOC) som er nødvendig for dannelsen av ozon kan være antropogene eller biogene. Planter skiller ut store mengder terpener. Dessuten skiller de ut isopren laget fra dimetylallyldifosfat katalysert av enzymet **isopren syntase**. Acetaldehyd kan skilles ut fra blader fra planter og trær hvor røttene vokser anaerobt. Etanol i røttene dannet ved etanolgjæring fraktes via xylem og floem og oksideres i bladene til acetaldehyd og edikksyre.

Kreuzwiser, J., Scgnitzler, J.-P., Steinbrecher, R.: Biosynthesis of organic compounds emitted by plants. Plant Biol. 1 (1999)149-159.

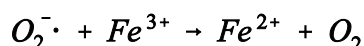
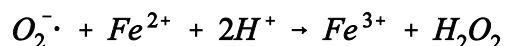
Sollys er nødvendig for radikaldannelse i atmosfæren. Det kan forventes at radikaldannelsen øker hvis det beskyttende ozonlaget i stratosfæren reduseres, og i tillegg øker de direkte UV-skadene

Ozon kan være med å øke de oksiderende prosesser i planten.

Oksygen som et resultat av spaltingen av vann i fotosyntesen danner grunnlaget for utviklingen av de fleste av artene som lever på jorda. I atmosfæren antar man at det finnes ca. 37 Emol oksygen ($1\text{Emol}=10^{18}$ mol) og i havet løst ca. 0.4 Emol oksygen. Oksygen deltar i celleåndingen (respirasjonen) ved å motta elektroner. Oksygen er en kraftig oksidant. Oksygen kan oksidere transisjonsmetallene jern (Fe^{2+}), mangan (Mn^{2+}) og vanadium (V^{4+}). I noen tilfeller dannes superoksidanionradikalet ($\text{O}_2\text{-}\bullet$), hydroperoksyldradikalet ($\text{HOO}\bullet$), og hydroksylradikalet ($\text{OH}\bullet$). Hydroksylradikalet er en

meget kraftig oksidant. Oksygen er det 8. elementet i det periodiske system. Vi kan si at oksygen i grunntilstanden er et biradikal. Superoksidradikalet er i pH likevekt med hydroperoksyldradikalet ($\text{HO}_2\cdot$) med pK_a -verdi 4.8.

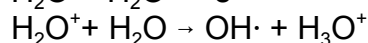
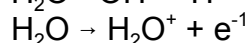
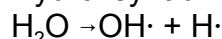
Hydrogenperoksid er ustabil og disproporsjonerer til oksygen og vann. Superoksidradikalet er også ustabil og disproporsjonerer til oksygen og hydrogenperoksid. Superoksidradikalet kan både oksidere og redusere transisjonsmetaller:



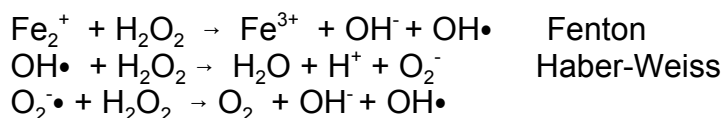
Superoksidradikalet kan derved være med i en syklisk omsetning av jern.

Hydrogenperoksid (H_2O_2) kan omdannes til hydroksylradikalet ($\text{OH}\cdot$) ved overføring av elektroner fra toverdige jern.

Hydroksylradikalet ($\text{OH}\cdot$) kan også dannes ved radiolyse av vann:

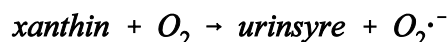


I et reagensglass kan vi få dannet **Fentonreaksjon** og **Haber-Weiss reaksjoner** med jernchelater:



Hydroksylradikalet kan hydroksylere en rekke aromatiske forbindelser. For eksempel vil Fe^{2+} -chelater hydroksylere salicylsyre til 2,3-dihydroksybenzoesyre, 2,5-dihydroksybenzoesyre og catechol. 4-hydroksybenzoesyre blir hydroksylert til 3,4-dihydroksybenzoesyre og hydrokinon

Xanthin oksidase er et enzym som produserer superoksidradikaler:



Tålegrensene for ozon sett i relasjon til planter er satt til $150 \mu\text{g m}^{-3}$ som timesmiddel. **AOT40** (accumulated exposure over a threshold of 40 ppb) er en annen måte å angi tålegrense (ECE) for ozon. Denne beregnes ved å summere forskjellen mellom timesmiddelkonsentrasjon og 40 ppb for hver time som overstiger en ozonkonsentrasjon på 40 ppb.

Enheten på AOT40 er $\text{ppb}\cdot\text{h}$ eller $\text{ppm}\cdot\text{h}$ og det er foreslått forskjellige tålegrenser for forskjellige vegetasjonstyper. F.eks. AOT40 lik $10 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ for skog i vekstsesongen og AOT40 lik $700 \text{ ppb}\cdot\text{h}$ for landbruksvekster. De eldste bladene på en plante er de som

viser først synlig skade etter en ozoneksponering.

Vegetasjonstype og gass	Kritisk nivå $\mu\text{g m}^3$ (UNECE 1993)
Svoveldioksid (årlig og vintermiddel)	
Landbruksvekster	30
Naturlig vegetasjon og skog	20
Lav-vegetasjon	10
Nitrogenoksider (NO + NO ₂)	
Årlig middel	30
4-timers middel	95
Ammoniakk	
1-timers middel	3300
1-dagers middel	270
1-månedsmiddel	23
1-årsmiddel	8

Tabell som viser kritiske tålegrenseverdier for noen vegetasjonstyper og luftforurensninger.

Oksygen og planter

Oksygen er et biprodukt ved spalting av vann i fotosyntesen. En ny æra i jordas utvikling startet med de fotosyntetiserende blågrønnbakteriene. Disse bruker vann som elektronkilde til å redusere luftas karbondioksid til sukker. Plantene fikk den samme form for fotosyntese og oksygenkonsentrasjonen i atmosfæren stiger til de 21% vi har idag.

Oksygen fra fotosyntesen danner grunnlaget for utviklingen av de fleste artene som lever på jorda. Oksygen, det 8. element i det periodiske system, deltar i respirasjonen (celleåndingen) ved å motta elektroner. Oksidasjon av organiske substrater med oksygen frigir energien som er lagret i substratet og endeproduktene er karbondioksid og vann. Ringen er sluttet.

Samtidig er oksygen en konstant trussel mot alt aerobt liv.

Oksygenets kjemi

Oksygen, eller dioksygen, er satt sammen av to oksygenatomer. Vi tar i bruk modeller for å kunne forestille oss hvordan oksygenatomene ser ut. En slik modell er **elektronskallmodellen**. Elektronene er ordnet i skall rundt kjernen av oksygenatomet. Det indre K-skallet hvor det er plass til 2 elektroner og L-skallet hvor det er plass til 6 elektroner. Vi kan ta i bruk en modell til, **elektronskymodellen**, som viser at elektronene svever som skyer rundt atomkjernen. Formen på elektronskyene avhenger av hvilket orbital vi ser på.

Ifølge Erwin Schrödinger kan vi bare snakke om **sannsynligheten** for å treffe på et elektron rundt atomkjernen. Fordelingen av disse sannsynlighetene kalles **orbitaler**. Eller sagt på en annen vis. På samme måte som lys kan elektronene betraktes både

som partikler og bølger. Orbitalene er bølgefunksjonen for elektronene og sier noe om i hvilken energitilstand elektronene befinner seg. Shrödingerligningene beskriver sannsynligheten for å treffe på et elektron rundt kjernen på et bestemt sted.

K-skallet inneholder en orbital, 1s. I hver orbital er det bare plass til 2 elektroner og disse spinner hver sin vei (**Paulis eksklusjonsprinsipp**). Vi forestiller oss at elektronet spinner rundt akselen på samme måten som vår planet eller som en snurrebass som kan rotere den ene eller andre veien.

Av de 6 elektronene i L-skallet befinner 2 stykker seg i 2s orbitalen og de 4 siste i tre 2p orbitaler. To av 2p orbitalene har bare ett elektron, men disse har til gjengjeld **parallele spinn**. Ifølge Hundts regel har elektroner med parallele spinn lavere energi enn tilsvarende par med motsatt spinn. Spinnene gir små **magnetfelter**. Når 2p orbitaler i atomært oksygen hybridiseres får π^* orbitalet lavere energi enn σ^* .

Oksygenmolekylet - triplett og singlett oksygen

Elektronene lager skyer rundt molekylene på samme måte som rundt atomene. Blandes de 5 atomorbitalene for hvert oksygenatom gir dette 10 **molekylorbitaler** med ialt 16 elektroner. Molekylorbitalet med lavest energi er σ (sigma) orbitalet som tilsvare s-orbitalet i atomet. π (pi) orbitalet i molekylet tilsvare p-orbitalet i atomet. Orbitalene fra hvert oksygenatom ordnes i molekylorbitaler som vist på figuren.

Orbitalene kan deles i **bindende** og **antibindende orbitaler**. Elektronene i de antibindende orbitalene, merket med $*$, har høyere energi enn de bindende orbitalene. To motsatt spin gir **magnetfelt** lik 0. Siden oksygenmolekylet har elektroner i $2p\pi^*$ orbitalet med parallele spin får oksygenmolekylet et magnetfelt enten +1 eller -1. Dette uttrykkes i det totale spin $S = \pm 1$. Det vil si at oksygenmolekylet ikke er megnetisk nøytralt, men paramagnetisk. Flytende oksygen vil kunne tiltrekkes av en magnet.

Multiplisiteten M angir antall mulige orienteringer av det totale spinn:

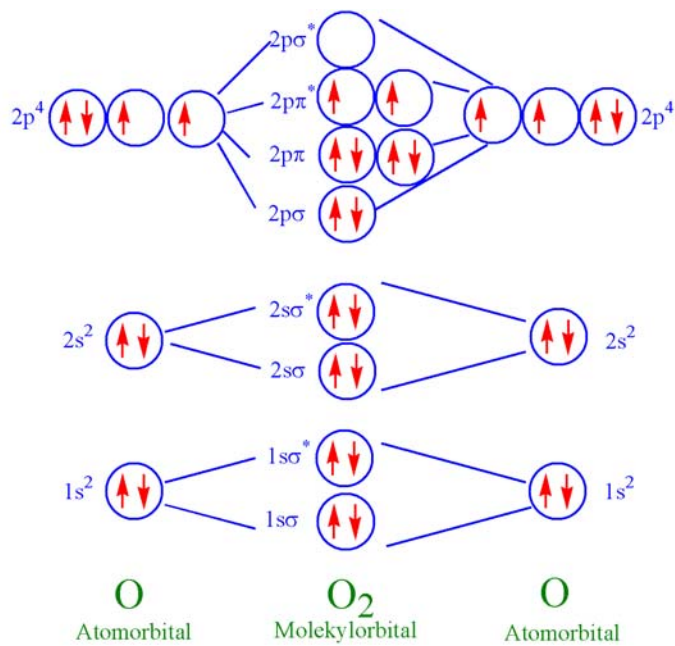
$$M = 2 |S| + 1$$

I grunntilstanden av molekylært oksygen blir $M=3$, det vil si et **triplettstadium**. Dette er **triplett oksygen** (3O , 3O). Oksygenmolekylet kan motta energi og gå over i et **singlettstadium** hvor spinnene i $2p\pi^*$ orbitalet blir antiparallele. Dette gir $S=0$ og $M=1$.

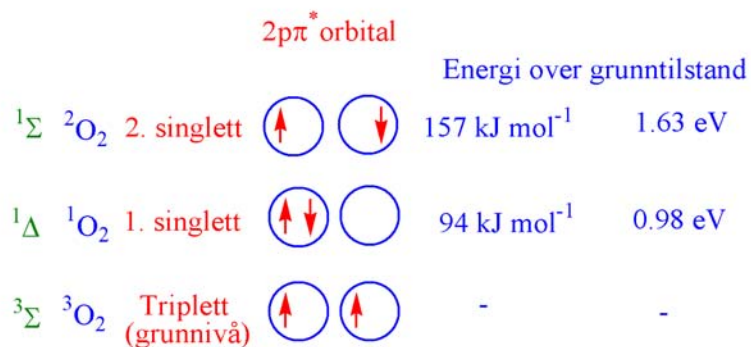
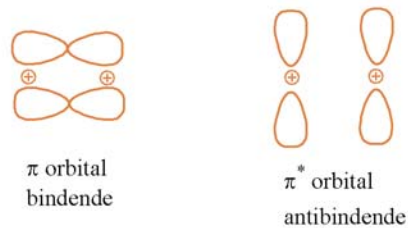
Singlett oksygen (1O_2 , 1O) strider altså mot Hundts regel og oppstår når oksygenmolekylet tilføres energi.

Oxygen Radicals in Biological Systems. Methods in Enzymology 105 (1984). Academic Press.

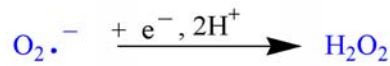
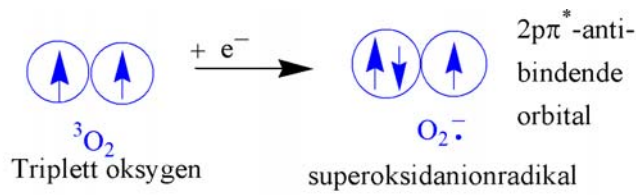
Fenton, H.J.H.: Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. J. Chem. Soc. Trans. 65 (1894) 899-910.



De 16 elektronene fra to oksygenatomer fordeles rundt atomkjernene i dioksygen ifølge regelen til Pauli og Hund. Pilene viser retningen på elektronenes spin. Legg merke til $2p\pi^*$ antibindende orbital med parallelle spin



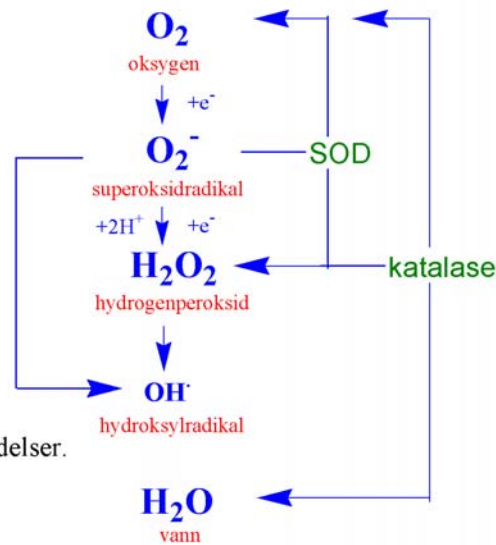
Elektronspin i $2p\pi^*$ orbital i dioksygen (O_2) i triplett og singlett tilstand. Oksygen kan eksiteres til to singlettnivåer hvorav 1. singlett kan dannes i biologiske systemer.



Når oksygen mottar ett elektron dannes et superoksidradikal. Mottas ytterligere ett elektron og to protoner dannes hydrogenperoksid.

Multiplisitet: $M = 2 \left| S \right| + 1$
 Spin +1/2 og -1/2 gir magnetfelt 0
 spin +1/2 og +1/2 gir magnetfelt 1
 Triplett oksygen: $M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$
 Singlett oksygen: $M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$

Det er multiplisiteten som angir navnene singlett og triplett brukt om oksygen og klorofyll.



Sammenheng mellom oksygenforbindelser.
 SOD - superoksid dismutase



GSH

GSSG

Tripeptidet glutathion består av aminosyrene glutamat (glu), cystein (cys) og glycine (gly). GSH- glutathion i redusert form. GSSG - glutathion i oksidert form. Glutathion fungerer også som et reservoar for svovel.

Fotosensitisering og fotodynamiske effekter

Fargestoffer (klorofyll, riboflavin, hypericin, psoralener, curcumin, α -terthienyl, metylenblått, eosin etc.) kan fange opp lys og overføre lysenergien til oksygen i grunntilstanden, som derved omdannes til singlett oksygen. Denne prosessen kalles **fotosensitisering**. Singlett oksygen er skadelig for alle levende organismer. De skadelige effektene av lys sammen med oksygen og et fargestoff kalles **fotodynamiske effekter**.

Det er bare elektroner med motsatt spinn som kan kobles og lage elektronparbinding. De fleste molekylene har elektronene i par med motsatte spinn. Disse reagerer tregere med oksygen i grunn tilstanden som har parallelle spinn i $2p\pi^*$ orbitalet. Derfor er triplett oksygen et lite reaktivt molekyl sammenlignet med singlett oksygen.

Karotenoider beskytter planten

Plantenes kloroplaster er et ideelt sted for å lage singlett oksygen. Klorofyll fanger opp energien i lyspartiklene og eksiteres til **første singlett klorofyll** (rødt lys) eller til **andre singlett klorofyll** (blått lys). Singlett klorofyll har kort levetid. Snus spinnnet for et elektron i klorofyllmolekylet kan det lages et triplett-stadium av klorofyll som har lang levetid (10^{-3} sekunder). Dette er lang nok tid til at lysenergien kan overføres fra klorofyll til oksygen slik at singlett oksygen dannes.

Levetiden for singlett oksygen i vann er ca. 4 μ sekunder, men i upolare løsningsmidler er levetiden opptil 100 μ sekunder. Det vil si at inne i membraner har singlett oksygen lang nok levetid til å reagere med proteiner og umettede fettsyrer. Umettede fettsyrer peroksidere og aminosyrene histidin, metionin og tryptofan oksidere av singlett oksygen. Av nukleinsyrene er guanin spesielt følsom for singlett oksygen.

Det er laget en rekke ugrasmidler som blokkerer plantenes evne til å lage karotenoider (f.eks. metflurazon, norflurazon, fluridon). Når plantene utsettes for lys etter å ha blitt behandlet med slike ugrasmidler har de ikke lenger mulighet til å beskytte seg mot skadelige former av oksygen, og dør.

Singlett oksygen kan omdannes til triplett oksygen ved at det sendes ut elektromagnetisk stråling med bølgelengd 1270 nm.

Sekundære stoffskifteprodukter kan gi fotodynamiske effekter

Plantene inneholder en rekke sekundære stoffskifteprodukter. Disse beskytter plantene mot ugrasetere, insekter, sopp eller andre konkurrerende planter. Noen av disse stoffene har virkningsmekanismer som gir fotodynamisk dannelse av singlett oksygen.

Perikumarter inneholder **hypericin** som gir opphav til den blodrøde fargen på et etanolektrakt fra blomstene til prikkperikum. Når den som har fått i seg hypericin utsettes for lys starter omdanningen av oksygen til singlett oksygen. Derfor: vær forsiktig med perikumbrennevin. Dyr på beite som har spist planter med fotosensitiserende stoffer kan få sår i huden når de utsettes for sollys.

Psoralener (lineære furanocoumariner) fra skjermplanter er kjent for å danne

krystbindinger med DNA når de belyses med 320-420 nm lys. En prosess som går uavhengig av oksygen. I tillegg kan psoralener gi fotodynamisk produsert singlett oksygen. Det samme gjør **α -terthienyl** fra fløyelsesblomst (*Tagetes*) og polyacetylenere.

Humus i sjøer kan også gi opphav til singlett oksygen. Lysets betydning for giftvirkningen av mange plantestoffer er lite undersøkt.

Oksygenradikaler

I d-blokken i det periodiske system er det mange grunnstoffer som har en viktig funksjon i transporten av elektroner i planten: kobber (Cu), jern (Fe), mangan (Mn), zink (Zn), nikkel (Ni), og molybden (Mo).

Hvordan elektronene er fylt opp i 3d og 4s orbitalene for jern og kobber kan vi se på figuren. Ved en-elektronoverføring som skjer via transisjonsmetallene er det alltid mulighet for å få laget radikaler. **Transisjonsmetaller** slik som jern kan lage koordinasjoner med mange ligander. Når jern er koordinert i en oktaeder-geometri slik som i hem, vil ikke de fem d-orbitalene ha samme energi. Splittingen av d-orbitalene vil gi tre d-orbitaler med lav energi og 2 d orbitaler med høy energi. De to energirike d-orbitalene blir vanskeligere å fylle med elektroner. Forskjellen i energi mellom lavenenergi og høyenergi 3d orbitaler i jern vil avhenge av hva slags ligander som bindes. Sterkt elektronegative ligander som oksygen gir stor energiforskjell, mens svake elektronegative ligander som vann gir liten energiforskjell. **Radikaler** kan i tillegg til ene-elektronoverføring via transisjonsmetallene (respirasjon, fotosyntese, cytokrom P₄₅₀) også lages ved:

- 1) enzymer (xanthin oksidase) .
- 2) homolyttisk spalting av kovalent binding.
- 3) radioaktiv stråling.
- 4) Fenton-reaksjon.
- 5) pseudosyklisk elektrontransport i kloroplastene.
- 6) ved høy temperatur.
- 7) Ultralyd.

Oksygenradikaler kan lages på den indre mitokondriemembranen ved direkte oksidering av semiubikinon radikal av oksygen, det lages superoksidanioner og mengden øker jo mer ubi quinon som er redusert.

Når oksygen tar opp et ekstra elektron lages **superoksidanionradikalet** av oksygen. Mottas ett elektron til og to protoner fås **hydrogenperoksid**.

Antioksidantforsvar: enzymer og metabolitter

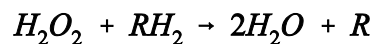
Superoksidanionradikalet og hydrogenperoksid tas effektivt hånd om av en rekke enzymer henholdsvis superoksid dismutaser eller peroksidaser og katalaser. **Superoksid dismutase** (SOD) er noen av de mest effektive enzymene vi kjenner. SOD dismuterer superoksidanionradikaler og det lages hydrogenperoksid. Det finnes flere forskjellige SOD: Cu/ZnSOD (cytosol og kloroplaster, MnSOD (mitokondrier) og FeSOD i kloroplasten hos noen arter. **Katalase** omdanner hydrogenperoksid til oksygen og vann. Katalase deltar i avgiftning av hydrogenperoksid som lages av SOD, under fotorespirasjonen, β -oksidasjon av fettsyrer og ved forskjellige typer stress. Katalase

inneholder hem og finnes i peroksisomer og glyoksysomer.

En rekke stoffer i planten som beskytter mot singlett oksygen gir også beskyttelse mot superoksidanionradikalet. Dette gjelder **askorbinsyre** (vitamin C) som er vannløselig, fettløselig **α -tokoferol** (vitamin E), karotenoider og **reduisert glutathion**. **Flavonoider** kan også ta hånd om fri radikaler. **Ubikinon** i redusert form kan virke som en antioksidant. Urinsyre har også antioksidantegenskaper.

Planter i korsblomstfamilien inneholder i tillegg dithiothiol og indol-3-karbonol som også beskytter mot oksygenradikaler.

Peroksidase er hemproteiner som oksiderer mange substrater ved bruk av hydrogenperoksid eller organiske hydroperoksider. De finnes i alle deler av plantecellen og katalyserer reaksjonen:

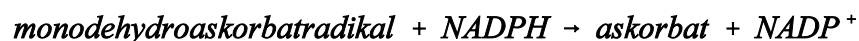


Askorbat peroksidase er eksempel på en slik peroksidase. **Askorbat peroksidase** er et hemprotein som oksiderer askorbat til askorbylradikal med hydrogenperoksid som oksidant. Konsentrasjonen av askorbat i kloroplasten er ca. 20-30 mM. Når askorbat brukes som elektrondonor omdannes det til askorbylradikal. Askorbat peroksidase bruker askorbat som elektrondonor ved reduksjon av hydrogenperoksid. I apoplasten regenereres askorbylradikalet til askorbat katalysert av NADH-askorbatradikal reduktase.

Tripeptidet **glutathion** er hovedformen av løselig thiol i planten. Glutathion har også lagringsfunksjon for svovel. Glutathion sammen med askorbat fjerner effektivt hydrogenperoksid via **askorbat-glutathion syklus**.

Glutathion kan også brukes av planten til å avgifte f.eks. ugrasmidler ved konjugering katalysert av **glutathion-S-transferase**.

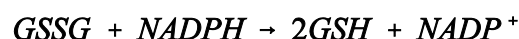
Monodehydroaskorbatradikalet omsettes videre av enzymet **monodehydroaskorbat reduktase** med NAD(P)H som elektrondonor:



Det er også mulighet for at to monodehydroaskorbatradikaler kan reagere med hverandre slik at man får askorbat og dehydroaskorbat som produkt. Dehydroaskorbat kan deretter ved hjelp av glutathion omdannes til askorbat katalysert av enzymet **dehydroaskorbat reduktase**:



Glutathion reduktase regenerer redusert glutathion (GSH) fra den oksiderte formen (GSSG) ved hjelp av NAD(P)H:



α -tokoferol (vitamin E) er fettløselig og finnes i spesielt høye konsentrasjoner i thylakoidmembranene i kloroplastene. α -tokoferol kan:

1) avgifte singlett oksygen og hydroksylradikaler. Oksidasjonsproduktene er tokoferyl kinon og kinon epoksid. 2) quenche singlett oksygen ved resonansenergioverføring. Ett

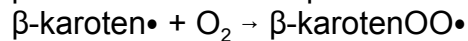
molekyl α -tokoferol kan avgifte opptil 120 singlettoksygenmolekyler før det selv blir oksidert.

3) hindre fettsyreperoksidering ved å bryte kjedereaksjonen. Vitamin E reduserer fettradikaler og blir selv oksidert til α -chromanoksylnradikal. α -tokoferol regenereres ved hjelp av askorbat og glutathion.

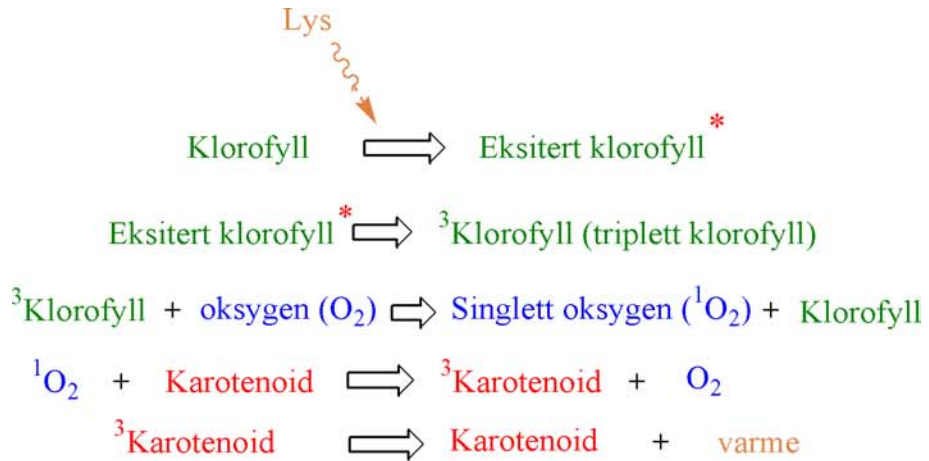
Antioksidantforsvaret hos planter er helt vitalt for å sikre overlevelse i en oksygenatmosfære.

Karotenoidene spiller en viktig rolle i oksidantforsvaret og antioksidanteffekten til karotenoidene er forskjellig fra quenchingen av singlett oksygen.

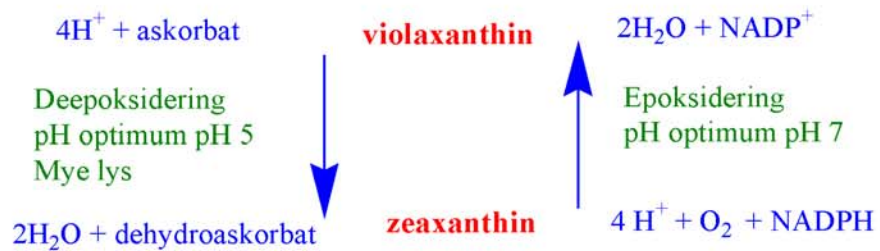
Karotenoidene kan også inngå i følgende reaksjoner:



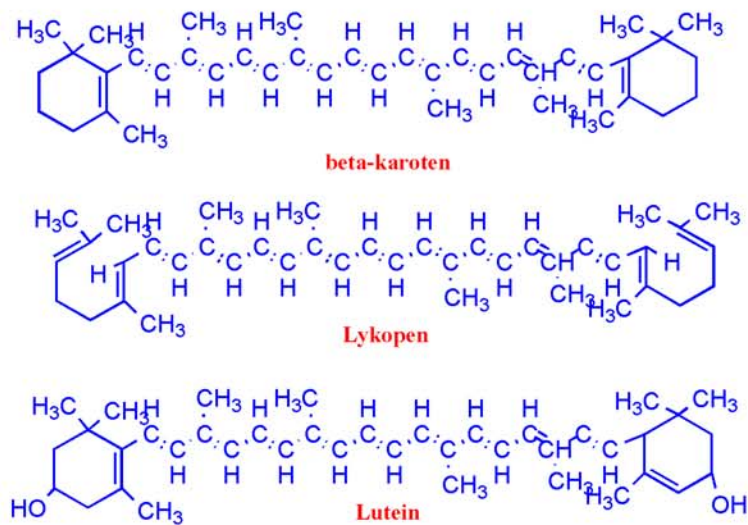
Både $\beta\text{-karoten}\bullet$ og $\beta\text{-karotenOO}\bullet$ er inaktive produkter.



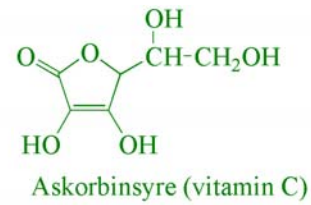
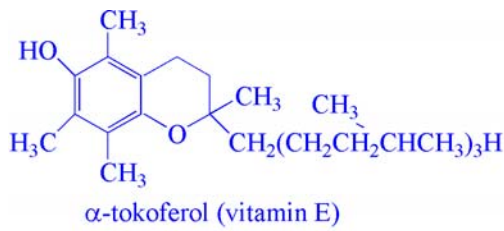
Karotenoider kan fjerne eksitasjonsenergi fra singlett oksygen i form av varme. Eksitert klorofyll kan omdannes til triplett klorofyll og triplett klorofyll har lang nok levetid til å overføre eksitasjonsenergien til oksygen som derved omdannes til singlett oksygen.



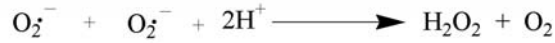
VAZ-syklus brukes til å fjerne overskudd av eksitasjonsenergi i fotosyntesen



Eksempler på karotenoider



Superoksid dismutase



Askorbat peroksidase



ikke-enzymatisk



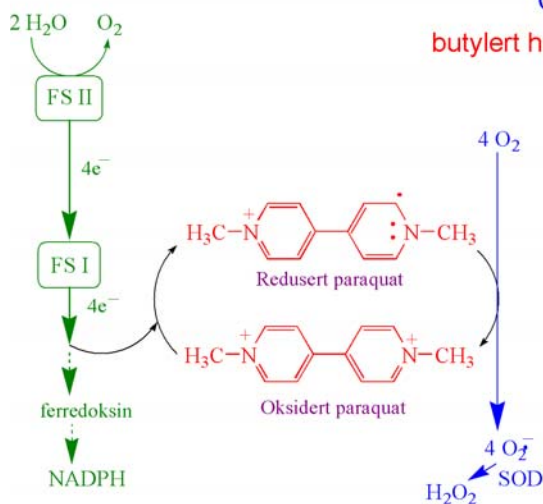
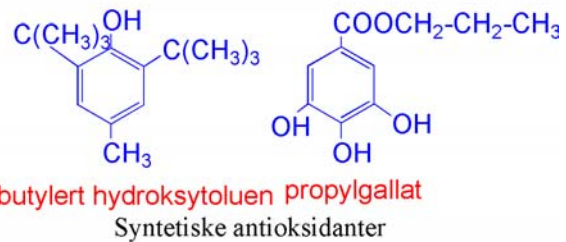
Glutathion reduktase



Katalase



Naturlig forekommende antioksidanter og antioksidantzymer.



Ugrasmiddelet paraquat er et kationradikal som fjerner elektroner fra fotosyntesens elektrontransportkæde og danner giftige reaktive oxygenforbindelser.

VAZ syklus

Xanthofyllsyklus (VAZ syklus) i kloroplasten er koblet sammen med fotosyntesen og fjerner overskudd av eksitasjonsenergi. Syklusen bruker karotenoidene violaxanthin, antheraxanthin og zeaxanthin. Er det mye lys omdannes violaxanthin til zeaxanthin. Er det lite lys omdannes antheraxanthin og zeaxanthin til violaxanthin. Lysblad inneholder mer av karotenoidene violaxanthin, antheraxanthin og zeaxanthin enn skyggeblad. Epoksideringen med pH optimum ca. 7 bruker NADPH fra stroma og de-epoksideringen med pH optimum ca. 5 på lumensiden av membranen bruker askorbat. Systemet brukes til å regulere reduktantnivået i kloroplasten. Når det er et overskudd av eksitasjonsenergi vil violaxanthin bli de-epoksidert til zeaxanthin via antheraxanthin. Når lys blir begrensende faktor vil pH stige i lumen i kloroplasten og zeaxanthin re-epoksideres til violaxanthin. VAZ-syklus er plassert i det lyshøstende kompleks i fotosystem I og II. Mengden xanthofyll i forhold til klorofyll øker når plantene vokser ved høyere lysintensitet.

Eksempler på **antioksidanter** fra planteriket::

☞ **Vitaminer** (vitamin C, vitamin E)

☞ **Thioler** (reduisert glutathion, cystein, methionin)

☞ **Flavonoider**: *Anthocyaniner* (cyanidin, delphinidin, oenin). *Flavon-3-oler* (quercetin, kaempferol). *Flavoner* (rutin, apigenin, chrysin, luteolin). *Flavan-3-oler* (epicatechin, fra te: epigallocatechiner, epicatechin gallat, epigallocatechin gallat). *Flavanoner* (naringenin, hesperidin, hesperetin, taxifolin, narirutin). *Hydroksycinnamater* (kaffeinsyre, klorogensyre, ferulinsyre p-coumarat). *Theaflaviner* fra te : (theaflavin, theaflavin-3-gallat, theaflavin digallat).

Reaktive svovelforbindelser som f.eks. $RS\cdot$, $RSOO\cdot$, $RSO\cdot$ dannet fra thioler, kan på lignende måte som reaktive oksygenforbindelser gi skader på DNA, protein og fettsyrer. Det finnes **thiolspesifikke antioksidantenzym**er som har en reduserende funksjon i cellen.

Oksygenradikaler og aldring

Alt levende liv begynner å eldes fra det øyeblikk det fødes. Det vi forbinder med aldring hos planter er at grønnfarget klorofyll forsvinner og bladene blir gule. Plantene viser stor variasjon i hvor raskt aldringen skjer. Vårskrinneblom (*Arabidopsis thaliana*) spirer, blomstrer, setter frø og dør i løpet av 30 dager. Den andre ytterligheten er urfuru (*Pinus aristata*) som blir nesten 5000 år gammel. Toppaldring kalles fenomenet hvis de overjordiske delene av en plante dør, mens røtter og rotstokk overlever. Hos løvtrær og busker er det sesongvariasjoner i aldringen.

Levealderen til ettårige planter kan forlenges ved å fjerne blomster, frukt og frø. Det er velkjent at blomstringen hos en plante kan forlenges ved å fjerne visne blomster før de dør og danner frukt. Dette betyr at aldring er koblet til indre signaler ved blomstring og frøproduksjon. Men også miljøet påvirker. Dyrkes en kortdagsplante under lange dager eller en kuldekrevede plante ved høy temperatur utsettes aldringen.

De delene av planten som skal sikre at planten overlever som art har monopol på næringstilførselen. Dette gjelder både de vegetative deler (rotstokk) og frøene.

Aldring relatert til akkumulering av produkter fra **malondialdehyd** (MDA). MDA er et giftig, ikke nedbrytbart produkt fra friradikal fettperoksidering. MDA danner kompleks med DNA og organisk stoff som akkumuleres. MDA lager også kryssbindinger med proteiner

Oksygenradikaler deltar i aldringsprosessen. Ultrafiolett lys og radioaktiv stråling er også med å gi aldringsfenomener.

Cytokininer, ungdomshormonene i plantene, er en gruppe stoffer som stopper og forsinker aldring.

Aldringshormonet i planter er eten. Plantene sørger for modning av frukt og bær og kvitter seg med bladene om høsten. Dette er styrte aldringsprosesser hvor aldringshormonet eten deltar.

Det siste trinnet i biosyntesen av eten fra en syklisk aminosyre (1-amino-cyklopropan 1-karboxylsyre) er katalysert av oksygenradikaler.

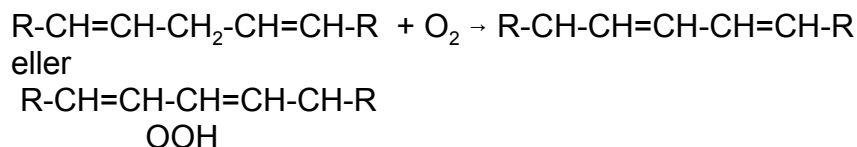
I en **frøbank** i jorda kan frø holde seg levende inntil 10.000 år (*Lathyrus arcticus*) hvis frøskallet er hardt og lite gjennomtrengelig for oksygen og det oppbevares kaldt. En annen teori for aldring er **telomere** på kromosomene som virker som et mitotisk timeglass.

Økende oksidantproblem

Det er en hårfin balanse mellom oksygenforgiftning og det at det meste av livet vi kjenner er avhengig av oksygen. Derfor er det også grunn til bekymring for økende konsentrasjoner i troposfæren av fotokjemiske oksydanter (ozon, peroksyacetylnitrat etc.) som resultat av luftforurensninger.

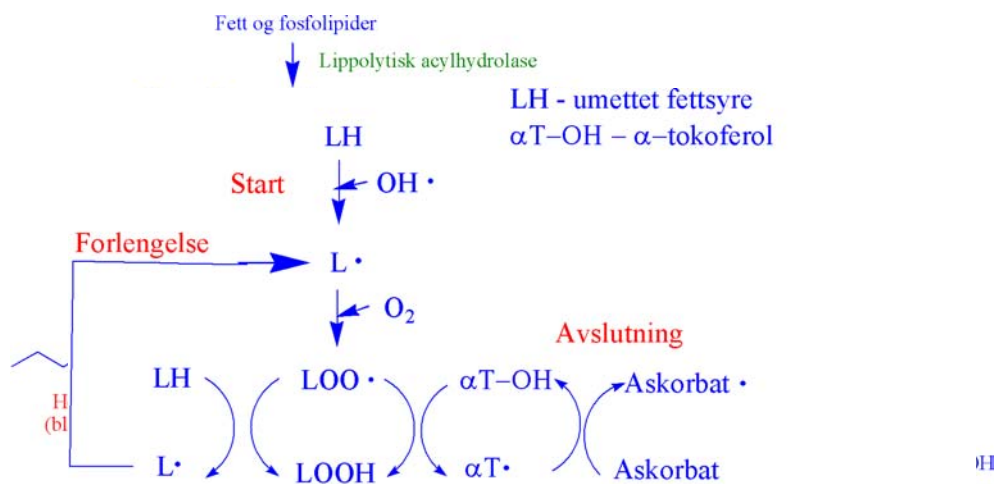
Lipoksygenaser

Lipoksygenaser er en gruppe enzymer som er vanlig forekommende hos planter. De katalyserer følgende reaksjoner:



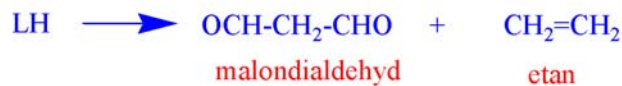
Lipoksygenaser er en type enzymer som gir peroksidering av fettsyrer. Hos dyr deltar lipoksygenase i syntesen av prostaglandiner fra umettede fettsyrer. Hos planter deltar de bl. a. i syntesen av jasmonat fra umettet linolensyre.

Små mengder av Fe -og Cu-ioner sammen med fettsyreperoksider kan gi opphav til epoksider, C=O-forbindelser og hydrokarboner som f.eks. etan.

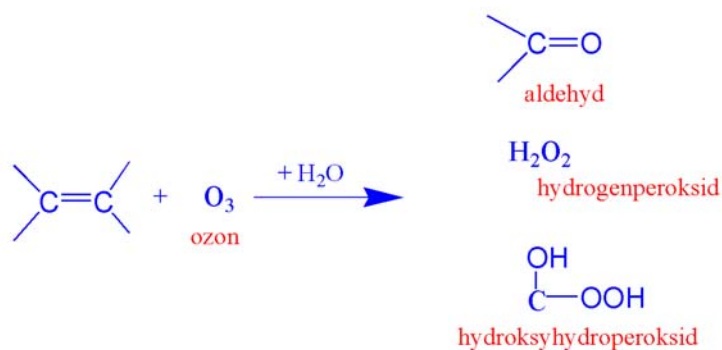


Oksidering av umettede fettsyrer (LH). Reaksjonen startes med et hydroksylradikal og det dannes et fettsyreradikal som kan oksideres til et fettsyreperoksyradikal vha. oksygen. Reaksjonen virker autokatalyttisk og stopper ikke før reaksjon med en antioksidant f.eks. α-tokoferol

som omdannes til et α-tokoferolradikal. α-tokoferolradikalet kan reagere med askorbinsyre og det dannes et askorbinsyreradikal som regenereres tilbake til askorbat vha. redusert glutathion.



Umettede fettsyrer kan i reaksjoner katalysert av transisjonsmetaller omdannes bl.a. til malondialdehyd og etan.



Ozon kan reagere med karbon=karbon dobbeltbindinger

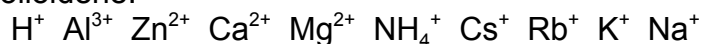
Radioaktivitet og planter

Radioaktivt cesium følger med kalium og kalsium med strontium

Opptaket av radioaktivt cesium i planter, ^{134}Cs og ^{137}Cs med halveringstider henholdsvis 2 og 30 år, har vært ansett som et av de største miljøproblemene ved radioaktiv forurensning. Resultatet etter Tsjernobylulykken i 1986 kommer vi til å merke i minst 50 år til hos oss. Cesium bindes sterkt i jorda og kan gradvis gjøres tilgjengelig for plantene. Kalium og cesium hører begge med til **alkalimetallene** i det periodiske system og har derved mange like kjemiske egenskaper. ^{90}Sr (strontium) og plutoniumisotoper og radioaktivt jod (med kort levetid) skaper også store miljøproblemer). Strontium hører med i gruppen **jordalkalimetallene** i det periodiske system. Radioaktivt strontium (^{90}Sr) vil følge kalsium inn i plantene. Hos mennesker og dyr vil strontium lagres i beinvevet. Planter som f.eks. blåbær kan ha et høyt innhold av ikke-radioaktivt strontium.

Jorda inneholder negativt ladete **kolloider** bestående av aluminiumsilikater (leirpartikler 1 -100 μm) og humussubstanser. Ioner med positiv elektrisk ladning (kationer) bindes til kolloidene. Jo større ladning kationene har desto sterkere bindes de til kolloidene. For kationer med samme ladning bindes de med minst ioneradius i hydratisert tilstand hardest. Et ion (gr. *ion*= vandrer) er et atom med elektrisk ladning.

Vi får følgende rekke av kationer hvor de lengst til venstre bindes hardest til kolloidene:



Vi ser at cesium bindes hardere til kolloidene enn kalium. Kalium kan bli byttet ut av alle ionene til venstre for seg i rekken over, inklusivt av cesium.

Kalium utgjør 0.2 -3 % av det totale mineralinnholdet i jorda. Mesteparten (ca. 80%) foreligger bundet i krystallgitter f.eks. feltspat. Resten er bundet til leirmineraler og fritt i jordvæsken i likevekt med leirmineralene.

Leirmineralene er det endelige forvitningsprodukt av silikatmineralene. De kan ha to sjikt (kaolinitt), tre (illitt, vermikulitt, montmorillonitt) eller flere sjikt (kloritt). Leirmineralene har store ytre og indre overflater og har stor evne til å binde vannmolekyler og ioner mellom sjiktene.

I et land som Norge som utsettes for store mengder surt regn vil etterhvert cesium frigis fra de øverste par cm av jordlaget og vil kunne bli gjort tilgjengelig for plantene. Cesium havner også etterhvert ut i vann og vassdrag.

Kalium bindes lite til organiske forbindelser i jorda, slik at de organiske kaliumreservene er små (mindre enn 0.1% K i råhumus).

Radioaktivt cesium i jord og vegetasjon i våre områder stammer fra kjernevåpenprøver og ulykker ved kjernekraftverk.

Få måneder etter nedfall av radioaktivt cesium minsker betydningen av avsetningen på overflatene av vegetasjonen. Større betydning får da overføringen av radioaktive nuklider fra jord til planter og transport i næringskjedene.

Fysiske, kjemiske og biologiske faktorer påvirker hvor fast de radioaktive nuklidene er bundet i jorda og hvor tilgjengelig de er for plantene.

Innholdet av kalium er høyt i plantene og opptak og tilgang på kalium vil ha stor

betydning for opptaket av radioaktivt cesium. Radioaktivt cesium forekommer fritt i planten som.

Den biologiske halveringstiden for en radioaktiv nuklide er definert som tiden det går før 50% av den radioaktive nukliden er aktivt utskilt fra det biologiske system via biologiske prosesser.

Den **effektive halveringstiden** er tiden som går med før 50% reduksjon i innholdet av den radioaktive nukliden uten hensyntagen til om det er ytre fysiske eller indre biologiske mekanismer for utskillelsen.

Konsentrasjonen av radioaktivt cesium varierer sterkt selv innen et lite område. Dette skyldes:

- ☞ Mengde, type og forvitningsgrad av leirmineralene.
- ☞ Mengden av organisk stoff i jorda.
- ☞ Mengden av kalium og andre kationer bundet til leirmineralene.

I arktiske og alpine strøk er vekstsesongen kort, sommertemperaturen lav og nedbrytningen liten. Dette har stor betydning for den biologiske halveringstiden. Langlevete fisjonsprodukter akkumuleres derfor i alpine strøk.

I sørlige og tempererte strøk vil de biologiske systemene rense seg selv ved sin aktive vekst, forutsatt at det ikke blir noen ny tilførsel av radioaktivitet.

Lav og sopp viser stort opptak av radioaktivt cesium. Mykorrhiza vil ha stor betydning for opptaket av radioaktive isotoper i trær. Spesielt på sur jord blir opptaket stort.

Stråledosene som plantene utsettes for er så små at det sannsynligvis ikke vil øke mutasjonsfrekvensen hos plantene. Større er den økonomiske betydningen når radioaktivt cesium i matvarer overstiger tiltaksgrensene. *Deinococcus radiodurans* er en ekstrem stråleresistent bakterie isolert nær atomreaktorer og andre strålekilder.

Radioaktivt teknesium

Teknesium (Tc) har bare ustabile isotoper og hører hjemme i mangangruppen i det periodiske system og tas opp av plantene sannsynligvis sammen med mangan. Teknesium er et av spaltningsproduktene fra atomreaktorer. Utslipp av teknesium fra gjenvinningsanlegget for brukt kjernebrensel i Sellafield i England er blitt funnet igjen i alger langs norskekysten.

Radioaktivitet

Det er tre **naturlige radioaktive serier** i naturen.

- 1) **Uran-radiumserien** som starter med ^{238}U og ender med ^{206}Pb
- 2) **Thoriumserien** $^{232}\text{Th} \Rightarrow ^{208}\text{Pb}$
- 3) **Actiniumserien** $^{235}\text{U} \Rightarrow ^{207}\text{Pb}$.

Skadevirkningene av radioaktive stoffer ble oppdaget før radioaktiviteten. Gruvearbeidere i Schneeberg og Joachimstahl fikk lungekreft. I 1885 ble det brukt de lysende egenskapene til thorium-cerium oksid (Welshbach-gasmantel). Uranoksid ble brukt til å gi oransje farge på glass. Små mengder radium sammen med Zn-sulfid ga scintillasjon og ble brukt i lysende klokker, kompass og i lysende maling. For å få tynne streker slikket de kvinnelige arbeiderne på penselen og resultatet ble beinkreft. Leukemi

var en relativt sjelden sykdom som økte hos de overlevende etter Hiroshima og Nagasaki. Etter oppdagelsen av røntgenstråler og radium ble man oppmerksom på farene. Brukt reaktorbrensel har blitt brukt i panserbrytende granater i krigen mot Irak og i NATOs krigføring mot Jugoslavia. I 1928 ble ICRP (International Commission on Radiological Protection) opprettet. I USA ble i 1929 NCRP dannet (The National Council on Radiation Protection and Measurement). Jod, kobolt, uran og radium kan tas opp av plantene selv om de ikke synes å ha noen funksjon. Uran finnes i naturen som ^{238}U (99.28%), ^{235}U (0.71%), og ^{234}U (0.0058%). ^{235}U kan spaltes og man må anrike denne ved en gassdiffusjonsprosess. I **lettvannsreaktorer** hvor vann brukes som moderator og til kjøling brukes 1-2 % av energien i uran. I **formeringsreaktorer** (breeder) hvor ^{238}U og ^{232}Th + neutroner gir ^{239}Pu og ^{233}U brukes 75 % av energien.

Ved spaltning av uran eller plutonium fås en rekke **fisjonsprodukter** (fisjon-lat. findere=spalte). Jo lenger tid uranstavene i en kjernereaktor bestråles med nøytroner, jo større mengde fisjonsprodukter bygger det seg opp. Etterhvert blir det så meget av slike produkter at de "forgifter" reaktoren ved å fange inn nøytroner som skulle ha vært brukt til å spalte uran. Uranstavene må da regenereres i en gjenvinningsanlegg for kjernekraftavfall.

I august 1963 ble prøvestansavtalen undertegnet av U.S.A, U.S.S.R og U.K.. Frankrike og Kina fortsatte imidlertid sine atombombep prøver i atmosfæren. Siden 1957 har det vært minst 16 større atomuhell (eks. Windscale-reaktoren 7.10.1957, Three Mile Island reaktoren U.S.A. 28.3.1979, Tsjernobyln reaktoren Sovjetunionen 26.4.1986).

I **det periodiske system** er grunnstoffene (elementene) ordnet etter atomnummer dvs. antall protoner i kjernen. Grunnstoffene i en gruppe (kolonne) har samme antall og type av ytre elektroner. De har derved også mange like egenskaper. For hver rad i det periodiske systemet er det et nytt elektronskall. Dette betyr at cesium får egenskaper som ligner på kalium, strontium får egenskaper som kalsium og teknesium ligner mangan. Forurensning av miljøet med radioaktive isotoper av cesium, plutonium og strontium er de som skaper mest bekymring. Kortlevete isotoper, inklusiv jod, forsvinner etter hvert. Jod vil imidlertid ved sin sterke opphopning i skjoldbruskkjertelen hos mennesker representere et akutt problem.

Et atom (nuklide) kan beskrives som:

hvor X er det kjemiske symbolet til atomet. A_ZX_N Z angir antall **protoner** i kjernen (atomnummer), N angir antall nøytroner i kjernen og A er massetallet (nukleontallet) og er lik summen av antall protoner og nøytroner.

F.eks. har ^{137}Cs massetall 137 med 55 protoner og 82 nøytroner.

Isotoper er nuklider (atomer) med samme antall protoner, men forskjellig massetall (gr. isotopos- samme plass).

Ifølge atommodellen til Rutherford-Bohr er kjernen omgitt av elektronskall f.eks. K L M. Forholdet mellom nøytroner og protoner kan gi ustabilitet i kjernen og dette gir opphav til **radioaktive isotoper**.

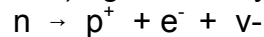
Kjernemassen (M) er alltid mindre enn summen av massen til protoner pluss nøytroner. Forskjellen utgjøres av bindingsenergien til atomet:

$$M_{\text{atom}} < Z M_p + N M_N + Z M_e$$

Desintegrasjon (forvandling i kjernen) :

β^- -stråling (betastråling)

Har en ustabil kjerne et nøytronoverskudd vil et nøytron omdannes til et proton pluss et elektron (β^- -partikkel) og et antinøytrino. Dette kalles β^- -desintegrasjon.



Overskuddet av energi ved masseforandringen fjernes som kinetisk energi til β^- -partikkelen. For å kunne forklare at man har et kontinuerlig β^- -spektrum må det være et antinøytrino som også kan fjerne energi fra kjernen. Antinøytrino har neglisjerbar masse, ingen ladning og beveger seg med tilnærmet lysets hastighet.

γ -stråling (gammastråling)

Ofte nås bare et eksitert nivå etter utsendelse av en β^- -partikkel. Resten av energien kan frigis ved utsendelse av et γ -foton. γ -stråling er elektromagnetisk stråling med lang rekkevidde.

α -stråling (alfastråling)

Utsendelse av to protoner pluss to nøytroner (=heliumkjerne) fra kjernen. α -strålingen er sterkt ioniserende.

En radioaktiv nuklide vil forsøke å nå en stabil tilstand. Dette kan skje i flere trinn. Ved desintegrasjon (forvandling i kjernen) dannes en **datternuklide**. Hver ustabil kjerne av en nuklide har samme sannsynlighet for å desintegre per tidsenhet. Sannsynligheten kalles **nedbrytningskonstanten**. Forandringen i antall radioaktive atomer (N) per tidsenhet blir (1. Ordens reaksjon):

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N$$

$$\int \frac{dN}{N} = -\lambda \int dt$$

Som gir:

$$\ln N = -\lambda t + C$$

Ved tid $t=0$ har vi utgangstallet med radioaktive atomer N_0 dvs. $\ln N_0 = C$. Settes dette inn for integrasjonskonstanten C får vi:

$$\ln N = -\lambda t + \ln N_0$$

Som gir:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

Ved å bruke e på begge sider blir dette

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

dN/dt kalles ofte aktivitet (A). Siden aktiviteten er proporsjonal med N blir:

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Den radioaktive **halveringstiden** vil si den tiden det tar før aktiviteten er redusert til halvparten av opprinnelig verdi. Da er A lik $N_0/2$, hvor N_0 er aktiviteten ved tid $t=0$.

Da blir $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda$. Det er denne $t_{1/2}$ som kalles **halveringstiden**. Dette blir eksempel på en **1.ordens reaksjon**. Plottes N/N_0 semilogaritmisk mot tiden t fås en rett linje.

Enheten for måling av radioaktivitet er bequerel.

En **bequerel** vil si at en nuklide desintegrerer per sekund.

Absorbert stråledose måles i **gray** ($1 \text{ gray} = 1 \text{ J kg}^{-1}$).

Doseekvivalenten måles i **sievert** ($1 \text{ sievert} = 1 \text{ J kg}^{-1}$). Ved utregningen av doseekvivalenten tar man hensyn til hvilken stråletype man har med å gjøre. Absorbent dose multipliseres med en kvalitetsfaktor Q . For β - og γ -stråling er $Q=1$.

Tsjernobyl "killing zone" for planter var ca. 100 Gy.

Adsorpsjon - overflatereaksjoner

I jord og vann er det en rekke overflater på uorganiske kolloider, leirpartikler, metalloksider, metallhydroksider og metallkarbonater. Mange overflater kan ha funksjonelle grupper som $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$ eller OPO_3H_2 . Kjemiske og elektriske krefter virker på overflaten bl.a. som angitt i Coulombs lov. Van der Waalske krefter er elektrostatisk tiltrekning mellom elektroner i et molekyl og kjernen i et nærliggende molekyl. London viste i 1930 at disse kreftene ble forårsaket av tiltrekning mellom elektriske dipoler i noen molekyler og induserte elektriske dipoler i nærliggende molekyler. Bindingsenergien for disse kreftene er i størrelsesorden 10 kJ mol^{-1} .

Adsorpsjon angis som **isoterm** som viser sammenhengen mellom konsentrasjon av stoffet i løsningen som adsorberes til overflaten (adsorbat) og mengden som er adsorbent ved en konstant temperatur. **Langmuir adsorpsjonsisoterm** beskriver binding av en adsorbant A til overflaten S , og viser sammenhengen mellom overflatekonsentrasjon i mol m^{-2} og molar konsentrasjon av adsorbant.

$S + A \rightleftharpoons SA$. **Freundlich isoterm** er et annet eksempel. Det er en sammenheng mellom pH, overflateladning og overflatepotensial.