

VLIV FLUORU A JEHO SLOUČENIN NA VEGETACI - VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ LISTOVÝCH ANALÝZ PROVEDENÝCH V RÁMCI RŮZNÝCH TYPŮ ŠETŘENÍ NA ÚZEMÍ ČESKA

EFFECT OF FLUORINE AND ITS COMPOUNDS ON VEGETATION - EVALUATION OF FOLIAGE ANALYSES FROM DIFFERENT TYPES OF SURVEYS WITHIN THE CZECH REPUBLIC

RADEK NOVOTNÝ ✉ - BOHUMÍR LOMSKÝ

Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i., Strnady 136, 252 02 Jíloviště, Czech Republic

✉ e-mail: novotny@vulhm.cz

ABSTRACT

Fluoride concentration in spruce needles (current year and one-year-old) within the long-term investigated mountainous young spruce stands in the Ore Mts., Lusatian Mts., Jizera Mts., Giant Mts., and Eagle Mts. in the Czech Republic was between 0–16.65 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and median was usually lower than 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. These concentrations are quite natural. Assessment was done for the period of 1994–2014. Fluoride concentration in leaves and needles within the level II plots of ICP Forests monitoring programme was between 0.15–15.57 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for coniferous trees, and between 0.51–11.92 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for broadleaves trees, respectively. Median was max. 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. These concentrations are also within the normal range. Assessment was done for the period of 1995–2013. Fluoride concentration in vegetation from the vicinity of factories and glassworks where fluorine or its compounds are produced or used was high with maximum of 490 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. In these cases the negative influence of fluorine and damage on vegetation was clearly proved.

Klíčová slova: fluor; poškození dřevin fluorem; listová analýza; monitoring lesa

Key words: fluorine; fluorine-induced damage on trees; foliar analyse; forest monitoring

ÚVOD

Poškození vegetace na území České republiky, resp. celé Evropy, probíhalo současně s rozvojem průmyslu, intenzivněji od druhé poloviny 18. století. První zmínky pocházejí z konce 16. století (NOŽIČKA 1963), nicméně k poškození vegetace, včetně lesa, docházelo už od počátku spalování uhlí – např. HASELHOF, LINDAU (1903) ve své knize uvádějí, že již v roce 1348 omezovala městská rada ve Cvikově kováře při používání uhlí z důvodu zamezení znečištění ovzduší a poškození vegetace.

Ať už jde o spalování fosilních paliv nebo o různou průmyslovou či zemědělskou výrobu, do ovzduší jsou při těchto činnostech emitovány prvky a jejich sloučeniny, které negativně ovlivňují přízemní vegetaci i lesní porosty. Pozornost byla v různých etapách rozvoje těžby, průmyslu, zemědělství nebo dopravy věnována různým prvkům a sloučeninám, podle toho, které v emisích převládaly, resp. podle toho, které působily největší škody a problémy. Na území Česka patřil

dlouho k hlavním kyselým imisím především oxid siřičitý (STOKLASA 1923; HÖNIG 1964; ŠRÁMEK 1998; DE VRIES et al. 2014; ZAPLETAL 2014). Nicméně poté, co byl v roce 1886 poprvé izolován čistý fluor (MOISSAN 1900) a byla zahájena jeho výroba, řada autorů popsala poškození vegetace právě po působení fluoru (MAYRHOFER 1893; RHODE 1895; FRESINIUS 1902). I u fluoru však platí, že ke škodám na vegetaci docházelo už v době, kdy byly jeho minerály využívány lidmi, tedy zřejmě od konce 15. století, kdy byl používán fluorit (CaF_2) jako tavítko v hutnictví, a ve druhé vlně v 17. století, kdy byl fluorovodík, vznikající působením kyseliny siřové na fluorit, využíván k leptání skla (WEINSTEIN 1977).

Zatímco sloučeniny síry představují problém v širokém měřítku, a to kvůli obrovskému množství, které bylo emitováno, a dálkovému transportu znečištění, patří fluor a jeho sloučeniny naopak k látkám, které mají z hlediska poškození vegetace spíše regionální až lokální charakter. Negativní účinky fluoru a jeho sloučenin jsou nejčastěji pozorovány v okolí hliníkáren, skláren, cihelen, keramických závodů,

provozů zpracovávajících fosfáty, některých hutních provozů apod. (MATERNA 1977; UHLÍŘOVÁ et al. 1996; REUTER et al. 1997; MEZGHANI et al. 2005). Vzhledem k fytotoxicitě fluoru a jeho sloučenin však nelze jejich účinky odsunovat na okraj zájmu. Důvodem je také to, že nejnižší koncentrace, která při dlouhodobém působení vyvolává viditelné poškození vegetace, je $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (CAPE et al. 2003), což je koncentrace, která je až tisíckrát nižší než v případech jiných plynných sloučenin působících škody na vegetaci. BAUNTHIYAL et al. (2014a) ve své rešeršní publikaci citují řadu prací, jež prokázaly vznik viditelných symptomů po expozici HF o koncentraci dokonce již od $0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ale zároveň uvádějí práce, kdy nebyl zjištěn žádný prokazatelný efekt ani při koncentracích např. $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Vliv na výsledky citovaných prací měl druh hodnocené rostliny, délka expozice, popř. další parametry studie. Další autoři uvádějí jako koncentraci, při které vzniká viditelné poškození vegetace, $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (YUNGHANS, McMULLEN 1970; MATERNA 1977), přičemž citlivější dřeviny mohou reagovat vznikem viditelných symptomů již při koncentraci nižší než $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (WEINSTEIN 1977). Emisní limit je přitom v Česku stanoven vyhláškou č. 415/2012 Sb. na $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a to pro fluor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HF.

Fluor a jeho vlastnosti

Fluor patří do skupiny halogenů. Za normálních podmínek je to plyn, koncentrovaný má zelenožlutou barvu. Při zkapalnění se barva mění na žlutou. Teplota tání fluoru je $-218,6 \text{ }^\circ\text{C}$, teplota varu $-188,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Fluor je velmi toxický, a to zejména díky své vysoké chemické reaktivitě. Přímou reaguje téměř se všemi prvky. Ze sloučenin je schopen vytěšňovat anionty a zaujímat jejich místo. Jeho značná reaktivita také dlouho bránila jeho výrobě a izolaci. To se podařilo až v roce 1886 francouzskému chemikovi Henrimu Moissanovi, který za to dostal v roce 1906 Nobelovu cenu.

K výrobě fluoru se využívají minerály s jeho obsahem. Zejména se jedná o kazivec (fluorit, CaF_2) a fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Výroba probíhá elektrolyticky a zpravidla přímo v provozech, kde jsou fluor a jeho sloučeniny dále používány. Důvodem je jeho značně problematické uchovávání.

Při styku s vodou vytváří fluor kyselinu fluorovodíkovou, v plynném stavu označovanou jako fluorovodík. Kyselina fluorovodíková se chová jako slabá až středně silná kyselina a s kovy vytváří fluoridy. Fluorovodík je bezbarvý a velmi toxický plyn, který dráždí sliznice a má velmi silné fytotoxické účinky, viz níže.

Zdroje fluoru v ovzduší

Fluor a fluorovodík se do ovzduší dostávají z provozů, kde jsou využívány v různé fázi výrobního procesu. Jak již bylo uvedeno výše, jedná se především o výrobu hliníku a fosforečných hnojiv, keramické a sklářské provozy. Ke zdrojům fluoru patří dále také spalovací procesy (uhlí a dřevo s obsahem fluoru), cihlářské a cementářské provozy nebo výroba oceli.

Fluorovodík a fluorid křemičitý označuje jako hlavní znečišťující látky v ovzduší ve 40.–70. letech 20. století ve své publikaci MEZGHANI et al. (2005), a to s odkazem zejména na předchozí práce Weinsteina (WEINSTEIN 1977; WEINSTEIN, DAVISON 2003, 2004).

U nás se problematikou vlivu fluorovodíku na lesy zabývala např. UHLÍŘOVÁ et al. (1996), která ve své práci konstatuje vyšší zátěž fluorem v oblasti Krušných hor. To dává do souvislosti s velkou koncentrací průmyslu a tepelných elektráren spalujících méně kvalitní hnědé uhlí. Také v sousedním Německu byly fluor a fluorovodík jako součást znečištění ovzduší sledovanými látkami. O zdrojích fluoru, jeho sloučenin a koncentracích v ovzduší v jižním Sasku v 90. letech 20. století referuje např. REUTER et al. (1997).

Vliv fluoru na vegetaci

Fluoridy vstupují do rostliny z půdy přes kořeny, a to rozpuštěné ve formě solí (WEINSTEIN 1977; FORNASIERO 2001; BAUNTHIYAL et al. 2014a). Zjištěna byla i souvislost s půdní reakcí, kdy při poklesu pH pod hodnotu 4 se zvýšil příjem fluoridů kořeny (GAGO et al. 2014). Také PANDA (2015) ve své rešeršní práci uvádí zjištění, že vysoký obsah fluoridů v kyselé půdě zvyšuje příjem hliníku a snižuje příjem fosforu, což vede ke snížení produkce. Práce KINNUNEN et al. (2003) prokazuje akumulaci fluoridů v opadu dřevin a v organické vrstvě půdy při dlouhodobé depozici sloučenin fluoru s významnou závislostí na vzdálenosti od zdroje znečištění. Zároveň konstatuje signifikantní korelaci mezi koncentrací fluoridů v půdě a v listech břízy ve sledovaných lokalitách.

Nicméně hlavní vstupní cestou do rostlin jsou listy (WEINSTEIN 1977; MEZGHANI et al. 2005; VIKE 2005; BAUNTHIYAL et al. 2014a). Na povrchu listů a jehlic narušuje fluor ochranné voskové vrstvy, což dokládá např. studie z Chorvatska (ROŠA, BAČIĆ 2000). Do rostlinných pletiv se fluor dostává v plynné formě průduchy a v rostlině se akumuluje (WEINSTEIN 1977; UHLÍŘOVÁ et al. 1996; VIKE 2005), neboť listy jsou velmi účinným absorbentem fluoridů v plynné formě (PANDA 2015). Příjem fluoru průduchy je přitom ovlivněn aktuálními meteorologickými podmínkami, zejména vlhkostí vzduchu, srážkami, délkou dne a teplotou (VIKE 2005). Významný vliv hraje také druh rostliny – ve stejné lokalitě se koncentrace fluoridů v pletivech různých druhů vegetace může velmi lišit (MEZGHANI et al. 2005). Touto problematikou se zabýval také např. KRAUSE (1988), který rozdělil dřeviny podle citlivosti k fluoridovým imisím. Výběr z jeho práce je uveden v tab. 1.

Dalším faktorem ovlivňujícím citlivost k poškození fluorem a jeho sloučeninami je fáze vývoje listu. FORNASIERO (2001) uvádí, že více poškozeny bývají listy plně vyvinuté v porovnání s listy rozvíjejícími se a mladými i s listy starými, naopak BAUNTHIYAL et al. (2014a) označují za citlivější rašící listy a listy před dosažením plného rozvinutí a zralosti. Při studiu mechanismu ukládání fluoru v listech bylo zjištěno, že existují listové zóny s různou koncentrací fluoru. Nejprve se fluor ukládá do listových špiček, kde se jako první objevují viditelné nekrózy (WEINSTEIN 1977; FORNASIERO 2001). Při podrobnějších studiích byl zjištěn jak gradient koncentrace fluoru od okraje listu k jeho středu, tak gradient od špičky k bázi listu (ZIMMERMAN, HITCHCOCK 1956; GRILL et al. 1977; FORNASIERO 2001). Jako možné vysvětlení uvádějí WEINSTEIN, DAVISON (2003) fakt, že listové buňky ve středu listu se vyvíjejí normálně, zatímco na okrajích a u špičky probíhá růst a rozvoj listu pomaleji. Pokud dojde k nekrotizaci špiček nebo okrajů listů, pak nejvyšší koncentrace fluoru bývá zjištěna v zelené části listů bezprostředně navazující na nekrotizovanou tkáň (GRILL et al. 1977).

Fluor ovlivňuje metabolismus látek (např. příjem kyslíku, tvorbu škrobu, stavbu buněčné stěny, tvorbu chlorofylu a další procesy), podrobně jsou tyto efekty popsány v rešeršních pracích WEINSTEIN (1977), BAUNTHIYAL et al. (2014b), nebo PANDA (2015) a zmiňuje se o nich i řada dalších autorů (WALLIS et al. 1974; GARREC, LHOSTE 1976; MACLEAN 1990; MILLER 1993; REUTER et al. 1997; FORNASIERO 2001 a další). Z mnoha možných efektů uvádíme např. snížení přírůstu, jak dokumentují STASZEWSKI et al. (2008) na příkladu borových porostů ze sousedství hliníkárn v Polsku, kde studovali vliv emisí síry a fluoru. Mezi potvrzené efekty patří také např. omezení růstu výhonů dřevin (HALBWACHS et al. 1981), narušení tvorby semen a plodů (SIDHU, STANIFORTH 1986), snížení množství chlorofylu (FORNASIERO 2001) nebo zrychlení stárnutí listů (MACLEAN 1990) a další.

Tento příspěvek přináší přehled a vyhodnocení výsledků listových analýz, při kterých byla zjišťována koncentrace fluoridů – jedná se jak o výsledky dlouhodobého monitoringu na trvalých výzkumných plochách, tak o výsledky šetření prováděných v rámci činnosti Lesní ochranné služby v případech, kdy k poškození vegetace došlo působením fluoru nebo jeho sloučenin.

MATERIÁL A METODIKA

Odběry vzorků

Prvním souborem dat jsou údaje o koncentraci fluoridů ve smrkovém jehličí horských mlazín. Smrkové plochy v horských mlazínách Krušných hor, Lužických hor, Jizerských hor, Krkonoš a Orlických hor jsou vzorkovány každoročně, celkem se jedná o 76 ploch. Plochy byly zakládány ve dvou časových úsecích – na začátku 90. let 20. století v Krušných horách, v Jizerských horách a v Krkonoších, v roce 2004 v Lužických a v Orlických horách. Jedná se o mladé smrkové porosty ve věku od 20 do 50 let. Seznam ploch, jejich nadmořská výška a příslušnost k jednotlivým pohorím jsou uvedeny v tab. 2. Odběr vzorků smrkového jehličí zde probíhá po ukončení vegetační sezóny, zpravidla od poloviny září do konce října. Větve jsou stříhány z horní třetiny zelené části koruny, a to vždy jedna větev z deseti různých stromů na každé ploše. K analýze je následně vytvořen směsný vzorek letorostů (jednoleté jehličí) a jehličí předcházejícího roku (dvouleté jehličí). Vzorky jsou odebírány vždy na stejné lokalitě (ve stejném porostu), stromy pro odběr jehličí jsou vybírány náhodně.

Druhý soubor dat pochází z analýzy asimilačního aparátu dřevin na plochách monitoringu lesů. Plochy monitoringu lesů II. úrovně, založené a sledované v rámci programu ICP Forests, jsou vzorkovány každý druhý rok, a to od roku 1995. K dispozici pro vyhodnocení bylo celkem jedenáct odběrů realizovaných v období 1995–2015, ovšem v roce 2015 nebyla analýza koncentrace fluoridů provedena a vyhodnoceno tak bylo pouze deset odběrů (1995–2013). Odběry vzorků se uskutečňují v období vegetačního klidu u jehličnatých druhů dřevin (SM, BO) a ve druhé polovině srpna ještě před začátkem podzimní senescence u listnatých druhů dřevin (BK, DB, LP), podrobněji viz RAUTIO et al. (2016). Jedná se o dospělé porosty, odběr se uskutečňuje za pomoci horolezecké techniky s výstupem po laně. Důvodem je minimalizace poškození kmene a větví, protože k odběru jsou využívány stále stejné stromy, které jsou trvale vyznačeny v nárazníkové zóně monitorační plochy. Informace o plochách monitoringu II. úrovně jsou dostupné na www.vulhm.cz. Větve jsou stříhány z pěti různých stromů, vždy tři větve z horní třetiny koruny, přičemž zpravidla se analyzují vzorky z jednotlivých stromů odděleně.

Třetí soubor údajů o koncentraci fluoridů v asimilačním aparátu dřevin pochází z činnosti Lesní ochranné služby. Jedná se o vzorky odebírané jak v lesních porostech, tak v intravilánech měst a obcí. Vzorky byly vždy odebrány na základě žádosti vlastníka lesa, resp. správce zeleně v případě obcí a měst, a nejde tedy o systematický ani o pravidelný monitoring. Jedná se o případy, kdy došlo k poškození zeleně a provedená chemická analýza prokázala jako hlavní příčinu negativní vliv fluoru a jeho sloučenin. Zpracovány byly údaje získané v období 2001–2014. V roce 2015 a 2016 nebyly případy poškození vegetace fluorem spojené s odběrem a analýzou vzorků vegetace řešeny.

Chemická analýza vzorků

Vzorek rostlinného materiálu se po vysušení a homogenizaci spaluje v niklovém kelímku v peci při teplotě 500 °C po dobu zhruba 20 hodin. Vychladlý popel se poté přelije hydroxidem sodným a následně se několik hodin suší při teplotě 250 °C. Následuje vyžhání nad kahanem až do úplného roztavení hydroxidu. Po zchladnutí se dále přidává voda a určená činidla (kyselina chlorovodíková, bromthymolová modř, ACETA), přičemž pro úplné rozložení fluoridových komplexů se vzorky s činidlem ponechávají až 24 hodin.

Vlastní měření koncentrace fluoridů v roztoku se provádí za použití fluoridové iontově selektivní elektrody a digitálního voltmetru. Zkušební analytická laboratoř VÚLHM má tento postup zpracován jako Standardní operační postup dle ČSN ISO 10359-1.

VÝSLEDKY

Ve smrkových mlazínách horských poloh na 76 sledovaných plochách se koncentrace fluoridů v jehličí pohybuje od prakticky nulových hodnot (pod mezí stanovitelnosti) až po 16.65 µg F.g⁻¹. Střední hodnota vyjádřená mediánem jen výjimečně překračuje hodnotu 2 µg F.g⁻¹ (tab. 3). Zjištěné koncentrace lze sumárně označit za přirozené, pozadové, neovlivňující negativně zdravotní stav dřevin. Graficky jsou výsledky ze smrkových mlazín uvedeny na obr. 1. V grafu na obr. 1 (a také dále na všech dalších grafech) je jako hranice vysoké zátěže vyznačena koncentrace 10 µg F.g⁻¹ (UHŘÍŘOVÁ 2000).

Koncentrace fluoridů v asimilačním aparátu dospělých stromů na plochách II. úrovně programu ICP Forests byla hodnocena nejprve pro

Tab. 1.

Přehled citlivosti dřevin k fluoridovým imisím (vybráno podle KRAUSE 1988)
Sensitivity of selected tree species to fluorine (according to KRAUSE 1988)

Velmi citlivé/Very sensitive	Citlivé/Sensitive	Méně citlivé/Less sensitive
<i>Abies alba</i>	<i>Abies concolor</i>	<i>Juniperus chinensis</i>
<i>Picea abies</i>	<i>Abies grandis</i>	<i>Taxus baccata</i>
<i>Picea pungens</i>	<i>Larix decidua</i>	<i>Thuja occidentalis</i>
<i>Picea omorica</i>	<i>Pinus nigra</i>	<i>Tsuga canadensis</i>
<i>Pinus contorta</i>	<i>Acer campestre</i>	<i>Alnus glutinosa</i>
<i>Pinus mugo</i>	<i>Acer platanoides</i>	<i>Betula pendula</i>
<i>Pinus ponderosa</i>	<i>Betula sp.</i>	<i>Cornus sp.</i>
<i>Pinus strobus</i>	<i>Fagus sylvatica</i>	<i>Platanus occidentalis</i>
<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Populus canadensis</i>	<i>Populus balsamifera</i>
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	<i>Populus nigra</i>	<i>Quercus sp.</i>
<i>Acer negundo</i>	<i>Populus tremuloides</i>	<i>Sambucus nigra</i>
<i>Carpinus betulus</i>	<i>Salix sp.</i>	<i>Sorbus aucuparia</i>
	<i>Sorbus aucuparia</i>	<i>Ulmus parvifolia</i>
	<i>Tilia cordata</i>	<i>Ulmus pumila</i>

Tab. 2.
Přehled ploch – mladé smrkové porosty
Plots with young Norway spruce stands

Krušné hory ¹		Lužické hory ²		Jizerské hory ³		Krkonoše ⁴		Orlické hory ⁵	
název plochy/ name of the plot	nadmořská výška/altitude	název plochy/ name of the plot	nadmořská výška/altitude	název plochy/ name of the plot	nadmořská výška/altitude	název plochy/ name of the plot	nadmořská výška/altitude	název plochy/ name of the plot	nadmořská výška/altitude
Cínovec	820	Kanape	585	Bílá kuchyně	810	Ručický	955	Vrchmezi	1055
Lounská	840	Stará cesta	570	Hřebenek	850	Hájenska	1080	Šertišský mlýn	975
Klínovčik	810	Školka	580	Krásná Máří	920	Lysá hora	1260	Jelení lázeň	1080
Fláje	750	Jedlová	680	Tetřeví boudy	910	Mechové jezírko	850	Pod Velkou deštnou	1040
Klíny	800	Šébr	515	Polední kameny	950	Zlaté návrší	1250	Luisino údolí	890
Nová Ves	680	Nová Huť	590	Pavlova cesta	1050	Petrovy boudy	1210	Solná stezka	1035
Rudolice	780	Černá brána	650	Jizera	1060	Jelení boudy	960	Hornole	970
Kálek	815	Horní Světlá	600	Heliport	910	Špindlerovka	1240	Kunšátská kaple	1020
Načetín	795	Pliket	590	Hraniční cesta	890	Klínový potok	920	Lovecká chata	990
Sv.Šebestián	810	Petrovice	495	Smrčí cesta	875	Friesovy boudy	1060	U dvou louček	950
Skelný vrch	875			Zemník	880	Richtrovy boudy	1250		
Přísečnice	875			Prameny Jizery	880	Lesní hora	1060		
Výsluní	810			Nová zelená	920	Čertovy schody	940		
Kovářská	800			Pod Jelenkou	880	Jelenka	1110		
Špičák	895			Mráčkova bouda	850	Poděbradská	950		
Loučná	990			Lasičí cesta	920	Pomezní boudy	1040		
Klínovec	1230			Bukovec	900	Jánské lázně	825		
Přebuz	885			Kobyla	915				
Studenec	645			Polubný	820				
Lazy	850								

¹ Ore Mts.

² Lusatian Mts.

³ Jizera Mts.

⁴ Giant Mts.

⁵ Eagle Mts.

rok 1995, kdy bylo analyzováno celkem pět různých ročníků jehličí a plochy bylo navíc možné rozdělit na lokality imisně zatížené (Trutnov, Kolová) a plochy nezatížené (Želivka, Lazy, Černava, Švýčárna, Zhoř, Brtnice) a bylo možné porovnat akumulaci fluoridů v různých starém smrkovém jehličí u těchto dvou skupin ploch. U ploch v imisně

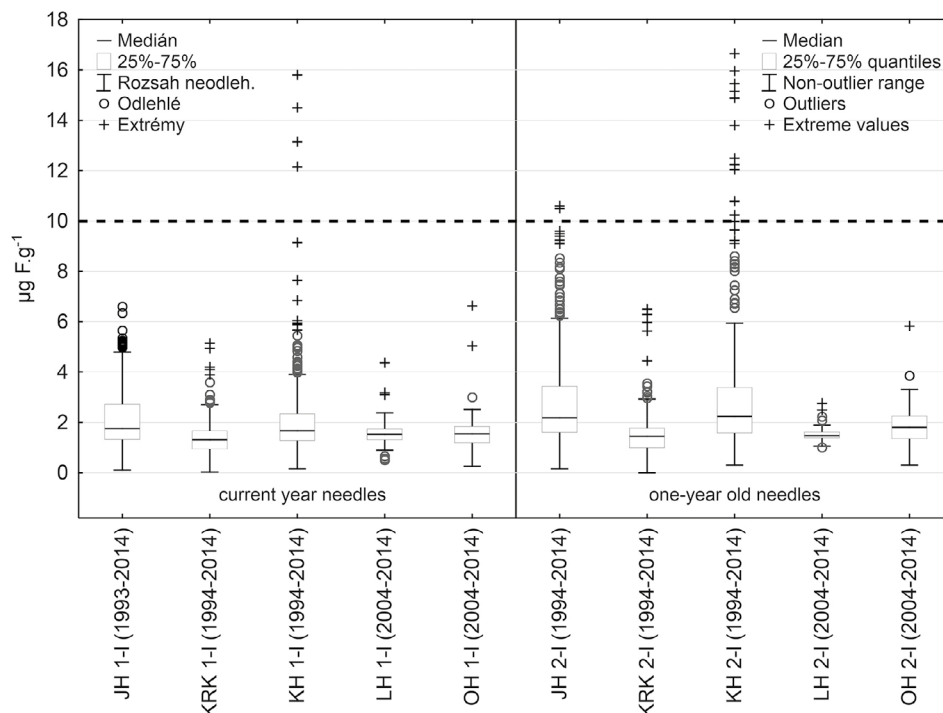
zatížených lokalitách je zřetelná akumulace fluoridů v jehličí do hodnot, které jsou až o řád vyšší než na lokalitách imisně méně zatížených nebo nezatížených. Koncentrace fluoridů se u zatížených ploch v roce 1995 pohybovaly od 1,1 $\mu\text{g F.g}^{-1}$ v letorostech až po 90,5 $\mu\text{g F.g}^{-1}$ v pětiletém jehličí (tab. 4). U ploch v méně imisně zatížených nebo v neza-

Tab. 3.

Základní statistické charakteristiky koncentrace fluoridů pro smrkové horské mlaziny
Basic statistical parameters of fluoride concentration for young mountainous spruce stands

	N	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Dolní kvartil	Horní kvartil	Rozpětí
JH 1-I (1993-2014)	407	2,12	1,76	0,11	6,60	1,32	2,73	6,49
KRK 1-I (1994-2014)	352	1,40	1,31	0,03	5,15	0,95	1,67	5,12
KH 1-I (1994-2014)	402	2,07	1,67	0,15	15,80	1,28	2,34	15,65
LH 1-I (2004-2014)	101	1,56	1,52	0,51	4,37	1,31	1,74	3,87
OH 1-I (2004-2014)	110	1,52	1,55	0,26	6,64	1,19	1,83	6,38
OH 2-I (2004-2014)	110	1,82	1,81	0,31	5,83	1,36	2,25	5,52
LH 2-I (2004-2014)	110	1,51	1,47	1,00	2,76	1,38	1,62	1,76
KH 2-I (1994-2014)	380	3,02	2,24	0,30	16,65	1,58	3,39	16,35
KRK 2-I (1994-2014)	298	1,52	1,45	0,00	6,51	1,00	1,77	6,51
JH 2-I (1994-2014)	376	2,86	2,18	0,16	10,60	1,61	3,44	10,44

Captions: Průměr – Mean; Medián – Median; Dolní kvartil – Lower quartile; Horní kvartil – Upper quartile; Rozpětí – Range; JH – Jizerské (Jizera) Mts.; KRK – Krkonoše (Giant Mts.); KH – Krušné (Ore) Mts.; LH – Lužické (Lusatian) Mts.; OH – Orlické (Eagle) Mts.; 1-I – current year needles; 2-I – one-year old needles



Vysvětlivky: JH – Jizerské hory; KRK – Krkonoše; KH – Krušné hory; LH – Lužické hory; OH – Orlické hory;
1-I – jehličí letorostů (jednoleté jehličí); 2-I – jehličí předchozího roku (dvouleté jehličí)

Captions: JH – Jizerské (Jizera) Mts.; KRK – Krkonoše (Giant) Mts.; KH – Krušné (Ore) Mts.; LH – Lužické (Lusatian) Mts.; OH – Orlické (Eagle) Mts.; 1-I – current year needles; 2-I – one-year-old needles

Obr. 1.

Krabicové grafy koncentrací fluoridů v jehličí mladých smrkových porostů horských poloh

Fig. 1.

Box plots of fluoride concentration in spruce needles from young mountainous spruce stands

tížených lokalitách se koncentrace fluoridů v jehličí dospělých smrků v roce 1995 pohybovala od 0 do 8,1 $\mu\text{g F.g}^{-1}$. Rozdíly mezi zatíženými a nezatíženými plochami v roce 1995, stejně jako akumulace fluoru ve starším jehličí, jsou názorně patrné na obr. 2.

Pro přehled koncentrací fluoridů v listech a jehličí dřevin dospělých stromů na plochách II. úrovně monitoringu za celé období sledování byly u jehličnatých dřevin zpracovány pouze výsledky pro nejmladší dva ročníky jehličí, které byly analyzovány při každé vzorkovací kam-

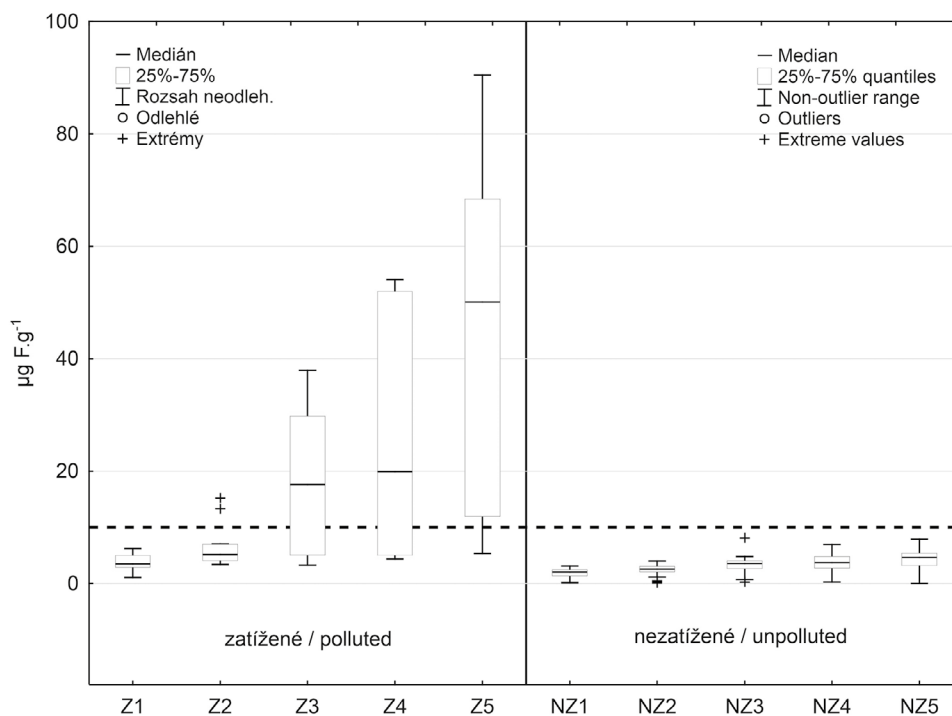
pani, zatímco analýzy více ročníků jehličí se prováděly pouze výjimečně. Jedná se o období 1995–2013, v roce 2015 nebyla koncentrace fluoridů v odebraných vzorcích zjišťována. Toto období zahrnuje celkem deset odběrů, během kterých se koncentrace fluoridů pohybovala od 0,15 do 15,57 $\mu\text{g.g}^{-1}$ u jehličnatých dřevin a od 0,51 do 11,92 $\mu\text{g.g}^{-1}$ u listnatých dřevin (tab. 5). Graficky jsou výsledky uvedeny na obr. 3, odděleně pro jednotlivé ročníky jehličí pro borovici a smrk a odděleně pro vzorkované listnaté dřeviny.

Tab. 4.

Základní statistické charakteristiky koncentrace fluoridů pro smrkové plochy II. úrovně programu ICP Forests v roce 1995
Basic statistical parameters of fluoride concentration within the level II. spruce plots of ICP Forests Programme in 1995

	N	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Dolní kvartil	Horní kvartil	Rozpětí
Z1	10	3,75	3,48	1,10	6,20	2,90	4,95	5,10
Z2	10	6,81	5,13	3,35	15,20	4,05	7,00	11,85
Z3	10	18,60	17,63	3,25	37,90	5,05	29,80	34,65
Z4	10	26,52	19,88	4,35	54,10	5,00	52,00	49,75
Z5	7	46,01	50,10	5,30	90,50	11,95	68,40	85,20
NZ1	30	1,94	2,08	0,18	3,10	1,40	2,45	2,92
NZ2	30	2,38	2,60	0,15	4,00	2,05	3,00	3,85
NZ3	30	3,35	3,55	0,30	8,10	2,65	4,00	7,80
NZ4	30	3,62	3,68	0,30	6,90	2,75	4,80	6,60
NZ5	30	4,11	4,60	0,00	7,90	3,20	5,35	7,90

Vysvětlivky: Z1–Z5 – zatížené lokality, jednoleté až pětileté jehličí; NZ1–NZ5 – nezatížené lokality, jedno- až pětileté jehličí/
Captions: Z1–Z5 – Polluted areas, current- to 4-year-old needles; NZ1–NZ5 – Unpolluted areas, current- to 4-year-old needles;
Průměr – Mean; Medián – Median; Dolní kvartil – Lower quartile; Horní kvartil – Upper quartile; Rozpětí – Range



Obr. 2.

Krabicové grafy koncentrací fluoridů v jehličí smrků na plochách II. úrovně programu ICP Forests v roce 1995 pro 1.–5. ročník jehličí
Fig. 2.

Box plots of fluoride concentration in spruce needles within the ICP Forests level II monitoring plots in 1995

Koncentrace fluoridů v listech a jehlicích dřevin, které byly analyzovány na základě žádosti vlastníků lesa, popř. správců zeleně obcí a měst v případě přímého imisního poškození v důsledku úniku fluoru, resp. fluorovodíku z blízkého provozu, se pohybovaly od 2,4 do 490 $\mu\text{g F.g}^{-1}$. Střední hodnota (medián) koncentrace fluoridů u těchto analýz vzorků z lokalit ovlivněných provozem používajícími fluor nebo jeho sloučeniny je 34 $\mu\text{g F.g}^{-1}$. Při tomto typu šetření byly vždy posuzovány také

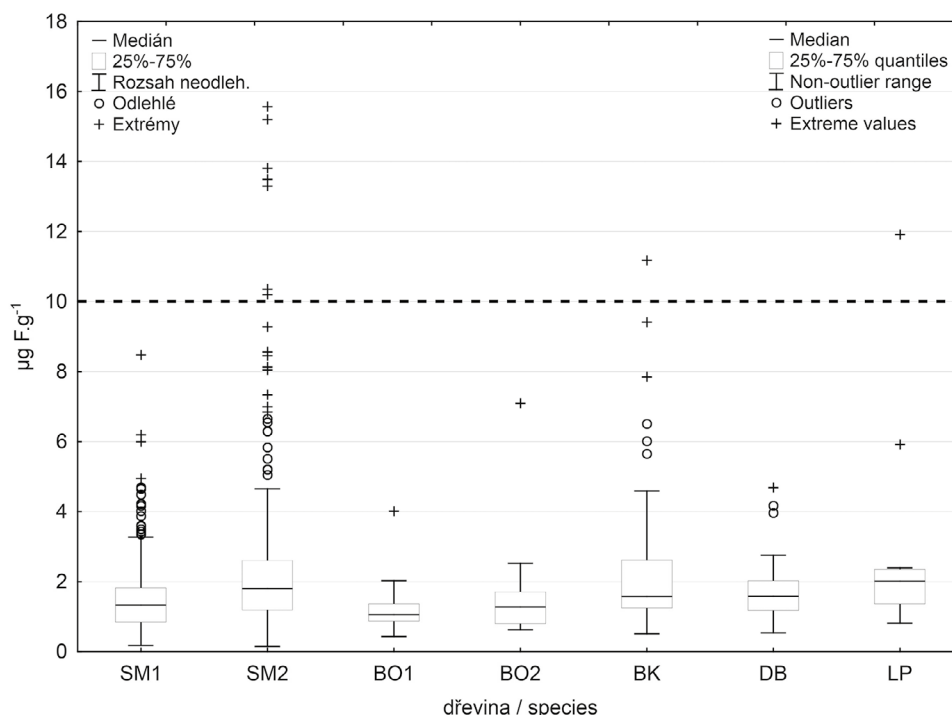
viditelné symptomy na vegetaci, které potvrzovaly negativní vliv fluoru/fluorovodíku. Vzorky byly odebrány z více druhů dřevin, jednalo se o jehličnaté dřeviny (smrk ztepilý, smrk pichlavý, jedle bělokorá, jedle obrovská, borovice lesní, borovice vejmutovka, borovice černá), listnaté dřeviny (lípka, osika, bříza), ovocné dřeviny (slivoň švestka) nebo keře (střemcha). Celkový počet zpracovaných hodnot je 87, graficky jsou uvedeny na obr. 4, opět je vyznačena hodnota zátěže 10 $\mu\text{g F.g}^{-1}$ (UHLÍŘOVÁ 2000).

Tab. 5.

Základní statistické charakteristiky koncentrace fluoridů pro plochy II. úrovně programu ICP Forests vzorkované v letech 1995–2013
Basic statistical parameters of fluoride concentration within the ICP Forests level II. monitoring plots sampled every two years from 1995 to 2013

	N	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Dolní kvartil	Horní kvartil	Rozpětí
SM1	357	1,52	1,33	0,18	8,48	0,85	1,82	8,30
SM2	363	2,29	1,80	0,15	15,57	1,19	2,60	15,42
BO1	47	1,16	1,06	0,43	4,01	0,88	1,37	3,59
BO2	48	1,42	1,28	0,63	7,10	0,81	1,71	6,47
BK	102	2,24	1,57	0,51	11,18	1,25	2,62	10,67
DB	59	1,73	1,58	0,54	4,69	1,17	2,03	4,15
LP	16	2,85	2,02	0,82	11,92	1,37	2,34	11,10

Vysvětlivky: SM1/SM2 – smrk jednoleté/dvouleté jehličí; BO1/BO2 – borovice jednoleté/dvouleté jehličí; BK – buk; DB – dub; LP – lípa
Captions: Průměr – Mean; Medián – Median; Dolní kvartil – Lower quartile; Horní kvartil – Upper quartile; Rozpětí – Range; SM – Norway spruce; BO – Scotch pine; BK – European beech; DB – Oak; LP – Lime tree; 1 – current year needles; 2 – one-year-old needles



Vysvětlivky: SM1/BO1 – smrk/borovice letorosty; SM2/BO2 – smrk/borovice jehličí předchozího roku; BK – buk; DB – dub; LP – lípa
Captions: SM – Norway spruce; BO – Scotch pine; BK – European beech; DB – oak; LP – Lime tree; 1 – current year needles; 2 – one-year-old needles

Obr. 3.

Krabicové grafy koncentrací fluoridů v jehlicích smrků a borovic a v listech listnatých dřevin na plochách II. úrovně programu ICP Forests v letech 1995–2013

Fig. 3.

Box plots of fluoride concentration within the ICP Forests level II. monitoring plots sampled every two years from 1995 to 2013

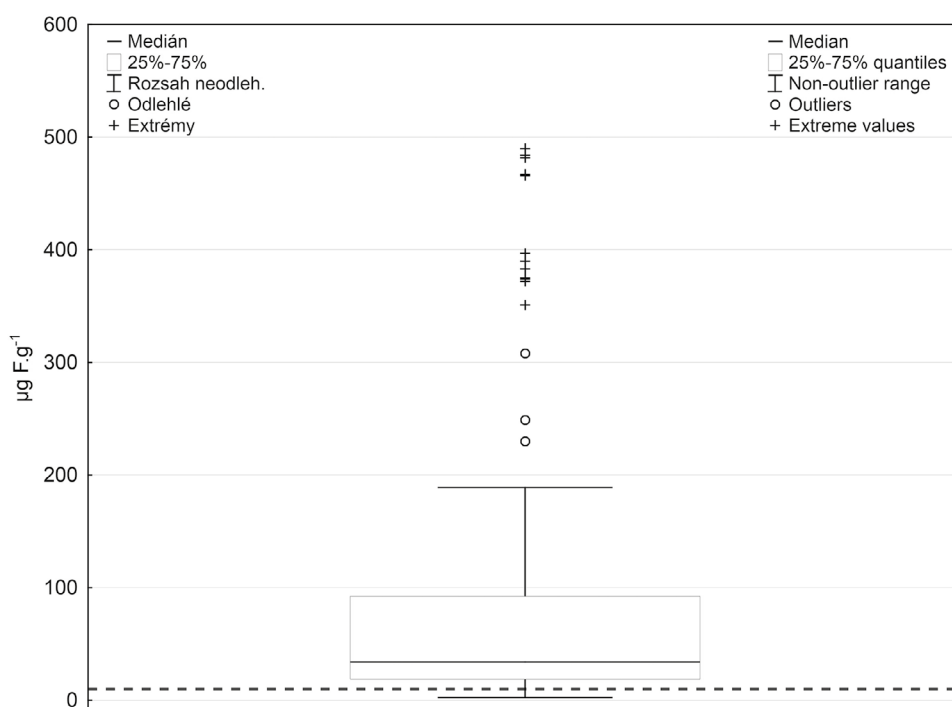
DISKUSE

Pro hodnocení zátěže vegetace fluorem je ve VÚLHM používána hranice $10 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$ v listech/jehličí dřevin, uvedená v publikaci sestavené UHLÍŘOVOU (2000). Tato hodnota vychází z výsledků získaných v rámci programu ICP Forests a při jejím dosažení již hovoříme o vysoké zátěži prostředí a dřevin fluorem a jeho sloučeninami. Jedná se o zátěž, která dříve nebo později vede téměř s jistotou ke vzniku viditelného poškození dřevin. Např. práce SIDHU, STANIFORTH (1986) prokazuje vznik viditelného poškození u jehličnanů až při akumulaci $20 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$. Nicméně hodnocení úrovně zátěže a ovlivnění metabolismu dřevin/vegetace fluorem vedoucí ke snížení schopnosti reagovat na jiný druh stresu, popř. vedoucí ke zhoršení zdravotního stavu, a hledání hranice, při které dojde ke vzniku viditelného poškození, není totéž.

V případě výsledků zjištěných v horských smrkových mlazínách lze konstatovat pouze nízkou zátěž, kdy se koncentrace fluoridů v jehličí smrků pohybují v řádu jednotek $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a horní kvartil nepřekračuje hodnotu $3,5 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$. Což znamená, že 75 % zjištěných hodnot je pod touto hranicí. Nejvyšší koncentrace jsou opakovaně zjišťovány na plochách v Krušných horách, kde je také největší koncentrace zdrojů znečištění, a to na obou stranách hranice. Některé předchozí studie provedené na datech z horských mlazín prokázaly významný vliv fluoru na zdravotní stav dřevin (LOMSKÝ et al. 2012), a to i v případě, kdy jsou dodržovány emisní limity. Jeho význam pro zdravotní stav lesa tedy zůstává důležitý i po poklesu imisní zátěže, protože dřeviny ho přijímají velmi snadno a jak bylo uvedeno v úvodu, poškození mohou při souběhu podmínek usnadňujících příjem z půdy nebo vstup do asimilačního aparátu z ovzduší vyvolat i velmi nízké koncentrace.

Údaje z ploch intenzivního monitoringu programu ICP Forests potvrzují informace a poznatky uvedené v úvodu tohoto příspěvku o akumulaci fluoru v asimilačním aparátu dřevin. V případě jehličnatých druhů lze pro hodnocení zátěže využít více ročníků jehličí, a odlišit tak akutní a chronické působení fluoru a jeho sloučenin. Vzorke odebrané v roce 1995 jasně prokazují kumulaci zátěže a ukazují, jak velké mohou být rozdíly v koncentraci fluoridů v jehličích různého stáří a jak velké mohou být rozdíly v koncentraci fluoridů v jehličích ze zatížených a nezatížených lokalit. V tomto případě byl rozdíl v koncentraci fluoridů v jehličí mezi zatíženými a nezatíženými lokalitami až jedenáctinásobný. Podobná zjištění uvádí také VÍKE (2005), která konstatuje rozdíl v koncentraci fluoridů v listech sledovaných bylin (*Lolium perenne*, *Trifolium repens*) a dřevin (*Alnus incana*, *Salix 'Brekka'*) mezi hodnocenými zatíženými a nezatíženými lokalitami 5- až 13násobný. KLUMPP et al. (1996) pak referují šestnáctinásobný rozdíl v koncentraci fluoridů v listech stromů rodu *Tibouchina* mezi zatíženými a nezatíženými lokalitami. Naproti tomu MEZGHANI et al. (2005) uvádějí koncentrace v listech dřevin (*Olea europaea*, *Amygdalis communis*, *Ficus carica*, *Prunus harmonica*) a keřů (*Rosa agrestis*) v blízkosti zdroje pouze dva a vícekrát zvýšené v porovnání se vzdálenými lokalitami. V jejich případě proběhlo vzorkování ve vzdálenostech 1, 3, 4, 5, 8, 12 a 16 km od zdroje a pokles koncentrace fluoru v listech na přirozenou hodnotu uvádějí u vzorků odebraných ve vzdálenosti 16 km od zdroje fluoru.

Zcela jiná situace nastává při vzorkování v bezprostřední blízkosti zdrojů fluoru a jeho sloučenin. V takových případech dosahují koncentrace fluoridů ve vegetaci až o dva řády vyšší hodnoty, než je tomu na lokalitách fluorem a jeho sloučeninami neovlivněných nebo ovliv-



Obr. 4.

Krabicový graf koncentrací fluoridů v asimilačním aparátu dřevin vzorkovaných v letech 2001–2014 v případech přímého imisního vlivu sloučenin fluoru

Fig. 4.

Box plot of fluoride concentration in leaves and needles sampled between 2001 and 2014 in causes of directly damaged vegetation by fluoride compounds. Dashed line – threshold for polluted area ($10 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$)

něných slabě. Praktické zkušenosti z území Česka potvrzují údaje z literatury v tom smyslu, že koncentrace fluoridů v asimilačním aparátu dřevin může stoupat až k hodnotám v řádu desítek nebo stovek $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, a to jak v případech chronického poškozování, tj. při dlouhodobém vystavení vegetace vlivu fluoru a jeho sloučenin, tak i při akutním poškození po krátkodobé expozici vyšší koncentrací fluoru, resp. fluorovodíku (př. KLUMPP et al. 1996; VIKE 2005; MEZGHANI et al. 2005; STASZEWSKI et al. 2008). Hodnoty v řádu stovek $\mu\text{g}\cdot\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ jsou zjišťovány v případech poškození vegetace v blízkosti průmyslových provozů nebo skláren, kde se fluor, kyselina fluorovodíková, popř. fluorovodík používají v průběhu výrobního procesu. Na území Česka o takto vysokých koncentracích fluoridů ve vegetaci referoval např. MATERNA (1977) nebo UHLÍŘOVÁ et al. (1996).

Při úniku fluoru nebo fluorovodíku mimo budovy výrobní areálu nebo sklárny jsou zároveň vždy zjištěny různé rozsáhlé symptomy poškození vegetace, a to bez ohledu na druh bylin nebo dřevin. Velmi charakteristické bývá poškození ve směru proudění větru, a sice na návětrné straně korun stromů a keřů, na porostní stěně apod. Viditelné poškození může být také ohraničeno pouze v té části korun, kudy se pohyboval fluorem kontaminovaný vzduch. Navíc v těchto případech funguje také tzv. stínový efekt, kdy vegetace za budovami nebo jinými pevnými překážkami bývá poškozena výrazně méně, než vegetace nekrytá. Tyto efekty byly opakovaně zdokumentovány v rámci činnosti Lesní ochranné služby. V případech podobných úniků fluoru, resp. fluorovodíku bývá viditelné poškození vegetace zaznamenáno v bezprostředním okolí zdroje, a to zpravidla do vzdálenosti v řádu desítek metrů až jednotek kilometrů. Vliv na dosah poškození má množství uniklých látek, koncentrace látek v ovzduší, rychlost větru a také charakter okolního terénu. Např. SCHUBERT (1991) uvádí pro fluorovodík oblast negativních účinků 1–5 km od zdroje znečištění. V naší praxi se setkáváme nejčastěji s případy viditelného poškození vegetace ve výše uvedené vzdálenosti v řádu desítek až stovek metrů od zdroje fluoru.

ZÁVĚR

Koncentrace fluoridů zjištěné v asimilačním aparátu dřevin na dlouhodobě sledovaných plochách, ať už jde o horské smrkové mlaziny nebo o plochy intenzivního monitoringu programu ICP Forests, se pohybují v rozsahu, který můžeme označit za přirozený. Pokud se na těchto plochách zvýší koncentrace fluoridů v asimilačním aparátu, dochází k tomu výjimečně. Naopak v lokalitách s provozem používajícími ve výrobě fluor, kyselinu fluorovodíkovou nebo jiné sloučeniny fluoru jsou koncentrace fluoridů analyzované v asimilačním aparátu dřevin zvýšené často, opakovaně a dochází zde také k viditelným škodám na vegetaci. Rozdíly v koncentracích fluoridů v listech a jehličích dřevin ze zatížených a nezatížených lokalit mohou dosahovat obrovských hodnot, často se jedná o rozdíly koncentrací až o dva řády.

Zjišťování koncentrace fluoru, resp. fluoridů v asimilačním aparátu dřevin nebo obecně ve vegetaci, je účinným nástrojem pro hodnocení vlivu a zátěže dřevin sloučeninami fluoru. Vyplývá to z jeho enormní schopnosti pronikat do listů a ukládat se v nich, a to až do velmi vysokých koncentrací. Vzorkování vegetace v transektech v různém směru a v různých vzdálenostech od zdrojů emisí fluoru je velmi dobrý nástroj pro posouzení vlivu zdrojů těchto emisí na okolní vegetaci.

Poděkování:

Výsledky byly vyhodnoceny v rámci poskytnuté institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace MZe ČR – Rozhodnutí č. RO0116 (č. j. 10462/2016-MZE-17011). Kromě dat získaných v rámci poskytnuté institucionální podpory byla zpracována data získaná v rámci aktivit programu ICP Forests a v rámci expertní a poradenské činnosti Lesní ochranné služby VÚLHM.

LITERATURA

- BAUNTHIYAL M., BHATT A., RANGHAR S. 2014a. Fluorides and its effects on plant metabolism. *Journal of Agricultural Technology*, 10 (1): 1–27.
- BAUNTHIYAL M., RANGHAR S., GARHWAL P. 2014b. Physiological and biochemical responses of plants under fluoride stress: an overview. *Fluoride*, 47 (4): 287–293.
- CAPE J.N., FOWLER D., DAVISON A. 2003. Ecological effects of sulphur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs. *Environment International*, 29: 201–211.
- DE VRIES W., DOBBERTIN M.H., SOLBERG S., VAN DOBBEN H. F., SCHAUB M. 2014. Impacts of acid deposition, ozone exposure and weather conditions on forest ecosystems in Europe: an overview. *Plant and Soil*, 380: 1–45. DOI: 10.1007/s11104-014-2056-2
- FORNASIERO R.B. 2001. Phytotoxic effects of fluorides. *Plant Science*, 161: 979–985.
- FRESENIUS W. 1902. Zum Nachweis des Fluors in Pflanzentheilen. *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände*, 5 (21): 1035–1036.
- GAGO C., ROMAR A., FERNÁNDEZ-MARCOS, M.L. 2014. Fluoride sorption and desorption on soils located in the surroundings of an aluminium smelter in Galicia (NW Spain). *Environmental Earth Science*, 72: 4105–4114. DOI: 10.1007/s12665-014-3304-8
- GARREC J.P., LHOSTE A.M. 1976. Electron probe microanalysis of fluorine in polluted needle sections of *Abies alba*. *Fluoride*, 9: 63–70.
- GRILL D., LIKUSSAR W., HUBER H. 1977. Luftverunreinigung und der Gehalt an S, F, Cl in verschiedenen Blattbezirken. *Phytopathologische Zeitschrift*, 89: 177–180.
- HALBWACHS G., STEFAN K., KRONBERGER W. 1981. Untersuchungen über die langfristige Einwirkung von HF-Immissionen auf Fichtenwaldbestände. In: Klaus, S. (ed.): *Tagungsbeiträge zur XI. Internationale Arbeitstagung forstlicher Rauchsachverständiger*. IUFRO S.2.09. 1.–6. September 1980. Wien, Österreichischer Agrarverlag: 259–266. *Mitteilungen der forstlichen Bundesversuchsanstalt*, H. 137/II.
- HASELHOFF E., LINDAU G. 1903. Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig, Borntraeger: 412 s.
- HÖNIG E. 1964. Poznatky o růstu a produkci smrkových porostů v Krušných horách. *Studie. Jiloviště-Strnady, VÚLHM*, 80 s.
- KINNUNEN H., HOLOPAINEN T., RÄISÄNEN M.L., KÄRENlampi L. 2003. Fluoride in birch leaves, ground vegetation, litter and humus in the surroundings of a fertilizer plant and apatite mine in Siilinjärvi, eastern Finland. *Boreal Environment Research*, 8: 185–192.
- KLUMPP A., KLUMPP G., DOMINGOS M., DA SILVA M.D. 1996. Fluoride impact on native tree species of the Atlantic forest near Cubatão, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 87: 57–71.
- KRAUSE G.H.M. 1988. Impact of air pollutants on above-ground plant parts on forest trees. In: Mathy, P. (ed): *Air pollution and ecosystems. Proceedings of an international symposium, held in Grenoble, France 18–22 May 1987*. Dordrecht, Reidel: 168–216. *Air pollution report series*, 7.
- LOMSKÝ B., ŠRÁMEK V., NOVOTNÝ R. 2012. Changes in the air pollution load in the Jizera Mts.: effects on the health status and mineral nutrition of the young Norway spruce stands. *European Journal of Forest Research*, 131: 757–771.
- MACLEAN D.C. 1990. Joint action of ozone and hydrogen fluoride on foliar senescence in maize. *Environmental Pollution*, 63: 283–292. DOI: 10.1016/0269-7491(90)90135-Y

- MATERNA J. 1977. Vliv plyných sloučenin fluoru na lesní porosty v českých zemích. Zprávy lesnického výzkumu, 23 (2): 1–4.
- MAYRHOFER J. 1893. Über Pflanzenbeschädigung, veranlasst durch den Betrieb einer Superphosphatfabrik. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten, 3: 50–51.
- MEZGHANI I., ELLOUM, N., ABDALLAH F.B., CHAIEB M., BOUKHRIS M. 2005. Fluoride accumulation by vegetation in the vicinity of a phosphate fertilizer plant in Tunisia. Fluoride, 38 (1): 69–75.
- MILLER G.W. 1993. The effect of fluoride on higher plants with special emphasis on early physiological and biochemical disorders. Fluoride, 26: 3–22.
- MOISSAN H. 1900. Le Fluor et ses Composés. Paris, Steinheil: 396 s.
- NOŽIČKA J. 1963. Kouřové škody v našich lesích a boj proti nim do roku 1918. Práce VÚL ČSSR, 26: 237–258.
- PANDA D. 2015. Fluoride toxicity stress: Physiological and biochemical consequences on plants. International Journal of Bio-resource, Environment and Agricultural Sciences, 1 (1): 70–84.
- RAUTIO P., FÜRST A., STEFAN K., RAITIO H., BARTELS U. 2016. Part XII: Sampling and analysis of needles and leaves [online] In: UNECE ICP Forests Programme Co-ordinating Centre (ed.): Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Eberswalde, Germany, Thünen Institute of Forest Ecosystems: 19 s. [cit. 2017-01-20]. Dostupné na/Available on: <http://www.icp-forests.org/Manual.htm>
- REUTER F., KOHL H., WINHAUS O. 1997. Fluor und Waldökosystem. AFZ/Der Wald, 16: 875–878.
- RHODE A. 1895. Schädigung von Roggenfeldern, durch die einer Superphosphat-Fabrik entströmenden Gase. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten, 5: 135–136.
- ROŠA J., BAČIĆ T. 2000. Fluoride content and epicuticular wax condition in pedunculate oak tree (*Quercus robur* L.) leaves. Acta Biologica Cracoviensia, series Botanica, 42 (1): 31–35.
- SCHUBERT R. (ed.) 1991. Bioindikation in terrestrischen Ökosystemen. Jena, Fischer: 338 s.
- SIDHU S.S., STANFORTH R.J. 1986. Effects of atmospheric fluorides on foliage, and cone and seed production in balsam fir, black spruce, and larch. Canadian Journal of Botany, 64: 923–931. DOI: 10.1139/b86-124
- STASZEWSKI T., KUBIESA P., SZDZUJ J., ŁUKASIK W. 2008. Response of pine stands to changes in environment pollution in the vicinity of „Konin“ aluminium smelter. Phytopedon (Bratislava), 7 (1): 180–185.
- STOKLASA J. 1923. Beschädigung der Vegetation durch Rauchgase und Fabrikexhalationen. Wien, Urban und Schwarzenberg: 487 s.
- ŠRÁMEK V. 1998. SO₂ air pollution and forest health status in northwestern Czech Republic. Chemosphere, 36: 1067–1072.
- UHLÍŘOVÁ H., PASUTHOVÁ J., ŠRÁMEK V. 1996. Znečištěné ovzduší a lesy. III. Fluorovodík. Zprávy lesnického výzkumu, 41 (1): 16–19.
- UHLÍŘOVÁ H. (ed.) 2000. Monitoring zdravotního stavu lesa v České republice. Ročenka programu ICP Forests 2000. Forest condition monitoring in the Czech Republic. Annual report ICP Forests 2000. Jíloviště-Strnady, VÚLHM: 60 s.
- VÍKE E. 2005. Uptake, deposition and wash off of fluoride and aluminium in plant foliage in the vicinity of an aluminium smelter in Norway. Water, Air and Soil Pollution, 160: 145–159. DOI: 10.1007/s11270-005-3862-1
- WALLIS W.J., MILLER G.W., PSENAK M., SHIEH J. 1974. Fluoride effects on chlorophyll biosynthesis in *Nicotiana tabacum*. Fluoride, 7: 69–77.
- WEINSTEIN L.H. 1977. Fluoride and plant life. Journal of Occupational Medicine, 19 (1): 49–78.
- WEINSTEIN L.H., DAVISON A. 2003. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride. Environmental Pollution, 125: 3–11.
- WEINSTEIN L.H., DAVISON A. 2004. Fluorides in the environment: effects on plants and animals. Wallingford, CABI Publishing: 287 s.
- YUNGHANS R.S., MCMULLEN T.B. 1970. Fluoride concentration found in NASN (National Air Sampling Network) samples of suspended particles. Fluoride, 3: 143–152.
- ZAPLETAL M. 2014. Historický vývoj atmosférické depozice síry a dusíku v České republice. Opava, Slezská univerzita v Opavě: 135 s.
- ZIMMERMAN P.W., HITCHCOCK A.E. 1956. Susceptibility of plants to hydrofluoric acid and sulfur dioxide gases. Contributions from the Boyce Thompson Institute for Plant Research, 18: 263–279.

EFFECT OF FLUORINE AND ITS COMPOUNDS ON VEGETATION - EVALUATION OF FOLIAGE ANALYSES FROM DIFFERENT TYPES OF SURVEYS WITHIN THE CZECH REPUBLIC

SUMMARY

This contribution brings overview and evaluation of fluoride concentration in leaves and needles – it is about results from long-term monitored plots as well as about surveys, which were done in the vicinity of factories or glassworks where fluoride or its compounds are produced or used. First dataset is from young mountainous spruce stands on the Czech-Germany border (Ore Mts., Lusatian Mts.) and on the Czech-Poland border (Jizera Mts., Giant Mts., Eagle Mts.). There are 76 plots in total. The survey has been carrying out every year since 1990s (Ore Mts., Jizera Mts., Giant Mts.) and since 2004 (Lusatian Mts., Eagle Mts.), respectively. Second dataset is from ICP Forests level II plots. Foliar analysis has been carrying out every two years since 1995. There are ten repeated surveys, because in 2015 the analysis of fluoride was not done. Third dataset is from causes that were handled as a part of activities of Forest protection service in the Forestry and Game Management Research Institute. Vegetation was sampled in sites where trees or shrubs were damaged by fluorine or its compounds.

In spruce needles from young mountainous stands the concentration of fluoride varied between 0–16.65 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, median was usually lower than 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. These values could be considered as natural. Results are shown in Tab. 3 and Fig. 1. Dashed line shows the threshold of 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ that is used as indicator of high fluorine load (UHLÍŘOVÁ 2000).

Concentration of fluoride in mature trees within the ICP Forests level II plots was evaluated firstly for the year 1995 and then for the period of 1995–2013. In 1995 five needle age classes were analysed, and this survey showed huge accumulation of fluoride in older needles, especially in polluted areas. The concentration was up to 90 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in oldest needles in polluted areas in comparison to unpolluted areas where the highest concentration was 8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tab. 4; Fig. 2). For the evaluation of all ten sampling surveys only two youngest needle age classes were used, because this is a common sampling and analysis model. During the period of 1995–2013 the concentration of fluoride in leaves (beech, oak, and lime) was between 0.51–11.92 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and in needles (spruce, pine) between 0.15–15.57 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tab. 5; Fig. 3). Median was again lower than 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and it means that also within the ICP Forests level II plots the fluoride concentration are low, and could be considered natural.

Other situation is with samples that were taken after visible injury on vegetation was found, and factories or glassworks were under suspicion of being a source of fluorine or its compounds. Samples were taken in the vicinity of such sites only few tens or hundreds of meters from the source of pollutants. The concentration of fluoride was in vegetation (leaves, needles) between 2.4–490 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. There were 87 values included in the evaluation, and median of fluoride concentration was 34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fig. 4). Concentration of fluoride founded in these causes is more than one hundred times higher than in natural conditions, and always are connected with visible foliar injury.

We can conclude that within the long-term monitored plots fluoride concentration in leaves and needles reaches the normal level. Quite different is the situation in the vicinity of fluorine sources where the concentration of fluoride is much higher and usually connected with visible injuries on vegetation. This kind of investigation – analysis of fluoride in leaves and needles – is very useful tool for the assessment of the load by fluorine and its compounds, because of their capability to get into the leaves and cumulate inside up to high concentration. Survey of visible foliar symptoms and analysis of samples in transect around the pollution sources could be used for the assessment of range and distance of their influence.

Zasláno/Received: 19. 01. 2017

Přijato do tisku/Accepted: 18. 05. 2017