

Wpływ poziomu fluorków na reakcje liści i igieł drzew miasta Poznania i okolic

*Hanka Gramowska, Jerzy Siepak
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań*

1. Wstęp

Fluor jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym i zajmuje 13 miejsce pod względem występowania w przyrodzie. W postaci fluorków występuje we wszystkich komponentach środowiska: wodzie, glebie, powietrzu oraz organizmach żywych. Naturalnym źródłem związków fluoru są złoża mineralne. Do wód przenika w wyniku procesów wietrzenia skał i ługowania, a także w opadach atmosferycznych. Zarówno w powietrzu, w wodzie jak i w glebie fluorki mogą występować w szerokim przedziale stężeń.

Problem zanieczyszczenia środowiska fluorem zrodził się dopiero we współczesnym świecie, w związku z działalnością przemysłową człowieka, co doprowadziło do nagromadzenia toksycznych związków fluoru w powietrzu, wodzie i glebie. Najwięcej, bo aż 56,6% globalnej emisji pochodzi z hut aluminium, kolejne źródła to fabryki nawozów fosforowych i kwasów fosforowych – 17,1% oraz huty żelaza i stali z udziałem 15,5% [16]. W mniejszym stopniu swój udział mają emaliernie, huty szkła, cegielnie i zakłady ceramiczne używające zanieczyszczonej fluorem gliny i węgla. Do tego doliczyć należy energetykę ciepłą opartą na węglach.

Zakłócenie równowagi ekologicznej przez skażenie powietrza, wód i gleby trującymi zanieczyszczeniami, stwarza poważne zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania przyrody żywej. Coraz częściej obserwujemy niszczenie szaty roślinnej, zwłaszcza w środowisku miejskim. Skłania to do głębszej refleksji nad antropogenicznym oddziaływaniem tego pierwiastka, jego obecności i roli w środowisku.

Szkodliwe działanie fluoru w glebach zanieczyszczonych tym pierwiastkiem wiąże się nie tylko z jego większą ruchliwością i łatwą fitoprzyswajalnością, ale także z degradacją niektórych minerałów ilastych, ponieważ agre-

sywny kwas fluorowodorowy powoduje rozkład glinokrzemianów. W glebach silnie zanieczyszczonych fluorem spada także zawartość substancji organicznej oraz aktywność mikroorganizmów.

Pod wpływem czynników biologicznych (mikroorganizmy i rośliny wyższe) mogą powstawać w glebie organiczne związki fluoru, odznaczające się łatwą przyswajalnością i dużą toksycznością.

2. Rola fluoru w świecie roślin

W normalnych warunkach rośliny zawierają nieznaczne ilości fluoru pobranego głównie z gleby, gdzie najczęściej występuje w formie dla nich niedostępnej. W specyficznych warunkach oraz w przypadku zanieczyszczenia gleb może on jednak być pobierany przez rośliny w nadmiernych ilościach. Gleby w rejonach objętych emisją fluoru do atmosfery oraz nawożone związkami fosforu wykazują nagromadzenie tego pierwiastka (tabela 1). Fluorowodór oddziałuje toksycznie na tkankę roślinną już od stężenia $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w powietrzu i tę wartość można uznać za próg toksyczności. Biokumulacja fluoru w tkankach roślin odbywa się w różnym nasileniu (np. zawartość w liściach może być do miliona razy wyższa niż jego stężenia w powietrzu). Zawartość tego pierwiastka w roślinach wolnych od skażeń wynosi od ilości śladowych do 0,6 mg, wyjątkowo do 1 mg na 100 g suchej masy. Na terenach zanieczyszczonych stężenia te wzrastają czasem do 1000 mg% w przeliczeniu na suchą masę [24].

Tabela 1. Fluor w zanieczyszczonych glebach (mg/kg s.m.)

Table 1. Fluorine in polluted soils (mg/kg)

Źródło zanieczyszczenia	Kraj	Zawartość
Huta aluminium	Czechy i Słowacja	1350
	Polska	1500 - >5000
Przemysł metalurgiczny	Polska	305÷345
Przemysł ceramiczny	W. Brytania	1200÷3560
Zakład przeróbki fosforytów	Kanada	308÷2080

Roślina dezaktywuje fluor w wyniku procesów metabolicznych, rozprowadza go w organizmie oraz „rozcieńcza” w czasie wzrostu. Niektóre rośliny wykazują także zdolność wydalania fluoru w postaci produktów lotnych np. fluorooctanu lub fluorku winylu.

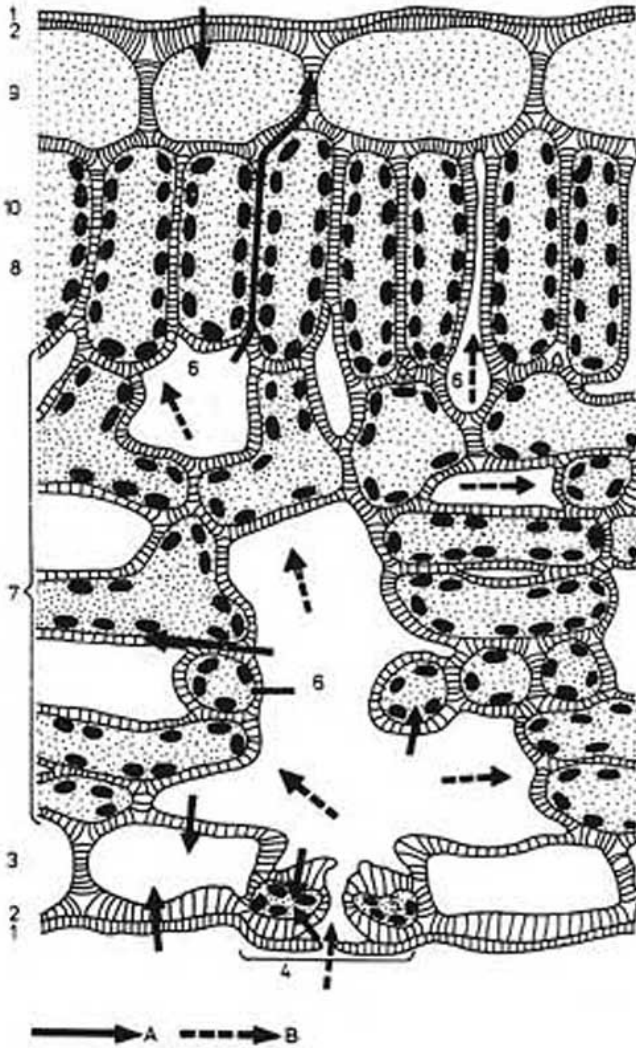
Gazowe związki fluoru pobierane są przez rośliny poprzez szparki oddechowe w toku wymiany gazowej. W przypadku odkładania się na liściach pyłów, zawierających związki fluoru rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się one pod wpływem rosy lub mgły i mogą wnikać przez skórę do wnętrza liści [15]. Zaabsorbowany fluor gromadzi się głównie w warstwie epidermy, część

pozostaje na powierzchni liścia, reszta przenika przez przestrzenie międzykomórkowe do tkanek mezofilu (rys. 1).

W pojedynczej komórce najwięcej fluoru gromadzi się w jej ściankach, mniej w chloroplastach i we frakcji białek rozpuszczonych w wodzie a najmniej w mitochondriach i we frakcji rybosomalnej. Działanie HF na cząsteczki chlorofilu *a* i *b* polega na nieodwracalnej zmianie centralnego atomu magnezu w cząsteczkach barwników na dwa atomy wodoru. Zablokowanie Mg, Ca oraz innych metali, aktywujących reakcje enzymatyczne jest wynikiem opóźnienia reakcji wielu enzymów. Powoduje to między innymi zakłócenie mechanizmu fotosyntezy, choć inne źródła dostarczają informacje o wzroście aktywności niektórych enzymów pod wpływem niewielkich ilości fluoru [29]. Sprzecznych wyników dostarczyło również badanie wpływu HF na proces oddychania, w których małe stężenia F (około 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) stymulowały oddychanie roślin. Zachwianiu ulega również synteza cukrów niezbędnych do wzrostu roślin i tworzenia nasion lub owoców. W rejonach silnej emisji fluoru występują zakłócenia w przewodzeniu wody i bilansie wodnym z powodu wadliwej pracy aparatu szparkowego, co w konsekwencji prowadzi do więdnienia roślin.

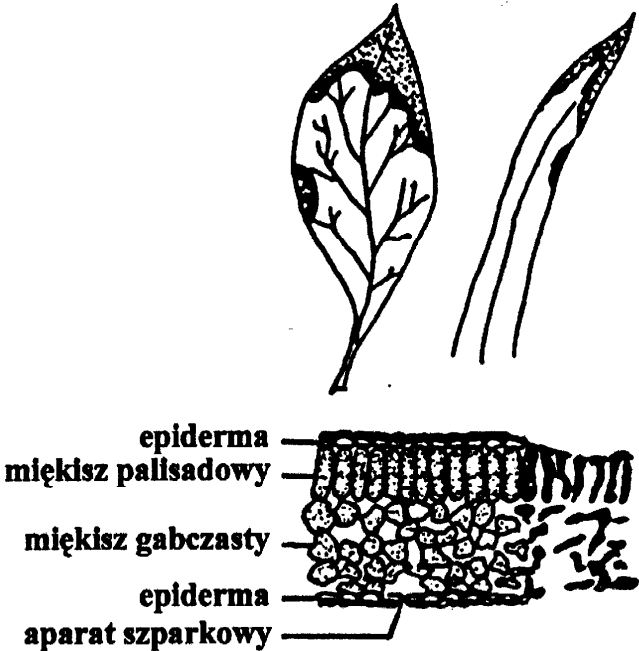
2.1. Symptomy uszkodzeń

Najbardziej charakterystycznym przejawem działania związków fluoru są nekrozy, które pojawiają się po osiągnięciu punktu krytycznego stężenia fluoru w roślinie, uzależnionego przede wszystkim od gatunku. Nekrozy powodują plazmolizę (kurczenie się plazmy i odłączenie się jej od błony komórkowej) oraz zniszczenie a następnie zanik komórek miększu gąbczastego i polisadowego. Proces rozpoczyna się na krawędziach liścia i postępuje ku jego nasadzie (rys. 2). Najczęściej dotknięte są młode części wierzchołkowe (głównie u drzew iglastych i roślin jednoliściennych) lub brzeżne (u dwuliściennych). Ulegają one dość dużym przebarwieniom, w zależności od gatunku roślin, od jasnego, poprzez odcień kości słoniowej, żółty (u roślin zielnych), brązowy (drzewa i krzewy liściaste), brązowo - czerwony (drzewa iglaste) aż do czarnego. Między zdrową a nekrotyczną częścią liścia zarysowuje się wyraźna, brązowo - czarna linia podziału, w okolicach której występuje największe stężenie fluoru, który niejako przepływa z tkanki martwej do zdrowej. Stwierdzono zależność między wielkością emisji związków fluoru i rozmiarem strat oraz ubożeniem szaty roślinnej w terenach skażonych. Przyczyną jest wpływ czynników fitotoksycznych na syntezę celulozy i innych składników ścian komórkowych. Znaczna redukcja wzrostu może mieć miejsce przed pojawieniem się wyraźnych symptomów chorobowych [25]. Rośliny uszkodzone są również mniej odporne na choroby wirusowe i działanie różnego rodzaju patogenów takich jak owady pasożytnicze i bakterie. Atak jest intensywniejszy gdy zachodzi upośledzenie syntezy wosków, co przyczynia się do wysychania igieł [16].



Rys. 1. Schemat pobierania i rozprowadzania HF w liściach; A – dyfuzja rozpuszczonych H i F, B – przenikanie HF, 1 – kutykula, 2 – ściana komórkowa, 3 – epiderma, 4 – aparat szparkowy, 5 – komórka szparkowa, 6 – przestwory międzykomórkowe, 7 – miękisz gąbczasty, 8 – miękisz palisadowy, 9 – epiderma, 10 – chloroplasty

Fig. 1. A scheme of HF intake by plants and its distribution inside leaves; A – diffusion of dissolved H and F, B – penetration of HF, 1 – cuticle, 2 – cell wall, 3 – epidermis, 4 – stomata, 5 – stomata cell, 6 – intercellular spaces, 7 – spongy mesophyll, 8 – palisade mesophyll, 9 – epidermis, 10 – chloroplasts



Rys. 2. Uszkodzenia widoczne na blaszkach liściowych oraz na przekrojach poprzecznych liści wywołane przez związki fluoru

Fig. 2. Damage in the leaf blades and leaf blade cross-sections caused by fluorine compounds

2.2. Klasyfikacja uszkodzeń roślin

W przypadku oddziaływania zanieczyszczeń, w których skład wchodzi wiele związków fitotoksycznych możemy się spodziewać trzech różnych skutków [7,15]:

- wpływ antagonistyczny;
- wpływ sumujący się - nakładanie się wpływów poszczególnych związków;
- wpływ addytywny, czyli synergiczny.

Podobne objawy uszkodzenia roślin mogą być spowodowane działaniem zarówno związków chemicznych (HF, SO₂), jak i innych czynników, takich jak warunki atmosferyczne (nadmierne nasłonecznienie, zacienienie, mróz, susza, itp.), brak składników pokarmowych, atak pasożytów i bakterii. Współoddziaływanie kilku rodzajów zanieczyszczeń pociąga za sobą problem interpretacji skut-

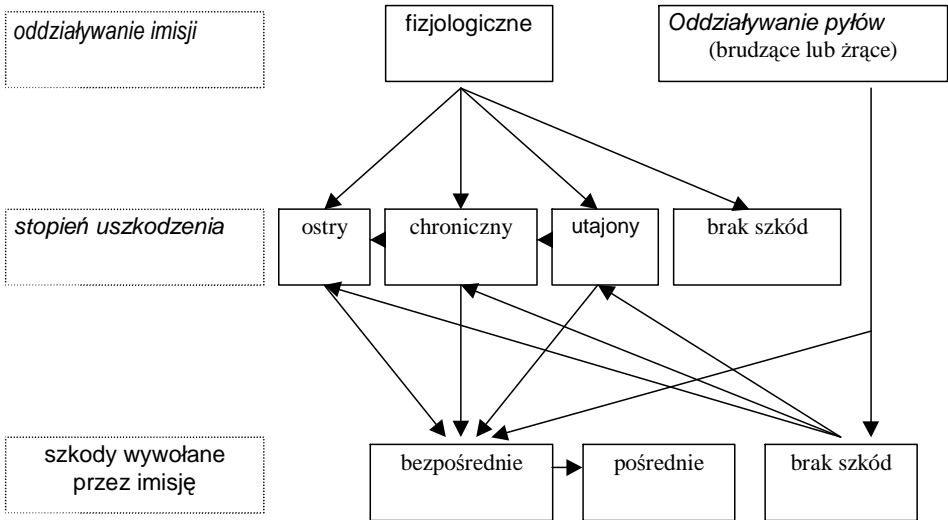
ków wywieranych przez każdego z nich. W tej sytuacji pomocne mogą być badania narażenia różnych gatunków roślin na dany rodzaj zanieczyszczenia, w warunkach laboratoryjnych. Najczęściej bada się reakcje bioindykatorów, czyli gatunków wrażliwych na działanie odpowiedniego związku. Nakładanie się wpływu zanieczyszczeń wyraża się zmianą intensywności oddziaływania, rzadko powoduje zmianę jakości obserwowanych skutków. Zazwyczaj uszkodzenie roślin zwiększa się wraz z ilością poszczególnych składników.

Imisje przemysłowe powodują zmiany fizjologiczne w roślinach (rys. 3), szczególnie w ich aparacie asymilacyjnym. Prowadzi to do uszkodzeń roślin, które przyjęto klasyfikować na:

- uszkodzenia ostre (nieodwracalne) - powstające pod wpływem dużych stężeń gazów, oddziałujących przez krótki okres. Stężenia graniczne powodują powstanie nekroz (zanik tkanki liści), niekiedy już po kilku godzinach. Na występowanie uszkodzeń ostrych wpływa rozwarcie szparek, co umożliwia łatwe wnikanie do wnętrza liścia toksycznych gazów. Działanie czynników mających wpływ na efekt rozwarcia szparek (nasłonecznienie, temperatura, wilgotność) może decydować o rozmiarach uszkodzeń. W czasie deszczu nie obserwuje się ostrych uszkodzeń, ponieważ krople wody absorbują gazy;
- uszkodzenia chroniczne (częściowo odwracalne) - powstające pod wpływem oddziaływania mniejszych stężeń gazów przez długi okres lub też pod wpływem ich okresowego występowania. Charakterystycznym objawem jest chloroza liści (przebarwienia). Uszkodzenia chroniczne powodują szkody wynikające z obniżenia przyrostu masy u roślin wieloletnich oraz redukcji aparatu asymilacyjnego. Gazy wnikające przez aparat szparkowy dyfundują w formie rozpuszczonej w wodzie do wnętrza komórek mezofilu, w których powodują lokalne zmiany pH, koagulację plazmy oraz dezaktywację enzymów. W efekcie następuje ograniczenie procesu przemiany materii;
- uszkodzenia niewidoczne, utajone (odwracalne) – zachodzące wówczas, gdy pod wpływem imisji dochodzi do obniżenia zdolności produkcyjnej rośliny bez widocznego na zewnątrz uszkodzenia, wykrywanego jedynie pod mikroskopem. Dotyczy to uszkodzenia chloroplastów, prowadzącego niekiedy do ich rozpadu. Inne objawy to ograniczenie wzrostu, spadek odporności na choroby i atak pasożytów. Ten rodzaj uszkodzeń ma miejsce zawsze gdy w powietrzu znajdują się czynniki fitotoksyczne.

Adams [15] wprowadził podział uszkodzeń na podstawie wyglądu organów asymilacyjnych. Bierze on pod uwagę następujące objawy zanieczyszczeń:

- nekrozy - zniszczenia tkanki rośliny,
- chlorozy - zmiana barwy liści,
- zahamowanie przyrostu pędów i wielkości liści.



Rys. 3. Klasyfikacja uszkodzeń roślin w wyniku przemysłowego zanieczyszczenia powietrza (wg Wentzla)

Fig. 3. Classification of the plant damage as a result of the air pollution by industry

Wentzel [40] odróżnia szkody powstałe wskutek działania gazów i pyłów. Według tego autora gazy powodują zmiany fizjologiczne roślin, natomiast działanie pyłów jest raczej mechaniczne i prowadzi do zabrudzenia oraz nadżerania tkanek roślinnych. Pyły zmniejszają również dostęp światła, co inhibuje fotosyntezę, wpływają również na wzrost temperatury zanieczyszczonego liścia oraz utrudniają wymianę gazów przez zatykanie szparek.

2.3. Wpływ różnych czynników na zanieczyszczenie roślin fluorem

Biokumulacja w roślinach jest funkcją stężenia fluoru w powietrzu i czasu ekspozycji oraz szeregu czynników środowiskowych i wewnętrznych roślin oddziałujących stymulująco lub hamująco na ten proces. Oto niektóre z nich :

- okres ekspozycji czyli długość i częstość występowania emisji. Badania wykonane w warunkach kontrolowanych wykazują, że okresy wolne od emisji wpływają bardzo korzystnie na regenerację roślin, tym korzystniej, im są dłuższe i częstsze, jeżeli stężenie nie przekracza granicznej, toksycznej wartości [23,26];
- zależności pomiędzy stopniem zanieczyszczenia powietrza fluorem i liści a kierunkiem wiatru i odległością od emitora;
- biokumulacja fluoru jest większa na wysokości kilku metrów nad powierzchnią ziemi niż w warstwie przygruntowej, ze względu na siłę wiatru

niosącego większy ładunek zanieczyszczeń. Z tego powodu bardziej narażone na skażenie będą liście drzew niż rośliny rosnące nisko przy ziemi [36];

- u roślin gazowe zanieczyszczenia przedostają się do mezofilu liści głównie przez szparki oddechowe. Dlatego decydujący wpływ na biokumulację fluoru będą miały czynniki regulujące ruch szparek. Należą do nich przede wszystkim wilgotność powietrza i intensywność nasłonecznienia [15];
- wiek drzewa i liści;
- długość okresu wegetacji;
- zasobność gleby w składniki odżywcze, wiąże się z tym odporność na działanie zanieczyszczeń i szkodników;
- odporność gatunkowa. Należy tutaj podkreślić, że nie ma roślin w pełni odpornych na wpływ zanieczyszczenia powietrza, ponieważ wszystkie rośliny ulegną uszkodzeniu po przekroczeniu wartości tolerowanego przez nie stężenia lub stanowiącego próg odporności. Mówiąc o gatunkach tolerancyjnych lub wrażliwych mamy na myśli odporność względną [24].

Tabela 2. Zestawienie gatunków drzew (uwzględnionych w badaniach) odpornych (+), średnio odpornych (*) i wrażliwych (-) na działanie związków fluoru według niektórych źródeł

Table 2. Tree species resistant (+), moderately resistant (*) and sensitive (-) to fluorine compounds, according to some sources

Gatunek Nazwa łacińska	Gatunek nazwa polska	Klasa odporności	Źródło
<i>Acer platanoides</i>	Klon zwyczajny	-	Kluczyński, 1975
<i>Aesculus hippocastanum</i>	Kasztanowiec zw.	*	Dassler, 1972
<i>Betula pendula</i>	Brzoza brodawkowata	*	Dep. of Aricult, 1968
<i>Picea pungens</i> Argentea	Świerk kłujący (sreb)	*	Kluczyński, 1975
<i>Pinus silvestris</i>	Sosna zwyczajna	*	Kluczyński, 1975
<i>Populus nigra</i>	Topola czarna	-	Kluczyński, 1975
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Robinia akacjowa	+	Kluczyński, 1975
<i>Taxus baccata</i>	Cis pospolity	+	Kluczyński, 1975
<i>Tilia cordata</i>	Lipa wąskolistna	-	Kluczyński, 1975

2.4. Życie drzew w środowisku miejskim

Szybkie tempo urbanizacji, przemysłu i komunikacji, a także postępująca chemizacja skutecznie utrudniają życie i rozwój roślin w warunkach miejskich. Bez roślin trudno byłoby zachować równowagę ekologiczną w środowisku człowieka. Do podstawowych zalet obecności roślinności drzewiastej w środowisku miejskim należą [27]:

- poprawa warunków klimatycznych poprzez wzbogacanie powietrza w wilgoć oraz zmniejszenie amplitudy temperatur w otoczeniu;
- zatrzymywanie pyłów i kurzu szczególnie wzdłuż tras komunikacyjnych;
- pochłanianie szkodliwych gazów (SO_2 , H_2S , CO_2 , HF, par kwasów siarkowego, solnego, azotowego), np. średniej wielkości drzewo w ciągu może zneutralizować toksyczne składniki spalin ze 130 kg benzyny ;
- wzbogacanie powietrza w tlen, np. wolno stojący buk w ciągu godziny pobiera 2 kg dwutlenku węgla i wydziela 1,7 kg tlenu;
- wydzielanie substancji antybiotycznych oraz emitowanie korzystnie działających ładunków elektrycznych;
- zmniejszanie uciążliwości hałasu;
- zatrzymywanie wód opadowych;
- przeciwdziałanie erozji gleb.

Zieleń spełni swą rolę tylko wówczas gdy zapewni się jej możliwie korzystne warunki rozwoju. Poza klimatem wynikającym z położenia geograficznego, istotny wpływ na życie roślin ma specyficzny mikroklimat środowiska miejskiego, na którego charakter będą miały wpływ następujące czynniki [26,27]:

- temperatura - w miastach w porównaniu z terenami poza miejskimi temperatura jest wyższa o około $1,5^\circ\text{C}$ (średnia roczna) i od $3 - 7^\circ\text{C}$ (średnia miesięczna) w miesiącach letnich;
- światło - obecność w miastach wysokich budynków i długich korytarzy kamienic powoduje powstanie odmiennych warunków świetlnych ograniczając dostęp promieni słonecznych. Zanieczyszczenie powietrza przez parę wodną, dymy i pyły tworzy tzw. „kopułę” ponad miastem, która zmienia warunki świetlne;
- wilgoć - częstość i ilość opadów w miastach jest nieco większa niż poza nimi;
- wiatr - osłabienie prędkości wiatru w miastach może dochodzić do 50% i jest tym większe, im siła wiatru jest mniejsza.

3. Dopuszczalne stężenia fluorków w powietrzu atmosferycznym

Dopuszczalne wartości stężeń substancji zanieczyszczających powietrze atmosferyczne reguluje rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28 kwietnia 1998 roku [33]. Dopuszczalne wartości stężeń wyrażono w mikrogramach na metr sześcienny w odniesieniu do okresu 30 min., 24 godz. i jednego roku. W rozporządzeniu tym podano wartości obowiązujące na terenie kraju, a także uwzględniono obszary

parków narodowych, obszary leśnych kompleksów promocyjnych i obszary ochrony uzdrowiskowej. Poniżej przedstawiono wartości dopuszczalnych stężeń fluoru w powietrzu atmosferycznym.

Tabela 3. Wartości dopuszczalnych stężeń fluoru w powietrzu atmosferycznym [33]

Table 3. The admissible fluorine concentration in the atmospheric air according to the decree [33]

Obszar	Dopuszczalne stężenie w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w odniesieniu do okresu		
	30 min.	24 godz.	roku
całego kraju	30	10	2
parków narodowych	3	0,4	0,02
leśnych kompleksów promocyjnych	3	0,4	0,02

4. Charakterystyka materiału biologicznego

W łańcuchu ekologicznym pierwszym ogniwem, które podlega oddziaływaniu fluoru są rośliny. Rośliny z reguły pobierają fluor z podłoża w niewielkich ilościach, niezależnie od jego zawartości w glebie. Wyjątki stanowią bardzo nieliczne gatunki, wykazujące większą zdolność asymilacji fluoru z gleby. Ustalono, że fluor nie jest składnikiem niezbędnym dla roślin, chociaż w określonych warunkach środowiska może oddziaływać stymulująco na ich wzrost. Człowiek swoją działalnością komplikuje naturalny obieg fluoru w przyrodzie, wprowadzając do swojego bezpośredniego otoczenia coraz większe jego ilości, zwłaszcza w ostatnich dziesiątkach lat. O zasięgu rozprzestrzeniania się związków fluoru w powietrzu i o kształtowaniu się jego stężeń wokół zakładów przemysłowych decyduje nie tylko wielkość emisji, ale także warunki meteorologiczne i fizjograficzne.

W badaniach uwzględniono rośliny o różnej wrażliwości na oddziaływanie związków fluoru, rosnące zarówno na terenach uznawanych za nieskażone, jak i bezpośrednio przy źródłach emisji fluoru. Pierwszą grupę stanowiły próbki pobrane na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego (WPN) z sześciu obwodów ochronnych (Jeziory, Wypalanki, Wiry, Górka, Osowa Góra, Puszczykowo). W drugiej grupie umieszczono próbki pochodzące z rejonu Lubonia, Czapur, Obornik i Poznania (ulice i parki). Badania materiału roślinnego ograniczono do liści i igieł drzew tzn. części nadziemnych, najbardziej narażonych na wpływ związków fluoru znajdujących się w powietrzu. Wykaz gatunków drzew uwzględnionych w badaniach przedstawiono w tabeli 4.

W badaniach materiału biologicznego pochodzącego z terenów skażonych uwzględniono zdrowe części roślin jak i z widocznymi objawami uszkodzeń.

Tabela 4. Nazwy gatunków badanych drzew

Table 4. Names of the studied trees species

Gatunek	Nazwa łacińska	Miejsce poboru
Brzoza brodawkowata	<i>Betula pendula</i> Roth.	Ul. Tuwima
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Rycerska
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Hetmańska
Kasztanowiec biały	<i>Aesculus hippocastanum</i> L.	Ul. Słupska 22
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Kurlancka
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Jarosławska
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Sypniewo 6
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Galileusza 2
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Ugory 20
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Browarna
Kasztanowiec biały	<i>Aesculus hippocastanum</i> L.	Ul. Krzywa /Hetmańska
Brzoza brodawkowata	<i>Betula pendula</i> Roth.	Ul. Chemiczna 40
Brzoza brodawkowata	<i>Betula pendula</i> Roth.	Ul. Ugodzka 48
Brzoza brodawkowata	<i>Betula pendula</i> Roth.	Ul. Ożarowska 43
Brzoza brodawkowata	<i>Betula pendula</i> Roth.	Ul. Os. Lokietka 5
Lipa drobnolistna	<i>Tilia cordata</i> Mill.	Ul. Drzymały
Topola czarna	<i>Populus nigra</i> L.	Ul. Sławie 89
Topola czarna	<i>Populus nigra</i> L.	Cytadela
Kasztanowiec biały	<i>Aesculus hippocastanum</i> L.	Al. Wielkopolska
Klon pospolity	<i>Acer platanoides</i> L.	Cytadela, WPN
Cis pospolity	<i>Taxus baccata</i> L.	Park Sołacki
Świerk kłujący	<i>Picea pungens</i> Engelm.	Park Sołacki, Luboń, Czapury, Oborniki
Sosna pospolita	<i>Pinus sylvestris</i> L.	Park Sołacki, Czapury, WPN
Dąb szypułkowy	<i>Quercus robur</i> L.	WPN
Klon pospolity	<i>Acer platanoides</i> L.	WPN
Buk zwyczajny	<i>Fagus sylvatica</i> L.	WPN
Daglezja zielona	<i>Pseudotsuga menziesii</i> ^{*)}	Czapury
Jałowiec pospolity	<i>Juniperus communis</i> L.	Oborniki
Modrzew europejski	<i>Larix decidua</i> Mill.	Luboń

^{*)} (Mirb.) Franco

5. Metodyka badań

Jako materiał biologiczny w przypadku Wielkopolskiego Parku Narodowego pobierano igły jednoroczne i wieloletnie sosen. Przy pobieraniu próbek z obszaru miasta Poznania wybrano tereny o różnych warunkach środowiskowych i klimatycznych (ruchliwe ulice, osiedla mieszkaniowe, parki miejskie, peryferie miasta). Z terenów położonych w pobliżu zakładów przemysłowych zbierano próbki z widocznymi uszkodzeniami. Uzyskany materiał roślinny suszono w temperaturze pokojowej do uzyskania powietrznie suchej masy, a następnie rozdrabniano za pomocą elektrycznego młynka [31,36].

Do wydzielenia fluorków z materiału biologicznego zastosowano metodę destylacji poprzedzoną mineralizacją na sucho. Polegała ona na zmieszaniu odważki powietrznie suchego materiału roślinnego z tlenkiem magnezu i umieszczeniu w tyglu niklowym. Tak przygotowaną próbkę poddawano mineralizacji w piecu muflowym w temperaturze 550°C, aż do uzyskania białego lub jasnoszarego popiołu.

Do wydzielenia fluorków metodą destylacji zastosowano metodę wskazaną przez Hall'a [17,18]. W tym celu próbkę gleby po wstępnej mineralizacji na sucho przenoszono ilościowo do kolby destylacyjnej i w obecności kwasu siarkowego i nasyconego roztworu Ag_2SO_4 poddano destylacji z parą wodną w temperaturze 135°C. Fluorki pochłaniano w roztworze węglanu sodowego.

Do oznaczania fluorków po ich wyizolowaniu stosowano metodę potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej.

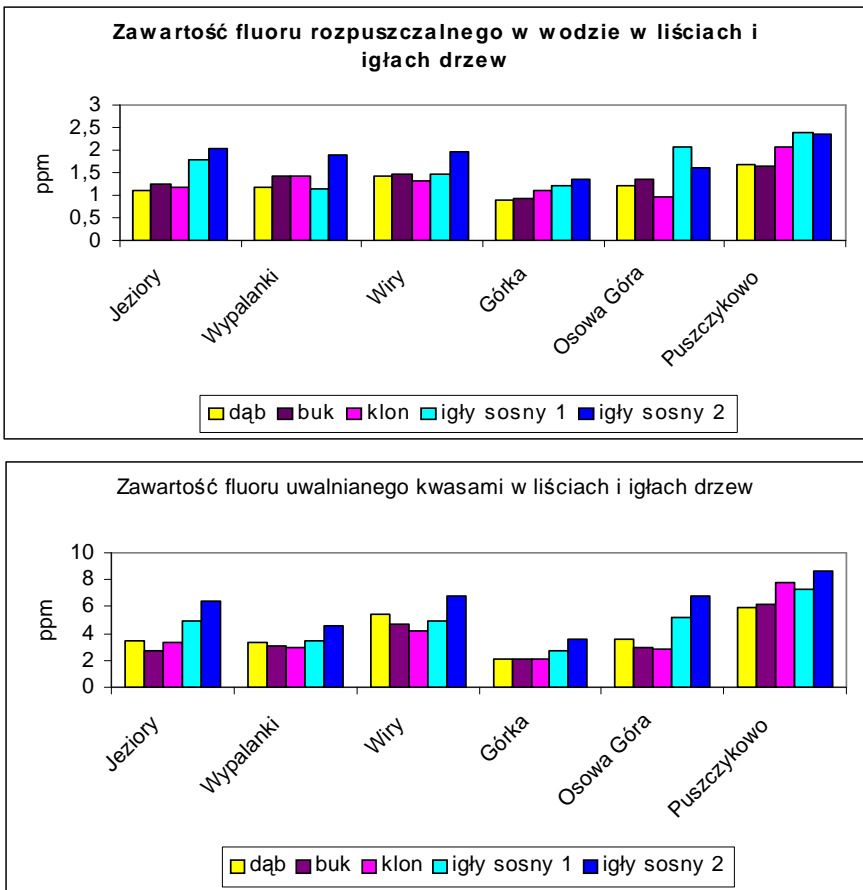
W badaniach uwzględniono dwa etapy przygotowania próbek, zapewniając w ten sposób możliwość przeprowadzenia badań specjacyjnych. Wykorzystanie metody destylacji z wcześniejszą mineralizacją pozwalało na oznaczenie całkowitej zawartości fluoru; stosowano tutaj określenie – fluor uwalniany kwasami, jednocześnie przygotowywano wyciąg wodny z dodatkiem buforu TISAB dla oznaczenia fluoru rozpuszczalnego w wodzie (forma biodostępna).

6. Analiza wyników badań

Na rys. 4 przedstawiono zawartości fluoru dla poszczególnych gatunków drzew w sześciu obwodach ochronnych Wielkopolskiego Parku Narodowego.

Dąb (spośród drzew liściastych) i sosna (spośród drzew iglastych) są najbardziej reprezentatywnymi gatunkami drzew na terenie całego Wielkopolskiego Parku Narodowego, stąd też liczba stanowisk pobierania materiału reprezentującego te rośliny we wszystkich sześciu obwodach ochronnych była największa. Zawartości fluoru uwalnianego kwasami w liściach dębu mieściły

się w granicach 2,0÷8,05 mg/kg, podczas gdy za poziom naturalny uznaje się zawartość 0,5÷20,0 mg/kg. W igłach stwierdzono wyraźne zróżnicowanie zawartości fluoru, w zależności od wieku igły. Dla igliwia jednorocznego zawartości te mieściły się w granicach 2,5÷9,3 mg/kg, natomiast dla igliwia wieloletniego: 3,15÷10,8 mg/kg. Za poziom naturalny w przypadku igliwia przyjmuje się wartości 2÷12 mg/kg [3,20,35].



Rys. 4. Zawartość dwóch form specyjalnych fluoru w próbkach pobranych na obszarze obwodów ochronnych WPN

Fig. 4. The concentration of the two types of fluorine species in the samples collected in the protected area of the Wielkopolski National Park

Pozostałe przebadane gatunki drzew tj. klon i buk występują na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego w ilościach znacznie mniejszych, stąd liczba stanowisk pobierania w poszczególnych obwodach ochronnych była odpowiednio mniejsza. Zawartości fluoru w liściach buku wynosiły $1,95 \div 7,35$ mg/kg, a w liściach klonu mieściły się w granicach $1,95 \div 7,8$ mg/kg.

Zawartości fluoru rozpuszczalnego w wodzie w próbkach pochodzących z wszystkich badanych gatunków drzew były zdecydowanie niższe. Również tutaj zaznaczają się różnice pomiędzy drzewami liściastymi i iglastymi. W liściach dębu, buku i klonu uzyskane wartości wahały się odpowiednio w granicach: $0,85 \div 2,23$ mg/kg, $0,85 \div 1,93$ mg/kg, $0,95 \div 2,06$ mg/kg; podczas gdy w jednorocznych igłach sosny wartości te wynosiły $1,12 \div 2,85$ mg/kg, a w igłach wieloletnich $1,23 \div 2,93$ mg/kg.

Zawartości fluorków w materiale roślinnym zebranych z różnych stanowisk w ramach tego samego obwodu ochronnego nie odbiegały od siebie znacząco. Odnotowano natomiast różnice między poszczególnymi obwodami ochronnymi. Biorąc powyższe pod uwagę obliczono wartości średnie arytmetyczne ze wszystkich stanowisk w ramach jednego obwodu ochronnego. W rezultacie stwierdzono, że obwody ochronne znajdujące się najbliżej Poznańskich Zakładów Chemicznych (PZCh) charakteryzowały się wyższą zawartością fluoru w roślinach niż obwody położone w dalszej odległości. Potwierdzają to prace innych autorów [25], którzy stwierdzili spadek koncentracji fluoru w organach asymilacyjnych roślin ze wzrostem odległości od źródła emisji, przy czym znaczny spadek następował często już przy niewielkim wzroście odległości. W odległości trzech kilometrów od źródła emisji rośliny zawierają już wyraźnie mniejsze ilości fluoru [12,41,42].

W obwodzie Puszczykowo, najbliższym PZCh (stanowiska w odległości $0,9 \div 4,5$ km) liście zawierały $5,96 \div 7,80$ mg/kg fluoru uwalnianego kwasami, a igły $7,26 \div 8,61$ mg/kg. W nieco dalej położonym obwodzie Wiry ($4,5 \div 6,0$ km) zawartość fluoru uwalnianego kwasami w liściach wynosiła $4, \div 5,45$ mg/kg, a w igłach $6,28 \div 6,53$ mg/kg. W miarę wzrostu odległości danego obwodu (Jeziory $7,5 \div 9,0$ km, Osowa Góra $9,0 \div 10,5$ km, Wypalanki $10,5 \div 11,5$ km i Górka $11,5 \div 13$ km) od PZCh zawartości fluoru zarówno w liściach jak i w igłach obniżały się odpowiednio od $3,55$ mg/kg do $2,08$ mg/kg i od $6,77$ mg/kg do $2,72$ mg/kg. Zaznaczyć należy, że wszystkie wartości, zarówno te dla obwodów ochronnych leżących bliżej PZCh jak i dla obwodów leżących w dalszej odległości, mieszczą się w granicach poziomu naturalnego.

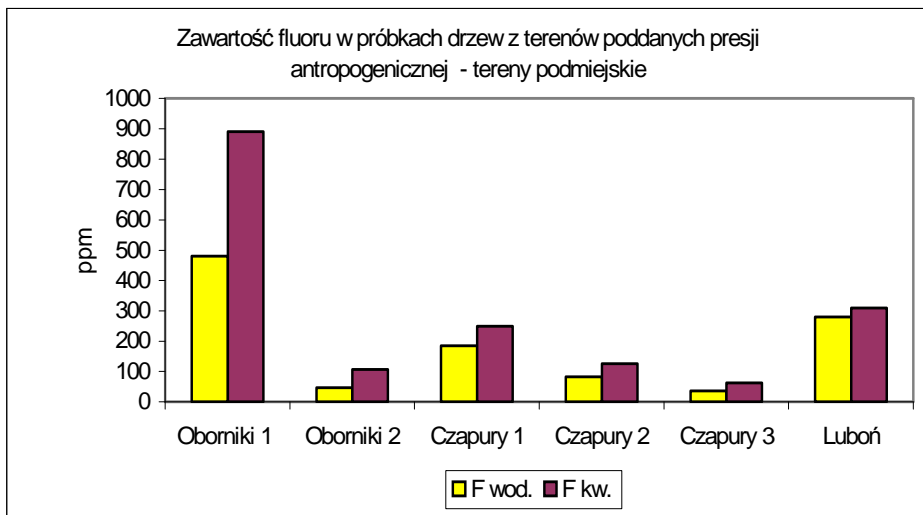
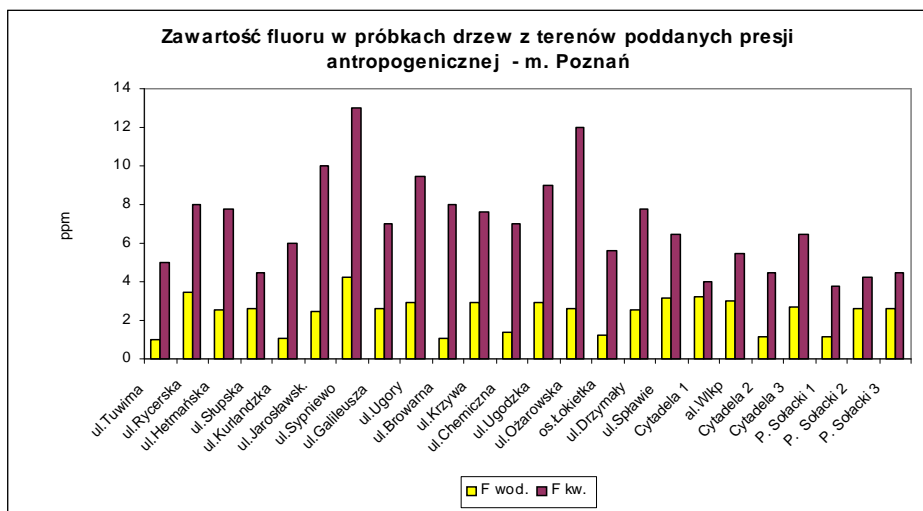
Analiza materiału biologicznego z terenów poddanych presji antropogenicznej

Badaniami objęto miasto Poznań, lokalizując na jego terenie 24 miejsca pobierania próbek znajdujące się zarówno na ruchliwych ulicach jak i w par-

kach miejskich oraz na peryferiach miasta. Ponadto, w celu uwzględnienia terenów bardziej skażonych związkami fluoru, 6 miejsc pobierania zlokalizowano przy zakładzie „Metalplast” w Obornikach oraz w bezpośrednim sąsiedztwie Poznańskich Zakładów Chemicznych w Luboniu. Na rys. 5 przedstawiono zawartości dwóch form specyjalnych fluoru w tych próbkach oznaczając jako „F wod.” – formę fluoru rozpuszczalnego w wodzie oraz jako „F kw.” – fluor uwalniany kwasami.

Analizując oznaczone zawartości fluorków w materiale roślinnym zebrany na terenie miasta Poznania stwierdzono, że najmniejsze ilości fluoru rozpuszczalnego w wodzie (1mg/kg) znajdowały się w liściach drzew z ulic Tuwima, Kurlandzkiej, Browarnej, Chemicznej, a także osiedla Łokietka oraz Parku Sołackiego i Cytadeli; największe ilości fluoru (4,25 mg/kg) znajdowały się w lipach przy ul. Sypniewo. W przypadku fluoru uwalnianego kwasami najmniejszą zawartość stwierdzono w roślinach w Parku Sołackim (3,8 mg/kg), a największą – w liściach rosnących na drzewach przy ul. Sypniewo i Ożarowskiej (odpowiednio 13 mg/kg i 12 mg/kg). Według danych literaturowych [8] zawartość fluoru w roślinach wolnych od skażeń kształtuje się w granicach od ilości śladowych do 6 mg/kg, wyjątkowo do 10 mg/kg. Najczęściej występująca zawartość fluoru w roślinach to 0,5÷20 mg/kg, natomiast zawartość nadmiarowa lub toksyczna to 50÷100 mg/kg. Poniżej wartości 0,5 mg/kg może wystąpić deficyt tego pierwiastka. Wyznaczenie toksycznego stężenia w tkankach roślinnych jest bardzo złożone. Wartości podane jako nadmiarowe mogą być toksyczne dla gatunków roślin bardziej wrażliwych, natomiast inne rośliny rozwijając mechanizmy tolerancji biochemicznej słabiej będą reagowały na nadmierne stężenia [14].

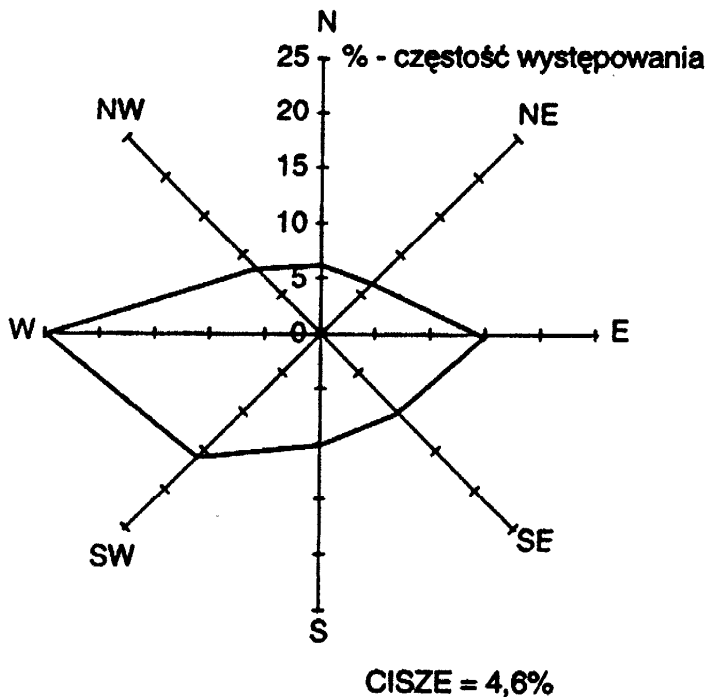
Jak widać na rys. 5, oprócz wspomnianych dwóch miejsc znajdujących się przy ul. Sypniewo i Ożarowskiej również zawartość fluoru w liściach drzewa przy ul. Jarosławskiej osiąga stężenie graniczne (10 mg/kg). Możliwość zanieczyszczenia fluorem powietrza w Poznaniu spowodowana jest przede wszystkim emisją produktów spalania paliw energetycznych, jednak jego dystrybucja aż w 70% może być zależna od zmienności czynników meteorologicznych, przede wszystkim wiatru. Prędkość wiatru decyduje o tempie przemieszczania się zanieczyszczeń, a kierunek odpowiada za trasę ich transportu [24,25]. Rozkład częstości i kierunków występowania wiatrów dla Poznania w postaci tzw. rocznej róży wiatrów przedstawia rys. 6.



Rys. 5. Zawartość dwóch form specyjalnych fluoru w próbkach liści i igieł drzew pobranych z terenów poddanych presji antropogenicznej

Fig. 5. The concentration of the two types of fluorine species in plant samples collected in the areas subjected to anthropopressure

Ogólnie sytuacja meteorologiczna dla miasta Poznania charakteryzuje się największą częstością występowania wiatrów z kierunku zachodniego i południowo-zachodniego. Obszary zabudowane powodują zniekształcenia kierunku i siły wiatru na skutek załamania, odbić strug powietrza lub też na skutek powstania lokalnej bryzy miejskiej, co powoduje wytracenie prędkości wiatru o około 30% [34].



Rys. 6. Wykres rocznej róży wiatrów dla miasta Poznania (Ławica)
Fig. 6. The annual wind rose for Poznań (Ławica)

W skład paliw energetycznych (węgla kamiennego i brunatnego) wchodzi fluorki w ilościach osiągających wartość 300 mg/kg. Dwa najpoważniejsze źródła emisji fluoru w Poznaniu to Elektrociepłownia EC I Garbary i EC II Karolin. Ogrzewanie za pomocą małych kotłowni węglowych lub indywidualnych palenisk węglowych dotyczy generalnie śródmiejskiej części Starego Miasta oraz przylegającej do niej części Jeżyc, Grunwaldu i Wildy. Z pracą każdej kotłowni lub ciepłowni związana jest emisja zanieczyszczeń, między innymi fluoru, zależna od rodzaju paliwa, typu kotła i procesu spalania, a także emisja wtórna ze składowisk, głównie żużla i popiołu.

W zależności od charakteru otoczenia różnych gatunków drzew objętych badaniami obserwuje się niewielkie zróżnicowanie uzyskanych wyników. W miejscach pobierania próbek położonych w gęstej zabudowie domów jedno i wielorodzinnych, zawartość fluoru całkowitego nie przekracza granicy 10 mg/kg, lecz oscyluje w jej pobliżu. Są to okolice ulicy Ugory, Hetmańskiej, Rycerskiej i Browarnej. Najmniejsze ilości fluorków zgromadziły gatunki rosnące w parkach miejskich (Cytadela, Park Sołacki).

Oddzielnie rozpatrywać należy próbki drzew iglastych pochodzących z Obornik, Czapor i Lubonia. Wyniki oznaczeń w próbkach igieł (z widocznymi objawami uszkodzeń) z drzew rosnących w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów znacznie odbiegają od wartości uzyskanych dla próbek z miasta Poznania. Najwyższe stężenia, zarówno fluoru rozpuszczalnego w wodzie, jak i fluoru uwalnianego kwasami, odnotowano w próbkach jałowca i wynosiły one odpowiednio 870 mg/kg i 890 mg/kg. Na niższym poziomie kształtują się wartości uzyskane dla świerku, sosny i daglezi. Z tych trzech gatunków daglezi okazała się być najbardziej wrażliwą na szkodliwe działanie fluoru, gdyż widoczne uszkodzenia nastąpiły już przy jego zawartości 37 mg/kg (fluoru rozpuszczalnego w wodzie) i 62 mg/kg (fluoru uwalnianego kwasami). Liczni autorzy [2,4,5,21] wykazują, że drzewa gatunków iglastych są bardziej wrażliwe na działanie toksycznych związków, w tym i fluoru, od liściastych. Różnice w tolerancji na wpływ związków fluoru są znaczne także pomiędzy gatunkami drzew iglastych [32,40]. Jedną z sugerowanych przyczyn tego zjawiska jest zróżnicowanie w zdolności asymilacyjnej fluoru przez różne gatunki drzew, w tym także iglaste [6].

Ilość fluoru biokumulowanego w liściach lub igłach nie zawsze jest dodatnio skorelowana ze stopniem wrażliwości drzew. Przykłady badań różnych autorów twierdzących, że absorpcja fluoru jest zwykle większa u gatunków odpornych niż u wrażliwych przytacza w przeglądowej pracy Kluczyński [25]. Jednak najczęściej stwierdzany jest brak korelacji pomiędzy stopniem wrażliwości a zawartością fluoru w roślinach [13,39]. Związane jest to zarówno z niejednakową odpornością na pochłanianie jak i różną tolerancją na już pochłoniętą, toksyczną substancję. Dodatkową przyczyną braku jednolitych obserwacji jest problem zróżnicowania wewnątrzgatunkowego – zależność od pochodzenia populacji [30], czynników wewnętrznych (wiek i stadium rozwoju fizjologicznego roślin i ich organów) [22], oraz fragmentów igieł [9,10], a także wpływ czynników środowiskowych (temperatury, wilgotności, oświetlenia itp.) [19]. Uszkodzenia badanego materiału biologicznego obserwowane w miejscach pobierania były bardzo zróżnicowane. Igły daglezi zielonej były uszkodzone w większym stopniu niż świerka i sosny. Potwierdza to pogląd, że ilość

biokumulowanego fluoru nie musi korelować dodatnio ze stopniem wrażliwości gatunku – określanym poprzez ocenę widocznych uszkodzeń igieł.

Z danych opublikowanych wcześniej [41] dotyczących zawartości fluoru w roślinach w okolicach Lubonia wynika, że skażenie środowiska tym pierwiastkiem było znaczne i utrzymywało się na poziomie kilkuset mg/kg w materiale roślinnym. Uzyskane podczas przeprowadzonych badań wyniki sugerują spadek emisji związków fluoru do atmosfery, a zarazem imisji. Obniżenie emisji fluoru było wynikiem działań podjętych przez Zakład, a mianowicie: zaniechano produkcji fluorku glinowego; ograniczono znacznie produkcję superfosfatu pylistego i kwasu fluorowodorowego; uruchomiono dwie linie produkcyjne nawozów mineralnych, granulowanych metodą beztermiczną eliminując szkodliwe wyziewy obecne przy metodzie termicznej; starą 80-letnią kotłownię węglową zastąpiono kotłownią gazową; dzięki wykorzystaniu ługów pokrystalicznych w budownictwie wyeliminowano problem składowania tych odpadów na terenie Zakładu lub na wysypisku. Ponadto udoskonalono systemy absorpcyjne, co również spowodowało dalsze zmniejszenie emisji fluoru do atmosfery.

Wyniki badań otrzymane w niniejszej pracy porównano z rezultatami badań przeprowadzonymi w Słowacji [40] w 1995 r. dla czterech punktów pobierania próbek; w terenie od praktycznie wolnego od wpływu toksycznych gazowych zanieczyszczeń emitowanych przez hutę aluminium (Żiar nad Hronom) (punkt 1) do silnie skażonego przez tę emisję (punkt 4). Zawartość fluoru w dwuletnich igłach świerka pospolitego wynosiła odpowiednio 10 mg/kg (punkt 1), 34 mg/kg (punkt 2), 92 mg/kg (punkt 3) i 301 mg/kg (punkt 4) w roku 1970. W 1990 r. wartości te wynosiły : punkt 1 – brak danych, punkt 2 – 102 mg/kg, punkt 3 – 170 mg/kg i punkt 4 – 310 mg/kg. W tym kontekście zawartości fluoru w igłach świerka w Obornikach i Czapurach są znacznie mniejsze niż zawartości fluoru stwierdzone w terenach silnie skażonych i wynoszą dla fluoru uwalnianego kwasami 107 mg/kg (Oborniki), 126 mg/kg (Czapury). Wartości fluoru w igłach sosny wahają się od 250 mg/kg do 310 mg/kg i są porównywalne z uzyskanymi przez Mańkowską i Steinnes – 310 mg/kg, a Świeboda [37] u tego samego gatunku podaje wartość 462 mg/kg dla terenów silnie skażonych.

Analizując otrzymane wyniki pod kątem określenia udziału formy fluoru rozpuszczalnego w wodzie w stosunku do fluoru całkowitego (uwalnianego kwasami) nie stwierdzono żadnej korelacji. Zawartość tego pierwszego waha się w granicach 20÷60% [11]. Wpływają na to nie tylko indywidualne cechy roślin, ale także w dużym stopniu warunki meteorologiczne.

7. Konkluzja

Badania specjacyjne form fluoru w igłach i liściach drzew będą stanowiły w najbliższych latach najbardziej intensywny obszar prac naukowych.

Literatura

1. **Adamczewska M., Siepak J., Gramowska H.:** Studies of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils subjected to anthropopressure in the city of Poznań. Polish Journal of Environmental Studies, 9, 4, 2000.
2. **Balsberg-Pihlsson A.:** Effects of heavy-metal and SO₂ pollution on the concentration of carbohydrates and nitrogen in tree leaves. Canadian Journal of Botany, 67, 2106-2113, 1989.
3. **Białobok S.:** Wpływ zanieczyszczeń powietrza na roślinność. Wyd. LOP, Warszawa, 1988.
4. **Białobok S., Oleksyn J., Karolewski P.:** Zróżnicowanie wrażliwości na działanie dwutlenku siarki 6 polskich proveniencji świerka pospolitego. Aboretum Kórnickie, 25, 305-310, 1980.
5. **Białobok S., Oleksyn J., Rachwał L.:** Selection of trees and shrubs for forest restructuring in industrial regions. In: Grodziński W., Weiner J., Maycock P. F., (eds.) Forest Ecosystems in Industrial Regions, Ecological Studies 49. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984.
6. **De Cormis L.:** Zanieczyszczenie atmosfery a roślinność. Ochrona Powietrza, 4, 10-13, 1970.
7. **Dubel K., Jaskóła A.:** Wybrane metody badań środowiska przyrodniczego. Powietrze, gleby, rośliny. Wyd. WSP, Opole, 1991.
8. **Dziubek T.:** Fluor jako czynnik destrukcyjny w środowisku przyrodniczym. Ochrona środowiska przyrodniczego w Wielkopolsce, PTPN, AR, Poznań, 1973.
9. **Giertych M.J., De Temmerman L.O., Rachwał L.:** Distribution of elements along the length of Scots pine needles in a heavily polluted and a control environment. Tree Physiology, 17, 697-703, 1997.
10. **Giertych M.J., Karolewski P., De Temmerman L.O.:** Fluor w igłach sosny jako wskaźnik skażenia środowiska. Sympozjum nt: Fluor w toksykologii, medycynie i ochronie środowiska, Pomorska Akademia Medyczna, Międzyzdroje, 1999.
11. **Gramowska H.:** Optymalizacja procedur oznaczania fluoru i jego form specjacyjnych w wybranych próbkach środowiskowych. Praca doktorska, UAM Poznań, 2001.
12. **Gramowska H., Adamczewska M., Siepak J.:** Wpływ emisji fluoru na roślinność i gleby Wielkopolskiego Parku Narodowego. W: Kaczmarek L., Walna B., (red.) Dziesięć lat Stacji Ekologicznej Jezioro. Wyd. UAM, Poznań, 2000.
13. **Gramowska H., Karolewski P., Siepak J.:** The effect of speciation forms of fluorine on the decay of spruce and juniper trees. Polish J. Environ. Studies 7,1, 1998.

14. **Gramowska H., Siepak J., Hildebrand Ł.:** Badania zawartości fluoru w liściach i igłach drzew na terenie miasta Poznania. IV Krajowe Sympozjum „Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe”, Kórnik, 2001.
15. **Greszta J.:** Wpływ przemysłowego zanieczyszczenia powietrza na lasy. Wyd. SGGW-AR, Warszawa, 1987.
16. **Gumińska M.:** Chemiczne substancje w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka. Wyd. PAN, Kraków, 1990.
17. **Hall R.J.:** The spectrophotometric determination of sub-microgram amounts of fluorine in biological specimens. *Analyst*, 88, 76-83, 1963.
18. **Hall R. J.:** Observations on the distribution and determination of fluorine compounds in biological materials, including soils. *Analyst*, 93, 461-468, 1968.
19. **Horntvedt R., Robak H.:** Relative susceptibility of eleven conifer species to fluoride air pollution. Reports of the Norwegian Forest Research Institute, 32.5, Ls, Norway, 187-206, 1975.
20. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. PWN, Warszawa, 1999.
21. **Karolewski P., Siepak J., Gramowska H.:** Response of Scots pine, Norway spruce and Douglas fir needles to environment pollution with fluorine compounds. *Dendrobiology*, 45, 41-46, 2000.
22. **Keller T.:** Translocation of fluoride in woody plants. *Fluoride*, 7, 31-35, 1974.
23. **Krysiak D., Kurek L., Wichłacz D.:** Stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w Poznaniu. WIOŚ, Urząd Miasta Poznania Wydz. Ochr. Środ., Poznań, 2000.
24. **Kluczyński B.:** Oddziaływanie fluoru i jego związków na rośliny. Arboretum Kórnickie, Rocznik XXI, 1976.
25. **Kluczyński B.:** Wpływ związków fluoru na rośliny drzewiaste. W: Białobok S. (red) *Życie drzew w skażonym środowisku. Nasze drzewa leśne*, 21, 105-128, Wyd. PWN, Warszawa-Poznań, 1989.
26. **Kluczyński B.:** Ekologiczne uwarunkowania szkodliwego wpływu fluoru na rośliny. Machoy Z., (red) *Dotychczasowe osiągnięcia i perspektywy w badaniach nad związkami fluoru*. IV Sympozjum Fluorkowe, PTB Szczecin, 1988.
27. **Łukasiewicz A.:** Drzewa w środowisku miejsko-przemysłowym. W: Białobok S. (red.) *Życie drzew w skażonym środowisku. Nasze drzewa leśne* 21, 49-87, Wyd. PWN, Warszawa-Poznań, 1989.
28. **Maňková B., Steinnes E.:** Effects of pollutants from an aluminium reduction plant on forest ecosystems. *Sci. Total Environ.* 163, 11, 1995.
29. **Majnartowicz L.E.:** Enzymatic investigations on tolerance in forest trees. W: *Gaseous Air Pollutants and Plant Metabolism*, 25, 381-398, Butterworths, 1984.
30. **Oleksyn J., Modrzyński J., Prus-Głowacki W., Reich P. B., Tjoelker M. G.:** Możliwości zastosowania istniejących doświadczeń leśnych do poznania ekofizjologicznych i genetycznych mechanizmów interakcji drzew i środowiska. *Sylwan* 141, 103-117, 1997.
31. **Ostrowska A. Gawliński S., Szczubiałka Z.:** Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Wyd. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1991.

32. **Rohmeder E., Schönborn A. V.:** Der Einfluss von Umwelt und Erbgut auf die Widerstandsfähigkeit der Waldbäume gegenüber Luftverunreinigung durch Industrieabgase. Ein Beitrag zur Züchtung einer relativ rauchresistenten Fichtensorte. Forstwissenschaftliches Zentralblatt 84, 1-13, 1965.
33. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28 kwietnia 1998 r. w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu (Dz. U. Nr 55, poz. 355).
34. **Sienkiewicz R.:** Wpływ kierunków wiatru i równowagi atmosfery na wielkość zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych. Wyd. IMGW, Wrocław, 1998.
35. **Siwecki R.:** Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe. Wyd. Instytutu Dendrologii PAN, Kórnik, 1987.
36. **Szalonek I.:** Związki fluoru w rejonach dużych źródeł emisji oraz możliwość biologicznej aktywacji rejonów skażonych. Prace i Studia, Wyd. Ossolineum PAN, Wrocław, 1985.
37. **Świeboda M.:** Wpływ zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na rośliny i ich wartość użytkową. W: Michajłow W., Zabierowski K., (red.) Ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczego. Wyd. PWN, Warszawa-Kraków, 1978.
38. **Walna B., Siepak J., Gramowska H., Buszewska T.:** Temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation of Poznań and vicinity (Poland). International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 79, 1, 2001.
39. **Weinstein L. H.:** Fluoride and plant life. Journal Occupation Medicine, 19, 49-78, 1977.
40. **Wentzel K. F.:** Die Immissions Epidemie kam keineswegs überraschend. Der Forst u. Holzwirt, 38,18, 1983.
41. **Zbierska J.:** Wpływ zanieczyszczeń emitowanych przez Zakłady Nawozów Fosforowych na uszkodzenie roślin oraz ich skażenie fluorem. PTPN, AR, Poznań, t. LV, 1983.
42. **Zerbe J., Elbanowska H., Gramowska H., Adamczewska M., Sobczyński T., Kabaciński M., Siepak J.:** Ocena wpływu emisji fluoru i innych zanieczyszczeń na wody, roślinność i gleby na obszarze WPN i jego otuliny. W: Kozacki L., (red.) Geosystem Wielkopolskiego Parku Narodowego jako obszaru chronionego podlegającego antropopresji. Wyd. Naukowe, Poznań, 1994.

The Effect Of The Fluorine Level On The State Of Leaves And Needles Of Trees In Poznań City And Its Vicinities

Abstract

Fluorine is widespread in nature and in the form of fluorides occurs in all elements of the natural environment: water, soil, air and living organisms. In all these elements fluorine can occur in a wide range of concentrations. The ques-

tion of environmental pollution with fluorine appeared relatively recently as a result of the industrial development. The disturbance of ecological equilibrium by excessive amounts of fluorine poses threats to the functioning of living organisms. In the natural conditions plants contain insignificant amounts of fluorine taken from the soil, where fluorine is usually present as species non-available for them. In special conditions or under soil pollution, it can be taken in by plants in excessive amounts. The most characteristic symptom of fluorine poisoning of plants are necroses appearing when the concentration of this element exceeds a certain critical point, characteristic of a plant species. The process of necrosis begins at the leaf margin and develops towards its base. The leaves undergo discoloration, whose actual shade depends on the plant species. Accumulation of fluorine is also a function of its concentration in the air, time of exposure and a number of environmental factors and plant characteristics.

The study was performed for plants of different sensitivity to fluorine compounds, growing on non-polluted areas or in direct vicinity of fluorine emission sources. The isolation of fluorine from biological material was performed by the distillation method according to Hall, preceded by dry mineralisation. After the isolation, fluorides were determined by the potentiometric method with an ion-selective electrode. Two fractions of fluorine were determined: the water-soluble one and the acid-released one. For the samples coming from the Wielkopolski National Park area, assumed as non-polluted the results of the fluorine determinations were:

- the fluorine released by acids determined in leaves of beech tree was 1.95 mg/kg, oak tree – up to 8.05 mg/kg and in needles of the coniferous trees it varied from 2.5 mg/kg to 10.8 mg/kg,
- the water-soluble fluorine determined in leaves of deciduous trees varied from 0.85 mg/kg (beech, oak) to 2.23 mg/kg (oak); and in coniferous trees from 1.12 mg/kg to 2.93 mg/kg.

The values obtained for the samples collected from all sites chosen are within the limits of the natural fluorine concentrations.

Fluorine was also determined in samples from the areas subjected to anthropopressure. In the samples collected from the city of Poznan, the natural level of fluorine concentration was exceeded only at two sites, while the level of fluorine in the samples from Oborniki, Czapury and Lubon indicated considerable pollution of the areas with this element.

The fraction of the water-soluble fluorine made from 10.8 to 53.9% of that released by acids.