

WOJCIECH DMUCHOWSKI I BOGUSŁAW MOLSKI

WPLYW FLUORU NA SZATĘ ROŚLINNĄ

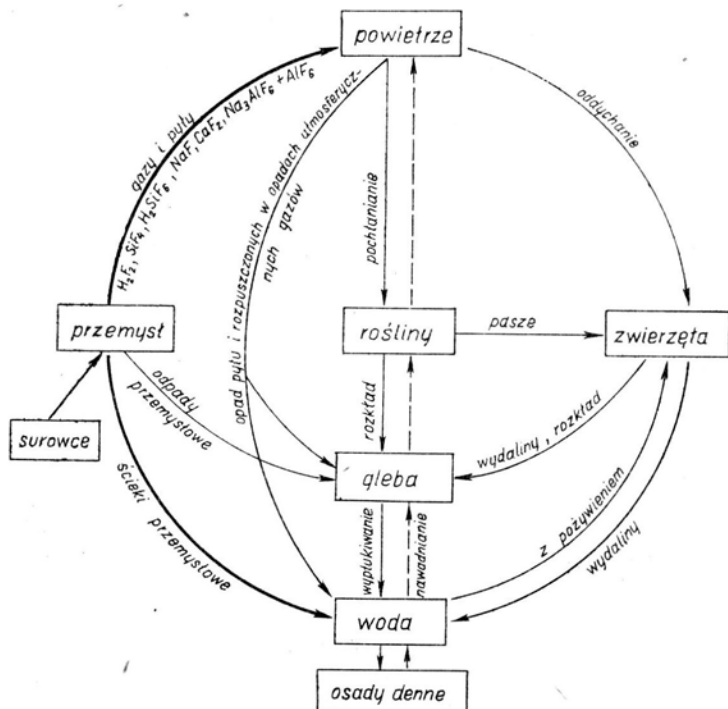
Skażenie środowiska fluorem nabiera coraz większego znaczenia wraz z rozwojem przemysłu chemicznego oraz intensyfikacją produkcji przemysłu metalurgicznego i rozwoju energetyki. Fluor należy do najbardziej aktywnych pierwiastków w przyrodzie. Wchodzi w reakcje ze wszystkimi pierwiastkami. Tworzy trwałe związki nawet z gazami szlachetnymi. Fluor ze wszystkich pierwiastków wykazuje najsilniejsze właściwości elektroujemne. W stanie wolnym nie występuje, a zawartość jego w skorupie ziemskiej według Wielkiej Encyklopedii Powszechnej PWN (1964) wynosi 0,029%. Najbardziej rozpowszechnionymi w przyrodzie jego związkami są fluoryt (CaF_2), kriolit (Na_3AlF_6) i apatyt ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$).

Związki fluoru znalazły szerokie zastosowanie zarówno jako produkty gotowe: teflon i freony, bądź dzięki szczególnym właściwościom w szeregu procesach technologicznych, jak na przykład przy otrzymywaniu i oczyszczaniu izotopów uranu, w metalurgii, w produkcji szkła, w przemyśle chemicznym itp.

Źródła zanieczyszczenia atmosfery

Fluor w atmosferze występuje w związkach gazowych jako fluorowodór H_2F_2 , czterofluorek krzemu SiF_4 , bezwodnik kwasu fluorokrzemowego H_2SiF_6 oraz w aerozolu i pyle jako NaF , CaF_2 , $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{AlF}_3$. Gazowe związki fluoru stanowią od 15% do 81% całkowitej jego zawartości w powietrzu, pozostałą część stanowią zazwyczaj części stałe w postaci pyłów lub aerozoli (Faith i Atkinsson 1972).

Do gałęzi przemysłowych przyczyniających się w największym stopniu do zanieczyszczenia powietrza związkami fluoru należy przemysł metalurgiczny. Fluorki sodu, wapnia, glinu, kriolit stosowane są jako topniki w procesie produkcji aluminium i stali. Szczególnie dużo gazowych związków fluoru emitowane jest do atmosfery jako produkt efektu anodowego przy produkcji aluminium metodą elektrolityczną. Huta aluminium w Vallé du Rhone w Szwajcarii według Desbaumas



Ryc. 1. Obieg fluoru w przyrodzie. Paliwa energetyczne i niektóre surowce przemysłowe są praktycznie jedynym źródłem zanieczyszczenia środowiska związkami fluoru. Rośliny pochłaniające fluor z powietrza atmosferycznego pełnią rolę naturalnych filtrów. Pełnią one bardzo ważną rolę, przyczyniając się do szybszej jego neutralizacji. Pobieranie fluoru przez rośliny z gleby jak również wydalanie go do atmosfery jest minimalne i nie ma wpływu na skażenie środowiska. Fluor, zaabsorbowany przez części zielone roślin, po ich rozkładzie dostaje się do gleby lub w przypadku użytkowania ich jako pożywienia przez zwierzęta i ludzi może być przyczyną zatrucia. Zmniejszenie wielkości emisji można osiągnąć przez instalację odpowiednich filtrów, budowę wysokich kominów oraz sadzenie ochronnych pasów roślin i właściwą lokalizację zakładów przemysłowych

(1967) emituje dziennie od 10 do 1000 kg fluoru w formie gazu, aerozolu i pyłu. W tabeli I przedstawiono zależność stężenia fluoru w powietrzu i w liściach moreli od odległości od źródła emisji.

Stosunkowo dużo fluoru (Bovay 1969, Faith i Atkinson 1972, Ilkun 1971, Knabe 1971) emitują zakłady produkujące nawozy sztuczne, szczególnie fosforowe. Surowcem do ich produkcji (Bredemann 1956) są fosforyty, które zawierają 0,38—6,4% fluoru. Gotowy produkt — superfosfat zawiera około 1,0—2,6% fluoru. Pomimo stosowania specjalnych urządzeń oczyszczających, znaczna jego część dostaje się do atmosfery. W Polsce (Paluch, Szalonek 1970) przy produkcji superfosfatu odzyskuje się zaledwie 15% fluoru wprowadzonego z surowcem.

Innymi zakładami przemysłowymi zanieczyszczającymi atmosferę związkami fluoru są emaliernie, zakłady produkujące materiały budowlane, huty szkła itp.

Paliwa energetyczne również zawierają pewne niewielkie ilości tego pierwiastka. Węgiel kamienny (Bovay 1969) zawiera od 80 do 300 ppm fluoru. W krajach,

Tabela I

Zanieczyszczenie powietrza fluorem w pobliżu huty aluminium w Vallée du Rhone (Desbaumas, 1966)

Odległość od źródła emisji km	Stężenie F mierzone aparatem Hardinga mg F/dm ³ /miesiąc	Poziom F w liściach moreli (sucha masa) ppm
0,5	0,416	142,2
1,0	0,217	104,2
1,5	0,109	53,4
5,0	0,050	36,5
7,5	0,036	21,5
23	0,021	18,4

w których jest on podstawowym surowcem energetycznym udział jego w zanieczyszczeniu środowiska jest bardzo wysoki. Niewielkie zakłady przemysłowe, piece domowe nie posiadające urządzeń oczyszczających emitują do atmosfery dużo pyłów i gazów toksycznych zanieczyszczających powietrze, szczególnie w miastach o dużym zagęszczeniu fabryk.

W Cincinnati w USA (Faith i Atkinson 1972) stężenie fluoru w powietrzu wynosi 0,025 ppm i pochodzi głównie ze spalania węgla. W wielkich miastach USA stężenie fluoru wynosi od 0,000 do 0,080 ppm, a średnio 0,03—0,018 ppm. W pobliżu huty aluminium w Spokane USA (Bovay 1969) notowano 0,14 ppm, w Szwajcarii w Vallée du Rhone 0,2 ppm, a maksymalne stężenie fluoru w powietrzu zmierzone w Kalifornii wynosiło 0,3 ppm.

W Polsce (Paluch, Szalonek 1970) emisja fluoru do atmosfery jest stosunkowo wysoka. Zakłady produkujące nawozy fosforowe emitują rocznie 4000—5000 ton

Tabela II

Stężenie fluoru w opadach atmosferycznych w rejonach emisji w miesiącach letnich od kwietnia do października (Paluch i Szalonek 1970)

Źródło emisji	Odległość od źródła emisji m	Stężenie fluoru w mg/l		
		średnie	minimalne	maksymalne
Huta aluminium	500	12,9	4,57	25,88
	1000	3,92	1,18	11,23
	3000	2,35	0,44	4,20
Fabryka superfosfatu	150	5,50	1,25	19,15
	1200	1,01	0,14	4,07
Stapialnia szkliva emalierskiego VII—X 1967	200	4,04	2,13	7,73
	440	2,07	1,01	3,12
Rejon kontrolny		0,17	0,05	0,61

fluoru i to już po uwzględnieniu jego odzysku, hutnictwo aluminium około 2500 ton, a emaliernie, stalownie i huty szkła razem około 1800 ton. Poważnym źródłem zanieczyszczenia powietrza jest węgiel, który w Polsce jest głównym paliwem energetycznym. W tabeli II przedstawiono zależność odległości od różnych źródeł emisji i stężenia fluoru w opadach atmosferycznych (Paluch, Szalonek 1970).

Problem oczyszczania powietrza ze związków fluoru nie został w pełni rozwiązany. Fluor emitowany jest przez wysokie kominy, jak również przez wywietrzniki i okna w halach fabrycznych. Hermetyzacja produkcji wielu procesów technologicznych jest bardzo utrudniona, a czasami niemożliwa. Utrudnienia, to skuteczne oczyszczanie wylotów przemysłowych, przy pomocy specjalnych filtrów, które są drogie i nie całkowicie spełniające swoje zadania. W Polsce, choć zanieczyszczenia fluorem stanowią zaledwie ułamek procenta ogólnych zanieczyszczeń gazowych atmosfery, lokalnie są często decydującym czynnikiem kształtującym warunki egzystencji biosfery, o czym świadczyć mogą losy rolnictwa okolic Konina.

Występowanie fluoru w glebie, roślinach i wodach

Poziom fluoru w glebie (Bovay 1969) waha się w granicach od 10 do 7000 ppm, średnio 50—800 ppm. Gleby piaszczyste są z reguły ubogie w ten pierwiastek, a gleby gliniaste zasobne. Rozpuszczalność w wodzie związków fluoru jest jednak niewielka. Tabela III podaje zależność między zawartością składników spławialnych w glebie, a ilością fluoru wyekstrahowanego przy pomocy różnych rozpuszczalników.

Tabela III

Rozpuszczalność fluoru w glebie o różnej zawartości części spławialnych (Nömk 1953)

Zawartość części spławialnych w glebie %	Fluor rozpuszczalny w wodzie ppm	Fluor rozpuszczalny w kw. cytrynowym ppm	Fluor rozpuszczalny w stężonym HClO ₄ ppm
0— 5	5,3	26,4	76,0
5—15	9,5	19,2	189,0
>15	20,3	53,8	346,0

Rośliny zawierają normalnie 10—20 ppm fluoru (Bovay 1969). W pobliżu silnych źródeł emisji rośliny mogą zawierać nawet do kilku tysięcy ppm (Jacobson i współautorzy 1966). W tabeli IV przedstawiono zawartość fluoru w liściach roślin uprawnych w pobliżu źródeł emisji (Paluch i Szalonek 1970). Zawartość fluoru w pobliżu huty aluminium w Koninie (Miciński i współautorzy 1971) w bulwach ziemniaka wynosiła 6—7,5 ppm, a w korzeniu buraka cukrowego 2,0—5,0 ppm, natomiast w liściach 27—104 ppm.

Tabela IV

Zawartość fluoru w liściach i w powietrzu atmosferycznym w pobliżu źródeł emisji (Paluch i Szalonek 1970)

Źródło emisji	Rok	Odległość od źródła emisji m	Zawartość fluoru w powietrzu mg F/100cm ³ /miesiąc	Gatunek rośliny	Zawartość fluoru w liściach ppm/sm
Huta aluminium	1963— 1965	500	0,959	żyto kukurydza pietruszka burak ćwikłowy	909,2 307,6 191,1 156,2
		1000	0,362	żyto kukurydza pietruszka	250,5 152,7 169,6
		3000	0,074	żyto kukurydza pietruszka burak ćwikłowy	156,0 19,4 24,2 23,6
Fabryka superfosfatu	1963— 1965	150	0,813	kukurydza pietruszka burak ćwikłowy	498,1 300,4 460,7
		1200	0,056	kukurydza pietruszka	29,4 27,8
Stapialnia szkliva	1967	200	3,029	pietruszka burak ćwikłowy łubin żółty	2002,4 2213,3 2110,1
		440	0,819	pietruszka burak ćwikłowy kapusta (liście zewnętrzne)	633,3 440,9 404,5

Zawartość fluoru w wodzie jest różna. Woda mórz i oceanów zawiera średnio 1,4 ppm fluoru, rzeka Mekong 0,0 ppm, Missisipi koło st. Francisville 0,4 ppm, a wody gejzerów w Yellowstone Park 25 ppm fluoru (Encyclopedia of Geochemistry, 1972).

Wpływ fluoru na rośliny

Rola fluoru w procesach fizjologicznych roślin, jak również jego obieg w przyrodzie nie zostały w pełni rozwiązane. Różni autorzy podają wiele sprzecznych lub co najmniej różnych, informacji na temat roli i obiegu fluoru w przyrodzie. Problem jest bardzo skomplikowany ze względu na niewielkie stosunkowo ilości fluoru w środowisku, a także ze względu na dużą ilość czynników ubocznych mogących decydować o szkodliwym wpływie fluoru na rośliny.

Związki fluoru (Bossavy 1970, 1971, Bovay 1969, Brady 1971, Faith i Atkinson 1972, Ilkun 1971 i inni) powodują chlorozę — chorobę powodującą nieprawidłowe tworzenie się lub zanik chlorofilu i nekrozę, czyli miejscowe lub ogólne obumieranie i zbrunatnienie tkanek roślinnych. Związki fluoru pochłaniane są przez rośliny głównie za pośrednictwem liści. Fluor z gleby nie jest absorbowany przez roślinę i nie może powodować żadnych uszkodzeń. Nie stwierdzono też w ogóle żadnej korelacji między stężeniem fluoru w glebie (Bovay i współautorzy 1969) a jego zawartością w liściach. Właściwość roślin nie pobierania fluoru z gleby przy selektywnym pochłanianiu składników odżywczych jest cechą bardzo korzystną, w przeciwnej bowiem sytuacji niemożliwe byłoby stosowanie nawozów fosforowych zawierających około 1% fluoru; jak również w wielu rejonach w pobliżu zakładów przemysłowych rośliny nie mogłyby być w ogóle uprawiane. Tkanki nadziemne roślin nie posiadają jednak tej właściwości.

Fluor nie ulega również prawie zupełnie przemieszczeniom w roślinach. Zaabsorbowany przez liście nie dostaje się w zasadzie do części podziemnych, o czym może świadczyć niewielka jego zawartość w bulwie ziemniaka -6—7,5 ppm, korzeniach buraka cukrowego -2,0—5,0 ppm, gdy liście tych samych roślin zawierały do 100 ppm tego pierwiastka (Micińska i współautorzy 1971).

Ważną rolę w procesie pochłaniania fluoru z powietrza odgrywają szparki (Ming-Ho-Yu, Miler 1968). W nocy, gdy są one przymknięte, niebezpieczeństwo przenikania czynników fitotoksycznych maleje. Przeprowadzone badania zależności ilości szparek na powierzchni liścia i szybkości pochłaniania fluoru nie dały jednoznacznych wyników. Liście o pełnym turgorze (Taylor i współautorzy 1960) są bardziej wrażliwe, ponieważ mają otwarte aparaty szparkowe.

Związki fluoru z powietrza są akumulowane w tkankach roślinnych, głównie w liściach. Szkodliwy jego wpływ na rośliny będzie więc zależał od stężenia i czasu oddziaływania. Nawet niewielkie stężenia fluoru w atmosferze, przy długim czasie oddziaływania mogą powodować poważne uszkodzenia tkanek roślinnych.

Tabela V

Zawartość fluoru w liściach moreli, w poszczególnych miesiącach roku w zależności od odległości od źródła emisji (Desbaumas 1966)

Odległość od źródła emisji km	Zawartość fluoru w liściach w ppm sm						
	kwiecień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień	październik
1,0	33,7	54,0	108,6	106,2	130,3	150,0	187,5
5,0	21,6	23,6	33,3	33,5	34,5	47,4	87,9
8,5	11,3	12,2	18,2	11,8	21,1	22,8	30,0
23,0	17,0	14,6	14,5	14,7	21,8	26,7	28,1

W tabeli V przedstawiono zależność (Desbaumas 1966) odległości od źródła emisji, którym w tym przypadku była huta aluminium w Vallée du Rhone, od zawartości fluoru w liściach moreli w poszczególnych miesiącach okresu wegetacji.

Równoległe z pochłanianiem część fluoru (Peters, Skorhouse 1967) jest wy-

dalana do atmosfery w postaci fluorooctanu i fluorku winylu. W Valais (Bovay 1969) w rok po zamknięciu huty aluminium poziom fluoru w liściach moreli i winnej latorośli oraz jabłoni spadł średnio z 203 ppm do 15 ppm. Świadczy to, że fluor absorbowany jest przez liście, a po zmniejszeniu się jego stężenia w powietrzu, gdy uszkodzenia nie były zbyt silne, rośliny powinny powrócić do stanu normalnego.

Pierwsze zewnętrzne objawy wywoływane związkami fluoru (Bossavy 1971, De Cormis 1970), w przeciwieństwie do skutków działania SO_2 , występują po dłuższym czasie ekspozycji. Zewnętrzna powierzchnia liści staje się w miejscu przyszyłych plam nekrotycznych miękka i pokryta oleistą substancją. Pierwsze zmiany obserwowane są w częściach wierzchołkowych u liści długich i wąskich oraz na brzegach u liści szerokich. Zabarwiają się one w zależności od gatunku rośliny na kolor biały, brązowy, szary czy czerwono-brunatny. Plamy nekrotyczne stopniowo powiększają swoje rozmiary, opanowując w końcu cały liść. Cechą rozpoznawczą uszkodzeń spowodowanych przez związki fluoru jest wyraźna linia podziału między tkankami zdrowymi i już uszkodzonymi, czasami można obserwować wąską czerwoną powierzchnię pośredniczącą między dwiema strefami. Pierwszym objawem uszkodzenia drzew szpilkowych jest zmiana wyglądu masywów leśnych, który zmienia się na szary i matowy. Nekrozie ulegają końce szpilek. Barwa uszkodzonych igieł zmienia się z rdzawej wiosną na brunatną jesienią.

Według Wander'a i McBride'a (1956) nadmiar fluoru powoduje uszkodzenia podobne do uszkodzeń wywołanych niedoborem boru w glebie.

Związki fluoru (Bovay 1969) powodują również chorobę owoców. Nekroza pojawia się jednak przeważnie w okresie poprzedzającym osiągnięcie pełnej dojrzałości.

Wzrostowi zawartości fluorku sodu (Mc Nulty i Newman 1961) w liściach towarzyszy chloroza. Spowodowana jest ona degradacją chlorofilu a, b oraz protoporfiryny IX. Zmiany te muszą prowadzić do zakłócenia procesów fizjologicznych, jak np. asymilacji, co przyspiesza obumieranie rośliny. Niska zawartość fluoru w powietrzu przyspiesza absorpcję tlenu, ale tylko w przypadku bardzo małych stężeń.

Hormon wzrostowy, według Pileta (1963), kwas β -indolilo-octowy (heteroauksyna) sprzyja wnikaniu fluoru do komórek roślinnych, tym szybciej, im stężenie heteroauksyny jest wyższe. Poziom auksyn w roślinie jest zależny od stanu fizjologicznego tkanek i wieku rośliny, co tłumaczy duże zróżnicowanie w zawartości fluoru w liściach różnych gatunków roślin, a nawet między osobnikami wewnątrz jednego gatunku. Związki fluoru jednocześnie wpływają inaktywująco na heteroauksynę.

Związki fluoru działają inaktywująco na szereg enzymów: fosfatazę i fosforylaza (Rapp i Śliwiński 1956), dehydrogenazę bursztynianową (Stalter i Bouner 1952), enolazy (Miller 1967, Ross i współautorzy 1962), polifenolazy (Kubowitz 1937), fitazy (Chong 1967), fosfoglukomutazę (Yany i Miller 1963).

Gazowe związki fluoru (Bovay 1969) powodują zmniejszenie poziomu skrobi i polisacharydów w *Pinus ponderosa*, ale wyniki te nie są udowodnione statystycznie.

Fluorowodór posiada działanie mutagenne (Mohamed 1968). Powoduje on prawdopodobnie również pośrednie lub bezpośrednie blokowanie replikacji DNA.

Deficyt azotu w glebie (Adams i Sultzbach 1961) znacznie zwiększa podatność roślin na uszkodzenia powodowane przez związki fluoru zawarte w atmosferze.

Działanie fluoru na rośliny jest wielokierunkowe i zależy od wielu czynników. Utrudnia to w dużej mierze ocenę jego toksyczności jak również wielkość zagrożenia świata roślinnego. Obszary o zwiększonym stężeniu fluoru w powietrzu przeważnie narażone są również na działanie innych czynników fitotoksycznych, co utrudnia wydzielenie szkód powodowanych jedynie przez fluor.

Inne związki fitotoksyczne jak np. SO_2 w połączeniu z fluorem znacznie zwiększają działanie toksyczne. Spowodowane jest to jednoczesnym wielokierunkowym oddziaływaniem na organy roślin, potęgując uszkodzenia. Odporność poszczególnych roślin na związki fluoru będzie zależała od wielu czynników, jak warunki klimatyczno-glebowe, stężenie w powietrzu, czas działania, wiek roślin, ogólny ich stan fizjologiczny itp. Rozpoznawanie szkód jest bardzo skomplikowane. Chore liście często przypominają objawami uszkodzenia powodowane przez inne czynniki toksyczne, pasożyty, przymrozki, brak niektórych mikroelementów itp.

Rośliny odporne, wrażliwe i wskaźnikowe

Odporność poszczególnych gatunków roślin na związki fluoru w powietrzu atmosferycznym jest różna. Rośliny wrażliwe (Bovay 1969) reagują już na stężenia rzędu 0,0001 ppm. Frezje (Wolting 1973) przy stężeniu fluorowodoru 0,0005—0,0009 ppm wykazują wyraźne objawy nekrotyczne. Szczególnie wrażliwymi są odmiany „Blauwe Wimpel”, „White Swau” i „Royal Blue”. Na liściach niektórych gatunków drzew morelowych objawy nekrotyczne pojawiają się już przy zawartości fluoru w liściach 15 ppm, winnej latorośli przy 25 ppm, a jabłoni — 70 ppm (Bovay 1969), natomiast bawełna nie wykazuje żadnych chorobliwych objawów nawet przy zawartości 4000 ppm (Jacobson i współautorzy 1966).

Szczególnie wrażliwe są drzewa iglaste. Igły sosny czarnej (Bossavy 1971) przy zawartości fluoru 120 ppm były tylko w niewielkim stopniu dotknięte nekrozą, natomiast igły sosny pospolitej rosnące w pobliżu zawierały tylko 80 ppm, a drzewa tego gatunku obumarły na 2/3 długości korony. Inne badania wykazują, że silne objawy nekrotyczne pojawiają się na sośnie zwyczajnej przy zawartości fluoru 40—50 ppm (Robak 1969). Skalę wrażliwości drzew iglastych (Bossavy 1970) można przedstawić następującym szeregiem: świerk — jodła — sosna zwyczajna — sosna czarna.

W tabeli VI przedstawiono uszeregowanie roślin pod względem wrażliwości na fluor z atmosfery. Inni autorzy wymieniają jako wrażliwe następujące gatunki roślin: Robak (1969): *Abies alba*, *Pseudotsuga menziesii*, *Picea omorica*, *Picea engelmannii*, *Picea abies*; Bovay (1969): *Arrhenatherum*, *Dactylis*, *Festuca*, *Anthoxanthum*; Benedict, Breen (1969): *Chenopodium murale*, *Stellaria media*, *Amaranthus retroflexus*, *Poa annua*, *Chenopodium album*, *Sinapis arvensis*; Wójcicka

Wrażliwość poszczególnych roślin na fluor w atmosferze (de Cormis 1970)

Bardzo wrażliwe	Wrażliwe	Odporne
Rośliny uprawne		
morela śliwa winna latorośl brzoskwinia sosna pospolita świerk orzech	wiśnia grusza jabłoni modrzew jesion wiąz lipa klon grab sosna czarna	zboża kukurydza topola osika dąb buk kasztanowiec wierzba robinia
Rośliny ozdobne i dziko rosnące		
mieczyk tulipan konwalia lilia kokoryczka goryczka lepnica przenęt wierzbownica berberys	azalia astry goździk dalia ciemniężca petunia gerania róża begonia wiśnia forsycja	laur wiciodrzew tuja cyprys chryzantemy bez lilak groszek pachnący rododendron cynia wierzba płacząca

(1971): *Abies alba*, *Larix europaea*, *Picea excelsa*, *Pseudotsuga taxifolia*, *Carpinus betulus*, *Fagus silvatica*, *Tilia cordata*.

Jako rośliny odporne wymieniane są: Robak (1969) — *Larix decidua*, *Tsuga heterophylla*; Wójcicka (1971): *Pinus nigra*, *Thuja occidentalis*, *Alnus incana*, *Robinia pseudacacia*.

Szczególnie dużą wrażliwość na obecność nawet niewielkich ilości fluoru w atmosferze (Le Blanc, Rao 1972) wykazują rośliny epifityczne jak mchy i porosty.

Rośliny testowe mogą spełnić ogromną rolę w ocenie zagrożenia szaty roślinnej w pobliżu źródeł emisji. Powinny odznaczać się one dużą czułością oraz wrażliwością na jeden określony czynnik fitotoksyczny (van Raay 1969). Rolę roślin testowych na fluor może spełniać flora alpejska (de Cormis 1970), ale występuje ona na niewielkim obszarze i byłyby trudności w jej rozmnażaniu w warunkach miejskich. Dobrym wskaźnikiem jest drzewo morelowe, które cechuje się zupełną odpornością na działanie SO_2 , co ułatwia rozdzielanie przyczyn zaistniałych szkód, gdy działają oba czynniki toksyczne. Rolę roślin testowych mogą również spełniać mieczyki, tulipany i irysy.

Wpływ fluoru na zwierzęta i ludzi

Fluor jest niezbędnym składnikiem pożywienia zwierząt i ludzi (Borkowska i współautorzy 1973). Wchodzi on w skład kości i zębów. Niedobór fluoru sprzyja próchnicy zębów, natomiast jego nadmiar prowadzi do zmian strukturalnych kości i zębów oraz zaburzeń w gospodarce jodem i wapniem. Różnica między dzienną dawką fizjologiczną, konieczną do normalnego rozwoju organizmu a dawką toksyczną jest bardzo niewielka, a stąd duże niebezpieczeństwo zatrucia roślinami zawierającymi nadmiar fluoru. Dzielne fizjologiczne zapotrzebowanie fluoru dla człowieka wynosi około 1 mg (Rusiecki 1972).

Nadmiar fluoru w organizmie powoduje chorobę zwaną fluorozą. Występuje u ludzi i zwierząt po spożyciu pożywienia roślinnego z rejonów zanieczyszczonych fluorem, bądź to pyłami bądź też gazami.

W tabeli VII przedstawiono graniczne poziomy fluoru w całkowitych dawkach dziennych dla organizmów żywych (Faith i Atkinsson 1972).

Nadmiar fluoru w organizmie człowieka i zwierząt powoduje szereg zmian. Zahamowana zostaje aktywność szeregu enzymów, jak np. cholinoesterazy (Cimasoni 1966), acetylocholinoesterazy (Krupka 1966). Obniżony zostaje poziom wapnia we krwi. Związki fluoru posiadające zdolność odczepiania grupy fluoroacetylowej FCH_2CO , która szczególnie niekorzystnie oddziałuje na organizm. Powstający w wyniku reakcji fluoroacetylo-koenzym A kondensuje się z kwasem szczawiooctowym. Końcowym skutkiem tych przemian jest blokowanie utleniania kwasu cytrynowego i zaburzenia układu nerwowego (Rusiecki 1972).

Tabela VII

Graniczne dopuszczalne poziomy fluoru w całkowitych dawkach dziennych dla zwierząt (Faith i Atkinsson 1972)

Zwierzę	Fluor rozpuszczalny ppm	Fluor mineralny ppm
krowa mleczna	30— 50	60—100
krowa mięsna	40— 50	65—100
owca	70—100	100—200
świnia	70—100	100—200
kurczak	150—300	300—400
indyk	300—400	

W badaniach nad fluorozą zwierząt nie został jeszcze rozwiązany bardzo istotny problem — wpływ małych dawek fluoru przyjmowanych w długich okresach czasu. Rejony o wysokim stężeniu fluoru w środowisku są stosunkowo niewielkie, natomiast rejony o nieznacznie podwyższonym jego stężeniu są duże. Ocena stopnia

toksyczności paszy z tych terenów wymaga w najbliższym czasie rozwiązania. Pojawiają się też sygnały o onkogenym wpływie fluoru na organizmy zwierzęce, co jeszcze bardziej zwiększa jego niebezpieczeństwo.

Zakończenie

Człowiek nie jest bezbronny w walce ze skutkami działania toksycznych zanieczyszczeń środowiska. Szczególnie dużą rolę odegrać mogą odpowiednie zielone strefy ochronne. Pasy odpornych na związki fluoru wysokich drzew sadzone w pobliżu źródeł emisji powodują rozpraszanie toksycznych gazów i pyłów, zmniejszając ich stężenie w atmosferze. Rośliny pełnią również rolę filtru oczyszczającego powietrze. Gaz i pył absorbowane są na powierzchni i wewnątrz liści. Związki fluoru splukiwane są przez deszcze lub zaabsorbowane w tkankach roślinnych dostają się do gleby, gdzie dzięki ich niewielkiej rozpuszczalności ulegają neutralizacji. Tereny położone w pobliżu źródeł emisji mogą być również zajęte pod uprawy rolnicze, szczególnie okopowe, z zastrzeżeniem, że sposób użytkowania wyhodowanych tam roślin (pasza dla zwierząt, żywność dla ludzi) musi być kontrolowany. W przypadku zbyt dużej koncentracji fluoru masa roślinna może być użytkowana jako nawóz naturalny. Interesujące mogłyby być badania nad uprawą roślin przemysłowych (na przykład rośliny włókniste), nie przeznaczonych na spożycie na terenach o zwiększonej koncentracji fluoru.

Problem fluoru w naturalnym środowisku człowieka ma duże znaczenie. Zagraża on praktycznie wszystkim żywym organizmom. Ważnym zagadnieniem, które czeka na pełne rozwiązanie jest czas neutralizacji toksycznych związków fluoru i ich obieg w przyrodzie. Pozwoliłoby to na pełną ocenę stopnia zagrożenia. Obecnie stężenie fluoru w środowisku dalekie jest jeszcze od wielkości krytycznych, ale na niektórych obszarach, w połączeniu z innymi czynnikami toksycznymi, może być przyczyną całkowitego zniszczenia flory i fauny.

LITERATURA

- Balážová G., Hlucháň E., 1969. *Der Einfluss von Fluorexhalaten auf die Tiere in der Umgebung einer Aluminiumfabrik. Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals.* Wageningen 1968, Pudoc, ss. 275—281.
- Bolay A., współautorzy, 1969. *Interaction entre la fumure et la causticité des immisions fluorées. Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals.* Wageningen 1968, Pudoc, ss. 143—160.
- Bossavy J., 1971. *Les pollutant atmosphériques, leurs effets sur la végétation.* Annales de Gembloux, R. 77, nr 2, ss. 163—173.
- Bossavy J., 1970. *Wpływ zanieczyszczenia atmosfery na lasy iglaste.* Ochrona Powietrza, R. 4, nr 5, ss. 14—16.

- Borkowska M., współautorzy, 1973. *Kalorymetryczna metoda oznaczania fluoru w powietrzu atmosferycznym*. Roczniki Państwowego Zakładu Higieny, R. 24, nr 1, ss. 109—114.
- Bovay E., 1969. *Effects de l'anhydride sulfureux et des composés fluorés sur la végétation*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, Pudoc, ss. 111—135.
- Brady N. C., 1971. *Advances in Agronomy*. Academic Press, s. 119.
- Cimasoni G., 1966. *Inhibition of Cholinesterases by Fluoride in Vitro*. *Biochemical Journal*, vol. 99, nr 1, ss. 133—137.
- de Cormis L., 1970. *Zanieczyszczenie atmosfery a roślinność*. *Ochrona Powietrza*, R. 4, nr 5, ss. 10—13.
- The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences, IVa, Van Nostrand Reinold Company 1972.
- Faith W. L., Atkinson A. A., 1972. *Air Pollution*, Wiley-Interscience.
- Fichstaedt I., 1966. *Księga pierwiastków*. Wiedza Powszechna, ss. 102—105.
- Godzik S., Piskornik Z., 1969. *Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na rośliny*. *Wiadomości Botaniczne*, t. XIII, z. 4, ss. 239—248.
- Godzik S., Piskornik Z., 1970. *Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na rośliny*. *Wiadomości Botaniczne*, t. XIV, z. 2, ss. 91—102.
- Ilkun T. M., 1971. *Gazoustojčivost' rastenij*, Naukova dumka, Kijów.
- Knabe W., 1971. *Luftverunreinigungen — forstlicher Standortfaktor oder abwertbares Übel? Hinweise zur Erkennung und Abwehr von Emmissionschaden um Forstbetrieb*. *arhiv*, nr 819, s. 172.
- Krupka R. M., 1966. *Fluoride Inhibition of Acetylcholinesterase*. *Molecular Pharmacology*, nr 2, ss. 558—561.
- LeBlanc F., Rao D. N., Comeau G., 1972. *Indices of atmospheric purity and fluoride pollutions pattern in Arvida, Quebec*. *Canadian Journal of Botany*, vol. 50, nr 5, ss. 991—998.
- Miciński B., współautorzy, 1971. *Szkodliwość związków fluoru emitowanych do atmosfery dla roślinności najbliższego otoczenia, na przykład huty aluminium w Koninie*. *Biuletyn Instytutu Ochrony Roślin*, z. 50, ss. 463—485.
- Navara J., 1969. *Beitrag zur Kenntnis der Wasserhaushalt der Pflanzen bei Anwesenheit des Fluors in Substrat*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, Pudoc, ss. 91—98.
- Paluch J., Szalonek K., 1970. *Zanieczyszczenie powietrza związkami fluoru*. *Ochrona Powietrza*, R. 4, nr 5, ss. 1—5.
- Pollanschütz J., 1969. *Beobachtungen über die Empfindlichkeit verschiedener Baumarten gegenüber Immissionen von SO₂, HF und Magnesitstaub*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, Pudoc, ss. 371—378.
- van Raay A., 1969. *The use of indicator plants to estimate air pollution by SO₂ and HF*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, Pudoc, ss. 319—329.
- Rippel A., Janicová J., 1969. *Einfluss von Fluorexhalaten auf die Pflanzenwelt in der Umgebung eines Aluminiumwerkes*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, Pudoc, ss. 173—178.
- Robak H., 1969. *Aluminium plants and conifers in Norway*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, 27—32.
- Rusiecki W., 1972. *Trucizny, zatrucia*. PZWL, Warszawa, ss. 171—172.
- Spierings F. H. F. G., 1969. *A special type of leaf injury caused by hydrogen fluoride fumigation of narcissus and nerine*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, Pudoc, ss. 87—90.
- Stamatović S., Milić D., 1969. *Problems of air pollution in Yugoslavia*. *Air Pollution Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*. Wageningen 1968, ss. 255—258.
- Stalter E. C., Bonner W. D., 1952. *The Effect of Fluoride on the Succinic Oxidase System*. *Biochemica Journal*, vol. 52, nr 2, ss. 185—195.

- Wander J. W., McBride J. J. Jr. *Chlorosis Produced by Fluorine on Citrus in Florida*. Science 1956, nr 123, ss. 933—937.
- Wolting H. G., 1973. *La sensibilité des Freesia á la pollution de l'air par le fluor*. Revue de l'Agriculture, nr 2, s. 749.
- Wójcicka G., 1971. *Uciążliwość klimatu miast i możliwość jego poprawy za pomocą roślinności*. Instytut Urbanistyki i Architektury, s. 191.
- Yang S. F., Miller G. W., 1963. *Biochemical Studies on the Effect of Fluorides on Higher Plants. II. The Effect of Fluoride on Sucrose — Synthesizing Enzymes from Higher Plants*. Biochemical Journal. vol. 88, nr 3, ss. 509—514.