

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

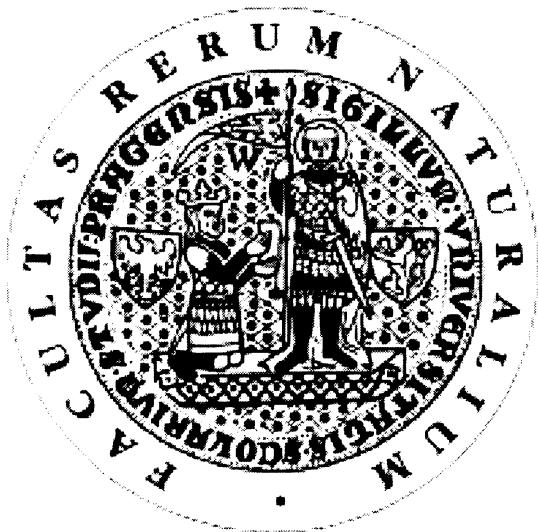
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKÁLNÍ A MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE

**STUDIE TRANSLOKACE CHLORIDU V LESNÍM
EKOSYSTÉMU PŘILEHLÉM K SOLENÝM
KOMUNIKACÍM**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jana DOLEŽALOVÁ



Přírodovědecká fakulta UK
KNIHOUNA CHEMIE



3233218535

2007

STUDIE TRANSLOKACE CHLORIDU V LESNÍM EKOSYSTÉMU PŘILEHLÉM K SOLENÝM KOMUNIKACÍM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jana DOLEŽALOVÁ

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKÁLNÍ A MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE

Studijní obor: **Chemie životního prostředí**

Školitel: **Dr. Sándor FORCZEK, PhD.**

Datum odevzdání práce: **září 2007**

PRAHA 2007

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Dr. Sándora Forczeka PhD., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 3. 8. 2017

.....
Dr. S. Forczek
podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala Dr. Sándoru Forczekovi, PhD. za odborné vedení a konzultace, které mi vždy s ochotou poskytoval v průběhu zpracovávání bakalářské práce.

OBSAH

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------|----|
| 1 | Úvod..... | 7 |
| 2 | Zdroje chloridů..... | 7 |
| 2.1 | <i>Přírodní zdroje</i> | 7 |
| 2.2 | <i>Antropogenní zdroje</i> | 8 |
| 3 | Solná prostředí | 9 |
| 3.1 | <i>Přírodní prostředí</i> | 9 |
| 3.1.1 | <i>Solné bažiny</i> | 9 |
| 3.1.2 | <i>Přímořské lesy</i> | 10 |
| 3.1.3 | <i>Mangrovníkové bažiny</i> | 10 |
| 3.1.4 | <i>Pouštní solné plošiny a alkalické propady</i> | 10 |
| 3.2 | <i>Antropogenní solná prostředí</i> | 10 |
| 3.2.1 | <i>Zemědělská pole</i> | 10 |
| 3.2.2 | <i>Zasolená území v blízkosti sinic</i> | 11 |
| 4 | Transport chloru mezi jednotlivými rezervoáry..... | 11 |
| 4.1 | <i>Transport ze zemského pláště do troposféry</i> | 11 |
| 4.2 | <i>Transport z oceánu do troposféry</i> | 12 |
| 4.3 | <i>Transport z pedosféry do troposféry</i> | 12 |
| 4.4 | <i>Transport z pedosféry do sladkých vod</i> | 13 |
| 4.5 | <i>Transport z troposféry na zemský povrch</i> | 13 |
| 4.6 | <i>Transport z troposféry do stratosféry</i> | 14 |
| 4.7 | <i>Transport ze stratosféry do troposféry</i> | 14 |
| 4.8 | <i>Transport ze sladkých vod do oceánu</i> | 14 |
| 4.9 | <i>Transport ze zemské kůry do sladkých vod</i> | 15 |
| 5 | Vliv posypové soli | 16 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------|----|
| 5.1 | <i>Posouzení ohrožení lokality</i> | 18 |
| 5.2 | <i>Dopady na životní prostředí</i> | 18 |
| 6 | <i>Účinky salinity na rostliny</i> | 19 |
| 6.1 | <i>Odolnost vůči solím</i> | 19 |
| 6.2 | <i>Mechanismy tolerance vůči zvýšené salinitě</i> | 19 |
| 6.3 | <i>Tolerance dřevin</i> | 20 |
| 6.3.1 | <i>Zvýšeně citlivé dřeviny</i> | 20 |
| 6.3.2 | <i>Relativně odolné dřeviny</i> | 20 |
| 6.4 | <i>Dopady slanosti na růst rostlin</i> | 21 |
| 6.5 | <i>Přímé účinky</i> | 23 |
| 6.5.1 | <i>Enzymatická aktivita</i> | 23 |
| 6.5.2 | <i>Nevyváženosť živin</i> | 23 |
| 6.5.3 | <i>Dysfunkce membrán</i> | 24 |
| 6.5.4 | <i>Obecné metabolické procesy</i> | 24 |
| 6.6 | <i>Nepřímé účinky</i> | 25 |
| 6.6.1 | <i>Vztah k vodě</i> | 25 |
| 6.6.2 | <i>Omezení souběžných živin</i> | 26 |
| 6.6.3 | <i>Kyslíkový stres</i> | 26 |
| 7 | <i>Chlorované organické látky</i> | 27 |
| 7.1 | <i>Kyselina trichloroctová</i> | 28 |
| 8 | <i>Diskuse a závěry</i> | 31 |
| | <i>Použitá literatura</i> | 33 |

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|-------------------|---------------------------------|
| COC | chlorované organické sloučeniny |
| CPO | chloroperoxidáza/y |
| Cl _{org} | organický chlor |
| ROS | druhy reaktivního kyslíku |
| TCA | kyselina trichloroctová |

1 Úvod

Chlorid sodný, používaný už léta k údržbě pozemních komunikací, má negativní vliv jak na blízké tak i vzdálenější okolí silnic. Alternativní inertní materiály jako štěrk se aplikují jen místy, např. v chráněných územích. I když se v dnešní době používá pouze minimální nutné množství posypové soli, jsou následky chloridů dobře patrné.

Ovlivněna je vegetace, půda, povrchová i podzemní voda, protože chloridové ionty jsou do nich transportovány při smývání z vozovek, vegetace může být poškozována i přímým ostřikem solankou. Mezi ohrožované ekosystémy patří lesy. Symptomy účinku chloridů jsou na dřevinách vysázených v sousedství silnic často viditelné. Jehličí postižených stromů hnědne na špičkách, následuje celková chloróza a nekróza a jehlice opadávají.

Chlorid z vozovek je tedy vymýván dešti a může se odplavovat do povrchových vod nebo je transportován do půdy přilehlé k silnicím. Chloridové ionty jsou velmi mobilní a jsou transportovány z půdy dále do povrchových či podzemních vod. Až donedávna se věřilo, že chlor prochází ekosystémy v této nezměněné iontové formě. Opak je pravdou. Jak Öberg (2002) poukázala, organický chlor je v prostředí možná ještě hojnější než chlorid. V půdách dochází k transformaci anorganického chloru na organický biotickou i abiotickou cestou. Takže jistá část chloridu z posypu silnic je v půdě zadržována.

Chlorid sodný se využívá a předpokládám, že se i nadále bude používat jako hlavní posypový materiál. Abychom mohli lépe studovat účinky salinity na rostliny musíme nejprve dobře znát transport a proto bylo cílem této práce shrnutí transportních cest chloridu v životním prostředí a účinků jeho zvýšeného množství na rostlinky.

2 Zdroje chloridů

Mezi všemi prvky, které jsou přítomny na Zemi je chlor osmnáctým nejhojnějším. Zemský chlor se vyskytuje v několika hlavních rezervoárech a odhadované množství chloru v jednotlivých rezervoárech je uvedeno v Tab.1. Celkový obsah chloru v jednotlivých rezervoárech se dost liší (Graedel et al. 1996).

2.1 Přírodní zdroje

- a) Horniny (zemský plášť a kůra) (Graedel et al. 1996). Přirozené vymývání chloridů obsažených v horninách deštěm. Přirozená rozsáhlá naleziště chloridu sodného v relativně čistém stavu můžeme najít po celé planetě. Jistá množství chloridů se také dostávají do atmosféry v rámci vulkanické činnosti (Integrovaný registr znečistění: Chloridy). V podmírkách České Republiky je zdroj chloridů z horninového prostředí zanedbatelný (Vyhňálek et al. 2004).
- b) Půda.
- c) Sladké vody (spodní vody, jezera a řeky), oceány (Graedel et al. 1996). Moře a oceány přirozeně obsahují obrovská množství rozpuštěných chloridů, sodného i draselného. Chloridy se dostávají díky větrům do atmosféry unášením kapiček slané vody z mořské hladiny.
- d) Ledovce.
- e) Troposféra a stratosféra (Integrovaný registr znečistění: Chloridy).

Tab. 1: Obsah chloru v jednotlivých rezervoárech (Graedel et al. 1996)

| Rezervoár | Obsah chloru [10^6 tun] |
|-------------|----------------------------|
| Plášť | 22×10^{12} |
| Kůra | 60×10^9 |
| Oceány | 26×10^9 |
| Sladké vody | 32×10^4 |
| Pedosféra | 24×10^3 |
| Troposféra | 5,3 |
| Stratosféra | 0,4 |
| Kryosféra | $0,5 \times 10^{-3}$ |

2.2 Antropogenní zdroje

Lidstvo v rámci svých činností uvolňuje do životního prostředí významná množství chloridů. Jako výčet nejdůležitějších antropogenních emisí můžeme uvést následující případy:

- a) Spalování uhlí představuje nejvýznamnější antropogenní zdroj chloridů, lze ale říci, že v posledních letech se díky progresivním opatřením takto uvolňovaná množství snižují.
- b) Průmyslové procesy, kde jsou chloridy využívány (chemický průmysl, výroba chlorovaných plastických hmot – například PVC) nebo průmyslové procesy, kde chloridy vznikají jako odpady (jde např. o metalurgii nebo elektrotechniku).
- c) Potravinářství. Solení produktů, odpady z potravinářského průmyslu – solné roztoky, zbytky potravin. Jde o méně významný zdroj.
- d) Špatně zajištěné skládky odpadů a elektrárenských popílků.
- e) Chlorid sodný z posypu silnic (Integrovaný registr znečistění: Chloridy).

3 Solná prostředí

3.1 Přírodní prostředí

Území, která jsou charakterizována půdou obsahující vysoce rozpustné soli, lze dělit ve velmi obecném smyslu na solná, sodno-solná a sodná. Většina míst s vysokou koncentrací iontů v půdě jsou v kategorii solná. Mají vysokou koncentraci neutrálních rozpustných solí s $E_c > 4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a méně než 15% z jejich iontovýměnné kapacity je obsazeno sodnými ionty. Půdy sodno-solné mají vysokou koncentraci rozpustných solí $E_c < 4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a více než 15% jejich výměnné kapacity je obsazeno sodíkem. Nicméně, jak solné, tak solno-sodné půdy mají pH pod 8,5. Důležitý rozdíl mezi těmito dvěma typy se projeví při loužení, kdy se u sodno-solných půd zřetelně zvýší pH a koncentrace Na^+ iontů, zatímco u solních půd zůstanou téměř konstantní. Solné půdy neobsahují vysoké koncentrace neutrálních rozpustných solí, ale obsahují významné množství sodíku, takové aby bylo toxické pro rostliny. Tyto solné půdy mají často vysoké pH (až 10), převážně díky hydrolýze uhličitanu sodného (Nilsen et Orcutt 2000).

3.1.1 Solné bažiny

Každý z rozmanitých druhů solných prostředí má své prostorové a časové schéma slanosti. Solné bažiny jsou umístěny na pomezí oceánu a pevniny v mírném pásu. Chlorinita se v solných bažinách pohybuje od 500 do 40 000 $\mu\text{g/g}$ půdy v závislosti na prostorových a časových faktorech.

3.1.2 Přímořské lesy

Společenstva přímořských lesů jsou umístěna na hřebenech strmých oceánských hranicích, kde na rostliny působí slaná vodní tříšť. Na některých územích lze účinky slané vodní tříšť zjistit až kilometry od pobřeží. Příkladem jsou např. lesy skandinávských států.

3.1.3 Mangrovníkové bažiny

Mangrovníkové bažiny se nachází na pomezí mezi oceánem a pevninou, v takových tropických oblastech, kde je tropický a subtropický les nahrazen manglemi. Nejvíce druhů manglů vyžaduje jisté množství solí pro růst s optimální salinitou kolísající mezi druhy v rozmezí 25 až 250 mM Na^+ .

3.1.4 Pouštní solné plošiny a alkalické propady

Existují dva hlavní důvody, proč se pouštní oblasti zasolují. V prvním případě mohou solné plošiny vznikat odpařováním vnitrozemských vodních těles. V jiných případech mohou slaná pouštní území vzniknout odpařením podzemní nebo povrchové vody přitékající z okolních hor (Nilsen et Orcutt 2000) jako je tomu např. v Salt Lake, USA.

3.2 Antropogenní solná prostředí

Rostliny, v jak přírodních, tak vytvořených prostředích, jsou stále více podrobované škodlivé zvýšené slanosti. Odhadem je 1/3 veškeré půdy po celém světě zavlažována a necelých 50% zavlažované půdy v semiaridních a aridních regionech je postižena přemírou salinity (Epstein et al. 1980).

3.2.1 Zemědělská pole

Zavlažovaná zemědělská pole se mohou zasolovat. V podstatě je zvyšování salinity zavlažované půdy téměř celosvětové a tvoří hlavní překážku výnosů plodin nezbytných pro světovou populaci. V zemědělských polích, tak i v ostatních přirozeně slaných plochách, se

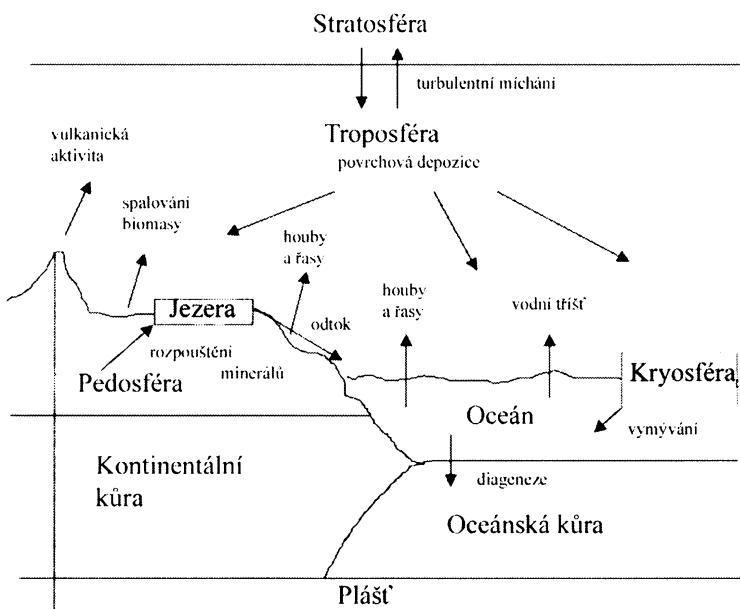
následkem odpařování vody vyskytují soli především ve svrchních částech půdy. Problém zasolení je nejvýraznější v semiaridních oblastech, kde jsou nepravidelné srážky a půda obsahuje jisté množství přírodních solí, a potřebné zavlažování a odpařování je relativně vysoké (Nilsen et Orcutt 2000).

3.2.2 Zasolená území v blízkosti silnic

Stromy rostoucí v blízkosti silnic bývají dosti ovlivněny solí, která pochází právě z posypu těchto komunikací. Ačkoliv je z hlediska ekonomiky vliv salinity na stromech méně důležitý než jeho účinek na zemědělské plodiny, je značně rozšířený (Allen et al. 1994).

4 Transport chloru mezi jednotlivými rezervoáry

Biogeochemický cyklus chloru se i přes své komplexní biotické a abiotické transformační procesy podobá cyklům např. uhlíku, dusíku a síry v půdě (Svensson et al. 2007). Odhadované toky chloru mezi různými rezervoáry jsou uvedené v Tab. 2. Hlavní zemské rezervoáry chloru a přírodní procesy, které zprostředkovávají přenos chloru mezi rezervoáry jsou na Obr. 1.



Obr. 1: Hlavní zemské rezervoáry chloru a přírodní procesy, které zprostředkovávají přenos chloru mezi rezervoáry (Winterton 2000)

4.1 Transport ze zemského pláště do troposféry

V zemském plášti je nesporně nejvíce chloru, ale ten je téměř nepřístupný. Přenos chloru je uskutečňován malým tokem z vulkanické činnosti. Extrémně ojedinělé případy a stupeň vulkanické činnosti znamenají, že množství HCl produkovaného vulkanickými erupcemi je vysoko variabilní.

4.2 Transport z oceánu do troposféry

V hydrosféře je obsah chloru mnohem nižší než v kůře, ale chlor je z hydrosféry dobře dostupný a hydrosféra je tak ze všech rezervoárů nejvýznamnější.

Mořský aerosol

Díky větru a lámajícím se oceánským vlnám se do vzduchu dostává mořský aerosol. Tento přírodní proces je hlavním zdrojem chloru v troposféře (Graedel et al. 1996). Množství mořského aerosolu v atmosféře ovšem klesá se vzdáleností od pobřeží (Gustafsson et al. 2000).

Organický chlor

Z oceánské hladiny se do vzduchu dostává velké množství chlorovaných organických látek. Hlavním chlorovaným uhlovodíkem, který je takto emitován do atmosféry je CH_3Cl (Graedel et al. 1996).

4.3 Transport z pedosféry do troposféry

Transport, transformace a akumulace chloridových a chlororganických sloučenin v půdě je uvedena v Obr. 2.

Minerální aerosol

Během suchého období se ojediněle může díky větrné bouři vznést pouštní prach do střední troposféry, kde je transportován větrem tisíce kilometrů daleko. Tento minerální aerosol obsahuje významná množství chloru (Graedel et al. 1996).

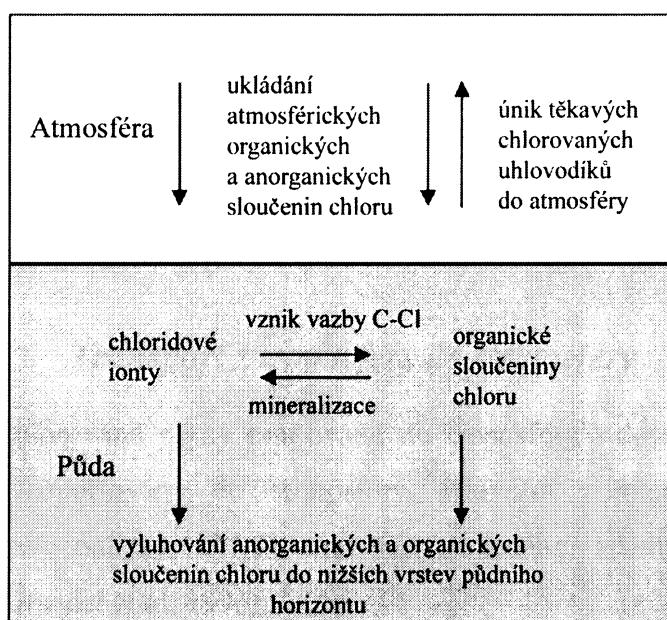
Hoření biomasy

Všechna biomasa obsahuje chlor a 70-85% chloru v biomase je emitováno během spalování do atmosféry. Emitovaná část, pravděpodobně více než 90%, je uvolněna jako anorganický chlor, 2% až 3% jako CH_3Cl a menší část jako další chlorované látky. Odhaduje se, že hořením biomasy se uvolní asi 0,9 Tg/rok CH_3Cl do atmosféry. Předpokládá se, že to odpovídá asi 3% celkového emisního toku Cl z hoření (Graedel et al. 1996).

4.4 Transport z pedosféry do sladkých vod

Část chloru, který se dostane do pedosféry mokrou a suchou depozicí, se srážkami vyplavuje do řek ve formě chloridů. Určitá jeho část se usadí v podobě solných usazenin (Graedel et al. 1996).

V důsledku vymývání posypové soli z vozovek dochází v lesních ekosystémech k většimu uvolňování Cl^- iontů do půdního roztoku. Ty jsou pak snadno přijímány kořeny stromů a putují dále s transpiračním proudem do asimilačních orgánů, kde jsou ukládány (viz kapitola 6.2) (Uhliřová et Šebková 2001).

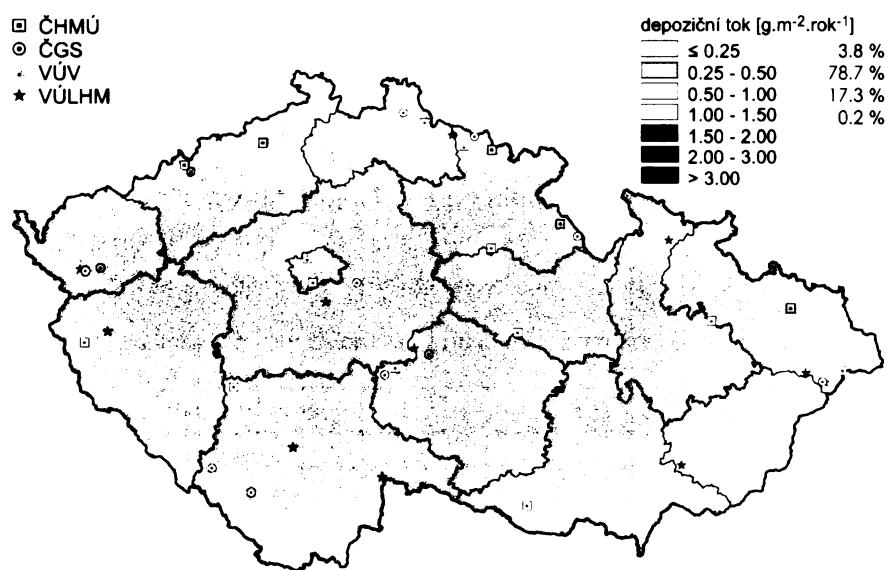


Obr. 1: Transport, transformace a akumulace chloridových a chlororganických sloučenin v půdě (Winterton 2000)

4.5 Transport z troposféry na zemský povrch

HCl a Cl z mořské soli se z aerosolu na zemský povrch dostávají pomocí mokré a suché depozice. Kontinentální dešť obsahuje až $15 \mu\text{mol Cl/l}$. Touto cestou se do pedosféry a kryosféry dostane asi 40×10^6 tun chloru za rok.

Jak již bylo uvedeno výše, koncentrace chloru, který se dostal do atmosféry jako mořský aerosol, se vzdáleností od mořského pobřeží klesá (Gustafsson et al. 2000). Ovšem lesní ekosystémy jsou i v našich podmírkách ovlivněny mokrou depozicí. Atmosférická depozice na území ČR je znázorněna na Obr. 3.



Obr. 3: Mapa mokré roční depozice chloridových iontů za rok 2005 (Hůnová et al. 2005)

4.6 Transport z troposféry do stratosféry

Chlorované plyny emitované do troposféry s dostatečně dlouhou životností můžou být transportovány do stratosféry. Hlavním zdrojem stratosférického chloru byl před industrializací CH_3Cl emitovaný z oceánu, terestiálních ekosystémů a hořící biomasy (Graedel et al. 1996).

4.7 Transport ze stratosféry do troposféry

Za předpokladu, že je chlor ve stratosféře stabilní, musí být tok chloru ze stratosféry do troposféry ekvivalentní toku z troposféry do stratosféry (Graedel et al. 1996). To platí pro

chloridy, ale těkavé chlorované uhlovodíky, jako např. chloroform mohou ve stratosféře reagovat s ozonem a transformovat se na jiné látky, např. na TCA (Forczek 2005).

4.8 Transport ze sladkých vod do oceánu

Chloridy se do sladkých vod mohou dostávat jak vymýváním z atmosféry, tak vyluhováním z půdy nebo z podzemních vod. Roční průměrný tok říčních vod z kontinentů do oceánů je okolo 38×10^3 km³ a podzemních vod je $2,2 \times 10^3$ km³/rok. Typická koncentrace říčního chloru je asi 7 mg/l. Průměrný tok chloru, který je transportován sladkými vodami můžeme odhadnout na 220×10^6 tunCl/rok.

4.9 Transport ze zemské kůry do sladkých vod

Říční chlor není výhradně atmosferický. Okolo 80% chloru pochází ze zvětrávání hornin obsahující Cl⁻ a z termálních a minerálních pramenů (Graedel et al. 1996).

Tab. 2: Odhadované toky chloru mezi různými rezervoáry (Graedel et al. 1996)

| Transport mezi rezervoáry | Tok Cl [10^6 tun/rok] |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
| Z páště do troposféry | 2 |
| Z pedosféry do troposféry | |
| Minerální aerosoly | 15 |
| Hoření biomasy | 3 |
| Bioprodukce | 0,5 |
| Ze zemské kůry do sladkých vod | 175 |
| Z pedosféry do sladkých vod | |
| Srážky | 34 |
| Solné usazeniny | 11 |
| Ze sladkých vod do oceánu | 220 |
| Z oceánu do troposféry | |
| Z mořské soli | 6000 |
| HCl z mořské soli | 25 |
| Intruze magmatu | 4 |
| Bioprodukce | 2 |
| Z troposféry na zemský povrch | |
| Oceány | 5990 |
| Pedosféra | 34 |
| Kryosféra | 6 |
| Z troposféry do stratosféry | 0,03 |
| Ze stratosféry do troposféry | 0,03 |
| Z oceánu do zemské kůry | 17 |

5 Vliv posypové soli

Silnice můžou mít účinek na změnu vegetace v jejich sousedství. Po roce 1960 v evropských i našich zemích dochází k nárůstu silniční dopravy. V této chvíli přestávají stačit inertní materiály, a proto se ve velké míře začínají používat chemická tavidla na bázi chloridů, především chlorid sodný (NaCl). Druhým významným mezníkem nárůstu silniční dopravy je období těsně po r. 1989 a intenzivní solení pokračuje do současnosti. Vliv posypové soli je tedy jedním z významných negativních antropogenních faktorů. V blížším výhledu nelze očekávat odklon od užívání solí, a tedy ani vymizení poškození vegetace a kontaminace půdy a vody. Poškození je závislé na intenzitě zimního solení, která souvisí s hustotou dopravy a z toho plynoucí nutností zajištění bezpečné sjízdnosti komunikací (Semorádová 2003).

V České republice se ošetruje chloridem sodným více jak 90 % délky celkového úseku udržovaných komunikací. Alternativní údržba pískem nebo štěrkem se používá jen ve výjimečných případech, hlavně z důvodu ochrany vodního zdroje nebo ochrany přírody.

Aplikace NaCl je hodně rozšířená z důvodu snadné dostupnosti NaCl, nízké ceny, lehké skladovatelnosti, nenáročné technice posypu a také kvůli jeho efektivitě v porovnaní s inertními materiály. Diskutovanou ale z důvodu vysoké ceny nedostupnou alternativou je CMA (Calcium Magnesium Acetate) (Vyšná 2007).

V zimním období let 2003/2004 EIA SERVIS s.r.o. provedl monitoring malých toků v jižních Čechách křižujících silnice pravidelně ošetřované solí. Pro koncentraci chloridů pro povrchové vody jsou stanoveny dva limity. Imisní standard pro povrchové vody je 250 mg/l a imisní standard pro povrchové vody, které jsou využívány nebo u kterých se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody je 100 mg/l. Výsledky na některých sledovaných místech tyto limity překročily. Dále byl sledován sezónní průběh koncentrace Cl^- iontů v tocích. U některých toků byly patrné vyšší koncentrace chloridů v zimním období u některých naopak nebyl rozdíl mezi zimním a letním období zřetelný. Výsledky bilance chloridů použitých k posypu a odtékajících vodním tokem ukázaly, že odtok se pohybuje od 3% až téměř ke 100%. Zřetelně nižší odtok chloridů v porovnání s přísunem ze solení je způsoben odplavením Cl^- do půdy a následným transportem půdním horizontem buď do povrchových nebo podpovrchových vod (Vyhálek et al. 2004).

Posypová sůl poškozuje vegetaci dvěma způsoby - přímým ostříkem solankou a prostřednictvím půdy. V praxi se oba způsoby uplatňují společně (až na výjimky).

Například vegetace na svazích nad úrovní vozovky je poškozována prakticky pouze ostřikem, působení půdou se týká větších vzdáleností od komunikace, kam už ostřik nedosahuje. (Semorádová 2003).

V Německu byl proveden výzkum vlivu dálnice na lesní porost a výsledky obsahu chloru obsaženého v půdních vzorcích z lesů Forstenrieder Park (FP), Hofoldinger Forst East (HFE) a Hofoldinger Forst West (HFW), které jsou v blízkosti dálnice, jsou uvedeny v Tab. 3. Díky převládajícím západním a jihozápadním větrům jsou lesy FP a HFE po větru od silnice a HFW proti větru. Tyto větry ovlivnily množství chloru v půdě (Bernhardt-Römermann et al. 2006).

Vyplavované chloridy charakteristicky poškozují vegetaci poblíž. Typické je skupinovité nebo hnízdovité poškození těchto porostů, především smrkových ve větších vzdálenostech od komunikace v místech, kde ústí zařízení pro odvod vody z povrchu vozovky a kde může docházet k hromadění vody se solí (Semorádová 2003).

Tab. 3: Množství Cl v půdních vzorcích (Bernhardt-Römermann et al. 2006)

| Místo | Vzdálenost od silnice [m] | Množství Cl [kg/ha] |
|------------------------|---------------------------|---------------------|
| Forstenrieder Park | 30 | 8,7±4,6 |
| | 80 | 3,9±0,6 |
| | 230 | 3,9±0,6 |
| | 520 | 2,7±0,2 |
| Hofoldinger Forst East | 30 | 6,0±0,7 |
| | 80 | 3,2±0,2 |
| | 230 | 3,6±0,5 |
| | 520 | 3,4±0,6 |
| Hofoldinger Forst West | 30 | 4,1±0,7 |
| | 80 | 3,0±0,2 |
| | 230 | 2,6±0,2 |

5.1 Posouzení ohrožení lokality

K posouzení ohrožení konkrétní lokality byly rozlišeny stupně ohrožení, určené především polohou komunikace v terénu a konfigurací nejbližšího okolí plus řada dalších faktorů jako sklon a frekventovanost komunikace, průběh počasí, intenzita solení apod (Semorádová 2003).

1. stupeň – místa nejvyššího ohrožení: lokality pod úrovni komunikace, terénní deprese, místa podmáčená s vysokou hladinou podzemní vody nebo malou hloubkou kompaktního podloží. Jílovité, špatně propustné půdy.

2. stupeň – místa středního ohrožení: lokality v úrovni komunikace, rovina, stanoviště nepodmáčená, kde malá hloubka kompaktního podloží umožňuje dosah kořenového systému.

3. stupeň – místa mírného ohrožení: lokality v úrovni a nad úrovni komunikace, stanoviště nepodmáčená, kde hloubka a charakter podloží umožňují vyplavení škodlivin mimo dosah kořenového systému. Svahy nad úrovni komunikace jsou zasahovány pouze ostříkem solankou, působení prostřednictvím půdy prakticky nepřichází v úvahu.

Obecně můžeme říci, že bezprostředně je ohrožena vzdálenost 10–15 m od okraje komunikace, kritická může být vzdálenost 30-70 m. Ale na lokalitě, kde se kumuluje více nepříznivých vlivů, může poškození dosahovat podstatně dále, 200 m i více (prudké svahy pod úrovni komunikace, podmáčené paty svahů, místa vyústění odtokových zařízení z komunikace apod.) (Semorádová 2003).

5.2 *Dopady na životní prostředí*

Obecně o chloridech, převážně chloridu sodném, lze říci, že většina rostlin i živočichů má jistou toleranci k jejich vyšším koncentracím. Tato tolerance má ovšem své hranice. Tyto meze jsou u různých druhů různé (Townsend 1984, Greenway et Munns 1980). Po jejím překročení dochází k úhynům rostlin z důvodu vysoké salinity.

Názorný příklad představuje solení povrchů vozovek. Chlorid sodný po smytí z vozovky zvýší salinitu okolní půdy a přirozeně zde rostoucí rostliny s nízkou mírou tolerance vůči solím mohou uhynout (Integrovaný registr znečistění: Chloridy). Jejich místo pak nahrazují druhy, které mají vyšší toleranci vůči solím, velmi dobře prospívají. Zasolování půd a vod je problémem, kterému je tedy věnována velká pozornost. Může vést k úhynu živočichů a rostlin a ke změnám ve druhovém složení ekosystémů (Bernhardt-Römermann et al. 2006, Integrovaný registr znečistění: Chloridy).

6 Účinky salinity na rostliny

Zvýšené množství NaCl může změnit vlastnosti půdy např. pH, iontové složení sorpčního komplexu, atd., a tím působit na život v půdě, na mikroorganismy, a tím nepřímo na rostliny. Hlavní vliv na rostliny je však přímý.

6.1 Odolnost vůči solím

Odolnost vůči solím se vyvinula u mnoha řádů cévnatých rostlin. Má se za to, že se tato odolnost vyvinula pravděpodobně u několika čeledí vyšších rostlin rostoucích v ústích řek a rozšířila se do vnitrozemí. Výsledkem tohoto vývojového procesu je to, že více než třetina všech dosud existujících rostlinných čeledí má halofytické neboli slanomilné zástupce a ve světových slaných bažinách a pouštních plošinách lze najít okolo 2500 halofytických druhů. Všeobecně se termín *halofyty* týká solím odolných rostlinných druhů (Nilsen et Orcutt 2000, Jennings 1976). Halofyty jsou ty druhy, které snáší relativně vysokou slanost půdy a jsou schopny shromažďovat poměrně velká množství Na^+ a Cl^- iontů ve svém pletivu. Glykofyty jsou oproti tomu ty druhy, které vykazují nízkou snášenlivost vůči rostoucí slanosti v kořenovém pásmu a ve svém růstovém pletivu neshromažďují vysoké koncentrace iontů. Nejtolerantnější halofyty jako slanorožec (*Salicornia europaea*) a solnička (*Suaeda maritima*) mohou snášet slanost vyšší než jakou má mořská voda ($0,5 \text{ M NaCl}$), zatímco glykofyty jsou obvykle netolerantní k slanosti vyšší než 10% mořské vody (Nilsen et Orcutt 2000). Odpověď kultivarů na salinitu se překrývá s halofytami, protože většina druhů jako např. cukrová řepa má halofytického předka (Greenway et Munns 1980). Obecně lze říci, že při klíčení semen můžou být neslanomilné rostliny inhibovány při 0.5% obsahu solí v půdě, kdežto halofyty můžou růst v půdě s obsahem 20% solí (Kozłowski 1997).

6.2 Mechanismy tolerance vůči zvýšené salinitě

Mechanismy tolerance vůči účinkům solí se dají rozdělit do dvou základních tříd: vyhýbání se soli a toleranci pletiv. Vyhýbání se soli se vztahuje ke schopnosti udržování iontů soli mimo části rostliny, kde by jejich účinek byl zhoubný. Toho může být dosaženo buď pasivním vylučováním iontů nebo aktivním vylučováním pomocí iontových pump. Dodatečné adaptace, které přispívají k vyhýbání se vysoké koncentraci iontů v listech u některých druhů zahrnují např. slané žlázy (Greenway et Munns 1980).

Nejdůležitějším mechanismem tolerance v halofytických lesních rostlinách je schopnost vylučování Na^+ a hlavně Cl^- iontů z kořenů či výhonků. Rostliny také mohou akumulovat chloridové ionty v méně citlivých místech, jako jsou vakuoly buněk nebo lumen a buněčné stěny cévic (Foster et al. 1977).

6.3 Tolerance dřevin

Na základě mnoha experimentů se zvýšenou salinitou půdy a zvýšeným obsahem Cl^- v asimilačních orgánech byly symptomy poškození u některých dřevin, např. borovice černé (*Pinus nigra*) u akátu (*Robinia pseudoakacia*) a dubu (*Quercus robur*) pozorovány pouze zřídka, můžeme je tedy považovat za odolné (Uhlířová et Šebková 2001). Naopak u některých dřevin jako např. u smrku ztepilého (*Picea abies*) byla zjištěna vysoká citlivost.

6.3.1 Zvýšeně citlivé dřeviny

Smrk ztepilý (*Picea abies*), borovice lesní (*Pinus sylvestris*), modrín opadavý (*Larix decidua*), jedle douglaska (*Abies alba*), javor klen (*Acer pseudoplatanus*), jeřáb ptačí (*Sorbus aucuparia*), lípy (*Tilia platyphyllos*, *Tilia cordata*), habr (*Carpinus betulus*), buk (*Fagus sylvatica*) a jilm (*Ulmus minor*). Z keřů: líska obecná (*Corylus avellana*), svída krvavá (*Cornus sanguinea*), ptačí zob obecný (*Ligustrum vulgare*) a růže šípková (*Rosa canina*).

6.3.2 Relativně odolné dřeviny

Smrk pichlavý (*Picea pungens*), borovici černá (*Pinus nigra*), dub (*Quercus robur*), trnovník akát (*Robinia pseudoakacia*), jasan ztepilý (*Fraxinus excelsior*), pajasan žlaznatý (*Ailanthes altissima*), osika obecná (*Populus tremula*), olše šedá (*Alnus glutinosa*), topol bílý (*Populus alba*), hlošina úzkolistá (*Elaeagnus angustifolia*), rakytník úzkolistý (*Hippophae rhamnoides*), vrby (*Salix alba*, *caprea*). Z keřů: čimišník obecný (*Caragana arborescens*), kustovnice cizí (*Lycium barbarum*), trnka obecná (*Prunus spinosa*), meruzalka zlatá (*Ribes aureum*), růže svraskalá (*Rosa rugosa thunb.*), pámelník bílý (*Symporicarpos albus*), tušalaj obecný (*Viburnum lantana*) (Semorádová 2003). Přehled přirozených koncentrací Cl^- pro smrk ztepilý podle různých autorů je uvedený v Tab. 4. V Tab. 5 je uveden obsah chloru v jehličí na vybraných lokalitách Krušných hor.

Tab. 4: Přirozené koncentrace Cl⁻ ve smrku ztepilém podle různých autorů [mg/kg sušiny] (Uhliřová et Šebková 2001)

| Klincsek (1994) | Uhliřová (1981) | Keller (1975) | Semorádová (1982) |
|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|
| 700 | 80 - 200 | <1000 | <280 |

Přirozený obsah Cl- iontů v rostlinách závisí na obsahu těchto iontů v půdě. Za normální hladinu chloridů v půdě se považuje 30-50 mg/kg (Uhliřová et Šebková 2001). Hlavním indikátorem zasolení je obsah Cl⁻ v rostlinách. Bylo prokázáno, že obsah Cl⁻ je nejvyšší v 1. ročníku jehlic, směrem k starším ročníkům se jeví výrazný nepravidelný pokles (Semorádová 2003).

Tab. 5: Obsah chloru a TCA v jehličí na vybraných lokalitách Krušných hor (Uhliřová et al. 2002)

| Lokalita | Roč. jehličí | Cl [mg/g] | TCA [ng/g] |
|----------|--------------|-----------|------------|
| Cínovec | 1 | 0,306 | 89 |
| | 2 | 0,219 | 127 |
| | 3 | 0,292 | 76 |
| Klínovec | 1 | 0,234 | 78 |
| | 2 | 0,308 | 127 |
| | 3 | 0,248 | 79 |
| Přebuz | 1 | 0,296 | 66 |
| | 2 | 0,205 | 67 |
| | 3 | 0,265 | 46 |
| Lazy | 1 | 0,374 | 36 |
| | 2 | 0,227 | 34 |
| | 3 | 0,188 | 29 |
| Studenec | 1 | 0,315 | 45 |
| | 2 | 0,248 | 62 |
| | 3 | 0,278 | 144 |

6.4 Dopady slanosti na růst rostlin

Vzrůst slanosti půdy obvykle způsobuje zhoršení růstu a úrodnosti. Vztah mezi slaností a zhoršením růstu není u všech iontů stejný. Některé ionty jsou toxičtější než jiné a také platí to, že kombinace iontů má méně škodlivý vliv na růst než mají ekvimolární koncentrace jednotlivých iontů.

Omezení růstu je způsobeno účinkem iontů na fotosyntézu. Ale vliv salinity na samotnou fotosyntézu není dostatečně velký na to, aby se jím dal vysvětlit rozsah snížení růstu. K tomuto omezení totiž dochází už před snižováním intenzity fotosyntézy a zhoršení růstu je větší než pokles fotosyntézy (Nilsen et Orcutt 2000).

Jednou z okamžitých reakcí rostlin na zvyšování slanosti je snížení rychlosti rozvíjení listů ke kterému může dojít v krátkém časovém období (Nilsen et Orcutt 2000, Allen et al. 1994). A následně tak dochází ke zmenšení plochy listů u celé rostliny. Ve skutečnosti může být tedy pokles růstu během počátečního nárůstu slanosti v půdě přisouzen právě sníženému poměru plochy listů (Nilsen et Orcutt 2000).

K redukci růstu může dojít v důsledku čtyř alternativních případů: nadbytek iontů nebo deficit vody v bud' rozvíjejících nebo rozvinutých pletivech (Greenway et Munns 1980). Dále může zvýšená salinita půdních roztoků vyvolat rychlé omezení růstu kořenů (Epron et al. 1999). A ačkoliv je toto omezení rychlé, pokles růstu výhonků je úměrně vyšší, což způsobuje zvyšování poměru kořeny/výhonky. Obecný model reakce rostlin na zasolení je pak dán přímou úměrou: čím větší je změna poměru kořeny/výhonky, tím větší je dopad salinity na produktivitu (Nilsen et Orcutt 2000).

Tolerance rostlin je ovšem rozdílná, protože záleží na různých faktorech. Prvním faktorem je prostředí (úrodnost půdy, fyzikální podmínky, distribuce solí v půdním profilu, metody zavlažování, klima). Závisí také na koncentraci vápníku v půdě a obsahu CO₂ v atmosféře (Allen et al. 1994). Dalším faktorem je rostlina samotná, protože samozřejmě záleží na druhu a úrovni růstu, tedy na stádiu životního cyklu. Například dřeviny jsou obvykle relativně tolerantní během klíčení semen, citlivé na zasolení jako semenáče a dále se stávají více odolné (Kozłowski 1997).

Protože se soli běžně koncentrují ve svrchních vrstvách půdy má salinita nejpřímější dopady mezi vsemi rostlinnými orgány a vývojovými stádii na semena a mělké kořeny (Nilsen et Orcutt 2000). Výzkum prováděný na semenáčcích různě citlivých druhů dřevin ukázal, že průměrné koncentrace NaCl v rostlinách se liší podle toho v jakém médiu byly vysazeny. Koncentrace byla po 5 týdnech aplikace NaCl výrazně vyšší ve směsi rašelina:perlit:písek (1:1:1) než v půdě. To dokazuje, že účinek solí je závislý i na typu půdy. Na semenáčcích některých druhů dřevin se tento účinek projevil žloutnutím konců listů nebo špiček jehlic. Poté následovala chloróza a nekróza a uschnutí celých jehlic či listů (Towsend 1984).

Někdy jsou nadzemní části přímo postiženy slanou tříští nebo nedostatečnou filtrací vody přecházející z půdy do xylému. Xylemická voda obsahuje normálně několik málo iontů (5-30 mM), dokonce i u halofytů, které hromadí soli v listech. U glykofytů malé zvýšení

půdní salinity (50 mM) může rychle vést ke škodlivé akumulaci solí v pletivu listů dosahující až 500 mM za několik málo dní.

6.5 Přímé účinky

Ionty soli zasahují v rostlině mnoha způsoby např. svou specifickou toxicitou (sodné ionty jsou toxičtější než vápenaté a síranové ionty jsou toxičtější než chloridové) nebo narušením metabolických cest jako důsledek iontové nevyrovnanosti (Greenway et Munns 1980). Přímé účinky iontů lze pozorovat na úrovni enzymatické aktivity, funkcí membrán a několika významných metabolických procesech (Nilsen et Orcutt 2000, Allen et al. 1994).

6.5.1 Enzymatická aktivita

Obecně jsou enzymy *in vitro* inhibovány solemi stejně u glykofytů i halofytů. Ačkoliv jsou enzymy glykofytů a halofytů stejně citlivé na salinitu, účinky půdního roztoku soli na metabolismus rostlin se liší podle druhu iontů a mezi halofyty a glykofyty. U glykofytů jsou Na^+ soli mnohem toxičtější než soli K^+ , zatímco u halofytů se řídí tímto obecným vzorcem: $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{NaCl}$ (Nilsen et Orcutt 2000).

Enzymy spojené se základními energetickými cestami, jako je glykolýza, jsou citlivé na inhibici zasolením. K této inhibici enzymatické aktivity zasolením nedochází díky osmotickým vlivům. Mechanismus solné inhibice enzymatické aktivity nejčastěji zahrnuje inhibici aktivních funkční míst nekompetitivní inhibicí (Nilsen et Orcutt 2000).

6.5.2 Nevyváženosť živin

Interakce mezi salinitou a ostatními živinami lze měřit hledáním ukazatelů nedostatku živin při růstu rostlin ve vysoce slaném prostředí. Mnoho studií již ukázalo že u glykofytů vystavených velké slanosti může dojít k omezení draslíku, vápníku, hořčíku a fosforu (Nilsen et Orcutt 2000). I když Townsend (1984) předpokládá, že koncentrace většiny prvků (N, P, Ca, Mg, B, Cu), s vyjímkou K, se v odezvě na vystavení soli zvýšila jak v kmenu tak i v listech.

Přímé dopady Na^+ a Cl^- na živiny dopravující proteiny v membránách kořenů:

Sodík se skrz membrány transportuje proteinovým komplexem, který přenáší Na^+ ionty v jednom směru a H^+ ionty ve směru opačném (Na^+/H^+ kyvadlo). Zdrojem energie pro kyvadlový systém je gradient H^+ zajišťovaný přes membránu H^+ -ATPázovou pumpou.

Kyvadlové přenašeče Na^+/H^+ závislé na ATPáze jsou inhibovány NaCl . Protože je mnoho membránových transportních proteinů v kořenech závislých na elektrochemickém gradientu ustanoveném H^+ -ATPáze, jsou tyto přenašeče inhibovány účinky NaCl na aktivitu H^+ -ATPázy, což vede na Na^+ závislé omezení živin (Kalaji et Pietkiewicz 1993).

6.5.3 Dysfunkce membrán

Salinitou jsou postiženy některé základní stavební prvky membrán. Při zasolení u glykofytů vzrůstá propustnost u plasmatických membrán (Kozłowski 1997). Vlastně je zde lineární závislost mezi vnější salinitou a rychlosťí propustnosti membrán. Je zřejmě, že Na^+ nahrazuje v membránách Ca^{2+} a tato výměna iontů narušuje rozdílnou propustnost membrán (Nilsen et Orcutt 2000, Greenway et Munns 1980).

U borovic je znakem pro toxicitu NaCl kolaps mezofylu. A aplikace NaCl na jehličí *Thuja occidentalis* a *Picea glauca* způsobila rozpad kutikuly, narušení průduchů, kolaps buněčných stěn, rozklad chloroplastů a jader a narušení lýka (Kozłowski 1997).

Společně se změnami struktury a permeability je salinitou ovlivněno i chemické složení membrány. Za vysoce slaných podmínek klesá celkové množství lipidů v buňkách (Kalaji et Pietkiewicz 1993). U halofytů nedochází často k žádným změnám v poměru fosfolipidy/lipidy, zatímco u některých glykofytů po vystavení solím tento poměr roste. S rostoucí salinitou u glykofytů roste stupeň nasycení fosfolipidů, což omezuje tekutost membrán a zvyšuje propustnost.

6.5.4 Obecné metabolické procesy

Salinitou jsou inhibovány základní metabolické dráhy jako dýchání nebo fotosyntéza. Inhibice dýchání je spojena zejména s přímými dopady slanosti na funkci enzymů, nicméně zvýšený obsah solí v pletivech přímo ovlivňuje enzymy fotosyntézy a druhotně ovlivňuje výměnu plynů a světlou fázi fotosyntézy. Fotosyntéza je inhibována jak průduchovými (viz kapitola 6.6.1) tak neprůduchovými faktory. Fotosyntéza je inhibována salinitou díky účinkům na vodivost mezofylů. Po vystavení vysoké slanosti byla u několika druhů žijících v solných bažinách fotosyntéza inhibována především neprůduchovými faktory. Relativní kontrola mezofylů a průduchové vodivosti kolísá mezi druhy a mezi halofyty a glykofyty bez nějakého obecného pravidla (Nilsen et Orcutt 2000).

Výzkumy ukázaly, že světlá fáze fotosyntézy může být nejcitlivější součástí fotosyntézy na zasolení. Například fotosystém II se rychle poškozuje u druhů citlivých na soli, když je

vystaven 500 mM NaCl. Salinita je toxičtější pro fotosyntézu rostlin přizpůsobených podmínkám s nízkým množstvím světla než rostlin přizpůsobených podmínkám s dostatkem světla. Rostliny adaptované na velké množství světla měly relativně větší schopnosti tvorit ATP a omezovat vlivy pomocí procesu transportu elektronů; a proto malá inhibice tohoto procesu díky zasolení nemusela být tak významná (Nilsen et Orcutt 2000).

6.6 Nepřímé účinky

6.6.1 Vztah k vodě

Hlavním nepřímým účinkem rozpustných solí na chování rostlin je snížení dostupnosti půdní vody, neboť jak salinita roste, vodní potenciál půdy klesá. Osmotické problémy zasolení jsou skoro tytéž jako z nedostatku vody (Kalaji et Pietkiewicz 1993, Greenway et Munns 1980). Při velké salinitě se vyskytují tři nejobecnější změny rostlin ve vztahu k vodě, a to osmotická úprava, snížení turgoru a snížení elasticity buněčné stěny. K osmotickým změnám dochází jak v apoplastech (hromadění solí), tak v symplastech (hromadění cukru, neproteinových aminokyselin nebo kvarterních aminů). K osmotické úpravě u halofytů dochází běžně hromaděním anorganických iontů. Například *Salicornia europea* hromadí soli v centrální vakuole až do koncentrace 1000 mM . Oproti tomu glykofyty často shromažďují organická osmotika (Nilsen et Orcutt 2000).

Běžnou odpovědí na počínající přesolení je uzavření průduchů. Rychlé uzavření může být způsobeno poklesem vnitřního tlaku v buňce díky nízkému vodnímu potenciálu prostředí a specifickému účinku sodíku na plasticitu buněčných stěn. A jednou z nejbezprostřednějších odpovědí na zvýšení slanosti je snížení tlaku turgoru a jeho vlivu na růst tkání, nicméně omezení turgoru za zvýšené salinity nezpůsobuje dlouhodobé omezení růstu. Omezení tlaku turgoru může mít vliv na otevření průduchů a růst rostlin, ale v delším časovém úseku není absolutní hodnota turgoru jediným nejdůležitějším činitelem ovlivňujícím růst rostlin nebo otevřenosť průduchů (Nilsen et Orcutt 2000).

Zasolením je také postižena elasticita buněčných stěn. Například pokud jsou semínka plodin vystavena rostoucí salinitě, roztažnost buněčných stěn prudce klesá. Je dobře známo, že roztažnost buněčných stěn je v úzkém vztahu k rychlosti růstu. Část růstové deprese vyvolané salinitou je způsobena poklesem roztažnosti buněčných stěn. Má se za to, že Na^+ ionty nahrazují v buněčných stěnách Ca^{2+} ionty, což omezuje jejich roztažnost

(Kozlowski 1997, Greenway et Munns 1980). To vede k tuhnutí stěn, pomalému růstu a většímu omezení v tlaku turgoru bez jakéhokoliv poklesu obsahu tkáňové vody.

6.6.2 Omezení souběžných živin

Jak bylo uvedeno výše, rostliny mají díky účinkům slanosti praktická omezení i u dalších nutrientů, dokonce i v případech, kdy živiny nebo stopové prvky nejsou v půdním roztoku omezeny. Mezi ty, co mohou být nejčastěji omezované, patří měď, železo, mangan a zinek, protože tyto prvky mají nízkou rozpustnost ve slaných nebo alkalických půdách. Naopak bór, molybden a selen jsou vysoce rozpustné v alkalických půdách; proto se tyto prvky mohou ve slaných půdách hromadit v rostlinách ve velkých množstvích. Vzrůst koncentrace bóru v pletivu rostlin může vést k fytotoxicitě neboť rostliny snáší tento stopový prvek jen omezeně (Nilsen et Orcutt 2000).

U slaných půd se může projevit nedostatek makronutrientů kvůli vlivu sodných iontů. V solném prostředí, kde převažuje Na^+ nad K^+ , je prvořadým nutričním požadavkem K^+ , dokonce i když jsou transportní mechanismy vysoce selektivní pro K^+ oproti Na^+ , K^+ se za slaných podmínek může stát nedostatkový (Kalaji et Pietkiewicz 1993).

Dynamika absorpce vápníku je také ovlivněna salinitou. Jak bylo uvedeno výše, Na^+ může nahradit Ca^{2+} v buněčných membránách. Pravděpodobně nejzajímavější interakcí mezi salinitou a absorpcí makronutrientů je ta mezi salinitou a hromaděním dusíku. NaCl omezuje hromadění dusičnanů a amoniaku, když byly oba společně poskytovány rostlině (Nilsen et Orcutt 2000).

Pokud byly jediným zdrojem dusíku dusičnany, hromadění dusíku bylo salinitou inhibováno, oproti tomu, když byl jediným zdrojem dusíku amoniak, nedocházelo k žádné inhibici hromadění dusíku. Amonné ionty chrání přenašeče nahromaděných dusičnanů v kořenech rostlin před salinitou (Nilsen et Orcutt 2000).

6.6.3 Kyslíkový stres

Slaná prostředí mohou vést k nárůstu druhu reaktivního kyslíku (ROS) v rostlinách a náhlé inhibici fotosyntézy. Půdní salinita roste až ke svým nejvyšším hodnotám v teplých a relativně suchých obdobích. Hromadění ROS během období zvýšené slanosti je dobře prozkoumána na manglích.. Za dostatku světla a vysoké slanosti klesá kvantitativní rozsah fotosyntézy, což svědčí o snížení aktivity fotosystému II a možnosti tvorby ROS a ten se hromadí v chloroplastech, což je také místo jeho vzniku (Nilsen et Orcutt 2000).

7 Chlorované organické látky

Jak již bylo uvedeno výše chlor je jeden z nejhojnějších prvků na povrchu Země, ale až dodnes se obecně věřilo, že všechny chlorované organické sloučeniny (COC) jsou xenobiotika, že se chlor nezúčastňuje biologických procesů, a že je přítomný v životním prostředí pouze ve formě chloridů. Chlor se ovšem v půdě nevyskytuje pouze jako jeho iontová forma, ale ukázalo se, že organický chlor (Cl_{org}) je v prostředí stejně tak hojný nebo dokonce hojnější než chlorid (Öberg 2002, Rodstedth et al. 2003). Organické látky obsažené v půdách z mírných stálých zelených lesů obsahují 0,05% organicky vázaného chloru. Dalo by se dokonce říci, že množství organických látek je limitujícím faktorem pro vznik Cl_{org} . Koncentrace Cl_{org} musí být tedy nízká tam, kde je i nízký obsah organických látek (Asplund et al. 1991). Stupeň chlorace se zvyšuje s půdní hloubkou a dosahuje 2-10 mg organicky vázaného chloru na gram organického uhlíku. Odhadem je ve svrchních 60 cm půdy až 0,6 t/ha organicky vázaného chloru (Winterton 2000).

Asi 2000 známých sloučenin chloru, jak anorganických tak organických je produkovaných, transformovaných, transportovaných a degradovaných v řadě přírodních geologických, chemických a biochemických procesů. Dříve se o látkách jako jsou chloroform, chlorofenoly, chloroctové kyseliny a polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany dlouho věřilo, že vznikají pouze z lidské činnosti (Winterton 2000). Po letech výzkumu se však odhalilo, že se chlor podílí na složitých biogeochemických cyklech, že je jeden z hlavních prvků půdních organických látek (Öberg 2002). Např. chloroform vzniká v půdě z jednoduchých organických látek (např. acetonu, propionové kyseliny, citronové kyseliny) pomocí chlorperoxidáz (CPO) (Fahimi et al. 2003). Mimo to byla vyslovena doměnka, že procesy chlorace jsou obzvláště účinné a konečná rychlosť těchto procesů je nezávislá na obsahu chloridových iontů v půdě (Winterton 2000). Množství přírodně tvořeného Cl_{org} přítomného v životním prostředí může být počítáno na tuny na km^2 , ale je málo známo ohledně základních procesů a vlivu environmentálních faktorů (Öberg 2002).

Dále se dříve předpokládalo, že všechny COC jsou persistentní a toxické i když široká většina těchto přírodně produkovaných látek není ani perzistentní ani toxická. A dalším chybným předpokladem bylo, že pouze pár spíše specializovaných organismů je schopno přeměnit chloridy na Cl_{org} i když se zdá, že schopnost mezi organismy transformovat chloridy na Cl_{org} je spíše pravidlem než výjimkou. Půdní organismy jsou vůbec důležité

potenciální zdroje organochlorovaných sloučenin. Např. houby produkují jak těkavé tak netěkavé organochlorované látky ve značných množstvích (Öberg 2002).

Stejně jako probíhá tvorba chlorovaných organických látek probíhá i jejich degradace. Tato degradace ovšem probíhá v menší míře a proto z hlediska dlouhodobějšího časového horizontu dochází v půdě k nárůstu Cl_{org} . K úbytku Cl_{org} v půdě dochází úplnou mineralizací na Cl^- nebo částečnou degradací na polární nízkomolekulové COC, např. TCA, které můžou být podobně jako Cl^- z půdy vyplavené nebo na těkavé COC, např. CHCl_3 , které se uvolňují do atmosféry (Öberg 1998). Je jasné, že se Cl_{org} chová jako ostatní organické látky a je transportován z vrchních vrstev půdy do podzemní vody, část je v půdě zadržována a jistá malá část je luhována do povrchové vody. Množství, které se vyluhuje do povrchových vod je závislé na okolních podmínkách. Závisí na ročním období, množství srážek a na množství Cl_{org} . Např. na podzim se dostává do půdy čerstvý humus, který obsahuje velké množství relativně snadno degradovatelných organických látek. Zvýšená aktivita organismů zpracovávající tyto látky vede následně až ke zvýšení obsahu Cl_{org} a jeho vyluhování z půdy (Svensson et al. 2007). Jednou z nejlépe známých látek degradace COC je TCA, která působí odlišněji než chloridy. Každá látka v cyklu chloru by měla být studována zvlášť. Dále v souvislosti s koloběhem chloru uvádím jako příklad vznik, zánik a osud TCA.

7.1 *Kyselina trichloroctová*

Kyselina trichloroctová (TCA) je jedním z produktů chlorace organických látek (Fahimi et al. 2003). TCA se dříve používala jako herbicid v zemědělství a od roku 1940 do roku 1990 bylo v Německu aplikováno okolo 30.000 t TCA. Takový permanentní přísun tohoto herbicidu do citlivých ekosystémů vedl k nepříznivým efektům na biotu (rostliny, mikroorganismy, atd). Tato kyselina ovšem vzniká v životním prostředí i mnoha dalšími způsoby (Schöler et al. 2003). Chloracetáty vznikají v atmosféře rozkladem látek jako jsou tetrachlorethen, 1,1,1-trichlorethan a trichlorethen, které se používají jako rozpouštědla a odmašťovadla (Fahimi et al. 2003). Dalším antropogenním zdrojem TCA jsou spalovací procesy za předpokladu, že jsou přítomny chloridy a redox-citlivé prvky, jako Fe nebo Cu, např. požár lesa nebo spalování odpadů a také vzniká při chloraci v úpravnách vod (Schöler et al. 2003, Juuti et al. 1995, Hoekstra 2003).

Jedním zdrojem TCA v půdě je atmosférická depozice po fotochemické reakci již zmíněných chlorovaných uhlovodíků. Druhým je in-situ chlorace organických látek

biotickou cestou za přispění mikroorganismů a/nebo v přítomnosti CPO (Laternus et al. 2005). A za třetí, TCA může vznikat, stejně jako ostatní COC, abiotickou cestou. Fahimi et al. (2003) provedli experimenty k testování vlivu Fe^{3+} , Fe^{2+} , H_2O_2 a chloridu na vznik TCA. Samotný přídavek bud' H_2O_2 nebo Fe^{3+} ke vzorku půdy s NaCl neměl téměř žádný efekt na vznik halooctové kyseliny. Avšak přídavek oxidující směsi $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ už vedl k významnému zvýšení vzniku haloacetátů. Vznik chloroctových kyselin tedy pravděpodobně probíhá pomocí Fentonové reakce: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}$. Vznikající hydroxylové radikály jsou schopny oxidovat chloridy na reaktivní elementární chlor a následně může proběhnout chlorace organických látek. Vazba C-Cl pravděpodobně vzniká pomocí radikálového mechanismu. (Fahimi et al. 2003). Příspěvky množství TCA vznikající z výše zmíněných tří reakcí a tedy v různých podmírkách jsou proměnlivé.

TCA je nyní všudypřítomná a skoro rovnoměrně distribuovaná ve srážkách na severní i jižní polokouli (Schöler et al. 2003). TCA byla nalezena v různých prostředích včetně močálů, ledovců, sněhu, deště, pramenité vodě, půdě, v pletivech rostlin i v tkáních živočichů (Haiber et al. 1996, McCulloch 2002). Úroveň koncentrace TCA v půdách jehličnatých lesů v horských regionech ve střední Evropě je významně zvýšená (Winterton 2000). Koncentrace TCA ve vzduchu je mezi 0,03 a 0,32 ng/m³ (průměr 0,1 ng/m³) v urbanizovaném prostředí a 0,29-2,6 ng/m³ (průměr 1 ng/m³) v lesích. V roce 1988 byla koncentrace TCA v půdě v jehličnatých lesích v Schwarzwald v Německu stanovena v rozmezí 20-380 µg/kg (Schöler et al. 2003). Koncentrace TCA v jehličí z lesů severního Finska byla mezi 1-180 µg/kg (Winterton 2000). TCA byla nalezena i v ČR v jehličí smrků, borovic, jedlí i dalších dřevin a to v koncentracích od několika jednotek až po 200 ng/g jehličí (Matucha et al. 2000). Také je známo, že koncentrace TCA klesá s hloubkou půdy (Schöler et al. 2003), a že poločas biodegradace v půdě je odhadován na 14-90 dní a neočekává se že by se trichloroctová kyselina akumulovala (Winterton 2000).

TCA se v půdě odbourává různými procesy. Havní faktory vedoucí ke snížení koncentrace TCA jsou následující:

- a) Fotochemický rozklad. Poločas rozkladu TCA je ve vzduchu odhadován na 446 dní. Avšak sluneční záření nemůže pronikat do půdy. Fotochemický rozklad tedy není zodpovědný za snižování TCA v půdě.

- b) Půdní adsorpce a luhování. Mobilita TCA v půdě je značná. Rozpustnost TCA je 1300 g/l. Díky půdní vlhkosti může TCA relativně rychle pronikat do hloubky a také je rychle přijímána kořeny rostlin (Schöler et al. 2003, McCulloch 2002).
- c) Příjem rostlinami. TCA byla nalezena v jehličí v různých koncentracích. Koncentrace je totiž závislá na jednotlivých stromech.
- d) Chemický rozklad. TCA je snadno degradabilní, hlavně v alkalickém prostředí.
- e) Biologická a mikrobiologická degradace. Jsou známé některé bakterie a houby, které mohou odbouravat COC: bakterie: Arthrobacter sp. a Pseudomonas dehalogens, houby: Trichoderma viride (Schöler et al. 2003, Matucha et al. 2003).

Odbourávání TCA v půdě také závisí na teplotě, vlhkosti a typu půdy. Nejlépe rozklad TCA probíhá za teplých a vlhkých podmínek a nejhůře probíhá v písečných půdách. Perzistence TCA v půdě se uvádí jak již bylo uvedeno výše na 14-90 dní v závislosti na typu půdy (Schöler et al. 2003).

Protože je TCA vysoce rozpustná ve vodě, je v půdě mobilní a je rychle přijímaná kořeny rostlin (McCulloch 2002). Na rozdíl od ostatních lipofilních chlorderivátů se neakumuluje přednostně v listové kutikule, ale je přijímána snadnější cestou přímo z půdy přes kořeny s transpiračním proudem do asimilačních orgánů dřevin (Forczek 2005).

Fytotoxicita TCA spočívá v tom, že ve vyšších koncentracích způsobuje inhibici růstu jak výhonků tak kořenů vyšších rostlin (Uhlířová et al. 2002). Dále způsobuje listovou chlorózu a nekrózu a redukuje tvorbu povrchových listových vosků (Norokorpi et Frank 1995).

Frank et al. (1994) zjistili, že existuje jistá korelace mezi obsahem TCA v jehličí a stupněm defoliace a poškozením povrchové voskové vrstvy. Byl zjištěn vyšší výskyt TCA v asimilačních orgánech poškozených borovic, které rostou v oblastech, kde byly ostatní emise nízké. Průměrná koncentrace TCA v lesní borovici v Roveniemii ve Finsku byla 8-65 ng/g (Norokorpi et Frank 1995). Předpokládá se tedy, že obsah TCA v asimilačních orgánech převyšující 100 ng/g znamená již pro dřeviny významnou zátěž (Uhlířová et al. 2002).

Výsledky experimentů, ve kterých byla ke studiu příjmu a translokaci TCA ve smrku ztepilém užita TCA značená radioaktivním izotopem uhlíku ^{14}C , svědčily o tom, že příjem TCA je preferován kořeny. Dále se prokázalo, že příjem je závislý na intenzitě

transpiračního proudu, tedy na stáří a poloze jehličí (Matucha et al. 2000). K akumulaci dochází nejprve v nejmladším jehličí a později ve starším (Uhlířová et al. 2002).

Distribuce nalezené radioaktivity TCA značené radioaktivním izotopem uhlíku ^{14}C mezi jednotlivými částmi je znázorněna v Tab. 6. Při bilancování radioaktivity byly zjištěny ztráty, které byly přisouzeny produktu biodegradace (CO_2) unikajícímu do okolní atmosféry (Uhlířová et al. 2002). Obsah TCA v jehličí na vybraných lokalitách Krušných hor je uveden v Tab. 5.

Tab. 6: Distribuce nalezené radioaktivity [$1,2-^{14}\text{C}$]TCA mezi jednotlivými kompartmenty [%] (Matucha et al. 2000)

| Kompartiment | Radioaktivita [%] |
|--------------|-------------------|
| Půda | 76,29 |
| Ovzduší | 15,38 |
| Smrk celkově | 8,34 |
| Dřevo kmene | 0,08 |
| Dřevo větví | 0,92 |
| Jehličí | 3,94 |
| Kořeny | 3,40 |

8 Diskuse a závěry

V dnešní době je velmi rozvinutá silniční doprava a dopravní ruch ovlivňuje okolní krajину mnoha faktory. Mezi tyto faktory patří účinky materiálu používaného k zimní údržbě vozovek - chloridu sodného. Negativní vlivy tohoto posypu jsou dobře známy a v oblastech, které chceme chránit se aplikují inertní materiály, jako písek či štěrk. Bohužel tyto materiály nemají takovou efektivnost jako již zmíněný chlorid sodný. NaCl se díky svým vlastnostem, dobré dostupnosti, skladovatelnosti a nízké ceně bude používat i v budoucnosti. S rostoucí dopravou stoupá i množství aplikovaného posypového materiálu a s ním i poškození životního prostředí. Chloridy může být negativně ovlivněna vegetace, půda, povrchová i podzemní voda.

Vyhálek et al. (2004) monitoroval v jižních Čechách toky křížující silnice, které byly pravidelně ošetřovány solí a z bilance zjistil, že množství chloridů odtékajících vodním tokem se pohybuje od 3% až téměř do 100%. Toto rozmezí je zřejmě dané terénem okolní krajiny. Zřetelně nižší odtok chloridů v porovnání s příslunem ze solení je dán tím, že se ionty odplavují do půdy a následně jsou v ní transformovány nebo dále transportovány. Cl^- ionty jsou velmi mobilní, a proto jsou v půdě transportovány do povrchových či podzemních vod. Dále byly v tomto monitoringu zjištěny v některých sledovaných tocích relativně vysoké koncentrace chloridu pohybující se okolo 100 mg/l.

Lesy na našem území jsou ovlivněny jednak mokrou a suchou atmosférickou depozicí chloridů. Chlor obsažený v atmosféře pochází z mořského aerosolu. Ovšem v našich podmírkách tento vliv není tak výrazný jako v přímořských státech, protože množství Cl^- se v atmosféře se vzdáleností od moře snižuje (Gustafsson et al. 2000). Větší význam mají chloridy, které se do tohoto ekosystému dostávají vymýváním z vozovek. Stromy můžou být přímo ostříknuty solankou nebo se do nich chloridy dostávají prostřednictvím půdy. Jak vyplývá z výsledků Bernhardt-Römermann et al. (2006), je důležitým faktorem i přetravávající směr větru. V lesích, ve kterých byl převládající směr větru od vozovky, bylo množství chloru větší než v lese s převládajícím větrem k silnici a to ve stejné vzdálenosti. Townsend (1984) také dokázal, že příjem iontů závisí na typu půdy. Chloridy byly mnohem snadněji přijímány rostlinami vysázenými v lehčích půdách než v těžších. Cl^- ionty snadno procházejí např. písečnými půdami, kdežto v jílovitých jsou zadržovány.

Účinky salinity se druh od druhu projevují jinak. Některé druhy, jako např. borovice černá jsou odolnější a některé druhy, např. smrk ztepilý jsou na zvýšený obsah chloridů citlivé.

Mechanismy tolerance jsou různé. Hlavním způsobem je vylučování iontů buď aktivní či pasivní a dále schopnost akumulace iontů v méně citlivých částech rostliny.

Vzrůst slanosti půdy se obvykle projevuje zhoršením růstu rostlin. To může být způsobeno účinkem na fotosyntézu, ale první reakcí rostliny na zvýšení salinity je snížení rychlosti rozvíjení listů následkem čehož je snížení plochy listů celé rostliny. Dochází také ke snížení růstu kořenů. Ale i v tomto případě záleží na mnoha faktorech. Mezi vážné přímé účinky patří nevyváženosť živin. U rostlin citlivých na sůl vystavených velké slanosti dochází k omezení příjmu draslíku, hořčíku a fosforu (Nilsen et Orcutt 2000). Existuje také studie, která zastává opačné tvrzení. Podle Townsend (1984) dochází u rostlin při odezvě na zvýšenou salinitu ke zvýšení většiny prvků (N, Ca, P, Mg, B, Cu). Jedinému snížení došlo u draslíku. Toto tvrzení není v souladu s literaturou. Například je známé, že sodík nahrazuje vápník v membránách (Nilsen et Orcutt 2000, Greenway et Munns 1980) a prvky jako měď nejsou příliš rozpustné v slaných půdách (Nilsen et Orcutt 2000) tudíž by se do rostlin neměl dostávat ve zvýšené míře. Jedině bór je v alkalických půdách rozpustný a jeho množství by se mohlo v rostlinách zvyšovat (Nilsen et Orcutt 2000).

Co se týče transportu chloru půdou, až do nedávna se věřilo, že chlor prochází ekosystémy nezměněný ve své iontové formě. Až Öberg (2002) poukázala na to, že to tak není. V půdě dochází jak biotickou cestou tak abiotickou k chloraci organických látek. Dá se dokonce odhadnout, že obsah organického chloru převyšuje obsah anorganického. Množství přírodně tvořeného chloru může být počítáno na tuny na km².

TCA je jedním z produktů chlorace organických látek. Dříve se používala jako herbicid a díky tvorbě v půdě je všudypřítomná. K chloraci organických látek dochází pomocí mikroorganismů, ale také, jak dokázali Fahimi et al. (2003), ryze abiotickou cestou. Předpokládá se, že ke vzniku TCA v půdě dochází pomocí Fentonové reakce. Fytotoxicita TCA je dobře rozpustná ve vodě a je proto také snadno přijímána rostlinami. Z tohoto příkladu je nepopiratelné, že procesy v půdě mají vliv na celkovou bilanci chloru.

Cesta chloridu končí jeho reakcemi a následnou tvorbou COC. Chlorované organické látky a látky vznikající jejich degradací mají zcela odlišné vlastnosti a účinky než chloridy. Ke znalostem cyklu chloru je potřeba znát nejen chloridy, ale také všechny ostatní klíčové látky.

Použitá literatura

- Allen, J. A., Chambers, J. L., Stine, M. 1994. Prospects for increasing the salt tolerance of forest trees: a review. *Tree Physiology* 14, 843-853
- Asplund, G., Grimvall, A. 1991. Organohalogens in nature. More widespread than previously assumed. *Environ. Sci. Technol* 25:1347–1350
- Bernhardt-Römermann, M., Kirchner, M., Kudernatsch, T., Jakobi, G., Fischer, A. 2006. Changed vegetation composition in coniferous forests near to motorways in Southern Germany: The effects of traffic-born pollution. *Environmental Pollution* 143:572-581
- Epron, D., Toussain, M. L., Badot, P. M. 1999. Effect of sodium chloride salinity on growth and respiration in oak seedlings. *Ann. For. Sci.* 56:41-47
- Epstein, E., Norlyn, J. D., Rush, D. W., Kingsbury, R. W., Kelley, D. B., Cunningham, G. A., Wrona, A. F. 1980. Saline culture of crops: a genetic approach. *Science* 210:399-404.
- Fahimi, I. J., Keppler, F., Schöler, H. F. 2003. Formation of chloroacetic acids from soil, humic acid and phenolic moieties. *Chemosphere* 52:513–520
- Foster, R. C., Sands, R. 1977. Response of radiatapine to salt stress. II. Localization of chloride. *J. Plant Physiol.* 4:863-875.
- Forczek, S. T. 2005. Secondary Atmospheric Pollutants and Forest Decline: Uptake, Effect and Fate of Trichloroacetic Acid in Norway Spruce (*Picea abies* /L./ Karst.). Thesis, Faculty of Science, Dept. Plant Physiology, Charles University, Prague.
- Frank, H., Scholl, H., Renschen, D., Rether, B., Norokorpi, Y. 1994. Haloacetic acids, phytotoxic secondary air pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1:4-14
- Greenway, H. Munns, R. 1980. Mechanisms of salt tolerance in non-halophytes. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 31:149-190.
- Gustafsson, E. R., Franzén, L. G. 2000. Inland transport of marine aerosols in southern Sweden. *Atmospheric Environment* 34:313-325
- Haiber, G., Jacob, G., Niedan, V., Nkusi, G., Schöler, H. F. 1996. The occurrence of trichloro acetic acid (TCAA) – indications of a natural production? *Chemosphere* 33:839-849
- Hoekstra, E. J. 2003. Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere* 52:355-369
- Hůnová, I., Prošková, J., Hesoun, R., Kurfurst, P., Ostatnická, J., 2005. Znečistění ovzduší na území České Republiky v roce 2005. Czech Hydrometeorological Institute 2005, <http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz/kap3.html> (staženo dne 6.5.2007)
- Integrovaný registr znečistění: Chloridy, <http://www.irz.cz/latky/chloridy> (staženo dne 13.12.2007)
- Jennings, D. H. 1976. The effect of sodium chloride on higher plants. *BioL Rev.* 51:453-86
- Juuti, S., Norokopi, Y., Ruuskanen, J. 1995. Trichloroacetic acid (TCA) in pine needles caused by atmospheric emissions of kraft pulp mills. *Chemosphere* 30:439–448
- Kalaji, M. H., Pietkiewicz, S. 1993. Salinity effects on plant growth and other physiological processes. *Acta Physiologiae Plantarum* 15:89-124
- Kozlowski, T. T. 1997. Responses of woody plants to flooding and salinity. *Tree Physiology Monograph* 1:1-29.
- Laturnus, F., Fahimi, I., Gryndler, M., Hartmann, A., Heal, M. R., Matucha, M., Schöler, H. F., Schroll, R. 2005. Natural formation and degradation of chloroacetic acid and volatile organochlorines in forest soil. *Environmental Science and Pollution Research* 12:233-244

- Matucha, M., Uhlířová, H., Fuksová, K., Forcek, S. T. 2000. Halogenderiváty C₂-uhlovodíků a poškození lesa: Účinek kyseliny trichloroctové na smrk ztepilý. *Chem. Listy* 94:822-843
- Matucha, M., Forczek, S. T., Gryndler, M., Uhlířová, H., Fuksová, K., Schröder, P. 2003. Trichloroacetic Acid in Norway Spruce/Soil-System I. Biodegradation in Soil. *Chemosphere* 50:303-309.
- McCulloch, A. 2002. Trichloroacetic acid in the environment. *Chemosphere* 47:667-686
- Nilsen, E. T., Orcutt, D. M. 2000. The physiology of plants under stress. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- Norokorpi, Y., Frank, H. 1995. Trichloroacetic acid as a phytotoxic air pollutant and the dose-response relationship for defoliation of Scots pine. *Sci. Total Environ.* 160/161:459-463
- Öberg, G. 1998. Chloride and organic chlorine in soil. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 26:137-144
- Graedel, T. E., Keene, W. C. 1996. The budget and cycle of Earth's natural chlorine. *Pure & Appl. Chem.* 68:1689-1697
- Öberg, G. 2002. The natural chlorine cycle – fitting the scattered pieces. *Applied Microbiology and Biotechnology* 58:565-581
- Rodstedth, M., Stahlberg, C., Sandén, P., Öberg, G. 2003. Chloride imbalances in soil lysimeters. *Chemosphere* 52:381-389
- Semrádová, E. 2003. Poškození lesních porostů posypovou solí. Lesní práce, [http://lesprace.silvarium.cz/content/view/608/Poškozování lesních porostů posypovou solí \(staženo dne 23.2.2007\)](http://lesprace.silvarium.cz/content/view/608/Poškozování%20lesních%20porostů%20posypovou%20sól%20(staženo%20dne%2023.2.2007))
- Schöler, H. F., Keppler, F., Fahimi, I. J., Niedan, V. W. 2003. Fluxes of trichloroacetic acid between atmosphere, biota, soil, and groundwater. *Chemosphere* 52:339–354
- Svensson, T., Sandén, P., Bastviken, D., Öberg, G. 2007. Chlorine transport in a small catchment in southeast Sweden during two years. *Biogeochemistry* 82:181-199
- Towsend, A., M., 1984. Effect of Sodium Chloride on Tree Seedlings in Two Potting Media. *Environmental Pollution Series A-Ecological and Biological* 34:333-344
- Uhlířová, H., Šebková V. 2001. Znečištěné ovzduší a lesy. V. Chlor, chlorovodík a chloridy. *Zprávy lesnického výzkumu* 46:25-30
- Uhlířová, H., Matucha, M., Forcek, S. T. 2002. Účinky chloroctových kyselin na smrk ztepilý (*Picea albies*/L./Karst). *Zprávy lesnického výzkumu* 47:16-20
- Vyhrálek, V., Hejzlar, J., Hejzlarová, V., Svobodová J., Mužík, R., Přibylová, A., Čurnová, A., Král, P., 2004. Reálné koncentrace chloridových iontů v povrchových vodách z komunikací na 10 vybraných úsecích silnic v zimním období 2003/2004. EIA SERVIS s.r.o., České Budějovice
- Vyšná, V. 2007. Vplyv posypu ciest chloridmi na príťahľy lesný ekosystém. Diplomová práce, Univerzita Karlova
- Winterton, N. 2000. Chlorine: the only green element - towards a wider acceptance of its role in natural cycles. *Green Chemistry* 2:173-225.