

---

**GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKA**  
**LESNÁ BIOMASA**  
**GEOCHEMICAL ATLAS OF SLOVAKIA**  
**FOREST BIOMASS**



Geologická služba Slovenskej republiky

---

MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY  
SEKCIA GEOLÓGIE A PRÍRODNÝCH ZDROJOV  
GEOLOGICKÁ SLUŽBA SLOVENSKEJ REPUBLIKY  
LESNÍCKY VÝSKUMNÝ ÚSTAV

**GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKA**  
**LESNÁ BIOMASA**  
**GEOCHEMICAL ATLAS OF SLOVAKIA**  
**FOREST BIOMASS**

Bratislava 1996

Autor / Author  
**Ing. Blanka Maňková, CSc.**

Spolupracovali / Assistance  
*Chemické analýzy / Chemical analyses*  
**Ing. Mária Klinčeková (1)**

*Monitoring stavu lesa / Forest condition monitoring*  
**Ing. Jozef Pajtik (1)**

*Geológia / Geology*  
**RNDr. Jozef Hók (2)**  
**RNDr. Peter Kováč PhD. (2)**

*Počítačové spracovanie / Computer processing*  
**RNDr. Ján Girman (2)**  
**Ing. Tomáš Bucha (1)**  
**RNDr. Ivan Zvara (3)**

Zúčastnené organizácie / Cooperating institutions

- |  |   |  |
|--|---|--|
| (1) <b>Lesnícky výskumný ústav</b><br><b>T. G. Masaryka 22</b><br><b>960 92 Zvolen</b><br><b>tel.: +42 855 320 316</b><br><b>fax: +42 855 233 97</b> | (2) <b>Geologická služba SR</b><br><b>Mlynská dolina 1</b><br><b>817 04 Bratislava</b><br><b>tel.: +42 7 37 051 11</b><br><b>fax: +42 7 371 940</b> | (3) <b>Esprit, spol. s r.o.</b><br><b>Pletiariska 2</b><br><b>969 00 Banská Štiavnica</b><br><b>tel.: +42 859 621 230</b><br><b>fax: +42 859 621 230</b> |
|--|---|--|

Vedecký redaktor / Scientific editor  
**RNDr. Kamil Vrana, CSc.**

Recenzenti / Reviewed by  
**Prof. Ing. Eduard Bublinc, CSc., Doc. RNDr. Miloslav Kuhn, CSc.**

Vydala / Issued by  
**Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava**

DTP a pre-press  
**Esprit, spol. s r.o., Banská Štiavnica**

Tlač / Printed by  
**AXEL s.r.o., Košice**

© Geologická služba Slovenskej republiky, 1996

ISBN 80-85314-51-7

Ochrana životného prostredia sa stala naliehavým celosvetovým problémom. Nie je to ináč ani na Slovensku, kde sa s hospodárskym vývojom v posledných desaťročiach postupne zhoršovalo životné prostredie. V niektorých slovenských regiónoch vznikli z tohto hľadiska až krízové situácie. Súčasná spoločnosť stojí preto pred úlohou komplexne riešiť problematiku ochrany životného prostredia, aby sa v čo najkratšom čase dosiahla ekologická rovnováha a aby sa pri predpokladanom dynamickom rozvoji ekonomiky racionálne využívali prírodné zdroje krajiny.

Nenahradiťnú úlohu pri riešení problémov životného prostredia plní geológia. Vyplýva to z toho, že prírodné prostredie ako subsystém životného prostredia je v rozhodujúcej miere determinované geologickým prostredím. Pritom prírodné prostredie tvorí hmotnú podstatu, rámec ostatných subsystémov životného prostredia, t. j. technických, ekonomických a sociálnych faktorov. Geologický výskum a prieskum svojimi výsledkami vždy, či už priamo alebo nepriamo, vplýval i na stav poznatkov o životnom prostredí na území Slovenska. Preto je nevyhnutné, aby sa na riešenie najaktuálnejších problémov ochrany a tvorby životného prostredia zamerlal ucelený geologický projekt, aby sa využili dosiaľ získané i nové poznatky o stave geologického prostredia a aby sa výsledky tohto úsilia predložili verejnosti v súbernej podobe a forme.

S týmto cieľom Geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave spolu s ďalšími geologickými a prírodovedne orientovanými inštitúciami predložili roku 1990 projekt *Výskum geologických faktorov životného prostredia*. Komplexnosť tohto projektu utvára podmienky, aby sa geologické poznatky mohli oveľa plnšie uplatniť pri ochrane životného prostredia na Slovensku. V rámci projektu sa uskutočnilo geochemické mapovanie nášho územia s cieľom zistiť distribúciu obsahov chemických prvkov v hlavných zložkách životného prostredia – v horninách, pôdach, riečnych sedimentoch, podzemných vodách, lesnej biomase – a zároveň regionálne charakterizovať rádioaktivitu na území Slovenskej republiky.

Predkladané dielo, zamerané na lesnú biomasu, je druhou časťou súbernej edície *Geochemický atlas Slovenska*, ktorú z poverenia Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky vydáva Geologická služba Slovenskej republiky. Ďalšie časti edície sú zamerané na podzemné vody, riečne sedimenty, pôdy, rádioaktivitu územia Slovenska a chemické zloženie hlavných horninových typov z celého územia Slovenskej republiky. Súborným dielom *Geochemický atlas Slovenska* slovenská geológia poskytuje nevyhnutné podklady objektívneho hodnotenia kvalitatívnych parametrov štátneho územia, a tým aj východiská racionálneho rozhodovania v oblasti ekologickej politiky Slovenskej republiky. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, ktoré prostredníctvom svojej Sekcie geológie a prírodných zdrojov zabezpečuje pre túto politiku všetky nevyhnutné poznatky o geologickej stavbe, surovinách, vodách a ostatných geologických faktoroch prírodného prostredia, vydaním *Geochemického atlasu Slovenska* významne prispeje k objektívnemu posúdeniu stupňa znečistenia hlavných zložiek životného prostredia, čo má mimoriadny význam aj v kontexte zahraničných vzťahov Slovenskej republiky.

Chcem poďakovať riešiteľskému kolektívu Geologickej služby Slovenskej republiky i kooperujúcim organizáciám za kvalitnú prácu, ktorej vysoká odborná úroveň umožní Slovensku zaradiť sa medzi najvyspelejšie krajiny, pokiaľ ide o poznávanie geologického prostredia územia štátu. V mene ministerstva zároveň vyslovujem presvedčenie, že toto dielo sa v sfére ekológie a environmentalistiky plne využije na prospech občanov Slovenskej republiky. *Geochemický atlas Slovenska* je aj významným vkladom našej republiky k pripravovanému *Geochemickému atlasu Európy*, ktorý je jedným z cieľov *Medzinárodného geologického korelačného programu (IGCP) č. 360 Global Geochemical Baselines*, v širšom kontexte zameraného na poznanie geochemických a geochemicko-environmentálnych črt jednotlivých kontinentov Zeme.

The environmental protection has become an urgent global problem. This is very similar also in Slovakia, where in the last decades the environment subsequently deteriorated due to economic progress. From this point of view even critical situations in some Slovak regions originated. Therefore, the present-day society has to solve the task of environmental protection in a complex way, in order to reach the ecological equilibrium in the shortest possible time and in order to use the natural resources of the country reasonably, assuming dynamic evolution of the economy.

Geology has an irreplaceable function in the solution of environmental problems. It results from the fact, that the natural environment as an environmental subsystem is predominantly influenced by the geological environment. And the natural environment forms a basis, a framework of other environmental subsystems, that means technical, economic and social factors. Geological survey and exploration with their results have ever, directly or not, influenced also the state of the environmental information at the territory of Slovakia. Therefore it is necessary to focus a complex geological project on the solution of the most actual problems of the environmental control and protection, in order to use both, older and more recent information about the state of geological environment, and, in order to submit the results of this effort to the public in a complete shape and form.

Following this aim, in the year 1990, Dionýz Štúr Institute of Geology together with other geological and natural sciences oriented institutions, submitted the project *Research of the Geological Factors of the Environment*. The complexity of this project forms conditions for much better use of geological information in the environmental protection in Slovakia. As a part of the project, the geological mapping of our regions was performed, with the aim to determine the distribution of the chemical elements in the main environmental components – rocks, soil, stream sediments, ground waters, forest biomass – and simultaneously to characterise the radioactivity at the territory of Slovak Republic.

The submitted work, focused on forest biomass, is the second part of the *Geochemical Atlas of Slovakia* summary edition, which was published by Geological Survey of Slovak Republic under the supervision of the national Ministry of the Environment. Next parts of the edition are focused on ground waters, stream sediments, soils, radioactivity and main rock types at the territory of Slovak Republic. With the integrated work *Geochemical Atlas of Slovakia*, provide the Slovak geology necessary foundations for objective evaluation of qualitative parameters of the state territory, and by this way also the bases for reasonable decisions in the Slovak environmental policy. Section of Geology and Natural Resources under the Ministry of the Environment of the Slovak Republic provides all necessary information about the geological structure, raw materials, waters and other geologic environmental factors for the above policy. The publishing of the *Geochemical Atlas of Slovakia* will significantly contribute to the objective evaluation of the main environmental components contamination degree, which is extremely important also in the context of foreign relations of Slovak Republic.

I would like to thank the realisation team at the Geological Survey of Slovak Republic and the co-operating organisations for their excellent work. The high professional level of this work permits Slovakia to enter the group of most advanced countries, concerning the knowledge of geological environment of the state territory. In behalf of the Ministry I simultaneously express my persuasion, that this work will be utilized in the fields of ecology and environmentalism for the benefit of the citizens of Slovak republic. *Geochemical Atlas of Slovakia* is also an important contribution of our republic to the prepared *Geochemical Atlas of Europe*, one of the goals of the International Geological Correlation Program (IGCP) no. 360 *Global Geochemical Baselines*, within the more general context focused on getting the deeper knowledge of geochemical and geochemical-environmental features of particular continents of the World.

*Jozef Zlocha*

Jozef Zlocha  
minister životného prostredia Slovenskej republiky  
Minister of the Environment of the Slovak Republic

## OBSAH

1.	PREDSLOV	7
2.	ÚVOD	8
3.	KONCEPCIA ATLASU	10
4.	METODIKA PRÁCE	11
4.1.	Odber vzoriek	11
4.2.	Prípravné práce	11
4.2.1.	Mineralizácia	11
4.3.	Analytické práce	11
4.3.1.	Stanovenie ortuti	13
4.3.2.	Stanovenie fluóru	13
4.3.3.	Stanovenie síry	13
4.3.4.	Stanovenie dusíka	13
4.4.	Kontrola správnosti analytických výsledkov	13
4.5.	Röntgenová analýza povrchových častíc na stanovenie exogénneho obsahu prvkov	13
4.6.	Štatistické vyhodnotenie	13
4.7.	Spracovanie údajov a tvorba máp	14
5.	VÝSLEDKY A DISKUSIA	18
5.1.	Stručný prehľad geologickej stavby Slovenska	18
5.2.	Informácie o lesných drevinách a ich zdravotnom stave	18
5.3.	Emisné zaťaženie a imisné depozičné typy	20
5.4.	Chemické prvky v lesnej biomase Slovenska	22
5.4.1.	Endogénny obsah prvkov	22
5.4.2.	Exogénny obsah prvkov	25
6.	OPIS PRVKOV A GEOCHEMICKÉ MAPY	28
	Geologická mapa	30
	Hliník	32
	Arzén	34
	Bárium	36
	Berylium	38
	Vápnik	40
	Kadmium	42
	Kobalt	44
	Chróm	46
	Meď	48
	Fluór	50
	Železo	52
	Ortuť	54
	Draslík	56
	Lítium	58
	Horčík	60
	Mangán	62
	Dusík	64
	Sodík	66
	Nikel	68
	Olovo	70
	Rubídium	72
	Síra	74
	Selén	76
	Stroncium	78
	Vanád	80
	Zinok	82
7.	ZÁVER	84
8.	POĎAKOVANIE	85
9.	LITERATÚRA	86

## CONTENTS

1.	FOREWORD	7
2.	INTRODUCTION	8
3.	ATLAS CONCEPTION	10
4.	APPLIED METHODS	11
4.1.	Collecting Samples	11
4.2.	Preparatory Works	11
4.2.1.	Mineralization	11
4.3.	Analytical Works	11
4.3.1.	Mercury determination	13
4.3.2.	Fluorine determination	13
4.3.3.	Sulphur determination	13
4.3.4.	Nitrogen determination	13
4.4.	Checking the Accuracy of Analytical Results	13
4.5.	X-Ray Analysis of Exogenic Elemental Contents in Surficial Particles	13
4.6.	Statistical Evaluation	13
4.7.	Data and map processing	14
5.	RESULTS AND DISCUSSION	18
5.1.	A Brief review of the Geological Structure of Slovakia	18
5.2.	Information on Forest Tree Species and their Health State	18
5.3.	Emission Loading and Imisssion-Deposition Types	20
5.4.	Chemical Elements in Slovakia's Forest Biomass	22
5.4.1.	Endogenic content of elements	22
5.4.2.	Exogenic elemental contents	25
6.	ELEMENTAL DESCRIPTION AND GEOCHEMICAL MAPS	28
	Geological map	30
	Aluminium	32
	Arsenic	34
	Barium	36
	Beryllium	38
	Calcium	40
	Cadmium	42
	Cobalt	44
	Chromium	46
	Copper	48
	Fluorine	50
	Iron	52
	Mercury	54
	Potassium	56
	Lithium	58
	Magnesium	60
	Manganese	62
	Nitrogen	64
	Sodium	66
	Nickel	68
	Lead	70
	Rubidium	72
	Sulphur	74
	Selenium	76
	Strontium	78
	Vanadium	80
	Zinc	82
7.	CONCLUSION	84
8.	ACKNOWLEDGEMENTS	85
9.	REFERENCES	86

## 1. PREDSLOV

Jedným z najkomplexnejších programov geochemického mapovania národných území, ktoré sa uskutočňuje ako súčasť *Medzinárodného geologického korelačného programu* (IGCP) č. 259 od roku 1988 (od roku 1992 IGCP č. 360 *Global Geochemical Baselines*), je projekt geochemického mapovania územia Slovenskej republiky. Realizuje sa od roku 1991, jeho koordinátorom je Geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave a na riešení sa zúčastňuje niekoľko ďalších organizácií. Geochemické mapovanie slovenského územia sa zameriava na riečne sedimenty, podzemné vody, horniny, lesnú biomasu, pôdy a rádioaktivitu. V prípade lesnej biomasy je hlavným riešiteľským pracoviskom Lesnícky výskumný ústav vo Zvolene.

Predkladané dielo vychádza v edícii *Geochemický atlas Slovenska* ako jej druhá časť a je venované lesnej biomase. Geochemické štúdium lesnej biomasy bolo začlenené do projektu regionálneho geochemického mapovania preto, aby sa dosiahlo čo najkomplexnejšie poznanie základných geochemických črt slovenského územia. Chemické zloženie biomasy a jeho vzťah ku geochemickému charakteru hornín, zvetralín, pôd a vôd nie je len objektom vedeckého záujmu geochemikov, ale má aj bezprostredný praktický význam pre poznanie regionálnych zmien v chemizme biomasy. Tie nemusia byť len dôsledkom prirodzených stanovíštných rozdielov, ale aj negatívnych antropogénnych vplyvov. Preto treba pokladať geochemické mapovanie biomasy za integrálnu súčasť prehlbovania regionálnych geochemických poznatkov o našom území. Takýto druh mapovania má však i svoj nezanedbateľný medzinárodný aspekt, pretože umožňuje objektívne začleniť slovenské územie do medzinárodných interpretačných schém, predovšetkým v súvislosti s hodnotením úrovne poškodenia lesných ekosystémov.

Je zrejmé, že výskum chemického zloženia biomasy je z vecného aj metodického hľadiska veľmi široký a komplikovaný. V našom prípade sme sa zamerali len na lesnú biomasu, teda z objemového hľadiska podstatnú časť rastlinnej biomasy na našom území. Pritom sa využili poznatky z prebiehajúceho výskumu trvalých monitorovacích plôch v lesoch Slovenskej republiky, ktorý je súčasťou dlhodobějších výskumných zámerov Lesníckeho výskumného ústavu vo Zvolene.

Dôležitou zložkou riešenia problematiky geochemického mapovania územia Slovenskej republiky je široká a plodná medzinárodná spolupráca v metodike odberu vzoriek aj v problematike chemických analýz špecifického vzorkového materiálu a kontroly analytických výsledkov.

Všetky spomínané aspekty podrobne rozoberá predkladané dielo. Verím, že bude významným prínosom nielen pre geochémiu ako vednú disciplínu (objektívne stanovovanie fónových koncentrácií chemických prvkov v hlavných zložkách zemského telesa), ale aj pre prax, že sa uplatní pri riešení problémov ekologickej politiky štátu, predovšetkým v lesnom hospodárstve pri zisťovaní príčin degradácie lesných pôd a porastov.

Dovoľte, aby som poďakoval riešiteľskému kolektívu Lesníckeho výskumného ústavu za vykonanú prácu pri tvorbe jednej z najnáročnejších častí edície *Geochemický atlas Slovenska*. Osobitná vďaka patrí hlavnej riešiteľke a autorke tohto diela pani Ing. Blanke Maňkovskej, CSc.

## 1. FOREWORD

The project of geochemical mapping of the Slovak territory which started in 1991 ranks among the most complex programmes of geochemical mapping of national territories included in the *International Geological Correlation Programme* (IGCP). Coordinated by the Dionýz Štúr Institute of Geology, the project involves a number of other organizations. The geochemical mapping of Slovakia's territory is aimed at stream sediments, groundwaters, rocks, forest biomass, soils and radioactivity in the territory concerned. Forest biomass is the responsibility mainly of the Forest Research Institute at Zvolen.

The submitted work published as part two of the Geochemical Atlas of Slovakia deals with forest biomass. Geochemical study of forest biomass has been included in the regional geochemical-mapping project so that essential geochemical characteristics of Slovakia's territory are recognized as comprehensively as possible. The biomass chemistry and its relationship to the geochemical character of rocks, weathered overburden, soils and waters is not investigated just for purely scientific reasons but also because it has a direct practical impact on the knowledge of regional changes in biomass chemical composition which may result not only from natural differences between individual sample sites but also from adverse human activities. That is why the geochemical mapping of biomass must be considered as an integral part of regional geochemical knowledge on Slovakia's territory. This kind of mapping, however, also has a major international aspect as it allows to objectively include our territory into international interpretation schemes, mainly as regards the evaluation of damage to forest ecosystems.

The research of biomass chemistry obviously is a wide and comprehensive one as to both its subject and methods applied. Our attention focused only on forest biomass which clearly dominates by volume plant biomass in Slovakia's territory. In our investigations we applied data gathered by ongoing monitoring of permanent monitoring areas in Slovak forests which is part of a long-term research carried out by the Forest Research Institute at Zvolen.

The geochemical mapping of the Slovak territory entailed wide and fruitful international cooperation in the field of sampling techniques, chemical analyses of specific materials and check analyses.

All the above aspects are described in detail in the submitted work which, I firmly believe, will be a major contribution to geochemistry as a scientific discipline (objective determination of background concentrations of chemical elements in the main constituents of the earth), but mainly to practical resolving of Slovakia's serious environmental problems mainly in forestry by finding out the causes of degradation of forest soils and vegetation.

Finally, I wish to thank the authors with the Forest Research Institute for their work in the compilation of one of the Atlas's most arduous parts. Special gratitude goes to the chief researcher and author of this part Mrs. Blanka Maňková.

RNDr. Kamil Vrana, CSc.  
koordinátor projektu  
project coordinator

## 2. ÚVOD

V geologickej histórii Zeme sa niektoré znečisťujúce látky nachádzali v atmosfére zrejme v oveľa vyšších koncentráciách ako dnes. Postupne boli z atmosféry vymývané a ukladali sa na pevniny a do oceánov. Z globálneho kolobehu látok sa dostávali veľmi pomaly. Pomalosť tohto procesu umožňovala flóre v daných geologických obdobiach, aby sa prispôbovala postupným zmenám. Pritom tie rastlinné druhy, ktoré neboli schopné prispôbiť sa, postupne zanikli. Toto vypadávanie látok z kolobehu a ich depozícia trvali stámióny rokov. V súčasnosti sa však látky do prírodného prostredia vracajú neporovnateľne rýchlejšie, v rozpätí maximálne dvoch-troch storočí. Je isté, že flóra sa chce zmenám životných podmienok prispôbiť, vyvstáva však otázka, či bude mať dosť času na takúto reakciu a či sa jej to vôbec podarí. Chradnutie lesov na Slovensku túto otázku jednoznačne podčiarkuje.

Zemskú kôru môžeme pokladať za prírodný rezervoár všetkých chemických prvkov biosféry. Viac ako 99 % z jej celkovej hmoty tvorí osem z 88 v prírode sa vyskytujúcich prvkov. Kôra sa skladá zo 46,4 % kyslíka, 28,15 % kremíka, 8,23 % hliníka, 5,63 % železa, 4,15 % vápnika, 2,36 % sodíka, 2,33 % horčíka a 2,09 % draslíka. Kyslík je jediný nekov medzi najfrekvencovanejšími prvkami zemskej kôry. Ostatných 80 prvkov je v nej zastúpených menej ako jedným percentom.

Hlavná frakcia čerstvej hmoty živých organizmov, ktoré metabolizujú, obsahuje priemerne 85 – 90 % vody. Sušina rastlinných organizmov sa skladá najmä z týchto prvkov: uhlík (50 %), kyslík (38,4 %), vodík (6,5 %), dusík (1,5 %), fosfor (0,2 %), síra (0,3 %) a alkalické kovy a kovy alkalických zemín – draslík (1,9 %), vápnik (1,0 %) a horčík (0,2 %).

V protiklade k zemskej kôre sa hlavná hmota organického života skladá z nekovov. Na základe zvýšeného výskytu vo vegetácii deväť z nich označujeme ako makroelementy. Prvky, ktoré sú životne dôležité pre rastliny v nižších koncentráciách sa nazývajú mikroelementy. Medzi ne patrí chlór ( $2000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), kremík ( $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), mangán ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), sodík ( $150 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), železo ( $150 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), zinok ( $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), bór ( $40 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), meď ( $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), chróm ( $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), molybdén ( $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a kobalt ( $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Obidve skupiny, makro- a mikroelementy, sú nevyhnutné pre rast a normálny vývoj vegetácie. Vo výžive rastlín ich nemôže nahradiť nijaký iný prvok. Nazývame ich preto esenciálnymi.

Ako vzorkový materiál na geochemické mapovanie sa využívajú lišajníky, machy a vyššie rastliny. Možnosť sledovať obsah kovov a stav výživovo významných prvkov životného prostredia na základe listovej analýzy namiesto priameho merania imisii v ekosystéme sa intenzívne využíva viac ako 25 rokov. Vyššie rastliny sú pritom výhodné pre veľké rozmery svojich asimilačných orgánov. Prvky sa z nich separujú oveľa ľahšie ako z machov a lišajníkov. Vyššie rastliny majú dobre vyvinuté vodivé tkanivá, čo umožňuje premiestňovanie všetkých mobilných prvkov. Viacerí autori dokázali, že asimilačné orgány lesných drevín z kontaminovaných oblastí možno pokladať za akumuláciu monitor, pričom je však veľké množstvo prvkov (tzv. exogénny obsah) uložených na povrchu alebo vo voskovej vrstve.

Pri výbere lesných drevín bolo treba brať do úvahy poznatky o biologickej variabilite medzi jednotlivými druhmi alebo jedincami tých istých druhov a ich orgánmi, napr. ochlpené a drsné listy sú lepším akumulátorom ako listie s hladkým povrchom (DEU – KREB, 1990). Obsah viazaných kovov v asimilačných orgánoch vykazuje sezónnu variabilitu, pričom koniec vegetačného obdobia znamená najvyššie koncentrácie. Podobne to platí o koncentráciách v starších ročníkoch ihličia. Transpirácia je dôležitá pri transporte prvkov z koreňov do asimilačných orgánov. Dreviny, ktoré rastú v tieni, akumulujú menej kovov ako dreviny na slnečných miestach. Z tých istých príčin môžu asimilačné orgány z vrcholcov stromov akumulovať viac prvkov ako zo spodnej časti koruny. Anatomia asimilačných orgánov a ich relatívna hmotnosť závisí od vodných a svetelných podmienok. Zatiažené listy sú ľahšie ako nezatiažené, čo treba brať do úvahy pri prepočte koncentrácie na sušinu. Poškodené tkanivá obsahujú nižšiu hladinu kovov ako normálne tkanivá (REIJONEN – NUORTEVA, 1990). Variabilita koncentrácie prvkov závisí od parametrov vzorkovania (WAGNER, 1990).

Vyššie rastliny ako akumulatívny monitor majú najmä tú výhodu, že ich fyziológiu, ekológiu a morfológiu poznáme lepšie ako pri nižších rastlinách. Na rozdiel od nižších rastlín, ktoré vedú určovať iba špecialisti, na určenie väčšiny vyšších rastlinných druhov nie je potrebná osobitná odbornosť. Lesné dreviny sú navyše dôležitý interceptor v lesných ekosystémoch (WITTIG, 1990). Preto má využívanie asimilačných orgánov lesných drevín ako akumulatívneho monitora veľkú ekologickú závažnosť. Veľa druhov

## 2. INTRODUCTION

Over the geological history of the Earth, some pollutants were probably much more abundant in the atmosphere than at present. They were gradually washed out of the atmosphere and deposited on the continents and in the oceans. Thus they were extremely slowly removed from the global circulation of elements. The process was so slow that the flora of the past geological eras had time enough to adapt to the changes. Those plant species which were unable to comply with these changes died out little by little. The process of matter removal from the circulation and its deposition took hundreds of millions of years. Nowadays, however, the elements return to the environment much faster – in a time span as short as two or three centuries. The flora surely wants to adapt to the changing environment, but it is questionable whether it will have time enough and whether it will ultimately succeed in it. The degeneration of Slovakia's forests is a very clear evidence of this.

The earth's crust may be regarded as a natural reservoir of all chemical elements in the biosphere. 8 from a total of 88 natural elements make up more than 99% of the earth's crust weight. Oxygen accounts for 46.4% of the crust, silicon 28.15%, aluminium 8.23%, iron 5.63%, calcium 4.15%, sodium 2.36%, magnesium 2.33% and potassium 2.09%. Oxygen is the only nonmetallic element among the eight most abundant elements in the earth's crust. All the other 80 elements combined make up less than 1%.

Water is the main fraction of live metabolizing organisms as they contain on average 85 – 90% of it. Dried bodies of plants are dominated by carbon (50%), oxygen (38.4%), hydrogen (6.5%), nitrogen (1.5%), phosphorus (0.2%), sulphur (0.3%), alkali metals and alkali-earth metals.

In contrast to the earth's crust, organisms are composed mostly of nonmetals. Thanks to their increased contents in vegetation, nine elements are referred to as macroelements. Elements whose concentrations in plants are lower but still are crucial for their life are called microelements. These comprise chlorine ( $2000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), silicon ( $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), manganese ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), sodium ( $150 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), iron ( $150 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), zinc ( $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), boron ( $40 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), copper ( $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), chromium ( $1.5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), molybdenum ( $0.5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), and cobalt ( $0.2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Both macro- and microelements are indispensable to growth and normal life of vegetation, and can be replaced by no other element. Therefore they are referred to as essential.

Geochemical mapping focuses on lichens, mosses and higher plants. The possibility to monitor metal contents and state of essential nutrient elements in the environment through foliar analysis instead of direct measuring of imissions in the ecosystem has been intensively studied for more than 25 years. Higher plants are suitable for the purpose because are bigger and their foliage are much easier to separate than those of mosses and lichens. Higher plants have well developed vascular systems to transport all mobile elements. Many works prove that foliage of forest tree species from contaminated areas can serve as an accumulation monitor, many of the elements (so-called exogenic content) being stored on their surface or in their wax layer.

The selection of the forest tree species to be investigated was based on the knowledge of biologic variability between individual species, individual plants of the same species and their organs. For example, hairy and rough leaves are better accumulators than those with smooth surface (DEU and KREN, 1990). The contents of metals bonded on leaves display seasonal variability – the highest concentrations occur at the end of the vegetation season and the same applies to concentrations in older, several-year-old needles. Transpiration plays an important role in the transport of elements from roots to leaves. Tree species growing in shade accumulate less metals than those in sunny places. For the same reason, foliage in higher parts of tree tops can amass more elements than those from the lower section. The anatomy and relative weight of leaves depend also on the amount of water and light available. Shady leaves are lighter-in-weight than ones exposed to sunlight, a fact that must not be ignored in the conversion of elemental concentration into dry matter. Damaged tissues contain less metals than healthy ones (REIJONEN and NUORTEVA, 1990). The variability of elemental concentration is also controlled by sampling parameters (WAGNER, 1990). Higher plants are better accumulation monitors than lower plants, because the physiology, ecology and morphology of the former are known in more detail. Unlike lower plants which can be identified only by specialists, higher ones can be identified also by fairly inexperienced staff. In addition, forest tree species are a significant interceptor in forest ecosystems

lesných drevín je dostupných vo veľkom množstve a väčšina je porovnateľne toxitolerná (vyskytujú sa aj v oblastiach s vysokým znečistením ovzdušia, napr. v mestských centrách, v priemyselných oblastiach, resp. popri vozovkách). Lesné dreviny umožňujú aj retrospektívny monitoring (analýzou stromových prírastkov).

Geochemickému mapovaniu vyhovujú dreviny *Pinus sylvestris* L., *Picea abies* Karst., *Fagus sylvatica* L. a *Quercus* species. Všetky tieto druhy sú rozšírené v Európe, a preto sú veľmi vhodnými objektmi výskumu aj na Slovensku.

Účelom atlasu je podať celkový pohľad o elementovom koncentračnom kadastrovi na základe materiálu získaného odberom asimilačných orgánov lesných drevín Slovenska.

(WITTIG, 1990). That is why foliage of forest tree species are extremely useful accumulation monitors in ecologic investigations. Many species of forest trees are abundant in nature and the majority of them are relatively toxitolernant (they grow also in severely polluted areas, such as city centres, industrial areas and near busy roads). Forest tree species allow also retroactive monitoring through an analysis of tree growth rings.

Woody plants suitable for geochemical mapping include *Pinus sylvestris* L., *Picea abies* Karst., *Fagus sylvatica* L. and *Quercus* species. All these species are widely distributed in Europe and therefore are also very useful in investigations in Slovakia, too. The Atlas's objective is to give an overall review of elemental concentrations based on foliage of forest tree species collected in Slovakia.

### 3. KONCEPCIA ATLASU

Geochemické mapovanie lesnej biomasy (asimilačných orgánov lesných drevín) sa v Lesníckom výskumnom ústave začalo roku 1965 ako súčasť zisťovania príčin poškodenia lesných porastov. Výskumy v okolí významného zdroja emisií v Žiari nad Hronom viedli k záverom, že lesné porasty sú vďaka svojmu filtračnému efektu vystavené intenzívnemu pôsobeniu kyslo pôsobiacich škodlivín. Podobné poznatky o zafažení lesných porastov v blízkom okolí emisných zdrojov sa zistili napríklad aj v oblasti Lubeník, Jelšava, Krompachy, Nižná Slaná, Rudňany, Široká, Vajsková, Dubová a Strážske. Po roku 1980, keď sa prejavilo výrazné poškodenie na väčších plochách aj vo vyšších polohách, venovala sa pozornosť lesným porastom v Tatranskom národnom parku (TANAP), v Národnom parku Nízke Tatry (NAPANT), na hornej Orave a v Beskydoch.

Potreba geochemického mapovania asimilačných orgánov lesných drevín vyplynula z požiadavky zistiť možné príčiny chradnutia lesných ekosystémov Slovenska. S pribúdaním ekologických problémov v minulých rokoch vyvstávala aj nevyhnutnosť porozumieť „správaniu sa“ chemických prvkov.

Mapovanie prispelo k rozvoju metód zberu vzoriek asimilačných orgánov lesných drevín, zaobchádzania s nimi a ich analýzy, ale vyžiadalo si aj primeranú jednoduchú a zrozumiteľnú formu prezentovania veľkého množstva získaných poznatkov. Skúsenosti v tejto oblasti boli základom prípravy geochemickej mapy lesnej biomasy.

*Lesná biomasa*, druhá časť edície *Geochemický atlas Slovenska*, je určená nielen odborníkom, ale aj širšiemu okruhu záujemcov, u ktorých nemožno predpokladať rozsiahlejšie predchádzajúce znalosti lesníctva a geochemie. Preto jej text obsahuje základné informácie o lesných drevinách na Slovensku a hodnotenie ich zdravotného stavu. Osobitná pozornosť sa venuje opisu prvkov z hľadiska ich esenciality, toxicity a antropogénnej záťaže so zameraním na vybrané priemyselné oblasti a horské lesy, čo sa nezaobíde bez použitia špeciálnych lesníckych a geologických termínov.

Študijný materiál pre druhú časť *Geochemického atlasu* predstavovali vzorky asimilačných orgánov lesných drevín z 3062 odberových miest v sieti 4 × 4 km (v priemyselných oblastiach v zhustenej sieti 1 × 1 km). Atlas sleduje základnú distribúciu chemických prvkov v lesnej biomase Slovenska, opisuje použitý vzorkový materiál, zaobchádzanie s ním a výsledky jeho analýzy. Získané poznatky ako celok sú uložené v organizovanej databáze Lesníckeho výskumného ústavu a záujemcovia o ich využitie môžu o ne toto pracovisko požiadať.

Štvrtá kapitola obsahuje informácie o lesných drevinách, prehľad o distribúcii prvkov (stredné koncentrácie 26 elementov) v asimilačných orgánoch lesných drevín na Slovensku a výsledky röntgenových analýz usadených častíc v ich prieduchoch. Údaje o výskyte prvkov v zemskej kôre a v pôde sú prevzaté z literatúry. Časť B sa zaoberá geochemiou 26 študovaných prvkov v abecednom poradí ich chemických symbolov a poskytuje informácie o prvkoch obsiahnutých v jednotlivých druhoch lesných drevín. Mapy názorne ukazujú distribúciu prvkov v lesnej biomase krajiny. Ako sa v texte zdôrazňuje, výber máp sledoval základný, a nie špecifický účel, takže ukazujú iba niektoré, v budúcnosti typické distribúcie prvkov a poskytujú iba časť celkových informácií, ktoré by sa mohli extrahovať z údajov. Osobitná pozornosť sa venuje distribúcii prvkov v piatich priemyselných oblastiach, jednej vojenskej oblasti a v piatich horských lesoch. Ako doplnok geochemických máp slúžia mapy, na ktorých je celková záťaž imisiami vyjadrená koeficientom zafaženia imisiami  $K_z$  a priesvitkové mapy odberových miest s uvedením vzorkovej dreviny (smreka – *Picea abies* Karst. a buka – *Fagus sylvatica* L.).

Použitý mapovací postup sprostredkuje nové informácie, užitočné pre environmentálne štúdium. Malé geochemické mapy zobrazujúce veľké územia sa môžu uplatniť v mnohých oblastiach vedeckej práce a praktickej činnosti. Možno ich využiť pri štúdiu distribúcie prvkov v zemskej kôre, prístupnosti výživovo významných či toxických elementov pre rastliny a napokon aj vplyvu človeka na prostredie.

### 3. ATLAS CONCEPTION

Geochemical mapping of forest biomass (foliage of forest tree species) started in 1965 as part of the Forest Research Institute's investigations aimed at finding the causes of forest damages. Investigations carried out in the vicinity of a major emission source at Žiar nad Hronom revealed that local forest stands were severely attacked by acid pollution through their filtration effect. Similar conditions were found in forest stands adjacent to other emission sources, such as those at Lubeník, Jelšava, Krompachy, Nižná Slaná, Rudňany, Široká, Vajsková, Dubová and Strážske. Since 1980, when severe damages were noted in higher elevations, much attention has been paid to forest stands in the Tatry National Park (TANAP), Nízke Tatry National Park (NAPANT), Upper Orava and Beskydy Mts.

Geochemical mapping of foliage of forest tree species was needed to find out possible reasons of the dying of Slovakia's forest ecosystems. This mapping contributed to the development of techniques to collect samples of foliage of forest tree species, sample treatment and analysis, and presentation of vast numbers of data in an easy-to-understand form. These techniques were also used to compile the forest-biomass geochemical map presented in this Atlas. The understanding of the behaviour of chemical elements has become increasingly important in recent years to face the growing environmental problems.

Second in this series, the *Geochemical Atlas of Slovakia*, part two: *Forest Biomass*, is not intended for experts only. It is a basic publication which can be read by anyone who has at least limited previous knowledge of forestry and geochemistry. The Atlas therefore gives essential information about Slovakia's forest tree species and assessment of their health condition. Special attention is paid to the essentiality, toxicity and anthropogeneous loading of elements on selected industrial areas and mountain forests. Specialized forestry and geological terms, which could not be avoided, are used in this Atlas.

The study material for the second part of the Geological Atlas included samples of foliage of forest tree species collected in 3062 sampling points on a 4 × 4 km grid (in industrial areas 1 × 1 km). The Atlas comprises a basic distribution of chemical elements in foliage of forest tree species in Slovakia, description of sampled matters and procedures to which they were subjected as well as analytical results. The data as a whole are stored in an organized database of the Forestry Research Institute and can be distributed for basic uses upon request.

Chapter 4 gives information on forest tree species, a review of elemental distribution in foliage of forest tree species (average contents of 26 elements) in Slovakia and results of X-ray analyses of particles deposited in stomata of foliage of forest tree species. For the sake of simplicity, the contents of elements in the earth's crust and in soil have been taken over from literature. Part B deals with the geochemistry of 26 investigated elements described in alphabetical order of their chemical formulae, and gives much information on individual species of forest trees. The selected maps best illustrate the elemental distribution in foliage of forest tree species throughout Slovakia. As is clearly stated in the text, these have been selected for basic rather than specific purposes, and therefore depict only some elemental distribution patterns which will be typical in the future and reveal only part of information which could be extracted from available data. Special attention is given to the distribution of elements in five industrial areas, one military area and five mountain forests. The geochemical maps are supplemented with those showing ratios of individual elements in beech and spruce foliage as well as with a transparent map of sampling points giving also the species of the tree species sampled (*Picea abies* Karst., *Fagus sylvatica* L.). The mapping technique applied is a good way to explain new information useful in environmental studies. Small geochemical maps showing large areas may be applied in many fields of scientific work and in practice. They can support investigations focused on elemental distribution in the earth's crust, availability of nutrients and toxic elements for plants, and the impact of humans on the environment.

## 4. METODIKA PRÁCE

### 4.1. Odber vzoriek

Odber vzoriek lesných drevín sa vykonával podľa zásad *Metodického pokynu odberu pôdy a asimilačných orgánov lesných drevín Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky podľa §22 zákona NR SR č. 15/1994 Zb. z. o hospodárení v lesoch a štátnej správe lesného hospodárstva* (MAŇKOVSKÁ – PAVLENDÁ, 1995) a medzinárodnej metodiky (ICP, 1994).

Vzorky asimilačných orgánov sa odoberali na permanentných plochách, ktoré boli situované na priesečníkoch 16 × 16 km (tzv. paneurópska sieť), potom v podrobnejšej sieti 4 × 4 km a napokon v okolí zdrojov exhalácií v sieti 1 × 1 km. Dovedna sa odoberali vzorky z 3062 plôch predovšetkým v porastoch II. vekového stupňa. Dbalo sa na to, aby stromy boli rozšírené na celej monitorovanej ploche, resp. v jej okolí a reprezentovali zdravotný stav porastu. Patrili do predominantnej a dominantnej triedy, reprezentatívnu strednú úroveň defoliácie mali ±5% a neboli napadnuté hmyzom ani hubami. Vzdialenosť medzi 15 stromami určenými na odber bola 10 – 15 m a boli to zástupcovia hlavnej dreviny.

Asimilačné orgány vybrané na odber vzoriek pochádzali z osvetlenej časti koruny, a to z jej hornej tretiny pri ihličnatých druhoch. Pri smreku (*Picea abies* Karst.) a jedli (*Abies alba* Mill.) sa odoberali z vetiev 7. praslenu, pri borovici (*Pinus sylvestris* L.) z vrcholového alebo druhého praslenu. Pri smrekovci (*Larix decidua* L.) sa použili vzorky odobraté z výhonov predchádzajúceho roka. Pri listnatých drevinách – buku (*Fagus sylvatica* L.) a dube (*Quercus* species L.) – sa na analýzu odoberali listy zo strednej časti letorastov vrcholových partií, pri ihličnatých druhoch vzorky z dvojročného ihličia.

Zber vzoriek vykonávali špecialisti pre monitoring z Lesníckeho výskumného ústavu Zvolen a Lesprojektu Zvolen v auguste 1993 a 1994. Kolektívna vzorka vznikla zmiešaním 15 vzoriek po ich vysušení.

### 4.2. Prípravné práce

Vzorky asimilačných orgánov sa analyzovali neumyté. Sušili sa 24 hod. pri teplote nepresahujúcej 80°C. Ihličie bolo oddelené od vetvičiek a listie od stoniek. Suché vzorky asimilačných orgánov boli dôkladne zomleté na jemný prášok a alikvótne podiely (15 jedincov na jednej ploche) boli dôkladne zhomogenizované.

#### 4.2.1. Mineralizácia

Do 150 ml kadičky sme navážili 1,5–2,0 g vysušenej zhomogenizovanej vzorky, pridali 7 ml konc. peroxidu vodíka p. p. a nechali stáť niekoľko hodín. Potom sme pridali 7 ml konc. kyseliny dusičnej p. p., premiešali, prikryli hodinovým sklíčkom a nechali mineralizovať pri laboratórnej teplote do budúceho dňa. Pridali sme 1 ml konc. kyseliny chloristej p. p. a opatrne zohrievali na elektrickej platni. Po skončení prudkej reakcie sa vzorka varila pri teplote 150°C až do úplného zmineralizovania. Potom sme ju prefiltrovali, premyli horúcou 5-percentnou kyselinou dusičnou a horúcou redestilovanou vodou, ochladili a doplnili po značku do 50 ml odmernej nádoby.

### 4.3. Analytické práce

V asimilačných orgánoch lesných drevín sme stanovovali endogénny obsah týchto prvkov: Al, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V a Zn.

Na stanovenie prvkov sme použili metódu atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS-F, AAS-ETA, AAS-MHS) (CANTEL, 1982; CIBULKA et al., 1991):

AAS-F: Al, Ba, Ca, Cu, K, Li, Fe, Mn, Mg, Na, Sr, Rb, Zn (tab. 1);

AAS-ETA: Co, Cd, Cr, Be, Ni, Pb, V (FULLER, 1977) (tab. 3);

AAS-MHS: As, Se (tab. 2);

TMA: Hg.

Pri práci sme študovali rušivé vplyvy matrixu a jeho potlačenie vhodnými prídavkami tlmivých roztokov a modifikátorov. Na stanovenie prvkov metódou AAS-ETA sa pre každý prvok vypracoval vhodný teplotný program podľa vyparovacích kriviek (tab. 4). Výsledky boli prerátané na sušinu, ktorá bola stanovená osobitne.

## 4. APPLIED METHODS

### 4.1. Collecting Samples

Samples of tree species have been taken in compliance with a *Methodic Instruction to Collect Soil and Foliage of Forest Tree Species issued by the Slovak Agriculture Ministry in accordance with §22 of the Slovak National Council Act No. 15/1994 on Managing Forests and State Administration of Forest Management* (MAŇKOVSKÁ and PAVLENDÁ, 1995) and international methodics (ICP, 1994).

The samples of foliage have been taken in permanent areas situated on the intersections of a 16 × 16 km pan-European grid. In addition, they were taken on a more detailed 4 × 4 km grid and near the sources of airborne pollution on a 1 × 1 km grid. A total of 3062 areas have been sampled in this manner, largely covered by plants of the second age category. Trees were distributed all over the permanent monitored area or in its vicinity and represented its health state. The trees belonged into a predominant or dominant class. The trees had representative medium defoliation ±5% and were not affected by insects or fungi. The 15 trees of the main species to be sampled were 10 – 15 m apart.

Foliage were collected from sectors exposed to sunlight in the upper third of a tree top; in the case of conifers from branches of the 7th whorl (spruce, fir), from the top or second whorl (pine) or from past-year's shoots (larch). Leaves of deciduous trees were picked up in middle sections of tree top summergrowths. Two-year needles were collected from coniferous species.

The samples were taken by monitoring specialists with the Forestry Research Institute at Zvolen and Lesoprojekt Zvolen in August 1994. A collective sample was mixed from 15 dried samples.

### 4.2. Preparatory Works

The samples of foliage were not washed before the analysis. They were dried at a temperature not exceeding 80°C for 24 hours. Needles were separated from twigs and leaves from stems. Dried assimilation-organ samples were carefully pulverized to a fine powder and their proportional shares (15 specimens per 1 area) were carefully homogenized.

#### 4.2.1. Mineralization

A 1.5–2.0 g dried homogenized sample was weighed and put into a beaker together with 7 ml of hydrogen peroxide where it remained for a few hours. 7 ml of nitric acid p. p. were later added and mixed, the sample was covered with a watch glass and let mineralize at room temperature till the next day. 1 ml of concentrated perchloric acid p. p. was then added and carefully heated on an electric stove. Following a strong reaction, the sample was boiled at 150°C until it was completely mineralized. The sample was filtered, washed over by hot 5% nitric acid and hot redistilled water, cooled and 50 ml of it were poured into a calibrated vessel.

### 4.3. Analytical Works

Endogene contents of Al, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V and Zn in foliage of forest tree species were determined. Atomic absorption spectrometry (AAS-F, AAS-ETA, AAS-MHS) was applied to determine the contents:

AAS-F: Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, Sr, Rb, Zn (Tab. 1);

AAS-ETA: Co, Cd, Cr, Be, Ni, Pb, V (Tab. 3);

AAS-MHS: As, Se (Tab. 2);

IMA: Hg.

We investigated the undesirable effects of the matrix and ways to eliminate them by suitable buffering solutions and modifiers. To determine the contents by AAS-ETA method, a suitable temperature program was compiled for each element using evaporation curves (Tab. 4). The results were adjusted to dry matter which was analysed separately.

#### 4.3.1. Mercury determination

Total mercury content was determined in all samples directly from a solid sample by a single-purpose atomic absorption spectrometer TMA-254 (Trace mercury analyser) manufactured by Tesla Holešovice. Sample weight 50 – 100 mg. Sensitivity 0.001 ppm Hg.

PRACOVNÉ PODMIENKY AAS-F (MODEL 3030B PERKIN-ELMER)		TAB. 1		AAS-F WORKING CONDITIONS (MODEL 3030B PERKIN-ELMER)	
Prvok Element	Vlnová dĺžka (nm) Wave length (nm)	Štrbina (nm) Slit (nm)	Plameň Flame	Korektor pozadia Backgr. corrector	Pridavný roztok Solution
Al	309,3	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	-	La
Ca	422,7	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	-	La
Cu	432,8	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	D2	-
Fe	248,3	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	D2	-
K	766,5	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	Cs
Li	670,8	1,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	-
Mg	285,2	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	La
Mn	279,5	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	D2	-
Na	589,0	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	Cs
Sr	460,7	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	La
Zn	213,9	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	D2	-
Rb	780,0	1,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	K
Ba	553,6	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	-	K
Ni	232,0	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -vzduch/air	D2	-

PRACOVNÉ PODMIENKY AAS-MHS (AAS 3030B, MHS-20 PERKIN-ELMER)		TAB. 2		AAS-MHS WORKING CONDITIONS (AAS 3030B, MHS-20 PERKIN-ELMER)		
Prvok Element	Vlnová dĺžka (nm) Wave length (nm)	Štrbina (nm) Slit (nm)	Teplota (°C) Temperature (°C)	Premývanie (s) Washing (s)	Reakcia (s) Reaction (s)	Premývanie (s) Washing (s)
As	193,7	0,7	900	25	13	40
Se	196,0	2,0	900	40	10	35

Stanovenie arzénu a selénu  
 Prostredie: 1,5%-ná kyselina chlorovodíková  
 Redukčné činidlo: 1,5%-ný tetrahydroboritan sodný  
 Inertný plyn: argón

Arsenic and selenium determinations  
 Environment: 1.5% hydrogen chloride acid  
 Reduction agent: 1.5% sodium tetrahydroboritane  
 Inert gas: argon.

PRACOVNÉ PODMIENKY ETA-AAS (MODEL 3100, HGA-600)		TAB. 3		ETA-AAS WORKING CONDITIONS (MODEL 3100, HGA-600)	
Prvok Element	Vlnová dĺžka (nm) Wave length (nm)	Štrbina (nm) Slit (nm)	Korektor pozadia Backgr. corrector	Modifikátor Modifier	
Be	234,9	0,7L	D2	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Cd	228,8	0,7L	D2	Pd + Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
V	318,4	0,7L	D2	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Co	240,7	0,2L	D2	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Cr	357,9	0,7L	D2	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Pb	283,3	0,7L	D2	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	

TEPLOTNÝ PROGRAM T.gas <sup>-1</sup> [ °C.s <sup>-1</sup> ]		TAB. 4		TEMPERATURE PROGRAMME T.gas <sup>-1</sup> [ °C.s <sup>-1</sup> ]	
Prvok Element	Sušenie Drying	Pyrolýza Pyrolysis	Chladienie Cooling	Atomizácia Atomization	Prežihanie Ignition
Be	110/60	1300/25	20/10	2600/3	2630/4
Cd	125/60	850/30	20/5	1650/5	2600/5
V	110/40	1100/25	20/15	2700/6	2750/5
Co	120/50	900/30	20/15	2500/3	2600/3
Cr	110/70	1300/20	20/10	2500/5	2600/5
Pb	120/50	700/30	20/15	1800/5	2600/5

Dávkované AS-60: 20 µl vz. + 20 µl modif.  
 Rýchlosť pipetácie: 100%  
 Prietok plynu: 300 ml (Ar<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)  
 Prietok: 0  
 Pri atomizácii stopgaz

Batch AS-60: 20 µl of sample + 20 µl of modif.  
 Pipeting speed: 100%  
 Gas flow: 300 ml (Ar<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)  
 Flow: 0  
 At stopgas atomization

#### 4.3.1. Stanovenie ortuti

Celkový obsah Hg bol stanovený vo všetkých vzorkách priamo z pevnej vzorky na jednocelovom atómovom absorbnom spektrometri TMA-254 (*Trace mercury analyser*), výrobca Tesla Holešovice. Navážka vzorky bola 50–100 mg, možnosť stanovenia 0,001 ppm Hg.

#### 4.3.2. Stanovenie fluóru

Fluór bol stanovený vo všetkých vzorkách po mikrodifúznej separácii z prostredia kyseliny chloristej spektrofotometricky s alizarínkomplexanom lantanitým. Absorbanciu modrého zafarbenia sme merali oproti kalibračnej krivke v rozsahu 0–5 µg F/10 ml na aparáte SPECOL 11 Carl Zeiss Jena v jednocentimetrových kyvetách.

#### 4.3.3. Stanovenie síry

Celkový obsah síry v asimilačných orgánoch lesných drevín bol stanovený na elementárnom analyzátore LECO SC 132. Vzorka sa navážila do keramickej lodičky a spálila v kyslíkovej atmosfére v indukčnej peci pri teplote 1371 °C. Koncentrácia síry (ako SO<sub>2</sub>) v plyne sa merala infračerveným detektorom a porovnávala so štandardnými vzorkami.

#### 4.3.4. Stanovenie dusíka

Celkový obsah dusíka v asimilačných orgánoch lesných drevín bol stanovený na elementárnom analyzátore LECO SP 228. Vzorka bola navážená do cínovej kapsuly a spálená v argónovej atmosfére v indukčnej peci pri teplote 950 °C. Alikvotná časť spálených produktov sa zbavila CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Oxidy dusíka sa zredukovali na N<sub>2</sub> a koncentrácia sa stanovila na tepelno-vodivostnom senzore.

### 4.4. Kontrola správnosti analytických výsledkov

Kontrolu správnosti analytických výsledkov sme vykonali tromi spôsobmi. Počas analýzy všetkých vzoriek sa overovala správnosť a presnosť dosiahnutých analytických výsledkov, správnosť meraním po každej desiatej vzorke medzinárodným referenčným materiálom, presnosť podľa veľkosti relatívnej smerodajnej odchýlky, ktorá bola menšia ako 5% pre všetky stanovované prvky (tab. 5). Správnosť údajov sa overovala v 109 nezávislých laboratóriách a testovala v rámci Medzinárodnej lesníckej spoločnosti (IUFRO) (HUNTER, 1993). Metódy ICP a AAS (tab. 6) sa porovnávali medzi GÚDŠ a univerzitou v Trondheime v Nórsku. Rozdiely analýz vykonaných metódou ICP a metódou AAS sme testovali pomocou dvojfaktorovej analýzy variancie (tab. 7). Z tejto tabuľky vidieť, že hodnoty F-testu neprekračujú príslušné kritické hodnoty F pri porovnávaných metódach, čo znamená, že výsledky GÚDŠ sú porovnateľné s výsledkami univerzity v Trondheime.

### 4.5. Röntgenová analýza povrchových častíc na stanovenie exogénneho obsahu prvkov

Vzorky asimilačných orgánov lesných drevín boli povrchovo upravené na Ionsputtering JEOL. Vyhodnocovali sa pomocou rastrovacieho mikroskopu JEOL 840 A a röntgenového analyzátora LINK 10000. Pri analýze sa hodnotili častice usadené v prieduchoch asimilačných orgánov (exogénny obsah) podľa morfológie a EDX-spektier. Z každej plochy bolo vyšetrených 20 ihlič *P. abies*, *P. sylvestris*, *A. alba* a 10 listov *F. sylvatica* a *Q.* species. Klasifikáciu usadených častíc sme vykonali kategorizáciou do šiestich základných skupín (MAŇKOVSKÁ, 1992). Osobitne sme vyhodnotili exogénnu prítomnosť jednotlivých prvkov na povrchu asimilačných orgánov (tab. 8).

### 4.6. Štatistické vyhodnotenie

Pri vyhodnocovaní vegetačného materiálu sme uplatnili bežné štatistické metódy: výpočet základných štatistických charakteristík, testovanie hypotéz, analýzu rozptylu, korelačnú analýzu a analýzu hlavných komponentov. Na vyhodnotenie celkovej záťaže územia Slovenska imisiami sme použili koeficient zafarbenia imisiami K<sub>z</sub>, ktorý vyjadruje prekročenie hraničných hodnôt sledovaných prvkov v asimilačných orgánoch lesných drevín (MAŇKOVSKÁ, 1988). Definuje sa ako aritmetický priemer n prvkov,

#### 4.3.2. Fluorine determination

Fluorine in all samples was determined spectrophotometrically with lanthanum alizarincomplex following microdiffusive separation from an environment of chlorous acid. Absorptivity of blue coloration was compared with a calibration curve within a range 0–5 µg F/10 ml by apparatus SPECOL 11 Carl Zeiss Jena in 1 cm dish.

#### 4.3.3. Sulphur determination

Total sulphur content in foliage of forest tree species was determined on elemental analyser LECO SC 132. The samples were weighed, put into a ceramic vessel and burnt in oxygen atmosphere in an induction furnace at 1371 °C. Sulphur concentration (as SO<sub>2</sub>) was measured by an infrared detector and compared with standard samples.

#### 4.3.4. Nitrogen determination

Total nitrogen content in foliage of forest tree species was determined on elemental analyser LECO SC 228. The samples were weighed, put into a tin capsule and burnt in argon atmosphere in an induction furnace at 950 °C. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were removed from a proportional part of the burnt products. Nitrogen oxides were reduced to N<sub>2</sub> and the concentration was determined on a thermally-conductive cell.

### 4.4. Checking the Accuracy of Analytical Results

The accuracy of the analytical results was checked by three ways. The accuracy and precision of the analytical data was verified during the analysis. Moreover, the accuracy of the results was checked after every ten analyses by measuring an international reference material. The relative standard deviation of the check analyses was always below 5% (Tab. 5).

The accuracy of data published in the Atlas was verified by 109 separate laboratories and tested by the IUFRO (International Forestry Organization) programme (HUNTER, 1993). ICP and AAS methods (Tab. 6) used in the Dionýz Štúr Institute of Geology (GÚDŠ throughout the following text) were compared with the Trondheim University in Norway. The differences between the results of ICP and AAS analyses were tested by a two-factor variance analysis (Tab. 7). This table suggests that F-test do not exceed critical F values at compared methods, which means that the results of GÚDŠ are comparable with those of the Trondheim University.

### 4.5. X-Ray Analysis of Exogenic Elemental Contents in Surficial Particles

Samples of foliage of forest tree species were surficially treated by JEOL Ionsputtering. They were evaluated by scanning microscope JEOL 840 A and X-ray analyser LINK 10000. Particles deposited in leaf stomata (exogenic content) were assessed as to their morphology and EDX spectra. 20 needles of *P. abies*, *P. sylvestris*, *A. alba* and 10 leaves of *F. sylvatica* and *Q.* species from each area were investigated. The deposited particles were divided into six basic groups (MAŇKOVSKÁ, 1992). Exogenic presence of individual elements on the surface of foliage was evaluated separately (Tab. 8).

### 4.6. Statistical Evaluation

The vegetation samples were evaluated by common statistical methods: calculation of basic statistical characteristics, testing of hypotheses, dispersion analysis, correlation analysis and analysis of principal components.

To calculate total imission impact in the Slovak territory, we applied imission-impact coefficient K<sub>z</sub> which expresses to which extent the limits of evaluated elements in foliage of forest tree species were exceeded (MAŇKOVSKÁ, 1988). The K<sub>z</sub> coefficient is defined as an arithmetic mean of n elements accumulated in foliage of forest tree species. Standard values (Y<sub>i</sub> of n elements) result from the formula:

$$Y_i = \frac{M_i}{m_i} + \frac{M_1}{m_1} + \dots + \frac{M_n}{m_n},$$

where M – content of investigated elements (in mg.kg<sup>-1</sup>) in foliage of forest tree species sampled in 1993 and 1994 for the Geochemical Atlas,

ANALÝZA REFERENČNÝCH MATERIÁLOV		TAB. 5		ANALYSIS OF REFERENCE MATERIALS		
Ref. mat.	Pine Needles NIST SRM 1575		Kale SRM		GBV	
Prvok Element	GÚDŠ	Certific.	GÚDŠ	Certific.	GÚDŠ	Certific.
Al	548,0	545,0	38,0	39,9	-	-
As	0,219	0,21	-	-	0,365	0,37
Ba	8,77	-	-	-	28,0	28,0
Be	-	-	-	-	0,021	0,017
Ca	4022,0	4100,0	41120,0	41060,0	18217,0	18100,0
Cd	-	<0,5	0,88	0,889	0,33	0,32
Cr	-	-	-	-	0,55	0,55
Cu	3,2	3,0	4,99	4,89	9,38	9,30
Co	0,116	(0,1)	0,06	0,063	0,43	0,42
F	-	-	5,31	5,87	21,0	22,0
Fe	190,0	200,0	98,7	119,3	276,0	274,0
Hg	0,16	0,15	0,173	0,171	0,024	0,026
K	3531,0	3700,0	24398,0	24370,0	13790,0	13800,0
Li	-	-	1,48	1,56	0,84	0,84
Mg	1088,0	-	1600,0	1605,0	6388,0	6500,0
Mn	680,0	675,0	14,85	14,82	48,0	45,0
Na	2400,0	-	2400,0	2366,0	196,0	200,0
Ni	3,39	(3,5)	0,92	0,895	1,999	1,900
Pb	10,2	-	2,35	2,49	1,4	1,5
Rb	11,62	11,7	-	-	7,6	7,6
Se	0,109	-	-	-	0,152	0,14
Sr	4,85	-	90,2	75,7	152,0	154,0
V	0,25	-	0,31	0,386	-	-
Zn	67,9	-	35,0	32,29	37,5	37,0

SRM 1575 Pine Needles (ihličie), USA  
KALE SRM (kapusta), USA  
GBV 07604 (GSV-3) certified values of reference material  
for vegetable and human hair MNA

SRM 1575 Pine Needles, USA  
KALE SRM (cabbage), USA  
GBV 07604 (GSV-3) certified values of reference material  
for vegetable and human hair MNA

ktoré sa kumulujú v asimilačných orgánoch lesných drevín. Štandardné hodnoty ( $Y_i$  n elementov) sú dané vzťahom:

$$Y_i = \frac{M_i}{m_i} + \frac{M_1}{m_1} + \dots + \frac{M_n}{m_n},$$

kde M značí obsah sledovaných prvkov (v mg.kg<sup>-1</sup>) v asimilačných orgánoch lesných drevín (vzorkovanie 1993 a 1994 pre Geochemický atlas); m značí obsah sledovaných prvkov (v mg.kg<sup>-1</sup>) v asimilačných orgánoch lesných drevín z kontrolných oblastí (vzorkovanie v rokoch 1974 – 1975) (MAŇKOVSKÁ, 1988)

As (0,2); Cd (0,5); Cr(1,5); Cu (3); F (2); Hg (0,12); Ni(1); Pb(6); Rb (8); S (1000); Sr (1); V (0,6); Zn (45)

n – značí počet študovaných prvkov.

Koeficient zaťaženia imisiami lesných drevín  $K_z$  je definovaný vzťahom

$$K_z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$$

#### 4.7. Spracovanie údajov a tvorba máp

Analytické údaje sa uchovávali, spracúvali a kontrolovali v databáze. Išlo predovšetkým o kontrolu správnosti primárnych údajov vrátane lokalizácie vzoriek po digitalizácii odberových miest. Primárne analytické údaje sa odoberali

m – content of investigated elements (in mg.kg<sup>-1</sup>) in foliage of forest tree species collected in checked areas in 1974 – 1975 (MAŇKOVSKÁ, 1988)

As (0.2); Cd (0.5); Cr (1.5); Cu (3); F (2); Hg (0.12); Ni (1); Pb (6); Rb (8); S (1000); Sr (1); V (0.6); Zn (45)

n – number of investigated elements

The imission-impact coefficient  $K_z$  is defined as follows

$$K_z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$$

#### 4.7. Data and Map Processing

The analytical data were stored, treated and checked in a database. The checks focused largely on the accuracy of primary data including the location of sample sites following their digitization. Primary analytical data collected on an irregular grid whose statistical density amounted to 1 sample per 16 km<sup>2</sup> were used to compile maps of elemental distribution. These values were then adjusted to a regular rectangular 1 × 1 km grid. The value for the centre of each square was calculated from eight nearest samples whose values were adjusted as to their distance from the centre of the given square (Fig. 1). This technique is described in detail in the text part of the *Geochemical Atlas of Austria*, chapter stream sediments. Investigation radius was set at 5 km which is an empirical radius of critical emission fallout from a pollution source in assessing pollution of forest vegetation.

**POROVNANIE AAS/ICP-MS VO VZORKÁCH DVOJROČNÉHO IHLIČIA *Pinus sylvestris* L.** **TAB. 6** **A COMPARISON BETWEEN AAS AND ICP-MS METHODS ON SAMPLES OF 2-YEAR-OLD *Pinus sylvestris* L. NEEDLES**

Lokalita/Locality Prvok/Element	LADOMER	LEHŔTKA	ŽIAR	OPATOVCE	HANDLOVÁ	PROCHOŤ
Al G N	468,0 488,0	595,0 627,0	210,0 225,0	750,0 780,0	649,0 642,0	307,0 307,0
As G N	0,55 0,58	0,52 0,59	0,56 0,61	0,78 0,89	0,75 0,81	0,32 0,46
Ba G N	7,97 7,20	3,70 3,50	3,14 3,10	5,60 5,50	4,32 3,90	4,57 4,20
Be G N	0,008 0,008	0,013 0,013	0,004 0,005	0,058 0,064	0,08 0,05	0,005 0,007
Ca G N	3 635,0 3 570,0	6 653,0 6 960,0	5 024,0 5 030,0	4 617,0 4 570,0	6 438,0 6 310,0	7 170,0 7 220,0
Cd G N	0,139 0,146	0,226 0,339	0,275 0,213	0,353 0,261	0,367 0,177	0,282 0,238
Co G N	0,122 0,128	0,405 0,722	0,218 0,227	0,200 0,192	0,310 0,303	0,140 0,148
Cr G N	0,880 0,760	0,506 0,490	0,420 0,370	0,826 0,800	0,447 0,340	0,535 0,440
Cu G N	3,70 3,42	4,25 4,22	3,90 3,60	4,22 4,11	2,50 2,49	3,67 3,63
Fe G N	208,0 221,0	211,0 243,0	210,0 207,0	230,0 284,0	254,0 263,0	210,0 246,0
Li G N	0,23 0,22	0,39 0,40	0,15 0,15	0,60 0,56	0,27 0,28	0,15 0,12
Na G N	10,5 <4,0	80,0 90,0	33,0 32,0	25,5 23,0	28,0 22,0	25,7 <4,0
Mg G N	1 200,0 1 310,0	1 053,0 1 120,0	1 409,0 1 390,0	1 306,0 1 360,0	1 059,0 1 180,0	1 366,0 1 440,0
Mn G N	341,0 343,0	1 041,0 1 045,0	262,0 244,0	740,0 750,0	678,0 693,0	376,0 378,0
Ni G N	3,40 3,55	2,10 2,64	0,58 0,59	3,43 3,78	3,02 2,88	2,71 3,30
Pb G N	2,52 2,83	1,92 2,07	1,80 1,76	5,94 6,01	1,60 1,53	1,61 1,73
Rb G N	2,94 2,56	4,39 -	15,30 15,40	20,00 21,60	4,95 5,00	7,80 7,00
Se G N	0,047 <0,080	0,059 <0,080	0,057 <0,080	0,052 <0,080	0,12 0,10	0,046 0,080
Sr G N	7,7 7,9	8,4 8,5	9,9 9,6	7,0 6,5	10,8 10,0	11,3 11,4
V G N	0,38 0,46	0,28 0,30	0,29 0,38	0,48 0,52	0,30 0,43	0,41 0,43
Zn G N	31,2 30,5	62,2 62,2	54,7 54,8	34,0 31,6	47,8 48,1	49,0 47,8

Pracoviská: G – GÚDŠ Bratislava  
N – Univerzita v Trondheime, Nórsko  
Výsledky sú v mg.kg<sup>-1</sup>

Laboratories: G – GÚDŠ Bratislava, Slovakia  
N – Trondheim University, Norway  
Result units: mg.kg<sup>-1</sup>

v nepravidelnej sieti so štatistickou hustotou jeden odber na 16 km<sup>2</sup> a slúžili ako podklad prípravy máp distribúcií prvkov. Ich hodnoty sa preratávali do pravidelnej siete 1 × 1 km. Pre stred každého štvorca bola vyrátaná jeho hodnota na základe hodnôt ôsmich najbližšie ležiacich vzoriek, vážených ich vzdialenosťou od stredu počítaného štvorca (obr. 1). Táto metodika je podrobne opísaná v textovej časti *Geochemického atlasu Rakúska*, časť riečne sedimenty. Vyhľadávací polomer bol 5 km, čo je hodnota empiricky používaná pre polomer kritického zaťaženia emisiami zo zdroja znečistenia pri hodnotení stavu znečistenia lesného porastu.

Výpočet hodnoty R je takýto:

$$R = \frac{\frac{A1}{D1^2} + \dots + \frac{A8}{D8^2}}{\frac{1}{D1^2} + \dots + \frac{1}{D8^2}}$$

V ďalšom kroku boli takto vypočítané údaje vyhladené kĺzavým priemerom vážených hodnôt ôsmich okolo ležiacich štvorcov (s koeficientom 0,36 pre

R is calculated as follows:

$$R = \frac{\frac{A1}{D1^2} + \dots + \frac{A8}{D8^2}}{\frac{1}{D1^2} + \dots + \frac{1}{D8^2}}$$

Smoothing average of weighed values of adjacent squares was subsequently calculated from these values. The weights of four squares which bordered the relevant square by their sides were 0.36 and those of squares which touched it by their corners were 0.09. The weight of the calculated square itself was 1 (Fig. 2). Data treated in this way are illustrated on distribution maps of individual elements in forest areas at scale 1 : 500 000.

Smoothed value of square R5 is calculated as follows:

$$R5 = \frac{1 \times R5 + 0.36 \times (R2+R4+R6+R8) + 0.09 \times (R1+R3+R5+R7)}{1 + 4 \times 0.36 + 4 \times 0.09}$$

Prvok Element	Medzi metódami/Between methods		Medzi lokalitami/Between localities	
	F <sub>vyp.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>vyp.</sub>	F <sub>tab.</sub>
Al	5,409	93,24	708,845	100,00
As	21,168	99,42	63,951	99,98
Ba	8,446	96,64	148,208	100,00
Be	0,424	45,61	18,909	99,71
Ca	0,109	24,58	339,515	100,00
Cd	1,699	67,11	1,287	60,57
Co	1,058	64,92	6,322	96,79
Cr	14,663	98,77	80,194	99,99
Cu	5,854	93,98	92,908	99,99
Fe	7,595	96,00	4,082	92,56
Li	1,364	70,45	260,228	100,00
Na	1,210	67,85	28,937	99,89
Mg	11,154	97,94	30,667	99,91
Mn	0,291	38,72	2876,151	100,00
Ni	4,367	90,91	57,291	99,98
Pb	2,536	82,79	600,137	100,00
Rb	0,602	52,72	56,177	99,98
Se	5,788	93,88	3,217	88,72
Sr	1,497	72,43	74,003	99,99
V	12,363	98,30	11,315	99,07
Zn	2,405	81,84	571,809	100,00

štyri štvorce, susediace s počítaným štvorcem stranami, a 0,09 pre štyri štvorce, susediace s ním rohmi). Koeficient samého počítaného štvorca je 1 (obr. 2). Takto spracované údaje sú zobrazené na mapách distribúcií jednotlivých prvkov v lesných oblastiach v mierke 1:500 000.

Vyhladená hodnota štvorca sa vyráta takto:

$$R5 = \frac{1 \times R5 + 0,36 \times (R2+R4+R6+R8) + 0,09 \times (R1+R3+R5+R7)}{1 + 4 \times 0,36 + 4 \times 0,09}$$

Na zobrazenie distribúcie obsahov jednotlivých prvkov sa zvolila desiatstupňová škála vo farebných odtieňoch od modrej cez žltú po červenú so stúpajúcim obsahom prvku. Triedy, použité v mapách distribúcií prvkov, sú založené na ich primárnych údajoch a odrážajú geochemické vlastnosti prvkov. Tam, kde to bolo potrebné a možné, odrážajú aj hodnoty antropogénnej záťaže. Matematické rozdelenie do tried sa neuplatnilo pri záverečnom zobrazení ani pri hodnotení geochemie prvkov.

The distribution of contents of individual elements was illustrated in a ten-colour scale from blue through yellow to red (ordered from low to high contents). Classes used in the maps of elemental distribution are based on primary data and reflect geochemical characteristics of elements. Where necessary and possible, the classes show also the values of man-made pollution. Mathematical distribution into classes was not used in the final illustration nor in assessing elemental geochemistry.

KLASIFIKÁCIA ČASTÍC USADENÝCH V PRIEDUCHOCH ASIMILAČNÝCH ORGÁNOV LESNÝCH DREVÍN				TAB. 8	CLASSIFICATION OF PARTICLES DEPOSITED IN STOMATA OF FOLIAGE OF FOREST TREE SPECIES			
Kategória	Druh	Morfológia	EDX-spektrum		Category	Type	Morphology	EDX-spectrum
A	Biologický	Charakteristický tvar s nízkym spektrom - peľ, spóry, rastlinné a živočíšne zvyšky	Si, S, Ca, K, P		A	Biologic	Characteristic shape with a low spectre - pollen, pores, plant and animal remains and waxes	Si, S, Ca, K, P
B	Minerálny	Nesférický, nepravidelný tvar, častice pomerne veľké, pôvod: pôda, kalcit [CaCO <sub>3</sub> ], dolomit [Ca, Mg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], SiO <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> a viac komplexných zmesí alkalického pôvodu	Al, Si, S, K, Ca, Fe, Na, Mg, Ti		B	Mineral	Nonspherical irregular shape, fairly big particles, origin: soil, calcite [CaCO <sub>3</sub> ], dolomite [Ca, Mg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], SiO <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> and more complex mixtures of alkaline origin	Al, Si, S, K, Ca, Fe, Na, Mg, Ti
C	Popolčeky z mazutu	Malé sférické tvary, bohaté na Al, Si, S; cénosférické častice s Al-Si s obsahom V a Ni; sírany bohaté na Cr, Fe, Ni, kovovočierneho lesku	Al, Si, V, Ni, Cr,		C	Fuel-oil ash	Small spherical shapes, rich in Al, Si, S; cenospherical Al-Si particles with V a Ni; sulphates rich in Cr, Fe, Ni, of black-metallic luster	Al, Si, V, Ni, Cr,
D	Popolčeky z uhlia	Malé sférické častice sklovitého charakteru s Al-Si základom a rôznymi prímiesami	Al, Si,		D	Coal ash	Small spherical glassy particles dominated by Al-Si with various admixtures	Al, Si,
E	Popolčeky z uhlia a mazutu	Malé pórovité častice s obsahom uhlíka spolu s kategóriou C a D	Al, Si,		E	Coal and fuel-oil ash	Small porous particles with carbon along with categories C a D	Al, Si,
F	Priemyselné	Veľmi rôznorodé, zodpovedajúce daným technológiám Hlinikáreň I Al Cementáreň, vápenky II Ca Magnezitky III Mg Železné kovy IV Fe Neželezné kovy V Mn, Ni, Zn, Br, Rb, Sr Iné VI			F	Industrial	Very variegated reflecting technologies used Aluminium plant I Al Cement and lime plants II Ca Magnesite plants III Mg Iron IV Fe Base metals V Mn, Ni, Zn, Br, Rb, Sr Other VI	

Obr. 1  
Príklad zobrazenia odberových bodov s polomerom vyhľadávania

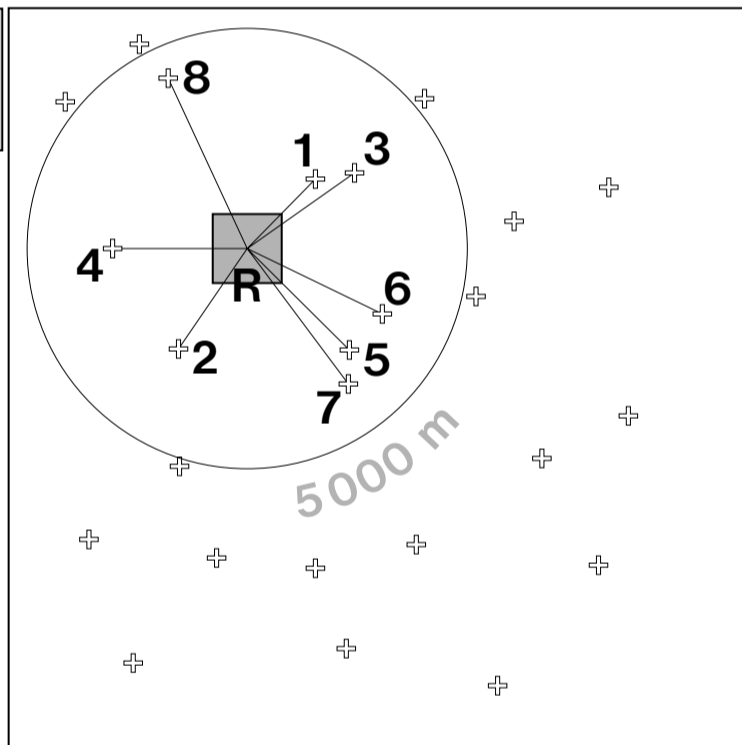


Fig. 1  
An example of the illustration of sampling points with investigation radius

Obr. 2  
Zobrazenie váhových koeficientov jednotlivých štvorcov pri vyhladzovaní

<b>R1</b> 0,09	<b>R2</b> 0,36	<b>R3</b> 0,09
<b>R4</b> 0,36	<b>R5</b> 1,00	<b>R6</b> 0,36
<b>R7</b> 0,09	<b>R8</b> 0,36	<b>R9</b> 0,09

Fig. 2  
Illustration of smoothing weights of individual squares

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 5.1. Stručný prehľad geologickej stavby Slovenska.

Z geologického hľadiska podstatnú časť územia Slovenska tvoria Západné Karpaty.

Z hľadiska veku tektonickej individualizácie geologických jednotiek delíme Západné Karpaty na vonkajšie a vnútorné.

Vonkajšie Západné Karpaty predstavujú jednotky flyšového pásma (magurský a krosniansky flyš), presunuté v terciéri na okraj európskej platformy. Litologicky sú zastúpené prevažne pieskovecami, ílovcami a zlepenkami.

Bradlové pásmo je samostatná tektonická jednotka situovaná medzi vonkajšími a vnútornými Západnými Karpatmi. Zahŕňa dve základné jednotky: čorštýnsku s plytkovodnými karbonatickými faciami a hlbokovodnú kysucko-pieninskú, ktoré boli postihnuté viacerými fázami vrásnenia, jednak spolu s vnútornými, ale najmä s vonkajšími Západnými Karpatmi.

Vnútorné Západné Karpaty boli tektonicky individualizované v strednej kriede. Hlavné tektonické jednotky vnútorných Západných Karpát sú od severu k juhu rozdelené na pásmo jadrových pohorí, veporské pásmo a gemerské pásmo.

Pásmo jadrových pohorí je budované tatrikom, ktoré zahŕňa kryštalinikum, reprezentované najmä granitoidmi, a obalové (autochtónne) jednotky s vrstevným sledom začínajúcim vrchnopaleozoickým, častejšie však až spodnotriasovým klastickým súvrstvom arkóz až kremítych pieskovcov. Vrstevný sled pokračuje vápencami a dolomitmi stredného triasu a variabilne vápencami, dolomitmi, slieňovcami, bridlicami a pieskovecami vrchného triasu až spodnej kriedy. Opakovanie mezozoických vrstevných sledov zastupujú príkrovy fatrika (predovšetkým križňanský príkrov) a hronika (chočský príkrov).

Veporské pásmo pozostáva z kryštalinika (granitoidy a kryštallické bridlice) a výrazne redukovaného obalového mezozoika (kremíty pieskovce, bridlice, vápence a dolomity), ktoré spoločne reprezentujú veporikum. Veporikum je nasunuté na tatrikum. Nad veporikom leží v príkrovovej pozícii hronikum a silicikum (silický príkrov) reprezentované najmä vápencami a dolomitmi triasu.

Gemerské pásmo je najjužnejšou jednotkou Západných Karpát. Tvoria ho slabo metamorfované staropaleozoické horniny flyšového charakteru a mladopaleozoický obal so silne redukovaným mezozoickým sledom. Tento horninový komplex reprezentuje gemerikum, ktoré je nasunuté na veporikum. Nad gemerikom a južne od neho ležia príkrovy meliatika, turnaika a silicika litologicky pozostávajúce predovšetkým z mezozoických karbonátov.

Vnútrokarpatský paleogén (zlepence, pieskovce, bridlice) spolu s reliktnými vrchnokriedovými sedimentami a neogénne sedimentárne panvy (zlepence, pieskovce, ílovce, vápnité ílovce, ojedinele karbonáty a uhlie) predstavujú potektonickú molasu. Neogénne vulkanity a vulkanosedimentárne horniny (miocén) sú produktom zaoblúkového vulkanizmu s dominantným zastúpením andezitov.

### 5.2. Informácie o lesných drevinách a ich zdravotnom stave

Rozšírenie lesných drevín na Slovensku je znázornené na obr. 3 a rozloženie vegetačných stupňov na obr. 4. Lesy pokrývajú približne 41 % územia Slovenskej republiky, resp. okolo 20 000 km<sup>2</sup>. Hospodárske lesy predstavujú z toho 72 %, ochranné lesy 14 % a lesy osobitného určenia 14 %. Ihličnaté dreviny sú na Slovensku zastúpené 42,7 percenta (smrek 26,8 %, boro-

## 5. RESULTS AND DISCUSSION

### 5.1. A Brief Review of the Geological Structure of Slovakia

Geologically most of the Slovak territory is covered by Western Carpathians.

As far as the age of tectonic individualisation of their geological units is concerned the Western Carpathians can be divided into outer and inner parts. The Outer Western Carpathians are represented by the flysch belt units (the Magura and Krosno flysch), which were thrust over the margin of the European platform during the Tertiary period. Sandstones, mudstones and conglomerates are the predominant lithotypes.

The Klippen belt is an independent tectonic unit situated between Outer and Inner Western Carpathians. It comprises two basic units: the Čorštýn Unit, composed of the shallow water carbonate facies and a deep water Kysuce-Pieniny Unit. Both units were involved in several stages of folding, which occurred in conjunction with either the Inner, or, what is more important, with the Outer Western Carpathians.

Tectonic individualisation of the Inner Western Carpathians has taken place during the Middle Cretaceous period. Principal tectonic units of the Outer Western Carpathians have been divided, from north to south, into following belts: the Core mountain belt, the Veporicum belt and the Gemicum belt.

The Core mountain belt is made of the Tatricum Unit, composed of crystalline rocks with predominating granitoids and of the cover (autochthonous) units, whose superposition starts with Upper Paleozoic, but more often with a Lower Triassic clastic arcose to siliceous quartzite formation. Superposed lithologies include Middle Triassic limestones and dolomites and variable volumes of Upper Triassic and Lower Cretaceous limestones, dolomites, marlstones, shales and sandstones. The Fatricum nappe (composed predominantly of the Križna nappe) and the Hronicum Unit (made of the Choč nappe) are characterised by repetitions of beddings.

The Veporicum belt comprises crystalline rocks (granitoids and crystalline schists) and a considerably reduced Mesozoic cover (siliceous sandstones, shales, limestones and dolomites), making together the Veporicum Unit. This unit is thrust northwards over the Tatricum Unit. The Veporicum Unit is overlain by the Hronicum and Silicicum (Silica nappe) nappes, represented mainly by Triassic limestones and dolomites.

The Gemicum belt is the southernmost unit of the Western Carpathians. Composed of low metamorphosed Early Paleozoic rocks of the flysch character and of Late Paleozoic cover with a strongly reduced Mesozoic development, this rock complex represents, in fact, the Gemicum Unit, thrust northward over the Veporicum Unit. The Gemicum Unit, as well as the area south of it, are overlain by the Meliaticum, Turnaicum and Silicicum nappes, all composed predominantly of the carbonate rocks.

The Inner Carpathian Paleogene (conglomerates, sandstones, shales) with the relics of Upper Cretaceous sediments and with the Neogene sedimentary basins (conglomerates, sandstones, mudstones, limy mudstones and rare carbonates and coal) represent a tectonic molasse. The Neogene volcanics and volcani-sedimentary rocks (Miocene) are products of back-arc volcanism, in which the andesites are a predominating lithology.

### 5.2. Information on Forest Tree Species and their Health State

The distribution of tree species in Slovakia is illustrated in Fig. 3 and the distribution of vegetation levels in Fig. 4. Forests cover about 20 000 km<sup>2</sup> or approximately 41 % of Slovakia's territory. Commercial forests account

Obr. 3  
Mapa lesov na Slovensku  
Priemyselné oblasti:  
A. Horná Nitra  
B. Žiarska kotlina  
C. Košická aglomerácia  
D. Lubeník – Jelšava  
E. Stredný Spiš  
F. Vojenské lesy Pliešovce (Lešť)  
Horské lesy:  
G. Nízke Tatry – juh  
H. Nízke Tatry – sever  
I. Vysoké Tatry  
K. Západné Tatry  
L. Kysuce – Beskydy

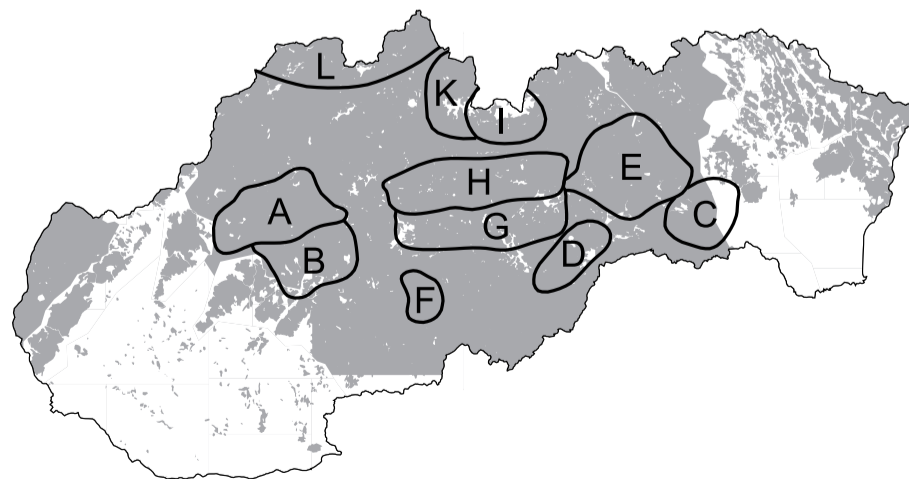


Fig. 3  
Map of Slovak forests  
Industrial areas:  
A. Upper Nitra Basin  
B. Žiar Basin  
C. Košice agglomeration  
D. Lubeník – Jelšava  
E. Central Spiš  
F. Military area Lešť  
Mountain forests  
G. Nízke Tatry – south  
H. Nízke Tatry – north  
I. Vysoké Tatry  
K. Západné Tatry  
L. Kysuce – Beskydy

Obr. 4  
Vegetačné stupne na Slovensku  
0. viate piesky v obklopení  
1. vegetačného stupňa  
1. dubový  
2. bukovo-dubový  
3. dubovo-bukový  
4. bukový  
5. jedľovo-bukový  
6. smrekovo-bukovo-jedľový  
7. smrekový  
8. kosodrevinový  
9. lužné lesy v obklopení  
1. vegetačného stupňa



Fig. 4  
Vegetation areas in Slovakia  
0. windblown sands surrounded  
by vegetation area 1  
1. oak  
2. beech-oak  
3. oak-beech  
4. beech  
5. fir-beech  
6. spruce-beech-fir  
7. spruce  
8. dwarfed pine  
9. riverine forests surrounded  
by vegetation area 1

vica 7,7%, jedľa 5%, smrekovec 1,9%, kosodrevina 1,0% a ostatné 0,1%) a listnaté 56 percentami (buk 29,1%, dub 11,3%, ostatné 16%).

Zdravotný stav lesov Slovenska sa od roku 1987 monitoruje na 111 trvalých monitoračných plochách. Hlavným indikátorom zdravotného stavu drevín je strata asimilačných orgánov – defoliácia, pretože ňou sa sprostredkovane prejavujú vnútorné a vonkajšie vplyvy faktorov ovplyvňujúcich život jedinca. Strata asimilačných orgánov (SAO) sa hodnotí percentuálne v piatich stupňoch poškodenia. Zdravé stromy (stupeň poškodenia 0) majú SAO od 0 do 10%, slabo poškodené stromy (stupeň poškodenia 1) SAO od 11 do 25%, stredne poškodené stromy (stupeň poškodenia 2) SAO od 26 do 60%, silne poškodené stromy (stupeň poškodenia 3) SAO od 61 do 90% a suché stromy (stupeň poškodenia 4) SAO od 91 do 100%.

Priemernú defoliáciu jednotlivých drevín v rokoch 1987 – 1994 pre Slovensko zachytáva tab. 9 a porovnanie v rámci Európy je v tab. 10. Najmenšia defoliácia sa zistila pri buku a hrabe. Nepriaznivá situácia pri dube je zrejme spôsobená vyššou citlivosťou tejto dreviny na vplyv nepriaznivých faktorov. Skúsenosti zo silne imisne zaťaženej oblasti stredného Spiša ukazujú, že ihličnaté dreviny reagujú na nepriaznivé faktory skôr ako listnaté.

for 72%, protective forests for 14% and special purpose forests 14% of the total. Conifers make up 42.7% of all Slovak forests (spruce 26.8%, pine 7.7%, fir 5%, larch 1.9%, dwarfed pine 1.0%, and others 0.1%) and deciduous trees 56% (beech 29.1%, oak 11.3%, others 16%).

The health state of Slovak forests has been monitored since 1987 in 111 permanent monitoring areas. The main indicator of the tree species health state is the loss of foliage – defoliation, because they manifest both inner and outer effects of factors influencing the life of a given plant. The loss of foliage (SAO) is assessed in 5 degrees of damage. SAO for healthy trees (degree of damage: 0) ranges from 0 to 10%. Slightly damaged trees (degree of damage: 1) have SAO from 11 to 25%, moderately damaged ones (degree of damage: 2) from 26 to 60%, strongly damaged trees (degree of damage: 3) from 61 to 90% and dry trees (degree of damage: 4) from 91 to 100%.

Average defoliation of individual forest tree species in Slovakia from 1987 to 1994 is given in Tab. 9 and a comparison with other European nations is in Tab. 10. The beech and Carpinus are the least defoliated trees. Severe defoliation of the oak probably results from its higher sensitivity to adverse factors. Data from the highly emission-polluted central Spiš region suggest that conifers react sooner to adverse factors than deciduous species.

PRIEMERNÁ DEFOLIÁCIA LESNÝCH DREVÍN NA SLOVENSKO		TAB. 9		AVERAGE DEFOLIATION OF FOREST TREE SPECIES IN SLOVAKIA					
Priemerná defoliácia – SAO v % Average defoliation – SAO in %									
Drevina Tree	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	
Buk / Beech	23	19	23	17	13	17	17	21	
Dub / Oak	24	30	35	31	25	27	27	30	
List. spolu / Total decid.	24	24	27	25	19	23	23	26	
Smrek / Spruce	34	28	31	29	25	27	29	32	
Borovica / Pine	40	45	44	44	33	42	29	32	
Jedľa / Fir	52	31	39	37	31	33	32	33	
Ihlič. spolu / Total conif.	35	32	35	33	27	29	29	28	
Celkom / Grand total	30	27	30	28	23	26	26	28	

VÝSLEDKY HODNOTENIA DEFOLIÁCIE V EURÓPE, ROKY 1986–1994 (% STROMOV V TRIEDE 2–4, DEFOLIÁCIA >25 %)		TAB. 10		RESULTS OF DEFOLIATION ASSESSMENT IN EUROPE BETWEEN 1986 AND 1994 (PERCENTAGES OF TREES IN CLASSES 2–4, i. e. DEFOLIATION >25 %)					
Rok Year	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Rakúsko / Austria	4,6	3,6	3,6	4,4	9,1	7,5	6,9	8,2	-
ČSFR / Czechoslovakia	16,4	15,6	27,4	33,0	46,6	41,3	-	-	-
Česká rep. / Czech rep.	-	-	-	-	-	-	56,4	53,0	-
Slovensko / Slovakia	-	39,0	39,0	49,0	41,0	28,0	36,0	37,6	42,0
Nemecko - NDR / East Germany	-	-	13,8	16,4	35,9	-	-	-	-
Nemecko - NSR / West Germany	18,9	17,3	14,9	15,9	15,9	25,2	26,0	24,2	-
Maďarsko / Hungary	12,0	6,0	7,5	12,7	21,7	19,6	21,5	21,0	-
Poľsko / Poland	4,6	-	20,4	31,9	38,4	45,0	48,8	50,0	-

Zdravotný stav lesov na Slovensku je v dôsledku imisii narušený. Objavujú sa reťazové poruchy lesných ekosystémov, ktoré vedú k ich postupnej degradácii a rozpadu. Dlhodobá záťaž vysokými koncentraciami imisii spôsobuje hromadné odumieranie nielen ihličnatých, ale aj listnatých drevín. Už sa to dávno netýka len porastov okolo imisných zdrojov, ale celého územia. Okrem domácich zdrojov znečisťovania sa na našom území vo veľkej miere kumulujú aj škodliviny z diaľkového prenosu najmä z Poľska, východnej časti Nemecka a z Českej republiky, oproti ktorým má Slovensko z hľadiska prevládajúceho severného, severozápadného a západného prúdenia veľmi nevýhodnú polohu. Okrem toho treba brať do úvahy, že Slovensko je členitou krajinou s nadmorskými výškami až do 2 632 m, pričom horná hranica lesa s kosodrevinou siaha do výšky 1 800 m. Súhrn týchto nepriaznivých okolností zapríčinil, že v deväťdesiatych rokoch prejavovalo symptómy poškodenia 85 % lesa.

### 5.3. Emisné zaťaženie a imisné depozičné typy

Na charakterizovanie imisnej situácie nemá lesné hospodárstvo k dispozícii výsledky priameho merania koncentrácií hlavných komponentov imisii (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) na lesnom pôdnom fonde. Väčšina údajov sú odhady podľa palivových a hmotových bilancii. Roku 1993 bolo zo 60 veľkých zdrojov na Slovensku (SHMÚ, 1994) celkove emitované 469 338 t znečisťujúcich látok, z toho oxid siričitý 246 411 t, oxidy dusíka 122 169 t, amoniak 1 095 t, organické zlúčeniny ako zmes 1 810 t, tuhé znečisťujúce látky 79 905 t, ortuť a jej zlúčeniny 0,321 t, kadmium a jeho zlúčeniny 0,045 t, arzén a jeho zlúčeniny 39,742 t, arzenovodík 0,454 t, chróm (VI) a jeho zlúčeniny 2,267 t, ostatný chróm a jeho zlúčeniny 2,129 t, kobalt a jeho zlúčeniny 0,372 t, nikel a jeho zlúčeniny 1,060 t, mangán a jeho zlúčeniny 12,324 t, meď a jej zlúčeniny 54,841 t, olovo a jeho zlúčeniny 22,819 t, zinok a jeho zlúčeniny 55,610 t, vanád a jeho zlúčeniny 0,052 t, fluór ako fluorovodík 391,650 t. Údaje o emisiách ťažkých kovov roku 1992 podľa činností zachytáva tab. 11.

The health of Slovak forests has been impaired by imissions. The forest ecosystems break down step by step. Prolonged effects of high concentrations of various imissions have resulted in large-scale dying not only of conifers but also deciduous trees. The above-described conditions are not limited to the vicinity of imission sources but have spread throughout Slovakia's territory long ago. Huge quantities of pollutants from abroad are also deposited in the Slovak territory, mainly from Poland, eastern Germany and Czech Republic from where they are carried by prevailing northerly, northwesterly and westerly winds. Furthermore, it must be taken into account that Slovakia has a rugged topography. The highest altitudes reach 2 632 m and the tree limit (incl. dwarfed pine) 1 800 m. All these adverse factors have resulted in a situation when in the 1990 s 85 % of forests displayed symptoms of damage.

### 5.3. Emission Loading and Imission-Deposition Types

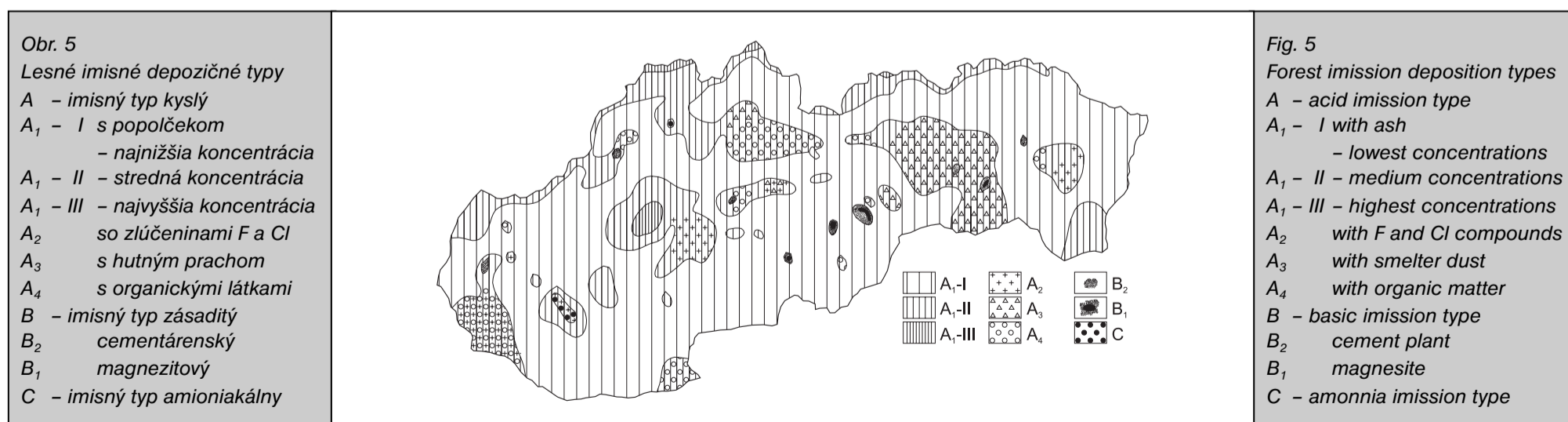
No direct measurements of major imission components (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) in Slovakia's forest soils are available to characterize the imission situation. Most data on emissions are estimates based on fuel and material balances. In 1993, Slovakia's 60 major sources (SHMÚ, 1994) emitted 469 338 t of pollutants – sulphur dioxide 246 411 t, nitrogen oxides 122 169 t, ammonia 1 095 t, other organic compounds 1 810, solid pollutants 79 905 t, mercury and its compounds 0.321 t, cadmium and its compounds 0.045 t, arsenic and its compounds 39 742 t, hydrogen arsenide 0.454 t, chromium (VI) and its compounds 2.267 t, other chromium and its compounds 2.129 t, cobalt and its compounds 0.372 t, nickel and its compounds 1 060 t, manganese and its compounds 12 324 t, copper and its compounds 54 841 t, lead and its compounds 22 819 t, zinc and its compounds 55 610 t, vanadium and its compounds 0.052 t, fluorine in the form of hydrogen fluoride 391 650 t. Heavy-metal emissions from individual sources are given in Tab. 11.

The principal chemical components of imissions are reflected in the

HLAVNÉ ZDROJE EMISII ŤAŽKÝCH KOVŮ NA SLOVENSKU (V T ZA ROK 1992)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Činnosti / Activities									
Výroba železa a ocele / Iron and steel smelting	1,8	10,2	14,4	24,9	0,58	1,7	146,0	0,6	60,0
Výroba neželezných kovov / Base-metal smelting	44,3	0,01	50,7	45,9	4,75	22,7	21,4	-	51,0
Chemický priemysel / Chemical industry	-	0,06	-	-	0,19	-	-	-	-
Výroba cementu / Cement industry	0,04	0,02	0,31	-	0,53	0,33	4,4	0,01	0,8
Výroba skla / Glass industry	70,5	8,96	1,39	-	0,31	0,72	6,3	6,7	6,7
Spaľovanie fosilných palív / Burning of fossil fuels	33,5	3,08	17,9	18,9	1,02	52,3	18,4	0,15	65,4
Spaľovanie odpadu / Waste incineration	0,02	0,06	0,10	0,22	0,27	0,18	1,7	0,01	2,6
Kremácia / Cremation	-	-	-	-	0,003	-	-	-	-
Doprava / Transport	-	0,53	0,24	6,5	-	5,28	96,8	0,02	7,4

Imisný typ určujú hlavné chemické zložky imisii. So zreteľom na súčasnú európsku emisnú situáciu je imisiami ovplyvňované celé územie Slovenska a možno predpokladať, že imisné typy sa v najbližších rokoch podstatne nezmenia (MAŇKOVSKÁ, 1991). Rozdelenie územia Slovenska podľa troch hlavných imisných typov je znázornené na obr. 5.

imission type. Given the current emission situation in Europe, the whole Slovak territory is affected by imissions, and imission types are unlikely to change substantially in the next years (MAŇKOVSKÁ, 1992). The Slovak territory has been divided into three major imission types as shown in Fig. 5.



**A – KYSLÝ IMISNÝ TYP****A<sub>1</sub> – kyslý imisný typ s popolčekom**

Na Slovensku je najrozšírenejší a zahŕňa okrem zasiahnutých areálov v blízkosti všetkých spaľovní, kotolní a teplární aj porasty v exponovaných polohách v nadmorských výškach nad 800 m nad morom, ktoré sú otvorené vzdušnému prúdeniu a kde sú aj najvyššie zrážky. Tomuto typu imisii (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, oxidy uhlíka, prachový spad a ozón) zodpovedajú aj imisie z diaľkového prenosu. Podľa koncentrácie uvedených imisii je tento typ rozdelený do troch stupňov: Typ A<sub>1</sub>-I (vysoké koncentrácie), typ A<sub>1</sub>-II (stredné koncentrácie) a typ A<sub>1</sub>-III (najnižšie koncentrácie). Typ A<sub>1</sub>-I pokrýva prakticky celé územie Slovenska, lesné porasty sú ovplyvňované latentne, imisie pochádzajú z regionálneho a diaľkového prenosu.

Typ A<sub>1</sub>-II zasahuje širšie oblasti všetkých slovenských emisných zdrojov a vyššie nadmorské výšky (TANAP, NAPANT, Beskydy a pohraničné oblasti s Českou republikou a Poľskom). Poškodenie lesných porastov tohto imisného typu možno charakterizovať ako chronické.

Typ A<sub>1</sub>-III sa viaže na okolie emisných zdrojov, napr. Zemianske Kostolany, Vojany, prípadne na vyššie nadmorské výšky. Lesné porasty sú akútne poškodené.

**A<sub>2</sub> – kyslý imisný typ so zlúčeninami fluóru a chlóru**

Viaže sa na okolie hliníkárne v Žiari nad Hronom, na Bratislavu, Žilinu, Poltár, Lednické Rovne a Hlohovec. Zlúčeniny fluóru a chlóru sú mimoriadne fytotoxické.

**A<sub>3</sub> – kyslý imisný typ s prachom z hutí**

Viaže sa na blízkosť kovospracujúcich závodov: Košice, Rudňany, Krompachy, Nižná Slaná, Vajsková, Široká, Istebné, Sereď, Piesok, Brezno a ďalšie. Spolupôsobia tu výrazne zvýšené koncentrácie ťažkých kovov a toxických zlúčenín arzenu, antimónu a podobne.

**A<sub>4</sub> – kyslý imisný typ s výrazným vplyvom organických látok**

Tento imisný typ sa viaže na okolie celulózky v Ružomberku, Štúrove a v Gemerskej Vieske, papierni v Slavošovciach a v Harmanci, cukrovarov, Biotiky v Slovenskej Lupči, Bukózy vo Vranove, Gumárni v Púchove, Petrochemy v Dubovej, Slovenského hodvábu v Senici, Chemosvitu vo Svite, Sandriku v Dolných Hámroch, Bratislavy a podobne. Spolupôsobili to organické látky – uhľovodíky, merkaptany, polychlorované bifenyly, sírovodík, sírouhlík, aromáty a podobne.

**B – ZÁSADITÝ IMISNÝ TYP**

Spad alkalických prachov má lokálny charakter a je spojený aj s emisiou SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a popolčekov zo spaľovania uhlia a mazutu.

**B<sub>1</sub> – zásaditý imisný typ – magnezitový**

Magnezitový prach má silný devastujúci účinok. Viaže sa na lokality Lubeník, Jelšava, Hačava, Ťahanovce a Lovinobaňa.

**B<sub>2</sub> – zásaditý imisný typ – cementársky**

Viaže sa na lokality Banská Bystrica, Ladce, Lúčky, Sŕnie, Rohožník, Turňa, Bystrá a ďalšie menšie závody. Podobné znečistenie možno očakávať aj v lokalitách azbestocementárskych závodov v Púchove, Vápenky v Tisovci a v Novom Meste nad Váhom.

**B<sub>3</sub> – zásaditý imisný typ – dopravný**

Viaže sa na okolie dopravných ciest, asi 200 m po oboch stranách, kde sa používajú posypové soli. Spolupôsobia aj výfukové plyny, imisie vznikajúce oderom náterových hmôt, mazadiel a brzdového obloženia. Emisie z nafty spolupôsobia aj pozdĺž železničných tratí. Na priloženej mape tento IDT nie je odlišený, ale treba s ním počítať najmä v horských oblastiach. Je dokázaný v TANAP-e popri ceste Slobody, v NAPANT-e na Srdiečku a Táloch, na Čertovici, na Donovaloch a pod.

**A – ACID IMISSION TYPE****A<sub>1</sub> – Acid imission type with ash**

This is the most widespread type in Slovakia. Aside from affected areas near all thermal power plants and incinerators, it includes also vegetation in altitudes higher than 800 m above sea level which are open to winds and which receive the highest amounts of precipitation. This imission type (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, carbon oxides, ash and ozon) correspond to long-distance transport.

With respect to the concentrations of the imissions, this type has been divided into three classes: type A<sub>1</sub>-I (high concentrations), type A<sub>1</sub>-II (medium concentrations), type A<sub>1</sub>-III (lowest concentrations).

A<sub>1</sub>-I covers virtually whole Slovak territory, forest plants are affected in a latent way, imissions come by regional and long-distance transfer,

A<sub>1</sub>-II covers wider areas around all Slovakia's emission sources as well as high altitudes – Tatry National Park, National Park Nízke Tatry, Beskydy and areas adjacent to Czech and Polish borders. Forest plants in this area are chronically impaired.

A<sub>1</sub>-III is associated with the vicinity of emission sources, such as Zemianske Kostolany, Vojany, and high altitudes. The forest plants have suffered acute damage.

**A<sub>2</sub> – Acid imission type with F and Cl compounds**

It covers the area around aluminium plant at Žiar nad Hronom, Žilina, Poltár, Lednické Rovne and Hlohovec. Fluorine and chlorine compounds are extremely phytotoxic.

**A<sub>3</sub> – Acid imission type with smelter dust**

It occurs in the vicinity of smelters: Eastern Slovakian Ironworks in Košice, Rudňany, Krompachy, Nižná Slaná, Vajsková, Široká, Istebné, Sereď, Piesok, Brezno and others. The areas are infested with increased concentrations of heavy metals and toxic compounds of arsenic, antimony, etc.

**A<sub>4</sub> – Acid imission type with substantial effect of organic matter**

This imission type is associated with cellulose plants at Ružomberok, Štúrovo, Gemerská Vieska, paper mills at Slavošovce and Harmanec, sugar mills, plants Biotika Slovenská Lupča, Bukóza Vranov, Gumárne Púchov, Petrochema Dubová, Slovenský hodváb Senica, Chemosvit Svit, Sandrik Dolné Hámre, city of Bratislava etc. Noxious organic matters found in this area include hydrocarbons, mercaptans, polychlorobiphenyls, hydrogen sulphide, carbon sulphide, aromates, etc.

**B – BASIC IMISSION TYPE**

Alkaline-dust fallout is locally confined and is associated with emissions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> as well as coal and residual-oil ash.

**B<sub>1</sub> – Basic imission type – Magnesite**

Magnesite dust has strong devastating effects. It occurs at Lubeník, Jelšava, Hačava, Ťahanovce and Lovinobaňa.

**B<sub>2</sub> – Basic imission type – Cement**

It occurs at Banská Bystrica, Ladce, Lúčky, Sŕnie, Rohožník, Turňa, Bystrá and further minor plants. Similar pollution is expected also in the neighbourhood of an asbestos-cement plant at Púchov, and lime plants at Tisovec and Nové Mesto nad Váhom.

**B<sub>3</sub> – Basic imission type – Transport**

It is found in the vicinity of communication lines which are salted to deice, about 200 m on either side. Further noxious components here comprise exhaust gases and emissions created by the abrasion of paints, lubricants and brake cheeks. Diesel-fuel emissions contribute to the pollution also around railway lines. This imission type is not illustrated on the attached map, but it must be taken into consideration, particularly in mountain areas. Its existence has been proved in the Tatry National Park along the road of liberty, and in the National Park Nízke Tatry at Srdiečko, Tále, Čertovica, Donovaly, etc.

## C – AMONIAKÁLNY IMISNÝ TYP

Vplyv amoniaku sa viaže na okolie priemyselných závodov Chemko Strážske, Duslo Šaľa, Niklová huta Sereď, Považské chemické závody Žilina. Amoniak pôsobí aj v blízkosti veľkých chovov hospodárskych zvierat.

## 5.4. Chemické prvky v lesnej biomase Slovenska

## 5.4.1. Endogénny obsah prvkov

Celkový (endogénny) obsah jednotlivých prvkov (medián, aritmetický priemer, smerodajná odchýlka, variačný koeficient, minimálny a maximálny obsah a počet hodnôt) v asimilačných orgánoch všetkých drevín na 3062 odberových miestach je uvedený v tab. 12 a prehľadne zachytený na mapách v kapitole *Geochemia prvkov*. Mapy sú vyhotovené pre všetky sle-

## C – AMMONIA IMISSION TYPE

The occurrences of ammonia occur in the vicinity of industrial plants Chemko Strážske, Duslo Šaľa, Nickel Smelter Sereď and PCHZ Žilina. Ammonia also affects the neighbourhood of large animal farms.

## 5.4. Chemical Elements in Slovakia's Forest Biomass

## 5.4.1. Endogenic content of elements

Total (endogenic) content of individual elements (median, arithmetic mean, standard deviation, variation coefficient, minimum and maximum contents) in foliage of all forest tree species collected in 3062 sample sites is given in Tab. 12 and is also shown on maps in Chapter *Elemental Geochemistry*. The maps have been compiled for all studied elements on scale 1:1.5 million. The map of each element is accompanied by information on its occurrence

OBSAH PRVKOV V ASIMILAČNÝCH ORGÁNOCH LESNÝCH DREVÍN NA 3062 TRVALÝCH MONITORAČNÝCH PLOCHÁCH				TAB. 12		CONTENS OF ELEMENTS IN FOLIAGE OF FOREST TREE SPECIES IN 3062 PERMANENT MONITORING AREAS	
Prvok Element	Medián Median	Aritmetický priemer Arithmetic mean	Smerodajná odchýlka Standard deviation	Variačný koeficient Variat. coeff.	Minimum Minimum	Maximum Maximum	Počet hodnôt No. of values
Al	106,0	151,0	139,0	92	5,0	1 669,0	2 331
As	0,24	0,57	1,69	299	0,003	34,2	2 153
Ba	47,0	64,8	60,9	94	0,020	603,0	2 328
Be	0,008	0,024	0,066	276	0,000 1	1,09	2 141
Ca	9 290,0	11 021,0	8 086,0	73	931,0	140 012,0	2 331
Cd	0,153	0,196	0,199	102	0,001	3,9	2 125
Co	0,114	0,175	0,239	137	0,000 5	3,91	2 151
Cr	0,512	0,795	1,767	222	0,002	47,12	2 136
Cu	5,91	7,27	7,02	96	0,30	154,0	2 330
F	6,10	6,24	4,84	78	0,10	153,0	2 318
Fe	111,0	159,0	901,0	566	11,20	39 300,0	2 331
Hg	0,07	0,10	0,13	125	0,008	4,008	2 330
K	6 808,0	7 503,0	3 564,0	47	1 752,0	94 782,0	2 331
Li	0,13	0,18	0,19	109	0,007	2,82	2 330
Mg	1 164,0	1 458,0	1 013,0	69	255,0	19 132,0	2 331
Mn	846,0	1 121,0	1 060,0	94	7,20	9 773,0	2 331
N	15 900,0	18 165,0	6 432,0	35	5 500,0	57 400,0	2 321
Na	33,5	42,0	41,3	98	0,40	849,0	2 331
Ni	2,44	3,44	3,33	97	0,02	36,6	2 331
Pb	1,44	2,42	6,31	261	0,005	238,0	2 310
Rb	7,19	10,80	11,49	106	0,32	161,0	2 330
S	1 910,0	2 163,0	1 056,0	49	440,0	11 400,0	2 320
Se	0,04	0,06	0,15	258	0,000 3	6,34	2 146
Sr	17,99	25,85	25,61	99	0,33	360,0	2 331
V	0,267	0,813	0,612	35	0,001	46,95	2 143
Zn	3,8	42,7	34,9	82	4,01	691,0	2 331

dované prvky v mierke 1:1,5 mil. Pri každej mape sa udáva výskyt prvku a jeho obsah v zemskej kôre, v pôde, v rastlinnej a lesnej biomase. Súčasne sú uvedené informácie o esencialite a toxicite daného prvku. Dôkladnejšie spoznanie vplyvu geologickej a metalogénnej situácie stanovíšť, prirodzených geogénnych a antropogénne podmienených anomálií umožní štúdium ostatných dielov *Geochemického atlasu*. V grafických prílohách sú informácie o antropogénnej záťaži jednotlivými prvkami piatich druhov lesných drevín (1 – *Fagus sylvatica* L., 2 – *Quercus* species L., 3 – *Picea abies* Karst., 4 – *Pinus sylvestris* L., 5 – *Abies alba* L.) v piatich priemyselných oblastiach (A – Horná Nitra, B – Žiarska kotlina, C – košická aglomerácia, D – Lubeník a Jelšava a E – stredný Spiš), vo vojenskom priestore (F – Lešť) a piatich horských lesných komplexoch (G – Nízke Tatry-juh, H – Nízke Tatry-sever, I – Vysoké Tatry, K – Západné Tatry

and content in the earth's crust, soil, vegetation and forest biomass. The element's essentiality or toxicity are stated, too. Maps also contain information on man-made pollution to five species of forest tree species (1 – *Fagus sylvatica* L., 2 – *Quercus rubur* L., 3 – *Picea abies* Karst., 4 – *Pinus sylvestris* L., 5 – *Abies alba* L.) by individual elements in five industrial areas (A – Upper Nitra basin, B – Žiar basin, C – Košice metropolitan area, D – Lubeník and Jelšava, E – central Spiš), a military area (D – Lešť) and five mountain forest areas (G – southern Nízke Tatry, H – northern Nízke Tatry, I – Vysoké Tatry, K – Západné Tatry, L – Kysuce and Beskydy).

Map shows imission pollution of *P. abies* and *F. sylvatica* in Slovakia expressed by a coefficient of imission pollution  $K_z$ .

The elemental contents in foliage of forest tree species were statistically evaluated by the main component method (Varimax PCA analysis).

a L – Kysuce a Beskydy).

Na osobitných mapách sú zachytené záťaže *P. abies* a *F. sylvatica* na Slovensku, vyjadrené koeficientom zaťaženia imisiami  $K_z$ .

Na štatistické zhodnotenie obsahov prvkov v asimilačných orgánoch lesných drevín sme použili metódu hlavných komponentov (Varimax

The calculated results for all forest tree species are in Tab. 13.

All component weights in PC1 display the highest positive values for the group of elements ordered As, Cu, Hg, Zn in all forest tree species and account for 13.2% of total variability. Individual PC1 components have different significances: Cu and Zn are essential elements, but at the same

VARIMAX PCA ANALÝZA 3 062 VZORIEK ASIMILAČNÝCH ORGÁNOV LESNÝCH DREVÍN PRE PRVÝCH 10 FAKTOROV		TAB. 13 VARIMAX PCA ANALYSIS OF THE FIRST TEN FACTORS ON 3 062 SAMPLES OF FOLIAGE OF FOREST TREE SPECIES										
Prvok Element	Komunalita Communality	Faktor č. Factor no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Eigen hodnoty Eigen values	13,2	8,5	6,9	6,6	5,2	4,6	4,5	4,4	4,0	3,9
Al	0,61		0,171	0,658	0,052	0,036	-0,077	0,115	-0,210	0,160	-0,089	0,218
As	0,73		0,831	0,055	-0,020	0,027	0,077	0,129	-0,108	0,051	-0,039	0,023
Ba	0,75		0,030	0,098	0,156	0,026	-0,036	0,038	0,838	0,031	0,070	-0,031
Be	0,63		0,142	0,702	0,221	-0,035	-0,021	-0,208	0,095	-0,104	0,037	0,034
Ca	0,68		-0,039	0,009	0,808	0,054	0,043	0,037	0,125	-0,030	-0,116	0,053
Cd	0,72		0,046	0,137	-0,054	-0,021	0,070	0,821	0,098	0,060	0,078	0,040
Co	0,51		-0,057	0,473	0,102	0,144	0,094	0,445	-0,184	0,076	-0,036	-0,006
Cr	0,87		0,002	0,052	0,035	0,923	-0,007	-0,002	0,069	0,075	0,079	0,011
Cu	0,68		0,750	0,101	0,116	0,112	0,196	0,127	-0,042	0,056	0,094	-0,114
F	0,72		0,013	0,067	0,012	0,004	0,066	0,091	-0,025	-0,003	0,005	0,838
Fe	0,62		-0,047	0,015	0,043	0,739	0,059	0,071	-0,100	0,005	-0,200	-0,099
Hg	0,42		0,627	0,050	-0,071	-0,041	0,009	-0,042	0,094	0,061	-0,047	0,060
K	0,57		0,068	0,063	0,288	0,015	0,262	0,090	0,306	0,105	0,483	-0,261
Li	0,64		0,014	0,107	0,095	0,079	-0,135	0,052	-0,032	0,748	-0,049	-0,150
Mg	0,67		0,021	0,034	0,763	0,034	0,201	-0,052	-0,056	0,081	0,124	-0,128
Mn	0,62		0,024	0,731	-0,220	-0,015	0,054	0,149	0,102	-0,011	-0,019	0,107
N	0,77		0,074	0,047	0,018	0,006	0,864	0,006	0,080	-0,047	0,050	0,073
Na	0,35		0,147	0,012	0,164	0,013	0,132	0,109	0,046	0,491	0,157	-0,065
Ni	0,47		-0,059	0,520	0,034	0,117	0,226	0,125	0,222	0,093	-0,009	-0,228
Pb	0,55		0,359	0,041	-0,026	0,563	-0,060	-0,039	0,108	0,003	0,252	0,162
Rb	0,71		-0,066	-0,092	-0,027	-0,002	-0,035	-0,002	-0,055	0,011	0,830	0,048
S	0,73		0,175	0,58	0,248	0,007	0,782	0,078	-0,113	0,087	-0,041	0,000
Se	0,26		0,062	0,092	0,167	-0,033	-0,045	0,312	-0,279	0,009	0,179	0,069
Sr	0,59		-0,014	0,020	0,555	-0,049	0,016	0,108	0,479	0,131	-0,113	0,113
V	0,50		0,023	-0,034	-0,161	-0,010	0,081	-0,090	0,076	0,610	-0,036	0,288
Zn	0,64		0,455	-0,096	0,017	0,079	0,006	0,605	0,109	-0,033	-0,200	0,038

PCA – analýza). Výsledky výpočtov pre všetky dreviny sú v tab. 13.

Všetky váhy komponentov v PC1 vykazujú najvyššie pozitívne hodnoty pre skupinu prvkov v poradí As, Cu, Hg a Zn vo všetkých drevinách a vysvetľujú 13,2% celkovej variability. Individuálne komponenty PC1 majú rôzny význam: Cu a Zn patria medzi esenciálne prvky, ale zároveň sú emitované. As a Hg nie sú esenciálne. Arzén je typický polutant vznikajúci pri spaľovaní slovenského hnedého uhlia a ortuť je emitovaná v okolí Železnorudných baní v Rudňanoch, v okolí spaľovni odpadu, krematórií a vo vojenských objektoch.

PC2 vysvetľuje 8,5% celkovej variability a obsahuje váhy komponentov pre prvky v poradí Mn, Be, Al, Ni, Co vo všetkých drevinách. Mangán a kobalt patria medzi esenciálne prvky, ale vo vyšších koncentráciách sú škodlivé. Berylium, hliník a nikel pochádzajú z emisných zdrojov a zo zemského prachu.

Hlavnými prvkami v PC3 sú Ca, Mg a Sr a vysvetľujú 6,9% celkovej variability. Vápnik a horčík sú pre rastliny esenciálne, ale vo vyšších koncentráciách sú škodlivé. Stroncium nemá nijakú biologickú funkciu.

Štvrtá PC obsahuje typické prvky s fyziologickou enzymatickou funkciou – Cr a Fe a vysvetľuje 6,6% celkovej variability. Vo vyšších koncentráciách chróm i železo pôsobia na rastliny toxicky. Olovo nemá biologickú funkciu a jeho vyššie koncentrácie možno vysvetliť emisiou z priemyslu, a najmä

time are emitted. As and Hg are not essential. As is a typical pollutant released by burning of Slovak brown coal, and mercury is emitted by an iron mine at Rudňany, incinerators, crematoria and military installations.

PC2 accounts for 8.5% of total variability and contains component weights for elements ordered Mn, Be, Al, Ni, Co in all forest tree species. Manganese and cobalt are essential elements, which become noxious in higher concentrations. Beryllium, aluminium and nickel come from emission sources and earth dust.

Main elements in PC3 are Ca, Mg and Sr which account for 6.9% of total variability. Calcium and magnesium are essential to plants but become noxious in higher concentrations. Strontium has no biological function.

PC4 contains typical elements with physiological functions (Cr and Fe) which account for 6.6% of total variability. Higher contents of chromium and iron are toxic to plants. Lead has no biological function and its increased contents can be explained by industrial emissions but mainly exhaust gases.

PC5 composed of structural elements sulphur and nitrogen accounts for 5.2% of total variability. Increased amounts of both elements in plant matter are caused by polluted atmosphere.

PC6 contains positive values for Cd and Zn. Zinc is an essential element. The essentiality of cadmium is currently being discussed.

automobilových výfukových plynov.

PC5 vysvetľuje 5,2% celkovej variability a tvoria ju štrukturálne prvky sira a dusík. Ich zvýšené množstvá v rastlinnom materiáli sú spôsobené znečisteným ovzduším.

PC6 obsahuje pozitívne hodnoty pre Cd a Zn. Zinok je esenciálny prvok. Esencialita kadmia pre rastliny je v súčasnosti predmetom diskusií.

PC7 má najvyššiu pozitívnu hodnotu pre bárium a najvyššiu negatívnu hodnotu pre selén. Bárium a selén nie sú z hľadiska esenciality významné prvky.

PC8 má najvyššie pozitívne hodnoty pre Li, V a Na. Sodík je esenciálny prvok s význačnou elektrolytickou funkciou, vanád a lítium nie sú pre rastliny esenciálne. Ich zvýšené množstvo v rastlinách možno vysvetliť emisiami z lokálnych priemyselných zdrojov, napr. lítia v oblasti sklárni a keramickej výroby. Vanád je typický komponent emisií zo spaľovania ťažkých olejov.

PC9 vysvetľuje 4,4% celkovej variability a najvyššiu pozitívnu hodnotu má rubídium a draslík. Draslík je typický esenciálny prvok s význačnou elektrolytickou funkciou. Rubídium nemá biologickú funkciu a v prírode sprevádza draslík.

PC10 vysvetľuje 4% celkovej variability a tvorí ho fluór, ktorý v rastlinách nemá význačnejšiu biologickú funkciu. Jeho zvýšené množstvo signalizuje prítomnosť emisných zdrojov.

61,8% celkovej variability 26 prvkov v asimilačných orgánoch všetkých dreív bolo vysvetlených pomocou 10 komponentov.

Rovnováha jednotlivých prvkov v rastlinných organizmoch je základom normálneho rastu. Podobné chemické vlastnosti, ktoré vyplývajú z približne rovnakých iónových radikálov a nábojov pravdepodobne spôsobujú, že interakcie medzi jednotlivými prvkami prebiehajú vnútri rastlinného organizmu. Medzi jednotlivými prvkami existujú synergické i antagonisticke vzťahy, ktoré narušuje znečistené ovzdušie. MARKERT (1993) ako prvý objasnil vzájomné korelačné vzťahy P, N, K, Ca a Mg v 54 prípadoch vyšších a nižších rastlinných druhov. P a N majú význam počas proteínovej biosyntézy, Ca a Mg ako spoločný enzymatický aktivátor počas metabolických fyziologických procesov. MARKERT (1993) zistil vysoké korelácie medzi P, N, Ca, Mg a Sr navzájom a Co/Mo a Cr/Co v ihličí *P. sylvestris*.

PC7 has the highest positive value for barium and the highest negative value for selenium. Barium and selenium are not essential to plants.

PC8 displays the highest positive values for Li, V and Na. Sodium is an essential element with an important electrolytic function, while vanadium and lithium are not essential to plants. Their increased quantities in plants may be explained by emissions from local industrial sources, e. g. lithium from glass and earthenware works. Vanadium is typically released by burning of residual fuel oil.

PC9 accounts for 4.4% of total variability. The highest positive values here were assigned to rubidium and potassium. Potassium is a typical essential element to plants with significant electrolytic functions. Rubidium which is associated with potassium in nature has no biological functions.

PC10 accounts for 4% of total variability. It is composed of fluorine which has no important biological function in plants. Its increased quantities signal the presence of emission sources.

61.8% of total variability of 26 elements in foliage of all forest tree species have been explained by ten components.

The equilibrium of individual elements in plant bodies is a precondition to their normal growth. Similar chemical properties due to roughly equal ion radicals and charges probably cause interactions between individual elements in plant organisms. Synergic and antagonistic relationships between individual elements are disturbed by polluted atmosphere. MARKERT (1993) was the first to clear up mutual correlation relationships between P, N, K, Ca and Mg in 54 higher and lower plant species. P and N play a role in protein biosynthesis, while Ca and Mg are a common enzymatic activator in metabolic physiologic processes. MARKERT (1993) has identified high correlations between P, N, Ca, Mg and Sr as such and between Co/Mo and Cr/Co in needles of *P. sylvestris*. He also states that Al/Ca, Mn/Ca and B/Sb are typical antagonistic pairs of elements.

Mutual correlation relationships between individual elemental pairs in forest biomass throughout the Slovak territory are in Tab. 14. No

KORELÁCIA MEDZI JEDNOTLIVÝMI PRVKAMI V LESNEJ BIOMASE SLOVENSKA		TAB. 14 CORRELATION BETWEEN INDIVIDUAL ELEMENTS IN FOREST BIOMASS IN SLOVAKIA																									
Prvok Element	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	F	Fe	Hg	K	Li	Mg	Mn	N	Na	Ni	Pb	Rb	S	Se	Sn	Zn			
Al	1,000*	0,173	-0,083	0,015	0,169	0,272	0,059	0,136	0,140	0,041	0,115	-0,080	0,152	-0,030	0,365	0,029	0,076	0,169	0,080	-0,093	0,069	0,065	0,007	0,106			
As	0,173	1,000*	-0,055	-0,045	0,133	0,074	0,025	0,571	0,072	0,036	0,351	0,014	0,038	-0,007	0,080	0,112	0,112	0,016	0,260	-0,057	0,206	0,089	-0,012	0,370			
Ba	-0,083	-0,055	1,000*	0,176	0,048	-0,066	0,075	0,022	-0,056	-0,018	0,083	0,227	0,045	0,111	0,086	0,053	0,093	0,156	0,057	-0,006	-0,044	-0,026	0,355	0,040			
Ca	0,015	-0,045	0,176	1,000*	0,039	0,040	0,058	0,041	-0,008	0,035	-0,031	0,221	0,018	0,496	-0,072	0,073	0,097	0,091	0,029	-0,026	0,191	0,034	0,357	0,012			
Cd	0,169	0,133	0,048	0,039	1,000*	0,259	-0,006	0,118	0,093	-0,024	0,051	0,063	0,033	-0,039	0,168	0,080	0,101	0,117	0,057	0,012	0,104	0,090	0,050	0,378			
Co	0,272	0,074	-0,066	0,040	0,259	1,000*	0,105	0,103	0,057	0,121	0,048	0,034	0,075	0,090	0,270	0,034	0,021	0,210	0,063	-0,041	0,170	0,077	0,061	0,117			
Cr	0,059	0,025	0,075	0,058	-0,006	0,105	1,000*	0,136	-0,013	0,585	-0,001	0,040	0,086	0,045	-0,000	0,020	0,060	0,077	0,537	0,027	0,020	0,003	-0,005	0,062			
Cu	0,136	0,571	0,022	0,041	0,118	0,103	0,136	1,000*	0,027	0,309	0,266	0,181	0,066	0,138	0,052	0,176	0,138	0,161	0,211	-0,005	0,241	0,057	0,036	0,305			
F	0,140	0,072	-0,056	-0,008	0,093	0,057	-0,013	0,027	1,000*	-0,003	0,043	-0,079	-0,024	-0,055	0,048	0,046	0,024	0,021	0,018	-0,025	0,010	0,029	-0,016	0,065			
Fe	0,041	0,036	-0,018	0,035	-0,024	0,121	0,585	0,309	-0,003	1,000*	0,010	-0,010	0,052	0,015	0,000	-0,007	0,006	0,0127	0,017	-0,032	0,018	0,007	-0,000	0,075			
Hg	0,115	0,351	0,083	-0,031	0,051	0,048	-0,001	0,266	0,043	0,010	1,000*	0,023	0,018	-0,028	0,084	0,060	0,092	-0,007	0,117	-0,028	0,130	0,043	-0,000	0,164			
K	-0,080	0,014	0,227	0,221	0,063	0,034	0,040	0,181	-0,079	-0,010	0,023	1,000*	0,064	0,268	-0,025	0,203	0,154	0,187	0,069	0,162	0,202	0,015	0,199	0,003			
Li	0,152	0,038	0,045	0,018	0,033	0,075	0,086	0,066	-0,024	0,052	0,018	0,064	1,000*	0,059	0,031	-0,095	0,170	0,083	0,052	-0,031	0,009	0,007	0,104	0,025			
Mg	-0,030	-0,007	0,111	0,496	-0,039	0,090	0,045	0,138	-0,055	0,015	-0,028	0,268	0,059	1,000*	-0,0109	0,137	0,156	0,137	0,010	0,040	0,300	0,035	0,234	-0,015			
Mn	0,365	0,080	0,086	-0,072	0,168	0,270	-0,000	0,052	0,048	0,000	0,084	-0,025	0,031	-0,109	1,000*	0,055	0,019	0,277	0,045	-0,090	0,047	0,081	-0,050	0,033			
N	0,029	0,112	0,053	0,073	0,080	0,034	0,020	0,176	0,046	-0,007	0,060	0,203	-0,095	0,137	0,055	1,000*	0,097	0,095	0,026	0,003	0,548	0,018	0,081	0,050			
Na	0,076	0,112	0,093	0,097	0,101	0,021	0,060	0,138	0,024	0,006	0,092	0,154	0,170	0,156	0,019	0,097	1,000*	0,073	0,076	0,005	0,161	0,043	0,097	0,049			
Ni	0,169	0,016	0,156	0,091	0,117	0,210	0,077	0,161	0,021	0,127	-0,007	0,187	0,083	0,137	0,277	0,095	0,073	1,000*	0,021	-0,086	0,130	0,019	0,047	0,082			
Pb	0,080	0,260	0,057	0,029	0,057	0,063	0,537	0,211	0,018	0,017	0,117	0,069	0,052	0,10	0,045	0,026	0,076	0,021	1,000*	0,014	0,074	0,099	-0,017	0,043			
Rb	-0,093	-0,057	-0,006	-0,026	0,012	-0,041	0,027	-0,005	-0,025	-0,032	-0,028	0,162	-0,031	0,040	-0,090	0,003	0,005	-0,086	0,014	1,000*	-0,043	0,004	-0,038	-0,111			
S	0,069	0,206	-0,044	0,191	0,104	0,170	0,020	0,241	0,010	0,018	0,130	0,202	0,009	0,300	0,047	0,548	0,161	0,130	0,074	-0,043	1,000*	0,085	0,156	0,127			
Se	0,065	0,089	-0,026	0,034	0,090	0,077	0,003	0,057	0,029	0,007	0,043	0,015	0,007	0,035	0,081	0,018	0,043	0,019	0,093	0,004	0,085	1,000*	0,013	0,055			
Sn	0,007	-0,012	0,355	0,357	0,050	0,061	-0,005	0,036	-0,016	-0,000	-0,000	0,199	0,104	0,234	-0,050	0,081	0,097	0,047	-0,017	-0,038	0,156	0,013	1,000*	0,057			
Zn	0,106	0,370	0,040	0,012	0,378	0,117	0,062	0,305	0,065	0,075	0,164	0,003	0,025	-0,015	0,033	0,050	0,049	0,062	0,143	-0,111	0,127	0,055	0,057	1,000*			

Ako typické antagonistické páry uvádza Al/Ca, Mn/Ca a B/Sb.

Vzájomné korelačné vzťahy medzi jednotlivými párami prvkov v lesnej biomase na celom území Slovenska obsahuje tab. 14. Nezistili sme ani kladný, ani záporný korelačný vzťah s regresným koeficientom vyšším alebo rovným  $\pm 0,9$ . Vzájomné korelačné vzťahy medzi jednotlivými párami prvkov v borovicovom a smrekovom ihličí sa zisťovali osobitne pre päť priemyselných oblastí, jeden vojenský priestor a päť horských lesov. Tab. 15 uvádza elementové páry s korelačným koeficientom vyšším, alebo rovným  $\pm 0,8$ . V protiklade s údajmi MARKERTA (1993) sa prekvapujúco našli v priemyselných lokalitách iba vysoko pozitívne korelovateľné páry prvkov, ktoré sú tam emitované. V Nízkych Tatrách-juh sme zistili iba pozitívnu koreláciu medzi Cr/Co (0,838). Negatívny korelačný vzťah medzi párami elementov

positive nor negative correlation relationship reached regression coefficient higher or equal to +0.9. Mutual correlation relationships between individual elemental pairs in pine and spruce needles have been investigated separately in 5 industrial areas, 1 military area and 5 mountain forests. Tab. 15 shows elemental pairs whose correlation coefficient exceeds or equals +0.8. Surprisingly, in contrast to data put forward by MARKERT (1993), only highly positive correlable elemental pairs of locally emitted elements have been noted in industrial areas. In the southern Nízke Tatry, only a positive correlation between Cr and Co (0.838) has been found. No negative correlation relationship has been found between elemental pairs whose regression coefficient exceeded or equalled -0.8.

KORELÁCIE MEDZI JEDNOTLIVÝMI PRVKAMI PODĽA LOKALÍT			CORRELATION BETWEEN INDIVIDUAL ELEMENTS AS TO AREAS		
Lokalita	r > 0,8	negatívne korelácie	Localities	r > 0,8	negative correlations
Žiarska kotlina	Cr/Pb 0,994 Co/Ni 0,815		Žiar Basin	Cr/Pb 0,994 Co/Ni 0,815	
Horná Nitra	Cr/Pb 0,874		Upper Nitra Basin	Cr/Pb 0,874	
Lubenik a Jelšava	Mg/S 0,907 Al/Be 0,812 Ba/Sr 0,812	Cd/Fe -0,754	Lubenik and Jelšava	Mg/S 0,907 Al/Be 0,812 Ba/Sr 0,812	Cd/Fe -0,754
Stredný Spiš	S/N 0,737		Central Spiš	S/N 0,737	
Košice	As/Cr 0,930 Al/Pb 0,924 As/V 0,875 Na/Se 0,875 Co/Ni 0,860 Ba/Rb 0,853 Na/F 0,847 Al/Cr 0,825 Cd/Sr 0,824 Ni/Rb 0,816 Al/As 0,812 Cd/Zn 0,806 Ba/Cu 0,802		Košice	As/Cr 0,930 Al/Pb 0,924 As/V 0,875 Na/Se 0,875 Co/Ni 0,860 Ba/Rb 0,853 Na/F 0,847 Al/Cr 0,825 Cd/Sr 0,824 Ni/Rb 0,816 Al/As 0,812 Cd/Zn 0,806 Ba/Cu 0,802	
Vojenský priestor Lešť	Cu/Na 0,912 Cu/Li 0,898 Al/V 0,896 N/Na 0,850 Al/Co 0,839 Al/Ca 0,830 Li/Na 0,825 Mg/N 0,811 Ca/Co 0,806 N/Se 0,803	Ca/N -0,750 N/Sr -0,743 Ca/Na -0,736 Na/Sr -0,733 Hg/S -0,729 Ca/Cu -0,722 Be/Cd -0,722 Al/Mg -0,716 N/V -0,706 Mg/V -0,701	Military area Lešť	Cu/Na 0,912 Cu/Li 0,898 Al/V 0,896 N/Na 0,850 Al/Co 0,839 Al/Ca 0,830 Li/Na 0,825 Mg/N 0,811 Ca/Co 0,806 N/Se 0,803	Ca/N -0,750 N/Sr -0,743 Ca/Na -0,736 Na/Sr -0,733 Hg/S -0,729 Ca/Cu -0,722 Be/Cd -0,722 Al/Mg -0,716 N/V -0,706 Mg/V -0,701
Kysuce – Beskydy	-		Kysuce – Beskydy	-	
Nízke Tatry – sever	-		Nízke Tatry – north	-	
Nízke Tatry – juh	Cr/Fe 0,999 Cu/Ni 0,850 Co/Fe 0,843 Cr/Cu 0,839 Cu/Fe 0,839 Co/Cr 0,838 As/Cr 0,805 As/Fe 0,804		Nízke Tatry – south	Cr/Fe 0,999 Cu/Ni 0,850 Co/Fe 0,843 Cr/Cu 0,839 Cu/Fe 0,839 Co/Cr 0,838 As/Cr 0,805 As/Fe 0,804	
Vysoké Tatry	As/Cu 0,970		Vysoké Tatry	As/Cu 0,970	
Západné Tatry	-		Západné Tatry	-	

s regresným koeficientom vyšším alebo rovným -0,8 sme nenašli.

#### 5.4.2. Exogénny obsah prvkov

Výsledky hodnotenia prítomnosti pevných častíc v prieduchoch asimilačných orgánov lesných drevín (*P. abies*, *P. sylvestris*, *A. alba*, *Q. species* a *F. sylvatica*) na 3062 lokalitách sú zhrnuté v tab. 16. Prieduchy asimilačných orgánov obsahovali všetky kategórie častíc tuhých spadov. Popolčeky zo spaľovania uhlia boli prítomné v 99,3% drevín, mycéliá a spóry v 53,5% drevín, minerálne látky, piesok a častice pôdy v 77,7% drevín. Častice, ktoré vznikajú pri výrobe hliníka, boli v 3,1% drevín. Častice, ktoré vznikajú pri výrobe cementu a vo vápenkách boli prítomné v 16,2% drevín, častice zo spracovania magnezitu v 1,1% drevín. Častice zodpovedajúce výrobe železných kovov sa vyskytovali v 62% drevín a z iných typických technológií v 35% drevín. Častice usadené v prieduchoch lesných drevín nie je možné zmyť, preto sme vzorky neumývali. Hodnotenie obsahu jednotlivých prvkov v časticiach usadených v prieduchoch asimilačných orgánov je zachytené na obr. 6. Tmavou farbou

#### 5.4.2. Exogenic elemental contents

The assessment of solid particles in leaf vents of forest woody plants (*P. abies*, *P. sylvestris*, *A. alba*, *Q. species* and *F. sylvatica*) in 3062 sites is given in Tab. 16. The leaf stomata contained all kinds of particles of solid fallout. Coal ash was noted in 99.3% of woody plants, mycelia and spores in 53.5%, mineral matter, sand and soil particles in 77.7% of woody plants. Particles released by aluminium smelting occur in 3.1% of woody plants. Particles resulting from cement and lime production affect 16.2%, and those from magnesite industry 1.1% of woody plants. Particles corresponding to iron smelting covered 62% and those typical of other technologies 35% of woody plants. Particles deposited in leaf stomata of forest woody-plants cannot be removed by washing and therefore we did not wash the samples.

The evaluation of contents of individual elements in particles deposited in leaf stomata is given in Fig. 6. Dark colours mark prevailing elemental contents in the particles. These results are discussed in Part B separately for

komentované v časti B pre každý element osobitne. EDX spektrum pre typický popolček je na obr. 7, pre železo na obr. 8 a pre hliník na obr. 9. Celkový pohľad na prieduch borovicového ihličia je na obr. 10 a 11.

each element. EDX spectrum for a typical ash is in Fig. 7, for iron in Fig. 8 and for aluminium in Fig. 9. An close-up view of a pine stomata vent is shown in Fig. 10 and 11.

Drevina Tree	KATEGÓRIE ČASTÍC USADENÝCH V PRIEDUCHOCH ASIMILAČNÝCH ORGÁNOV NA 3 092 LOKALITÁCH										
	A	B	C	D	E	F1	F2	F3	F4	F5	F6
P. abies	60,1	83,6	-	97,9	-	2,9	15,9	-	63,8	0,3	34,9
P. sylvestris	51,0	62,7	-	98,0	-	2,0	23,5	-	52,9	-	43,1
A. alba	68,3	70,7	-	100,0	-	7,3	9,8	-	65,9	-	31,7
F. sylvatica	48,6	74,3	-	98,0	0,3	3,4	19,8	0,8	57,3	-	33,9
Q. species	51,6	78,9	-	100,0	-	3,2	9,5	1,1	67,4	-	35,0
Dreviny spolu Trees total	53,5	77,0	-	98,3	0,3	3,1	16,2	1,1	62,0	0,1	35,0

Obr. 6  
Obsah prvkov v časticiach usadených v prieduchoch asimilačných orgánov drevín

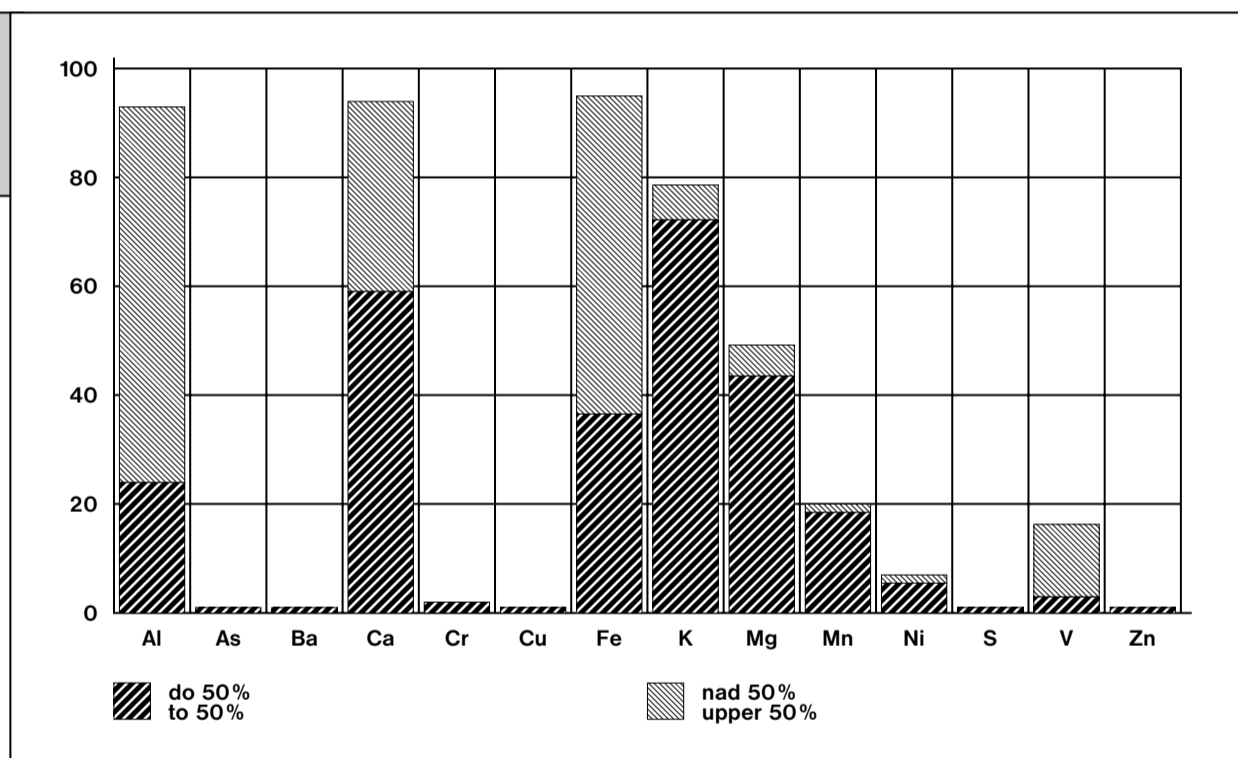


Fig. 6  
Element content in particles deposited in stomata of foliage of forest tree species

Obr. 7  
EDX-spektrum pre typický popolček

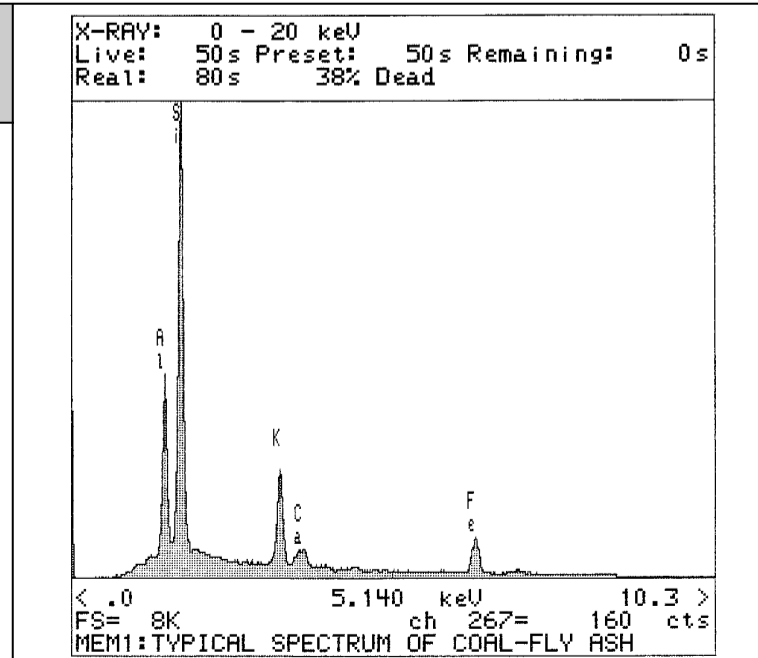


Fig. 7  
EDX-spectrum for typical ash

Obr. 8  
EDX-spektrum pre železo

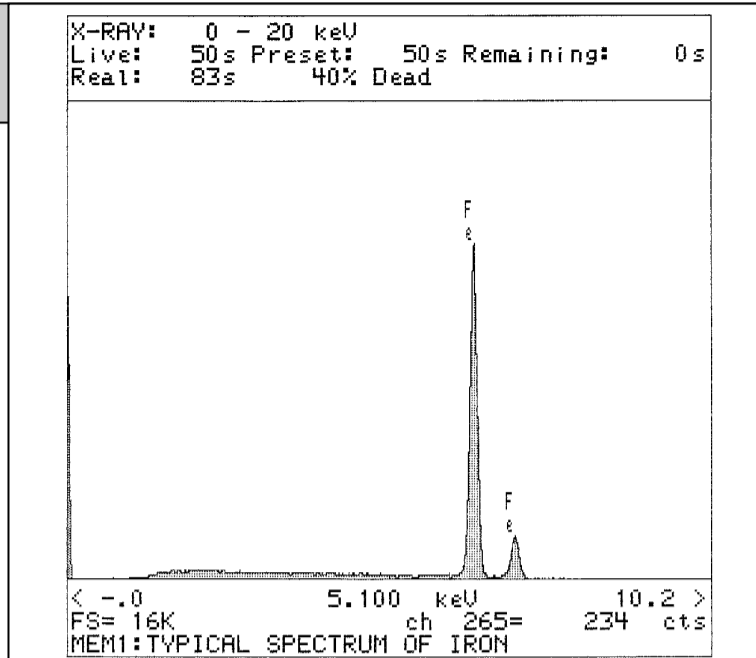


Fig. 8  
EDX-spectrum for iron

Obr. 9  
EDX-spektrum pre hliník

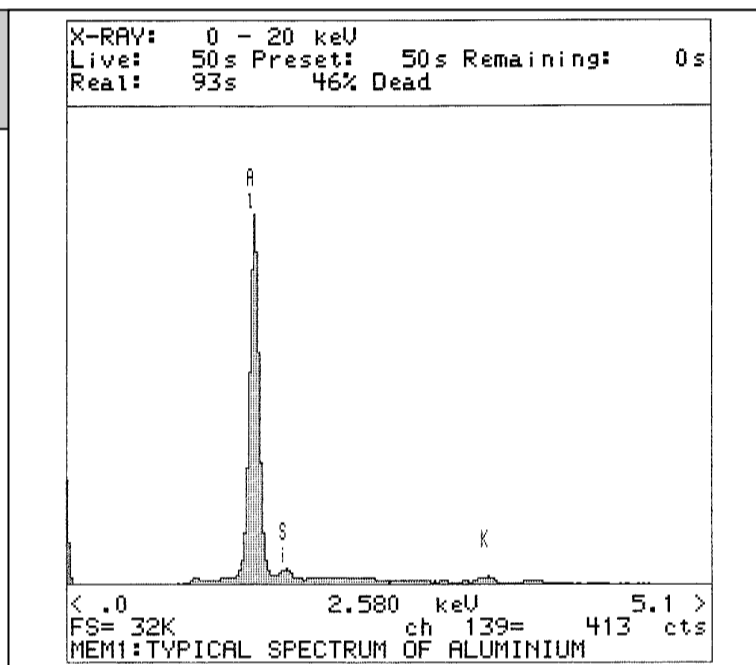
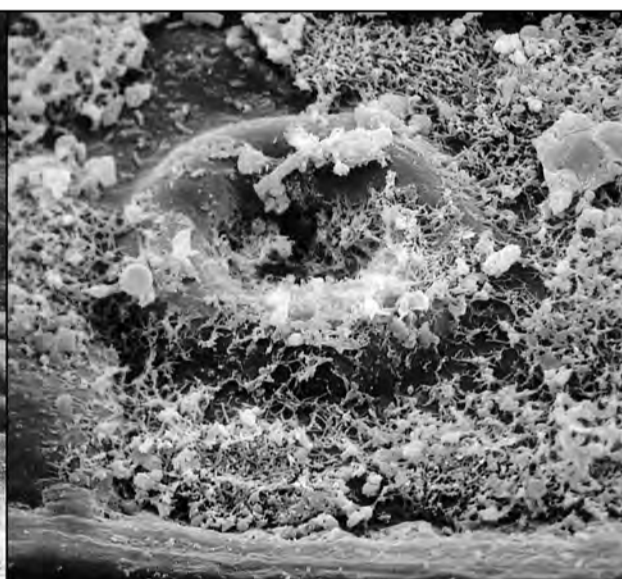


Fig. 9  
EDX-spectrum for aluminium

Obr. 10  
Prieduch borovicového ihličia  
Fig. 10  
Pine-needle stoma



Obr. 11  
Prieduch borovicového ihličia  
Fig. 11  
Pine needle stoma

## 6. OPIS PRVKOV A GEOCHEMICKÉ MAPY

Základnou vlastnosťou lesného ekosystému je schopnosť autoregulácie, ktorá ho udržuje v dynamickej rovnováhe. Autoregulácia nepripúšťa vznik extrémnych výkyvov a nimi spôsobeného hromadenia prvkov v asimilačných orgánoch lesných drevín.

Cieľom mapovej zložky druhej časti *Geochemického atlasu Slovenska* je podať ucelený pohľad o obsahu Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sr, V a Zn v asimilačných orgánoch lesných drevín. Ku každej geochemickej mape venovanej určitému prvku je pripojený prehľad údajov o jeho obsahu v lesných drevinách, ktoré boli v posledných rokoch publikované v dostupnej odbornej a vedeckej literatúre u nás i vo svete.

Pre rýchlu orientáciu čitateľov sa uvádza prehľad výskytu jednotlivých sledovaných prvkov v horninách a v pôde. Podrobné údaje o obsahu prvkov v pôdach Slovenska sprístupní záujemcom jedna z ďalších častí edície *Geochemického atlasu Slovenska*. Esencialita a toxicita prvkov je prehľadne zachytená v periodickej tabuľke (tab. 17). Uvádza sa aj forma, v ktorej sú v lesných drevinách najtoxickejšie.

## 6. ELEMENT DESCRIPTION AND GEOCHEMICAL MAPS

The main characteristics of a forest ecosystem is autoregulation capability which preserves its dynamic equilibrium. Autoregulation eliminates extreme changes and subsequent accumulation of elements in the foliage of forest tree species.

The maps in Part II of the *Geochemical Atlas of Slovakia* are aimed at giving a comprehensive overview of Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sr, V and Zn contents in the foliage of forest tree species. Each geochemical map devoted to a certain element is accompanied by a review of data on its contents in forest species which have been published in available professional and scientific literature in recent years both in Slovakia and abroad.

A review of occurrences of individual investigated elements in rocks and soil is given for a quick orientation of the reader. Detailed data on elemental contents in Slovakia's soils will be published in one of the next editions of the *Geochemical Atlas of Slovakia*. A periodic table (Tab. 17) indicates in a simple way whether a given element is essential or toxic. A form in which the element is the most toxic for forest species is indicated, too.

PERIODICKÁ TABUĽKA										TAB. 17										PERIODIC TABLE									
H <sup>E</sup>																		He											
Li <sup>*</sup>	Be <sup>*</sup>															B <sup>P</sup>	C <sup>E</sup>	N <sup>E</sup>	O <sup>E</sup>	F <sup>Z</sup>	Ne								
Na <sup>E</sup>	Mg <sup>E</sup>															Al <sup>*</sup>	Si <sup>E</sup>	P <sup>E</sup>	S <sup>E</sup>	Cl <sup>E</sup>	Ar								
K <sup>E</sup>	Ca <sup>E</sup>	Sc	Ti	V <sup>Z</sup>	Cr <sup>P</sup>	Mn <sup>E</sup>	Fe <sup>E</sup>	Co <sup>E</sup>	Ni <sup>Z</sup>	Cu <sup>E</sup>	Zn <sup>E</sup>	Ga	Ge	As <sup>?</sup>	Se <sup>Z</sup>	Br <sup>?</sup>	Kr												
Rb <sup>*</sup>	Sr <sup>*</sup>	Y	Zr	Nb	Mo <sup>E</sup>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd <sup>?</sup>	In	Sn <sup>Z</sup>	Sb	Te	I <sup>Z</sup>	Xe												
Cs	Ba <sup>*</sup>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg <sup>*</sup>	Tl	Pb <sup>?</sup>	Bi	Po <sup>R</sup>	At <sup>R</sup>	Rn <sup>R</sup>												
Fr <sup>E</sup>	Ra <sup>R</sup>	Ac <sup>R</sup>																											
		Ce	Pr	Nd	Pm <sup>R</sup>	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
		Th <sup>R</sup>	Pa <sup>R</sup>	U <sup>R</sup>	Np <sup>R</sup>	Pu <sup>R</sup>	Am <sup>R</sup>	Cm <sup>R</sup>	Bk <sup>R</sup>	Cf <sup>R</sup>	Es <sup>R</sup>	Fm <sup>R</sup>	Md <sup>R</sup>	No <sup>R</sup>	Lr <sup>R</sup>														

E - esenciálny pre rastliny a živočíchy / essential to plants and animals  
 P - esenciálny iba pre rastliny / essential to plants only  
 Z - esenciálny iba pre živočíchy / essential to animals only  
 ? - esencialita zatiaľ nie je istá / essentiality unconfirmed  
 \* - prvky, uvedené v tomto atlase / elements given in this Atlas  
 R - všetky nuklidy týchto prvkov sú radioaktívne / all nuclides of these elements are radioactive

Prehľad chemických prvkov dopĺňajú informácie o nich, dôležité z fyziologického hľadiska. Medzi štruktúrne prvky zaradujeme uhlík, vodík, dusík, kyslík, fosfor, síru, kremík a vápnik. Medzi elektrolytické prvky patrí draslík, sodík, vápnik, chlór a horčík a medzi enzymatické prvky vanád, chróm, molybdén, mangán, železo, kobalt, nikel, meď, zinok, bór, cín, selén, fluór, jód a horčík.

Prvky, uvádzané ako štruktúrne, buď tvoria bielkoviny, tuky, karbohydráty a nukleové kyseliny, alebo priamo štruktúrne tkanivá (vápnik). Dusík a síra sú biochemicky viazané do uhlíkových reťazcov a tvoria organické látky, a to po redukcii ich obyčajne vysokého oxidačného stupňa (dusičnany alebo sírany). Naproti tomu fosfor, bór a kremík sú prítomné v najvyššom oxidačnom stupni. Nie sú redukované, ale prednostne tvoria esterové skupiny s OH vo väčšine molekúl, čiastočne v cukroch. Na druhej strane sú elektrolytické prvky potrebné pri stavbe špecifických fyziologických potenciálov a zohrávajú dôležitú úlohu pri

The review of chemical elements contains also information on them which is important from a physiologic point of view. Structural elements comprise carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen, phosphorus, sulphur, silicon and calcium. Electrolytic elements include potassium, sodium, calcium, chlorine and magnesium, while enzymatic ones are vanadium, chromium, molybdenum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, boron, tin, selenium, fluorine, iodine and magnesium.

Elements designated as structural ones, form either proteins, fats, carbohydrates and nuclear acids or directly structural tissues (calcium). Nitrogen and sulphur are biochemically bound in carbon chains and create organic matter following reduction of their previously high oxidation state (nitrates or sulphates). In contrast, phosphorus, boron and silicon are found in the highest valence. They are not reduced and largely create ester groups with OH in most molecules and partly in saccharides. On the other hand, the electrolytic elements are needed to create specific physiologic

udržiavani definovaných osmolytických podmienok v bunkovom metabolizme. Vápnik môže súčasne pôsobiť ako štruktúrny aj ako elektrolytický prvok. Množstvo chemických prvkov, v najväčšej miere všetky kovové prvky, plnia v bunkovom metabolizme katalytickú funkciu. Nazývame ich enzymatickými.

Pri každej geochemickej mape prvku sa uvádza frekvenčný diagram s rozdelením do koncentračných tried. Farba koncentračnej triedy v diagrame zodpovedá farbe na geochemickej mape.

Prehľad antropogénnej záťaže prvkami pre päť druhov lesných drevín (1 – *Fagus sylvatica*, 2 – *Quercus* sp., 3 – *Picea abies*, 4 – *Pinus sylvestris* a 5 – *Abies alba*) sa uvádza pri každej mape, a to v piatich priemyselných oblastiach: A – Horná Nitra (emisie SO<sub>2</sub> a arzenu z teplárne), B – Žiarska kotlina (emisie flóru a SO<sub>2</sub> z výroby hliníka), C – Košická aglomerácia (emisie SO<sub>2</sub> a Fe z teplárne a z výroby železa), D – Lubeník a Jelšava (emisie horčíka a ťažkých kovov pri výrobe magnezitu a E – stredný Spiš (emisie ortuti, ťažkých kovov a SO<sub>2</sub> z výroby železných a neželezných kovov, vo vojenskom priestore (F – Lešť) a v šiestich horských lesných komplexoch: G – Nízke Tatry-juh (emisie z výroby železa a neželezných kovov), H – Nízke Tatry-sever (emisie z chemickej výroby), I – Vysoké Tatry (emisie z prevádzky automobilov a z diaľkového prenosu emisií), K – Západné Tatry (emisie z výroby neželezných kovov a z diaľkového prenosu emisií) a L – Kysuce a Orava (emisie z výroby neželezných kovov a z diaľkového prenosu emisií). Farebne sú odlišené jednotlivé druhy drevín.

Akumulácia niektorých prvkov v asimilačných orgánoch lesných drevín je prekvapivo vysoká, čo možno dokumentovať emisiami ťažkých kovov na Slovensku v roku odberu vzoriek. Najzaťaženejším regiónom je jednoznačne stredný Spiš, kde sa vyskytuje aj najväčšie chradnutie a odumieranie lesných drevín. Údaje o emisii ťažkých kovov za rok 1994 podľa jednotlivých činností obsahuje tab. 18 s uvedením zníženia oproti roku 1992 (pozri tab. 11).

potentials and play an important role in maintaining defined osmolytic conditions in cellular metabolism. Calcium can act simultaneously as a structural and electrolytic element. A multitude of chemical elements, particularly all metallic elements, act as catalysts of cellular metabolism. These elements are referred to as enzymatic.

Each elemental geochemical map is accompanied by a frequency diagram showing distribution of its contents. The colour of a concentration class in the diagram equals the colour on the geochemical map.

A review of man-made elemental impact on five forest species (1 – *Fagus sylvatica*, 2 – *Quercus* sp., 3 – *Picea abies*, 4 – *Pinus sylvestris* and 5 – *Abies alba*) is given in each map. It applies to five industrial areas: A – Upper Nitra Valley (SO<sub>2</sub> and arsenic from a power plant), B – Žiar Basin (fluorine and SO<sub>2</sub> emissions from an aluminium plant), C – Košice metropolitan area (SO<sub>2</sub> and Fe emissions from a power plant and an iron smelter), D – Lubeník and Jelšava (magnesium and heavy-metal emissions from magnesite plants), E – Central Spiš (mercury, heavy-metal and SO<sub>2</sub> emissions from iron and base-metal production), a military area (F – Lešť) and six mountain forest complexes: G – southern Nízke Tatry (emissions from iron and base-metal production), H – northern Nízke Tatry (emission from chemical industry), I – Vysoké Tatry (emissions from distant sources and car fumes), K – Západné Tatry (emissions from base-metal plants and from distant sources) and L – Kysuce and Orava (emissions from base-metal plants and from distant sources). Individual species are marked by different colours.

The accumulation of some elements in the foliage of forest species is surprisingly high, which can be exemplified by heavy-metal emissions in Slovakia in the year when the samples were collected. The worst-hit region clearly is Central Spiš where forest species are damaged or die to the highest extent. Heavy-metal emissions in 1994 by industries are shown in Tab. 18 and a decline in comparison with 1992 is given in Tab. 11.

HLAVNÉ ZDROJE EMISÍÍ ŤAŽKÝCH KOVŮV NA SLOVENSKU (V T ZA ROK 1994) TAB. 18 MAJOR SOURCES OF HEAVY-METAL EMISSIONS IN SLOVAKIA (IN T/YR 1994)								
Činnosti Activities	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Spaľovanie fosilných palív / Burning of Fossil Fuels	20,94	0,25	7,47	6,81	0,29	9,17	5,23	13,14
Výroba železa a ocele / Iron and steel smelting	0,58	0,21	3,87	11,13	1,57	6,06	30,22	27,07
Výroba neželezných kovov / Base-metal smelting	32,12	0,68	0,32	30,86	0,06	2,64	8,20	24,05
Anorganický chemický priemysel / Inorganic chemical industries	-	-	-	-	0,03	-	-	-
Výroba cementu / Cement industry	0,01	0,00	0,12	-	0,22	0,12	1,06	0,27
Výroba skla / Glass industry	1,24	5,10	0,59	0,15	0,01	0,47	11,49	2,72
Výroba magnezitu / Magnesite industry	0,09	0,01	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,02
Spaľovanie odpadu / Waste incineration	0,02	0,06	0,01	0,22	0,27	0,18	1,72	2,53
Kremácia / Cremation	-	-	-	-	-	-	-	-
Doprava / Transport	-	0,57	0,27	5,09	-	-	21,10	6,18
Spolu / Total	55,00	6,88	12,67	54,27	2,45	11,65	79,03	75,98
Rozdiel medzi rokmi 1992 a 1994 v % / Difference between 1992 and 1994 in %	-42,70	39,30	-82,20	-35,00	-45,10	60,70	-54,00	-18,60

## 7. ZÁVER

Geochemický atlas obsahuje dokumentáciu stanovišť odberu lesnej biomasy, metodiku vzorkovania asimilačných orgánov lesných drevín, metodiku chemických analýz, prezentáciu údajov o obsahu Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sr, V a Zn a interpretáciu výsledkov pomocou mapových podkladov. Súčasťou atlasu je aj databáza výsledkov.

Základné údaje o distribúcii ekologicky a ložiskovo významných prvkov v asimilačných orgánoch lesných drevín (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sr, V a Zn) sú doplnené kritickým zhodnotením ich obsahu vo vzťahu k hraničným hodnotám. Zhodnotenie jednotlivých prvkov vo vzťahu k životnému prostrediu je názorne vyjadrené v tabuľkách. Osobitná pozornosť sa venuje aj obsahu prvkov na povrchu asimilačných orgánov lesných drevín.

Asimilačné orgány lesných drevín sú citlivým bioindikátorom antropogénneho znečistenia atmosféry. Vplyv znečisteného ovzdušia na lesné ekosystémy je kľúčovou otázkou prítomnosti a budúcnosti. Závažnosť situácie na Slovensku vyžaduje zásadné riešenie v oblasti zníženia emisií a ochrany prírodných zdrojov.

## 7. CONCLUSION

The Geochemical atlas includes records of forest-biomass sampling points, Lechnique applied to sample forest woody-plant leaves, chemical analyses used, contents of Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sr, V and Zn in Slovakia and interpretation of the results using maps. The Atlas also comprises a database of results achieved.

Basic data on the distribution of elements significant for ecology and mineral exploration in forest woody-plant leaves (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sr, V and Zn) are supplemented with a critical assessment of their contents in relation to critical values. For the sake of simplicity, individual elements in relation to the environment are evaluated in tables. Special attention is paid to elemental contents on the surface of forest woody-plant leaves.

Forest woody-plant leaves are a sensitive bioindicator of man-made air pollution. The impact of polluted air on forest ecosystems is a crucial issue we face now and will face in the future. The grave situation is Slovakia requires fundamental measures to reduce emissions and protect natural resources.

## 8. POĎAKOVANIE

Tvorcovia druhej časti *Geochemického atlasu Slovenska* ďakujú prof. E. Steinnesovi z univerzity v Trondheime za pomoc pri kontrolných laboratórnych testoch a PCA analýze, prof. B. Markertovi z univerzity v Osnabrücku za poskytnutie odborných materiálov, RNDr. J. Girmanovi z Geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave za prípravu mapových podkladov a Ing. T. Buchovi za pomoc pri tvorbe mapových podkladov. Poďakovanie za technickú spoluprácu ďalej patrí pánu T. Mičinskému z Lesníckeho výskumného ústavu vo Zvolene. Osobitné poďakovanie treba vysloviť pani Ing. M. Klinčekovej, Ing. J. Škrabanovi a ich spolupracovníkom z Geologického ústavu Dionýza Štúra za stanovenie Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V a Zn a pani A. Lalíkovej z Lesníckeho výskumného ústavu za stanovenie S a N v asimilačných orgánoch lesnej biomasy. Naša vďaka patrí aj pracovníkom špeciálnych skupín pre monitoring zdravotného stavu lesa z Lesníckeho výskumného ústavu a z Lesoprojektu Zvolen za odborný zber asimilačných orgánov lesných drevín a pánom M. Lipnickému, L. Feriancovi, J. Šalkovi a Š. Ruskovi za ďalšiu technickú pomoc.

## 8. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors of part Two of the *Geochemical Atlas of Slovakia* wish to thank Prof. E. Steinnes of Trondheim University for his help in carrying out check tests and PCA analyses, Prof. B. Market of Osnabrück University for supplying us with literature on the subject, Dr. J. Girman of Dionýz Štúr Institute in Bratislava for compiling relevant maps and Mr. T. Mičinský of the Forestry Research Institute at Zvolen who provided us with technical assistance. Special thanks go to Mrs. M. Klinčeková, Mr. J. Škrabana and their teammates with the Dionýz Štúr Institute of Geology for determining Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V and Zn, as well as to Mrs. A. Lalíková of the Forestry Research Institute for determining S and N contents in foliage of forest biomass. We are also indebted to the workers of special teams for monitoring forest health state with the Forestry Research Institute and Lesoprojekt at Zvolen who accurately collected the foliage of forest trees as well as to Mr. Lipnický, L. Ferianc, J. Šalko and Š. Rusko for further technical assistance.

## 9. LITERATÚRA

BARGHIGIANI, C. – RISTORI, T. – BAULEO, R., 1991: *Pinus as atmospheric Hg biomonitor*. Environmental Technology, 12, 1175–1181.

BEDNÁŘOVÁ, J. – POSPÍŠIL, J., 1985: *Kolisání obsahu olova a některých dalších kovů v jehlicích smrku ztepilého (Picea abies Karst.) rostoucího v různé vzdálenosti od silnice*. Acta Universitatis Palackinae Olomouncensis facultas Rerum Naturalium, Biologica XXV, 84, 33–44.

BERGMAN, W., 1986: *Farbatlas Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen*. Fischer, Jena.

BOWEN, H. J. M., 1979: *Environmental chemistry of the Elements*. Academic Press. London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco.

BUBLINEC, E., 1990: In: Vladovič, V., 1992: *Pôdna zložka. EKO, dočasná príručka pre prieskum ekológie lesa*. Lesoprojekt, Zvolen, 101–141.

CANTLE, J. E., 1982: *Atomic Absorption Spectrometry*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

CEC–UN/ECE, *Forest Condition in Europe. Results of the 1992*. CEC–UN/ECE, Brussels, Geneva 1993.

CIBULKA, J. – DOMAŽLICKÁ, E. – KOZÁK, J. – KUBIZNÁKOVÁ, J. – MADER, P. – MACHÁLEK, E. – MAŇKOVSKÁ, B. – MUSIL, J. – PAŘÍZEK, J. – PÍŠA, J. – PUHUNKOVÁ, H. – REISNEROVÁ, H. – SVOBODOVÁ, H., 1991: *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia Praha.

CLEMENT, A., 1985: *N, S, P status and protein synthesis in the foliage of Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.) and Austrian Slade Pine (Pinus nigra Arnold. var. nigra)*. Plant and Soil 85, 345–359.

CLÜSENER, M. G., 1990: *Content of Mg, Ca and K in plant tissues*. In: *Element Concentration cadasters in Ecosystems*. LEITH, H. – MARKERT, B. (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 345–356.

CROCK, J. G. – SEVERSON, R. C. – GOUGH, L. P., 1992: *Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai national wildlife refuge*. Alaska. Water, Air and Soil Pollution, 63, 253–271.

DEU, M. – KREB, K. H., 1990 Bc: *Seasonal variations of foliar metal content in there fruit tree species*. In: MARKERT B. (Ed.): *Plants as Biomonitors*. VCH Weinheim, 577–592.

ECE manuál, 1985, 1986, 1987: *Air pollution across boundaries*. Air pollution studies 2, U. N. New York, 1988.

EDELBAUER, A., 1982: *Schwermetallgehalt von Grünfutter im Einflussbereich einer Blei und Zinkhütte in Abhängigkeit von der Entfernung vom Emittenten und der Bewirtschaftungsform*. In: HALBWASCHS, G. (Ed.): *Das immisionsökologische Projekt Arnoldstein*. Carinthia II, 39. Sonderheft, 191–232.

FULLER, C. W., 1977: *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry*. The Chemical Society, London, 156–198.

HEFELE, J. – SIETY, M. – GROTE, M. – JANSSEN, E., 1994: *Untersuchungen zu Berylliumgehalten von Kartoffeln und Böden*. Zeitschrift für Agrarbiologie – Agrikulturchemie – Ökologie 47, 3–4, 273–279.

HOGAN, G. D. – WOTTON, D. L., 1984: *Pollutant distribution and effects in frest adjacent to smelters*. Journal Environ. Qual., 13, 3, 377–382.

HOLUB, Z. – ZELENÁKOVÁ, E., 1986: *Tolerance of reproduction processes of woods to the influence of heavy metals*. Ekológia (ČSFR) 5, 1, 81–90.

HUNTER, I. R., 1993: *Results from Inter-laboratory sample exchange*. International union of forest research organization. Working Group S1. 02–08 Foliar Analysis. Natural Resources Institute, Kent, U. K.

## 9. REFERENCES

HUTTON, M. A. – WADGE, A. – MILLIGAN, P. J., 1988: *Environmental levels of cadmium and lead in the vicinity of major refuse incinerator*. Atmospheric Environment 22, 2, 411–416.

ICP, 1994: *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forest*. 3-rd edition, Programme Coordinating Centre West, BHF, Hamburg.

INGESTAD, T., 1962: *Macroelement nutrition of pine, spruce and birch seedlings in nutrient solutions*. Medd. Statens Skogs-forskningsinst 51, 1–55.

INNES, J. L., 1995: *Influence of air pollution on the foliar nutrition of conifers in Great Britain*. Environmental Pollution 88, 183–192.

JAYSEKERA, R., 1993: *Heavy metals in a mountains rain forest in Sri Lanka*. In: *Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. MARKERT B. (Ed.) VCH Weinheim, 613–622.

JOCHHEIM, H. et al., 1993: *Effects of altitude on heavy metal accumulation in soils*. Tamže, 601–611.

KAHLE, H. – BRECKLE, S. W., 1986: *Blei- und Cadmiumbelastung in Buchenwäldern*. Verhandlungen d. Gessellschaft für Ökologie 14, 265–267.

KAUPENJOHAN, M. – ZECH, W. – HANTSCHER, R. – HORN, R. – SCHNEIDER, B. U., 1989: *Mineral nutrition of forest trees. A regional survey*. In: SCHULTZE, E. D. – LANGE, O. L. – OREN, R. (Eds.): *Forest decline and air pollution*. Ecological studies 77, Springer Verlag Berlin, 182–294.

KELLER, T. H., 1986: *Die Immissionsüberwachung bei einer Kehrlichtverbrennungsanlage mit Hilfe von Buchenlaub*. Umweltschutz-Gesundheitstechnik 3, 67–69.

KELLER, T. H., 1989: *Neurere Ergebnisse*. In: SCHMIDT-VOGHT, H.: *Die Fichte, band. II*. Verlag Paul Parrey, Hamburg und Berlin, 1989, 280–313.

KELLER, T. H. – BAJO, S. – WYTTENBACH, A., 1985: *Gehalte an einigen Elementen in den Ablagerngen auf Fichtennadeln als Nachweis der Luftverschmutzung*. Allgemeine Forst- und Jagdzeitung, 1985, 157, 3/4, 69–77.

KNABE, W., 1984: *Merkblatt zur Entnahme von Blatt- und Nadelproben für chemische Analysen*. Allg. Forstz. 39, p. 847–848.

KRIVAN, V. – SCHALDACH, G.: In: LEKKAS T. D. (Eds.), 1955: *International Conference Heavy Metals in the Environment*. Athens 371–373.

KRIVAN, H. – SCHALDACH, G., 1993: *Metal content levels and their variations in needles of Picea abies*. In: *Heavy metals in the environment*. Toronto, Sept. 1993 Volume 2, 371–373.

LIE, H. – GJENDEGAL, E. – NEUMANN, R. – STEINESS, E., 1993: *Biogeochemical cycling of metals in artificially acidified catchments. A neutron activation study*. Tamže, 530–533.

MAŇKOVSKÁ, B., 1977: *The content of Pb, Cd and Cl in forest trees caused by the traffic of motor vehicles*. Biológia (Bratislava) 32, 7, 477–489.

MAŇKOVSKÁ, B., 1980: *The natural content of F, As, Pb, and Cd in the forest trees*. Biológia (Bratislava) 35, 4, 267–274.

MAŇKOVSKÁ, B., 1981: *Contamination of beech and oak by Mg, S, F, Pb, Cd and Zn near a magnesite works*. Biológia (Bratislava) 36, 489–496.

MAŇKOVSKÁ, B., 1983: *The natural sulphur content in the leaves of forest trees*. Biológia (Bratislava) 38, 1, 51–57.

MAŇKOVSKÁ, B., 1984: *The effects of atmospheric emissions from the Krompachy, Nižná Slaná, Rudňany iron ore mines on forest vegetation and soils*. Ekológia (ČSSR) 3, 3, 331–344.

- MAŇKOVSKÁ, B., 1988: *The accumulation of atmospheric pollutants by Picea abies Karst.* Ekológia (ČSSR) 7, 1, 95–108.
- MAŇKOVSKÁ, B. – HUTTUNEN, S. – PEURA, R., 1989: *The effect of air pollution from the Krompachy and Rudňany smelteries of Picea abies Karst.* Ekológia (ČSSR) 8, 1, 49–58.
- MAŇKOVSKÁ, B., 1990: *Odber a rozborov vzoriek asimilačných orgánov.* In: *Výskum metód a prostriedkov monitoringu ekológie a zdravotného stavu lesov.* ZS, VÚLH, 47–55.
- MAŇKOVSKÁ, B., 1991: *Pollution deposition types in Slovakia.* Ekológia (ČSFR) 10, 4, 423–431.
- MAŇKOVSKÁ, B., 1992: *Chemical composition of solid particles on vegetative surface in Slovak forests.* Ekológia (ČSFR), 11, 2, 205–214.
- MAŇKOVSKÁ, B. – PAVLENDÁ, P., 1995: *Metódy identifikácie a monitorovania ekologických porúch v lesných biocenózach.* In: *Integrovaná ochrana lesov v meniacich sa ekologických podmienkach.* Referenčná úloha LVÚ, Zvolen.
- MARKERT, B., 1991: *Multi-element analysis in plant material.* In: ESSER, G. – OVERDIECK, D. (Eds.): *Modern Ecology: Basic and Applied Aspects.* Elsevier Amsterdam – London – New York – Tokyo, 275–293.
- MARKERT, B., 1992: *Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic chemistry in ecosystems.* Vegetatio 103, 1–30.
- MARKERT, B., 1993: *Inetreement correlations detectable in plant samples based on data from reference materials and highly accurate research samples.* Fresenius J. Anal. Chem. 345, 318–322.
- MATERNA, J., 1984: *Ohrožení horských smrčín znečištěním ovzduší.* Lesnictví 30, 7, 559–568.
- MATERNA, J. – MEJSTRÍK, V., 1987: *Zemědělství a lesní hospodářství v oblastech se znečištěným ovzduším.* SZN Praha.
- MITSCHEK, G. – FIEDLER, H. J., 1987: *Zur Notwendigkeit von Reinigungsschriften bei der Blattanalyse.* In: *Mengen- und Spurenelement.* Arbeitstagung Agrowissenschaftliche und Chemische Gesellschaft DDR, Jena 21.–22. 12. 1987, Leipzig 1987, 44–51.
- MUNTHE, J. – HULTBERG, H. – IVERFELD, A., 1995: *Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forest.* Water, Air and Soil Pollution 80, 1–4, 363–371.
- OLEKSYN, J. – OLEKSYNOWA, K. – KOZŁOWSKA, K. – RACHWAŁ, L., 1987: *Mineral content and the sensitivity of Black Pine (Pinus nigra) of various provenances to industrial air pollution.* Forest Ecology and Management, 1987, 21, 237–247.
- PACYNÁ, J. M. – KELLER, G. J., 1995: *Sources of mercury in the Arctic.* Water, Air, and Soil Pollution 80, 621–632.
- POLLE, A. – MOSSNANG, M. – SCHONBORN, A. von – SLADKOVIC, R. – RENENBERG, H., 1992: *Field studies on Norway spruce trees at high altitudes. I. Mineral, pigment and soluble protein contents of needles as affected by climate and pollution.* New Phytol, 121, 89–99.
- REEMTSMA, J. B., 1986: *Der Magnesium-Gehalt von Nadeln niedersächsischer Fichtenbestände und seine Beuteilung.* Niedersächsische Forstliche Versuchsanst, Göttingen, 1–6.
- REIJONEN, T., NUORTEVA, P., 1990: *Do Phytopathogenic Anthropods alter metal levels of bioindication plant.* In: MARKERT, B. (Ed.): *Plants as Biomonitors.* VCH Weinheim, 567–576.
- SHMÚ, 1994: *Správa o kvalite ovzdušia a podiele jednotlivých zdrojov na jeho znečisťovaní 1993.* MŽP, SHMÚ, Bratislava, 3–147–3–173.
- STREIT, B., 1991: *Lexikon ÖKOTOXIKOLOGIE.* VCH-Verlagsgesellschaft. Weinheim, New York.
- SWIEBODA, M., 1980: *The impact of industrial air pollution on the Scots pine, Pinus silvestris L. in the area between the «Boleslaw» lead and zinc smelting works and the Ojców national park.* Zakład ochrony przyrody Polskiej Akademii Nauk. Ochrona przyrody 1980, 43, 329–360.
- TAMM, C. O., 1977: *Skogsekosystemets reaktion på växtnäingsstill för sel. Produktionseffekter od mijöförändringar.* Skogs. Cantbr. Akad. Tidskr. Suppl. 11, 7–3.
- TOBLER, L. – BUCHER, J. – FURRER, V. – SCHLEPPI, P. – WYTTENBACH, A., 1994: *Rubidium and Cesium in spruce needles.* In: *Biological Trace Element Research 43/45*, 195–205.
- WAGNER, G., 1990: *Large-scale screening of heavy metal burdens in higher plants.* In: Markert, B. (Ed.): *Plants as Biomonitors.* VCH Weinheim, 425–434.
- VOGEL, W. R. – RISS, A., 1991: *Grundlandaufwuchs und Fichtennadeln als Akkumulationsindikatoren zur Anlagenkontrolle.* VDI Berichte, 901, 323–335.
- VOGEL, W. R. – KIENZEL, K. – RISS, A., 1988: *Die Treibacher Chemischen Werke - Wirkungen auf die Umwelt.* Monographie Nr. 26. Umweltbundesamt, Wien.
- WITTIG, R., 1990: *General aspects of biomonitoring heavy metals by plants.* In: Markert, B. (Ed.): *Plants as Biomonitors.* VCH Weinheim, 3–29.
- WYTTENBACH, A. – TOBLER, L. – BAJO, S., 1989: *Nadelinhaltsstoffe und Ablagerungen auf Nadeloberflächen von Fichten (Picea abies Karst.).* Forstw. Cbl., 1989, 108, 233–243.
- WYTTENBACH, A. – BAJO, S. – BUCHER, J. – FURRER, V. – SCHLEPPI, P. – TOBLER, L., 1995: *The concentrations of K, Rb and Cs in spruce needles (Picea abies Karst.) and in the associated soils.* J. Plant Nutrition and Soil Science, 158 (in press).
- WYTTENBACH, A. – SCHLEPPI, P. – TOBLER, L. – BAJO, S. – BUCHER, J., 1995: *Concentrations of nutritional and trace elements in needles of Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.) as functions of the needle age class.* Plant and soil 168–169, 305–312.
- WYTTENBACH, A. – FURRER, V. – TOBLER, L., 1995: *Aluminium concentration of spruce needles. 3. International Workshop on Short Time Activation Analysis, High Rate Gamma Spectroscopy and X-Ray Techniques.*, Wien, 3.–7. April 1995, to be published in J. Trace and Microprobe Techniques.
- ZOLOTAREVA, B. N. – SKRIPNICHENKO, I. I. – ABLEEV, M. CH. – OSTROUMOV, V. E. – GELETYUK, N. I. – SHITOVA, E. G. – ZABLOCKAYA, L. V., 1983: *Heavy metals in biogeocenosis National Park of Prioksky.* In: *Ecological Monitoring of National Park of Prioksky (in Russ.), Academy of Science, Scientific Centre of biological Assessment. Soil Science and Photosynthesis Institute. Proceedings of Scientific Works.* Pushino, 56–61.