INSTITUUT VOOR BODEMVRUCHTBAARHEID

RAPPORT 3 - 1972

DE OPNEMING DOOR PLANTEN VAN FLUOR UIT DE GROND

een literatuurstudie

door

J. P. N. L. ROORDA VAN EYSINGA
gestationeerd aan het Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas te Naaldwijk

1972
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Oosterweg 92, Haren (Gr.)

RvE 72-1-51 (500)

Verschijnt ook als no. 13 in de Informatiereeks van het Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas te Naaldwijk

SUMMARY

25 JAN. 1974

The uptake by plants of fluorine from the soil; a literature review.

1. Introduction

It was found that triple superphosphate can have an unfavourable influence on fresia, due to its fluorine content. Therefore the literature was studied. There are many references dealing with this element.

2. Occurence of fluorine

2.1 in minerals

The earth's crust contains 270 to 290 ppm F. The most important fluorine-containing minerals are fluorspar and fluorapatite.

2.2 in soil

Fluorine in soils is found in the crystal lattice of minerals, as calciumfluoride, as apatite, and in the soil solution or adsorbed : as ions or undissociated fluorine compounds.
In experiments with lysimeters only a small percentage of the fluorine was leached, except in the case where slags of an electric reduction-furnace were incorporated.

2.2.1 Content of water soluble fluorine in the soil

The water soluble F-content in some Belgian soils ranged from 0.1 to 8 ppm F. In Sweden higher values were found when the soil was extracted in a ratio 1 : 40. In Great Brittain the average content was 0.6 ppm F (extracted with 0.01 M $CaCl_2$ in a ratio 1 : 3).
A relation with the pH was observed.

2.3 in water

Seawater contains 1 to 1.4 ppm F. In the Netherlands water normally contains less than 0.5 ppm F. Rainwater contains very small amounts, except in industrial areas. Drainage water contained about 0.2 ppm F.

2.4 in fertilisers

Rock phosphate contains on average 3 to 4% F. Fertilisers made from rock phosphate contain about 2% F. Bone meal has about 500 ppm F, basic slag about 150 ppm F or less. Nitrogen and potassium fertilisers contain less than 25 ppm. Lime contains on average about 300 ppm F; furnace slags up to 1% F.

2.5 in various materials : woodpreservatives, glasscleaners,pesticides.

Glasscleaners, some woodpreservatives and a few pesticides contain fluorine.

3. Fluorine determinations

For the widely used (total) fluorine determination according to Willard & Winter the soil was ignited, treated with perchloric acid and the fluorine distilled with steam. Nowadays fluorine is determined with the specific ion electrode.

4. The crop

4.1 Fluorine content in the crop

Under natural circumstances some exotic crops have a high fluorine content (e.g. tea). Most crops seldom contain more than 20 ppm F, mostly even less than 10 ppm F of the dry matter. The distribution of fluorine between aerial and sub-aerial parts of the plant is perhaps an indication of the place of fluorine concentration; in the substrate

or in the air.

4.2 Uptake of fluorine by roots

By means of experiments with watercultures, in pots or other containers, and some trials in the field it was proved that fluorine can be taken up by roots. The uptake greatly depends on the pH of the soil.
Only in a few cases in trials conducted over a great many years small increased in fluorine content of crops on plots, dressed with superphosphate, were observed.
Fluorine taken up by roots not only gave a higher fluorine content in the plant, but sometimes also symptoms of excess, dwarfing of growth or plant death. The reaction of the crop depends, in addition to the soil pH, on soil type, clay content, content of organic matter, phosphate status of the soil; the form in which fluorine is applied, and of course upon the type of crop itself.

4.3 Symptoms of fluorine poisining

Symptoms of excess of fluorine taken up by roots are identical with the symptoms following HF-fumigation. Symptoms are necrosis, especially of the leaf margins, with monocots of the leaf tips, and sometimes chlorosis.

4.4 The susceptibility of crops to atmospheric fluorine

Bulb crops e.g. gladiolus, some fruit crops e.g. apricots and corn among others are susceptible to atmospheric fluorine. Unsusceptible crops are tobacco, coton, chrysanthemum and strawberry. The susceptibility is regulated by the degree of translocation of fluorine within the plant.
Unsusceptible crops accumulate fluorine on the surface of the leaves, it can easily washed off.

4.5 Tolerable fluorine content in the crop

For susceptible crops the tolerable fluorine content is 10 to 100 ppm F; for unsusceptible ones 200 to 400 ppm F in the dry matter. Circumstances, such as climate, nutrient status of the crop are of influence.

4.6 Metabolism and fluorine

Fluorine disturbs important physiological processes in the plant.

5. Control of excess fluorine in the soil

Damage due to air pollution with fluorine can be controlled by lime sprays or dusts and by sprinkler irrigation. Excess of fluorine in soils can be counteracted by liming,pH 6.5 is mentioned as the optimum one.

INHOUD

1.	Inleiding	5
2.	Voorkomen van fluor	6
2.1.	In mineralen	6
2.2.	In grond	6
2.2.1.	Gehalte aan in water oplosbare fluor in de grond	10
2.3.	In water	11
2.4.	In meststoffen	11
2.5.	In diversen	13
2.5.1.	Houtconserveringsmiddelen	13
2.5.2.	Glasreinigingsmiddelen	14
2.5.3.	Bestrijdingsmiddelen	14
3.	Fluorbepalingen	15
4.	Gewas	17
4.1.	Fluorgehalte in het gewas	17
4.2.	Opneming van fluor door wortels	21
4.3.	Symptomen van fluorvergiftiging	28
4.4.	Gevoeligheid van de gewassen voor atmosferische fluor	29
4.5.	Toelaatbare fluorconcentratie in het gewas	32
4.6.	Metabolisme en fluor	33
5.	Bestrijding van, via de grond opgewekt, fluorovermaat	36
6.	Samenvatting	38
7.	Literatuur	41

1. INLEIDING

Recent werd door schrijver aangetoond dat fresia ongunstig kan reageren op een bemesting met tripel superfosfaat, doordat het gewas fluor uit deze meststof opneemt (Roorda van Eysinga, 1971). Deze ervaring was reden om de literatuur te bestuderen.

Hanteren wij het trefwoord fluor dan blijkt de literatuur zeer omvangrijk, Bredemann (1956) bijvoorbeeld, geeft in zijn handboek 1137 literatuurverwijzingen. Wij hebben ons daarom beperkt tot die publikaties die handelen over de opneming door het gewas van fluor uit de grond en die waarin het gehalte aan fluor of de gedragingen van fluor in grond of gewas worden besproken.

Publikaties die alleen informatie verschaffen over luchtverontreiniging met fluorverbindingen - fluorwaterstof is hierbij vooral van betekenis - en die over de invloed van fluor op mens en dier zijn in principe buiten beschouwing gelaten. Over dit laatste onderwerp, waaronder fluoridering van drinkwater valt, willen wij hier slechts opmerken dat een te groot aanbod van fluor bij de mens en de gewervelde dieren leidt tot fluorosis, een aantasting van tanden en botten, bij extreem hoge doses tot acute vergiftiging, terwijl een tekort aan dit element tandbederf (caries) in de hand werkt (Nömmik, 1953; Gericke en Kurmies, 1955; zie ook Bredemann, 1956).

Het handboek van Sauchelli (1969) geeft in kort bestek een vrij volledig overzicht van het voorkomen en de rol van fluor in de natuur. Over het gebruik van fluorhoudende fosfaatmeststoffen wordt in dit handboek opgemerkt dat deze geen duidelijke invloed heeft op het gehalte aan fluor in het gewas of op het resultaat van de bemesting.

2. VOORKOMEN VAN FLUOR

2.1. In mineralen

Fluor komt in velerlei verbindingen wijd verbreid in de natuur voor. Het fluorgehalte van de aardkorst bedraagt 270 à 290 ppm (Robinson en Edgington, 1964; Sauchelli, 1969). Omdat het element een zeer sterk reactievermogen heeft wordt het in de natuur niet in zuivere vorm aangetroffen (F_2 is een zwak groengeel, prikkelend gas).

De belangrijkste mineralen waarin fluor voorkomt zijn:

Vloeispaat of fluoriet	CaF_2
Fluorapatiet	$Ca_5(PO_4)_3F$ of $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Kryoliet	Na_3AlF_6

Verder in veel silicaten, onder meer topaas en in glimmers, o.a. biotiet en muskoviet. Voor een uitvoerig literatuuroverzicht zij verwezen naar Bredemann (1956).

Landbouwkundig gezien mogen wij (fluor)apatiet de meest belangrijke noemen. Apatiet - veelal als $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl, OH)_2$ weergegeven - is het belangrijkste bestanddeel van ruw fosfaat, de grondstof bij de fabricage van superfosfaat en andere fosfaatmeststoffen. Het fluorgehalte van ruw fosfaat ligt meest tussen 0,5 en 4,3% F, hoewel lagere en hogere gehalten voorkomen (Swaine, 1962).

2.2. In grond

Bij het toedienen van fosfaatmeststoffen aan de grond kan wederom apatiet ontstaan. Van de in totaal aanwezige hoeveelheid fluor in de grond is echter slechts een deel als apatiet aanwezig (Jahn-Deesbach, 1958), volgens Michael en Blume (1952) slechts 10%. In kalkrijke gronden is CaF_2 een belangrijk fluordepot, terwijl in slibhoudende gronden

volgens Jahn-Deesbach (1958) meer fluor in de glimmers wordt aangetroffen. Door Michael en Blume (1952) en door Nömmik (1953) werd een positief verband gevonden tussen de hoeveelheid afslibbaar en het fluorgehalte van de grond. Ook volgens Robinson en Edgington (1946) is de fluor vooral te vinden in het colloïdale deel van de grond. Volgens deze auteurs bevatten sommige gronden fluor vooral als apatiet, andere meer fluor in de mica-achtige klei.

In een waterige oplossing met alkalifosfaat + calciumfluoride of calciumfosfaat + alkalifluoride vond Kurmies (1953) vorming van fluorapatiet en calciumfluoride.

Rathje (1957a, b) toonde aan dat zuiver fluorapatiet bij aanwezigheid van water niet bestendig is, maar wordt omgezet in hydroxylapatiet. Bij zeer lage concentratie aan fluor ontstaat een mengsel van hydroxylapatiet en hydroxylfluorapatiet. Bij hoge concentratie wordt hydroxylapatiet en hydroxylfluorapatiet omgezet in calciumfluoride volgens:

$$3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 20\ F' = 10\ CaF_2 + 6\ PO_4''' + 2\ OH'.$$

Met deze studies toonde schrijver aan dat toediening van CaF_2 aan de grond geen invloed heeft op de oplosbaarheid van het bodemfosfaat, dat integendeel bij zware fluorgiften fosfor uit apatiet kan vrijkomen. Een gunstig effect van een bemesting met fluor werd inderdaad in enkele gevallen waargenomen (Nömmik, 1953; Munk, 1964; Bertrand, 1970; zie ook Rathje, 1957b). Volgens Munk (1964) kan toevoeging van natriumfluoride aan fosfaatmeststoffen de werkzaamheid ervan verbeteren, toevoeging van calciumfluoride had geen effect.

Larsen en Widdowson (1969) toonden aan dat toevoeging van kaliumfluoride aan superfosfaat de beschikbaarheid van het fosfaat verminderde, echter in een landbouwkundig onbelangrijke mate. Van het toegevoegde fluoride werd door deze auteurs slechts 3,5 tot 5% teruggevonden in het grondextract (1:10 met 0,01 M $CaCl_2$). Garber et al. (1967) wijzen erop dat een eventueel gunstig effect van calciumfluoride op de produktie mogelijk een kalkeffect is.

Door Nömmik (1953) wordt de volgende indeling van fluor in de grond gegeven:

1. in de vorm van ionen of ongedissocieerde fluorverbindingen opgelost in water
2. in de vorm van ionen, of ongedissocieerde fluorverbindingen adsorptief gebonden aan de gronddeeltjes, meest bodemcolloïden
3. in de vorm van ionen als constructie-elementen in het kristalrooster van fluorhoudende mineralen
4. als bestanddeel van levende organismen in de grond of in resten hiervan.

De aanwezigheid van adsorptief gebonden fluor kan door Nömmik niet worden aangetoond. Het verschil met de in water opgeloste fluor of fluorverbindingen wordt bovendien niet essentieel geacht. De hoeveelheid fluor in organische stof is zeer gering. Over de in de bodem aanwezige fluor vermeldt Nömmik verder:

"Het feit dat fluorwaterstofzuur een tamelijk zwak zuur is (K_1 - 7.10^{-4}), houdt in dat fluor in de bodemoplossing gedeeltelijk in de vorm van fluorionen, gedeeltelijk als ongedissocieerde HF- of $(HF)_n$-moleculen voorkomt.

Fluor kan in de bodem ook voorkomen in de vorm van complexe verbindingen met Fe, Al en Si. De fluorconcentratie in de bodemoplossing is echter vrij laag, wat onder andere blijkt uit de lage fluorconcentratie in het grondwater en de vegetatie. De lage fluorconcentratie in de bodemoplossing wordt enerzijds veroorzaakt door het feit dat fluorionen met Ca en Mg slecht oplosbare verbindingen vormen en anderzijds dat fluorionen onderhevig zijn aan een sterke adsorptie, aan de oppervlakte van bodemcolloïden.

De fluor, die vrijkomt bij vertering of toegediend via meststoffen, zal op deze wijze in meerdere of mindere mate worden omgezet in moeilijk oplosbare verbindingen of geadsorbeerd aan bodemcolloïden. In zure grond kan een belangrijke hoeveelheid fluor vermoedelijk als complexe verbindingen met Fe^{+++} of Al^{+++} aanwezig zijn.

Deze twee factoren bepalen als regel de concentratie van fluor in de bodemoplossing."

In vier publikaties is de uitspoeling van fluor beschreven, bestudeerd met behulp van lysimeters. MacIntire et al. (1949) vonden een sterke uitspoeling indien slakken van een electrische fosfaatreductieoven door de grond werden gewerkt. Dit wordt toegeschreven aan de vorming van calciumsilicaatfluoride (Specht en MacIntire, 1961). In het algemeen is echter de uitspoeling van fluor zeer gering (MacIntire et al., 1949). Bij een fosfaatrijke lichte klei werd gedurende vier jaar maximaal slechts 0,6% van de als HF toegediende fluor in het drainwater opgevangen. Op enkele andere lichte kleigronden spoelde in dezelfde tijd 0,9 tot 4,6% uit bij oppervlakkige toediening en 5,7 tot 6,5% bij inwerken van 200 pounds F als HF per acre (1 pound per acre = ongeveer 1 kg per ha), van 800 pounds spoelden 23 à 25% uit. De vastlegging van fluor in deze gronden wordt toegeschreven aan de vorming van calciumfluoride, maar vooral van het nog minder oplosbare aluminiumsilicaatfluoride $Al_2(SiF_6)_3$ (MacIntire et al., 1955a, b). Op zandige grond met een laag gehalte aan complex Al_2O_3 werd van de fluor toegediend met 30 inches neerslag per week met een gehalte van 0,8 ppm F, gemiddeld 45% uitgespoeld (Specht en MacIntire, 1961).

Aan twee zwak zure, lichte kleigronden werd in een tijdvak van 6 jaar tweemaal 200 pounds F per acre als CaF_2 of KF toegediend (MacIntire et al., 1955a). Gedurende deze periode van 6 jaar spoelde 4 à 9% van de toegediende fluor uit. Bij 6 van de 8 controlelysimeters spoelde minder fluor uit dan met het regenwater werd aangevoerd. Bekalking verminderde de uitspoeling.

Romney et al. (1969) bestudeerden de sorptie van ^{18}F (halveringstijd 112 minuten) aan kleimineralen. Zij vonden een sterke sorptie (96,8 en 98,4%) bij mineralen met een geringe interne oppervlakte, zoals bij illiet en kaoliniet; en een geringere sorptie (3,2 en 3,8%) bij mineralen met een grote interne oppervlakte, bijv. montmorilloniet. Hun resultaten vonden zij in overeenstemming met de theorie van Bower en Hatcher (1967) dat F-sorptie bij lage concentraties vooral optreedt door uitwisseling met de OH-groep van $Al(OH)_3$ of van basische Al-polymeren, geadsorbeerd aan de oppervlakte van de mineralen en niet door uitwisseling met OH-groepen uit de kristalroosters.

2.2.1. Gehalte aan in water oplosbare fluor in de grond

Gegevens over het gehalte aan in water oplosbare fluor zijn schaars. Verloo en Cottenie (1969) onderzochten enkele monsters (30 minuten schudden, inzetverhouding 1:5) van weidegrond in de omgeving van een groot chemisch bedrijf. Zij vonden gehalten, uiteenlopend van <0,1 tot 8,0 ppm F, waarbij de hoge waarden aan de aanwezigheid van het bedrijf werden toegeschreven.

Nömmik (1953) bepaalde het in water oplosbare fluor in een aantal Zweedse gronden (4 uur schudden, inzetverhouding 1:40). Hij vond gemiddeld 5,3 ppm F voor lichtere gronden met minder dan 5% lutum en 20,3 voor zwaardere, met meer dan 15% lutum. Het laagst respectievelijk hoogst gevonden gehalte was 1 en 48 ppm F. Nog hogere gehalten werden aangetroffen in monsters van boven- en ondergrond van een zure klei, rijk aan organische stof (gyttja). De pH van deze monsters lag tussen 3,8 en 6,7; ze waren rijk aan ijzer en bevatten 35 tot 70 ppm F.

In 98 van 100 grondmonsters van landbouwgronden uit Groot-Brittannië, geëxtraheerd in een inzetverhouding 1:3 met een zwakke electrolyt-oplossing (0,01 M $CaCl_2$), vonden Larsen en Widdowson (1971) minder dan 3 ppm F; 44 monsters lagen zelfs beneden 0,6 ppm F. De auteurs vonden een duidelijk verband met de pH van de grond. Gronden met pH 6 hadden weinig oplosbaar fluor; zuurdere, maar vooral de meer basische gronden bevatten meer oplosbaar fluor. Over een eventueel verband tussen pH en zwaarte van de grond en dus over een verband tussen slibgehalte en fluorgehalte wordt niet gesproken. Een duidelijke pH-invloed - te weten lage oplosbaarheid van fluor bij pH 7 à 8 - vonden auteurs overigens ook bij natuurlijke fluorapatiet.

Bertrand (1970) vond een stijging van 0,358 ppm in warm water oplosbaar fluor naar 0,730, door toediening van 600 g als NaF per ha. De stijging (0,372 ppm) is groter dan die, uitgaande van 2.10^6 kg bouwvoor, is te berekenen.

In een potproef waarbij NaF of CaF_2 aan een lemige zandgrond waren toegediend, vonden Garber et al. (1967) dat het gehalte aan in water oplosbaar fluor in de grond slechts langzaam terugliep. Na 8 maanden was de aanvankelijke stijging door toediening van NaF nog niet tot op de helft teruggevallen; de aanzienlijk geringere verhoging door CaF_2 was na 8 maanden nog constant.

2.3. In water

In tegenstelling tot het chloorion, is fluor niet geconcentreerd in zeewater, maar blijkt het sterk door de grond te worden geadsorbeerd. Zeewater bevat 1 à 1,4 ppm F (Robinson en Edgington, 1946; zie ook Bredemann, 1956). Omtrent het voorkomen van fluor in water van natuurlijke herkomst is een omvangrijke literatuur aanwezig, zie Bredemann (1956). Wij willen volstaan met te wijzen op de publikaties van Stas (1945) en van Nömmik (1953). Stas (1945) onderzocht het water van Nederlandse herkomsten. Deze onderzoekster vond in water van waterleidingbedrijven in een enkel geval 0,45 ppm F, meest echter lagere gehalten. Ook het water van natuurlijke herkomst bleek zelden meer dan 0,5 ppm F te bevatten. De hoogste gehalten (0,8-1,3 ppm F) werden nog aangetroffen in Zeeland bij boringen op omstreeks 60 m diepte.

Nömmik (1953) vond in Zweden toeneming in fluorgehalten naarmate de bron dieper was. Het gemiddelde gehalte van een diepte van 3-5 m was 0,36 ppm F, tegenover 1,02 ppm F op een diepte van 41-50 m. Meer fluor ging ook gepaard met een hogere pH van het water, meer totaal zout, een hoger chloride- en sulfaatgehalte. Deze aanrijking werd vooral gevonden bij boringen uit kleilagen afgezet in het Kwartair.

Regenwater werd door MacIntire et al. (1949) onderzocht. Ver van industriële centra was het gehalte 0-0,02 ppm F, terwijl in de industriële centra gemiddelden van 0,29 en 0,30 ppm F werden gevonden, met 1,23 als hoogste waarde. Garber (1967) vond in regenwater gehalten uiteenlopend van 0,05 tot 7,96 ppm F.

Grondwater, waaronder drie monsters drainwater, werd door Oelschläger (1971) onderzocht. Gemiddeld werd 0,104 ppm F gevonden, met 0,034 als laagste en 0,220 ppm F als hoogste waarde.

2.4. In meststoffen

Kurmies (1960) en Swaine (1962) geven een overzicht van het fluorgehalte in meststoffen. Tabel I, een lijst van enkele belangrijke meststoffen is grotendeels uit deze bronnen overgenomen.

TABEL I. Fluorgehalte in enkele meststoffen

Meststof	F-gehalte	Literatuur
Stikstofmeststoffen		
kalkammonsalpeter	14 ppm	Kurmies, 1960
kalkammonsalpeter	10 ppm	Oelschläger, 1971
kalkstikstof	580 ppm	Kurmies, 1960
zwavelzure ammoniak	3 ppm	Kurmies, 1960; Oelschläger 1971
Fosfaatmeststoffen		
ruw fosfaat	3-4 %	Kurmies, 1960
superfosfaat	$1\frac{1}{2}$-$2\frac{1}{2}$ %	Kurmies, 1960
dubbelsuperfosfaat	ca. 2 %	
dubbelkalkfosfaat	ca. 2 %	
fosforzure voederkalk	300-1.000 ppm	Kurmies, 1960
fosforzure voederkalk	1.360 ppm	Nömmik, 1953
Thomasmeel	10- 140 ppm	Kurmies 1960; Oelschläger 1971
Thomasmeel	20- 160 ppm	Riehm et. al., 1954
guano	4.400 ppm	Swaine, 1962
beendermeel	270- 500 ppm	Kurmies, 1960; Swaine, 1962
beendermeel	306- 660 ppm	Kummer & von Polheim, 1956
Kalimeststoffen		
kalizout 40	25 ppm	Kurmies, 1960
kainiet	15 ppm	Kurmies, 1960
Kalkmeststoffen		
kalkmergel	60- 300 ppm	Kurmies, 1960; Swaine, 1962
dolomietkalk	220 ppm	Kurmies, 1960
kalk- en dolomietmergel	350 ppm	Jeffries, 1951
kiezelkalk (Hoogovenkalk	3.900 ppm - 1%	Kurmies, 1960; Oelschläger, 1971
Organische meststoffen		
stalmest	3- 4 ppm	Kurmies, 1960

De hoogste fluorgehalten worden gevonden in de fosfaatmeststoffen, vooral in die uit ruw fosfaat vervaardigd. Het gehalte in de meststof is afhankelijk van fabricage en uitgangsmateriaal en kan dus variëren.

De opgaven omtrent het fluorgehalte in Thomasmeel (basic slag) volgens Swaine (1962) lopen sterk uiteen. Volgens de Duitse literatuur (zie o.a. Kurmies, 1960) ligt het gehalte in Thomasmeel laag.

Dubbelkalkfosfaat wordt als meststof, maar ook in de veevoederindustrie gebruikt. Als veevoeder verhandeld onder de namen dicalciumfosfaat of fosforzure voederkalk, zal dit produkt weinig fluor mogen bevatten.

Kalk- en dolomietmergels werden door Jeffries (1951) onderzocht. Van 30 van de 32 monsters uit de Verenigde Staten van Amerika lag het gehalte tussen 0 en 0,103% F, met 0,035% als gemiddelde. Deze auteur beschrijft het voorkomen van de verschillende fluorhoudende mineralen in de kalkrotsen.

Een aparte groep vormen de meststoffen - in Zwitserland gebruikt - waarin boraatfluoride voorkomt. Deze meststoffen ontstaan door ontsluiting met zwavelzuur of salpeterzuur van een mengsel van ruw fosfaat, kalizout en borax of boorzuur. Bij deze ontsluiting ontstaan boraatfluoriden, die door de plant als BF_4^--ion kunnen worden opgenomen (Bovay et al., 1969a, b; Bolay et al., 1971a, b; Quinche et al., 1971a, b). Volgens Quinche et al. (1971b) zijn deze meststoffen - of een aantal ervan - weer uit de handel genomen.

2.5. In diversen

2.5.1. Houtconserveringsmiddelen

Verduurzaamd hout wordt in de tuinbouw onder meer gebruikt als raamlijsten, kistjes voor opkweek en veilingkisten. Onder de middelen ter conservering van dit hout is Wolmanzout een begrip. Volgens Stas (1945) zijn Wolmanzouten preparaten met uiteenlopende samenstelling, waarin o.a. fluorverbindingen voorkomen. Deze onderzoekster kon geen nadelige gevolgen van met Wolmanzout behandeld hout aantonen, indien het op één van de eerder genoemde wijzen werd toegepast. Het thans in de handel zijnde Superwolmanzout-C - onder druk te impregneren - bevat geen fluor. Superwolmanzout-D, middel waarin hout wordt gedrenkt,

en enkele andere in de tuinbouw vermoedelijk weinig gebruikte middelen, bevatten wel fluor (Anonymus, 1970).

2.5.2. Glasreinigingsmiddelen

Aan de tuinbouw worden glasreinigingsmiddelen op basis van fluorwaterstofzuur te koop aangeboden. De werking van deze stof is zo bruut dat aanraking met levende wezens tot directe schade moet leiden. Dijkhuizen en Den Boer (1964) vermeldden een dampwerking bij toepassing van dit soort middelen tot op 200 m. Over een eventuele werking via de grond zijn geen gegevens bekend.

2.5.3. Bestrijdingsmiddelen

Bestrijdingsmiddelen worden soms als bron van fluorcontaminatie genoemd. Volgens de Gids voor Ziekten- en Onkruidbestrijding in de tuinbouw (Vlasveld, 1971), die een zeer uitgebreide lijst van middelen bevat, zijn er twee ziektebestrijdingsmiddelen en één onkruidbestrijdingsmiddel, die fluor bevatten. Het dichlofluanide, verhandeld onder de naam "Eupareen spuitpoeder 50%" vindt toepassing bij aardbeien en hier en daar in de tomatenteelt. Volgens Price (1971) is dochlofluanide bruikbaar als fungicide bij de teelt van iris.

Voor meer literatuur betreffende fluorhoudende fungiciden, insecticiden, onkruidbestrijdingsmiddelen, inclusief ontbladeringsmiddelen en glasreinigingsmiddelen zij verwezen naar Bredemann (1956).

3. FLUORBEPALINGEN

De algemeen geaccepteerde fluorbepaling was die volgens Willard en Winter (1933). Volgens deze methode, waarvoor verschillende modificaties zijn beschreven, wordt grond met kalk in een nikkelen of platina kroesje gegloeid bij 600° - 900°C, waarna na toevoeging van perchloorzuur met stoom wordt overgedestilleerd. De opgevangen fluor wordt met thoriumnitraat en alizarine getitreerd. De op deze wijze bepaalde hoeveelheid fluor wordt in de literatuur vaak aangeduid met totaal-F. Hiertegen worden bezwaren aangevoerd (Michael en Blume, 1952), omdat sommige mineralen o. a. glimmers en topaas (Hardin, 1952) niet zouden worden ontsloten. Inderdaad vond Nömmik (1953) hogere fluorgehalten bij gebruik van zwavelzuur (Hardin, 1952), in plaats van perchloorzuur.

Plantkundig heeft - zoals wordt opgemerkt door Brewer (1966) - een bepaling van totaal-F weinig zin. Extractie van grond met water werd uitgevoerd door Nömmik (1953) en Hall (1968), waarna perchloorzuur werd toegevoegd en met stoom gedestilleerd. Door het ter beschikking komen van een ion-specifieke electrode voor de fluorbepaling zijn de technische mogelijkheden sterk verruimd.

Verloo en Cottenie (1969) geven een voorschrift voor de fluorbepaling in een waterfiltraat van grondmonsters. Reusmann en Westphalen (1969), Verloo en Cottenie (1970) en Buck en Reusmann (1971) geven voorschriften voor de fluorbepaling in gewas. Reusmann c. s. verassen in een nikkelen kroesje, Verloo en Cottenie plaatsen de electrode rechtstreeks in een mengsel van gewas en salpeterzuur. Larsen en Widdowson (1971) gebruikten de ion-specifieke electrode voor bepaling van fluor in een zwakke electrolyt-oplossing (0, 01 M $CaCl_2$) en voor de bepaling van isotopisch uitwisselbaar en met kunsthars uitwisselbaar fluor. De gehalten aan isotopisch of met kunsthars uitwisselbaar fluor, door schrijvers labiel fluor genoemd, waren onderling duidelijk gecorreleerd (r = 0, 86). Het gehalte aan met kunsthars uitwisselbaar fluor lag in 100 monsters van landbouwgronden uit Groot-Brittannië gemiddeld bij 20 ppm F (2 ml grond, 5 ml kunsthars en 100 ml aqua dest., 16 uur schudden bij 25°C; Hislop en Cooke, 1968).

Larsen en Widdowson (1971) vergeleken ook $AlCl_3$ en KCl als electrolyt in de extractievloeistof. $AlCl_3$ gaf in eenzelfde, en ook bij toenemende, concentratie aanzienlijk meer oplosbaar fluor, vergeleken met KCl of $CaCl_2$. Dit afwijkend gedrag van $AlCl_3$ wordt toegeschreven aan de vorming van oplosbare complexverbindingen.

4. GEWAS

4.1. Fluorgehalte in gewas

De gehalten worden steeds opgegeven in ppm F op de droge stof.

Er zijn enkele gewassen met een hoog fluorgehalte onder natuurlijke omstandigheden. Een veel genoemde (voor literatuur zie Bredemann, 1956) is gifblaar (*Dichapetalum cymosum* Hook), een onkruid uit Zuid-Afrika met een fluorgehalte van 73 tot 114 ppm F (Zimmerman en Hitchcock, 1954/1957). Ook *Camelia* wordt nogal eens genoemd als gewas met hoog fluorgehalte.

Het gehalte in handelsgewassen ligt normaal tussen 2 en 20 ppm F (Brewer, 1966; Sauchelli, 1969), volgens Bolay en Bovay (1956b) zelfs beneden 10 ppm. Thee vormt een uitzondering met gemiddeld 400 ppm F (Sauchelli, 1969). Er is een groot aantal publukaties waarin het fluorgehalte van zeer uiteenlopende gewassen, geteeld al dan niet in een omgeving met luchtverontreiniging, wordt vermeld. Wij willen volstaan met gegevens van enkele gewassen te vermelden in tabel II. De gegevens zijn - voor zover was na te gaan - verzameld onder omstandigheden waarbij verontreinigingen met fluor via de lucht of de grond niet zijn opgetreden. Garber (1967) en ook andere onderzoekers op het gebied van luchtverontreiniging, spreken in dit verband van het natuurlijke fluorgehalte van niet beïnvloede planten.

Garber (1968) in discussie met enkele andere auteurs, stelt dat elke verhoging boven het normale gehalte (Normalwert) aan luchtverontreiniging moet worden toegeschreven. Volgens Schneider (1966) is het niet mogelijk luchtverontreiniging aan te tonen door analyse van plantedelen op fluor. Schrijver baseert zich daarbij op analyse van bladeren van bomen uit Duisburg, waar bomen moeilijk in leven zijn te houden en 11 tot 363 ppm F in de bladeren werd gevonden.

Voor een overzicht van het "natuurlijke" fluorgehalte van granen en grassen wordt verwezen naar Bredemann (1956), en voor bladeren en naalden van bomen onder andere naar Garber (1967).

TABEL II. Fluorgehalte in enkele gewassen, geteeld zonder duidelijke fluorcontaminatie

Gewas		F, ppm (op de droge stof)	Literatuur
Boon		<0,2-4,8	McClure, 1949
		1,3-4,1	Gericke en Kurmies, 1955
	peulen	3,2-4,8	Robinson en Edgington, 1946
	blad	19	Daines et al., 1952
	wortel	15	Daines et al., 1952
Bloemkool		0,5-0,9	McClure, 1949
	blad	2,7	Oelschläger et al., 1967a
	kool	1,0	Oelschläger et al., 1967b
Komkommer		10-21	Stas, 1949
	blad	10,4	Oelschläger et al., 1967a
	vrucht	1,4-1,8	Oelschläger et al., 1967b
Kool		0,7-15,4	McClure, 1949
		4,1	Garber et al., 1967
		1-8	Kurmies, 1960
	blad	0,9	Oelschläger et al., 1967a, b
	eetbaar deel	3,4	Robinson en Edgington, 1946
Peen	blad	7,5	Garber et al., 1967
	wortel	0,2	Garber et al., 1967
	blad	6,7	Garber, 1967
	wortel	2,2	Garber, 1967
	wortel	8,4	Robinson en Edgington, 1946
	blad	36,1-44,0	Gericke en Kurmies, 1955
	wortel	1,5	Gericke en Kurmies, 1955
Sla		0,4-11,3	McClure, 1949
		11,3	Robinson en Edgington, 1946
		2,0-2,3	Gericke en Kurmies, 1955
		16	Stas, 1949
Spinazie		1,1-28,3	McClure, 1949
		20,6-22,9	Gericke en Kurmies, 1955
		28,3	Robinson en Edgington, 1946
		3,7-11,8	Garber et al., 1967
		9,6	Oelschläger et al., 1967a, b
		13-19	Stas, 1945
		15-23	Stas, 1949
	blad	49	Daines et al., 1952
	wortel	21	Daines et al., 1952
Tomaat	vrucht	0	McClure, 1949
	vrucht	0	Robinson en Edgington, 1946
	vrucht	3,5	Oelschläger et al., 1967b

TABEL II, vervolg

Gewas	F, ppm (op de droge stof)	Literatuur
Tomaat (vervolg)		
scheuten (zonder stengel)	5, 4	Robinson en Edgington, 1946
blad	8, 4	Oelschläger et al., 1967a
blad	2-14	Daines et al., 1952
wortel	22	Daines et al., 1952
blad	10-38	Brennan et al., 1950
wortel	10-23	Brennan et al., 1950
blaadjes halfwas blad	13	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
oude bladeren	10	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
diverse bladeren	9	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
bovenste bladeren	8	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
top	8	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
stengel	2	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
vrucht	2	Zimmerman en Hitchcock, 1954/57
blaadjes	0-3, 5	Pack, 1966
stelen	0-6, 0	Pack, 1966
stengel	0-1, 7	Pack, 1966
vrucht	0	Pack, 1966
Gladiool	7-10	Daines et al., 1952
blad	2-28	Brewer, 1966
blad	1, 5	McCune et al., 1966
blad	2-10	Johnson et al., 1950
Aardappel	0, 7-22	McClure, 1949
	1, 0-3, 5	Gericke en Kurmies, 1955
	0, 7-1, 1	Kurmies, 1960
blad	19-27	Brewer, 1966
knol	4-17	Brewer, 1966
(Irish) knol	1, 4	Robinson en Edgington, 1946
loof	4, 6-11	Garber et al., 1967
knol	3	Garber et al., 1967
knol	0, 12-1, 12	Nömmik, 1953
schil van de knol	0, 63-2, 17	Nömmik, 1953
knol	0, 5-0, 6	Oelschläger et al., 1967b
Mais	0, 4-11, 0	McClure, 1949
blad	7, 9	Robinson en Edgington, 1946
blad	8, 0	Brewer, 1966
blad	8	Daines et al., 1952
wortel	5	Daines et al., 1952
stengel + bladeren	2, 2-6, 3	Kurmies, 1960
kolven	0, 9-2, 4	Kurmies, 1960

In het algemeen bevatten bladeren meer fluor dan stengels, en stengels meer dan vruchten of zaden (Robinson en Edgington, 1946; Zimmerman en Hitchcock, 1954/1957; Garber et al., 1967). Of zoals Gericke en Kurmies (1955) het uitdrukten: vegetatieve organen bevatten meer fluor dan generatieve. Ook bij toediening van fluor werd weinig fluor in de vruchten gevonden (Zimmerman en Hitchcock, 1954/1957; Brewer et al., 1957; Bolay et al., 1971a).

Een punt van discussie vormen de wortels. Garber et al., (1967) vonden wortels rijk aan fluor (37 ppm) maar knollen arm (0,2-2 ppm F). Ook Nömmik (1953) trof bij een aantal Graminea hoge gehalten in de wortel aan (17-104 ppm F). Daines et al. (1952) vonden bij een aantal gewassen in de wortels van controle-planten 5 tot 90 ppm F; en 5 tot 49 ppm F in het blad. HF-begassing had geen duidelijke invloed op het gehalte in de wortels, wél op dat in het blad (110-830 ppm F). Toediening van NaF via de grond gaf een verhoging in het blad (232-857 ppm F), maar nog veel sterker in de wortels (429-12.750 ppm F). Deze auteurs menen dat de verdeling van fluor over de plant karakteristiek is voor de herkomst van de fluor: uit de lucht of uit de grond. Ook Brennan et al. (1950) en Brewer et al. (1959) vonden bij gebruik van voedingsoplossing met toevoeging van fluor zeer hoge fluorgehalten in de wortels. Brennan et al. (1950) veronderstellen dat fluor, bij gebruik van een voedingsoplossing met hoog calciumgehalte, als CaF_2 in of op de wortels wordt neergeslagen.

Bij gladiool - in het algemeen bij monocotylen - werd meer fluor aangetroffen in de top van de bladeren dan in lager gelegen delen (Zimmerman en Hitchcock, 1954/1957; Compton en Remmert, 1960; Compton 1970). Jacobson et al. (1966) vonden bij tomaat en Compton (1970) in het algemeen bij dicotylen, meer fluor in de randen dan in het midden van het blad. Jacobson et al. (1966) toonden bij bladeren van *Kalanchoë daigremontiana* Hamet et Perrier veel fluor aan in de epidermis, vooral aan de bovenzijde van het blad, en weinig in het mesofyl.

Ledbetter et al. (1960) vonden bij *Sedum spectabile* Boreau ook veel fluor in de epidermis, maar deze auteurs onderzochten alleen na HF-begassing.

Het gehalte in het gewas kan door velerlei uitwendige omstandigheden worden beïnvloed. Een aantal hiervan wordt in de volgende paragrafen behandeld. Benedict et al. (1965) vonden bij HF-begassing van enkele

gewassen, onder meer romeinsla, een lager fluorgehalte in het gewas indien de voedingsoplossing op 30°C in plaats van op 25° of 20°C werd gehouden.

Niet geheel passend in deze paragraaf - evenmin in de andere - nochtans belangwekkend zijn de ervaringen met radioactief fluor, waaruit bleek dat door de bladeren uit de lucht opgenomen fluor ook naar de wortels verplaatst werd (Ledbetter et al. 1960; Romney et al. 1969). De Cormis (1968) liet bladeren fluor in oplossing opnemen en constateerde dat er vrijwel geen verplaatsing was naar de wortels.

4.2. Opneming van fluor door wortels

De mogelijkheid dat de planten fluor via de wortels opnemen wordt door enkele auteurs sterk in twijfel getrokken of geheel afgewezen (Bredemann en Radeloff, 1933; Stas, 1945; Gisiger, 1966). Soms wordt aangenomen dat fluor doordringt tot in de wortels en daar wordt opgeslagen (MacIntire, 1952), soms dat fluor alleen tot in de endodermis kan doordringen (Stas, 1949; zie ook Brennan et al., 1950). De studies van MacIntire et al. (1942) en Munk (1964) ondersteunen deze mening.

MacIntire et al. (1942) voegden superfosfaat, fosforzure silicaatkalk (phosphate furnace slag) en CaF_2 toe aan de grond in potten en bakken. De gewassen reageerden niet. Zelfs 112.000 pounds superfosfaat (16% P_2O_5) per acre (1 lb/acre = ca. 1 kg/ha) toegevoegd aan een lichte klei met pH 7 was niet van invloed op het gewas. Munk (1964) mengde hydroxylapatiet met CaF_2 of NaF en voegde deze mengsels toe aan een zwak zure, lemige zandgrond in potten. Ook deze auteur vond geen verhoging in fluorgehalte van het gewas (zomergerst), wel een duidelijke invloed op de produktie, maar dit was een fosfaateffect.

In de meeste publikaties wordt het een vanzelfsprekende zaak geacht dat planten beschikbaar fluor via de wortels uit de grond opnemen. De betekenis van deze wijze van opneming wordt veelal wel van ondergeschikt belang geacht. Ook blijft de mening gehandhaafd, dat via de grond opgenomen fluor vooral in de wortels wordt opgeslagen (McCune, 1969) of door de wortels niet wordt doorgelaten naar andere plantedelen (De Cormis, 1968). Dit idee wordt ondersteund door de zeer hoge fluorgehal-

ten in wortels met een weinig verhoogd gehalte in het bovengrondse gewas, bij planten waaraan fluor via grond of watercultuur is aangeboden (zie ook onder 4.1).

In een aantal publikaties worden w a t e r c u l t u r e s beschreven. Steiner (1969) verkreeg fluorschade bij fresia op watercultuur bij 1 ppm F in de oplossing. Brewer et al. (1959) vonden dat sinaasappelboompjes binnen 24 uur slap gingen bij 100 ppm F en groeiremming vertoonden op een oplossing met 25 ppm. De Cormis (1968) vond een verhoging in fluorgehalte in wortel en bovengrondse delen van tomaat op watercultuur met 10 ppm F als KF of NaF. Een duidelijker bewijs nog voor de opneming van fluor via de wortels geven Romney et al. (1969). Deze auteurs plaatsten tomaat, boon en luzerne gedurende 2 uur op een oplossing met ^{18}F. Het radioactief fluor werd opgenomen en door de plant verplaatst, vooral naar de bladeren.

Ye-O Cheng et al. (1968) gebruikten een voedingsoplossing met 95 ppm F als NaF of Na-acetaatfluoride en verkregen schadesymptomen bij sojaboon. In de fractie van organische zuren uit het blad werden citraatfluoride en acetaatfluoride aangetoond.

Quinche et al. (1971b) ontwikkelden een methode om boraatfluoride (tot 0,1% KBF_4) in meststoffen aan te tonen. Deze methode berust op het gedurende 2 weken op watercultuur plaatsen van *Coleus* . Toevoeging van de te onderzoeken meststof geeft dan een verhoging van het borium- en fluorgehalte in het gewas. In eerder genomen proeven kregen Collet et al. (1969) met 19 ppm F in de oplossing, gegeven als KBF_4, naast NaF en enkele andere fluorzouten, een toeneming in fluorgehalte van het gewas en fluorvergiftigingsverschijnselen bij abrikoze- en mirabelboompjes, druivestek en *Chenopodium album* L.

Volledigheidshalve zij hier nog vermeld, dat enkele onderzoekers een verhoging in fluorgehalte in afgesneden plantedelen opwekten door deze te plaatsen in fluorhoudend water (Ledbetter et al., 1960; De Cormis, 1968; Spierings, 1969b, 1970). Woltz et al. (1971) vonden dat de duur van het vaasleven van gladiolebloemen met 20% verminderde per ppm F, aan het water toegevoegd. Bij 0,25 ppm F in het water werd reeds enige schade van blad en bloem geconstateerd.

Venkateswarlu et al. (1965) werkten met stukjes wortel van gerst (*Hordeum vulgare* L.) die in een oplossing met ^{36}Cl of ^{18}F werden geplaatst. Fluor werd zeer snel opgenomen, het evenwicht werd binnen

enkele minuten bereikt. De concentratie in de wortel bedroeg 0,3 à 0,35 van die van de oplossing. Het wel of niet doorleiden van lucht door de oplossing had geen invloed op de F-opneming. De desorptie daarna in water of zoutenoplossing verliep zeer snel en vrij volledig, slechts 0,3 à 1,4% van de geadsorbeerde fluor bleef bij desorptie in de wortel achter. Eerder hadden Böszörményi en Cesh (1961) de opneming van halogeenionen door wortels van wintertarwe bestudeerd. $F < J < Cl < Br$ werden in 24 uur in toenemende mate opgenomen. Fluor stimuleerde de accumulatie van Cl in de wortel maar remde de totale hoeveelheid opgenomen chloor.

Een aantal publikaties beschrijven het gebruik van zand- of grondcultures waarbij voedingsoplossingen met toenemende hoeveelheden fluor over de grond werden gegoten. Leone et al. (1948) verkregen bij 10 ppm F en meer in de voedingsoplossing, die continu werd gebruikt, schade bij boekweit en perzik op zand in 13 dagen; bij tomaat in 48 dagen. Daines et al. (1952) vonden bij eenzelfde proefopzet dat 5 tot 50 ppm F en meer, schade gaf bij diverse gewassen. Hitchcock et al. (1963) voegden 15 maal 190 ppm of 370 ppm toe aan grond. Milo sorgum (*Sorghum* sp.) vertoonde geen groeiremming, wel enkele symptomen; gladiool (Snow Princess) groeiremming. Haas en Brusca (1955) kregen bij 50 ppm F en meer groeiremming en bij 400 ppm in de voedingsoplossing bladschade bij citroenboompjes op zand. Mulder en Den Boer (1961) goten één maal met 365 ppm F. Gladiool gaf binnen 5 dagen fluorovermaatverschijnselen te zien. Van deze vijf publikaties geven de eerste drie gehalten in gewas. Toeneming in fluorgehalte van de oplossing ging steeds gepaard met een verhoging in fluorgehalte van het gewas.

Arnold Bik (1964) gebruikte water met toenemende hoeveelheden fluor, maximaal 10 ppm F als H_2SiF_6, bij de teelt van vijf soorten potplanten. Er werd geen zichtbare reactie van het gewas op de fluoridering van het water waargenomen. Fluorgehalten in gewas werden niet bepaald. Ledbetter et al. (1960) gebruikten oplossingen met 0,1% $Na^{18}F$ en $Na^{19}F$ bij tomaat op gecomposteerde (?) grond (composted soil). Zij vonden de radioactieve fluor terug in de wortels en bovengrondse delen.

Brennan et al. (1950) teelden tomaten op zand en varieerden de concentratie aan stikstof, fosfaat en calcium van de voedingsoplossing, bij gelijk fluorgehalte, 50 ppm F als NaF. De fluoropneming bleek afhankelijk van de voedingstoestand van de plant.

Proeven in potten en bakken worden door een groot aantal auteurs beschreven. MacIntire et al. (1947) voegden 1.520 en 3.040 pounds F per acre toe als koolzure kalk, silicaat kalk of CaF_2, aan een zwak zure, lichte klei. Enkele veevoedergewassen reageerden gunstig in produktie (kalkeffect). Er werd een aanzienlijke verhoging in fluorgehalte in gewas geconstateerd.

MacIntire et al. (1951) dienden tot 800 pounds per acre als HF, oppervlakkig toe aan een zwak zure, lichte klei. De 100-pounds gift had vrijwel geen invloed. Grotere giften gaven een pH-verlaging, groeiremming en een verhoging in fluorgehalte van het gewas. Bekalking was gunstig.

Woltz (1964b) voegde 500 tot 4.250 pounds superfosfaat (F-gehalte niet opgegeven) toe aan een zandgrond met pH 6,0. De hoogste gift gaf bij gladiool een hoger fluorgehalte in gewas en meer fluorschade. Bekalking werkte gunstig.

Zes publikaties geven de fluortoediening op in ppm op de droge grond, of gegevens waaruit deze dosering is af te leiden. In het algemeen werd een stijging in fluorgehalte in gewas gevonden bij hogere doseringen, enkele gegevens volgen hieronder.

Prince et al. (1949) vonden tot 100 ppm F als NaF toegediend, weinig invloed; 360 ppm F gaf schade bij tomaat op een zandige klei met pH 6,5.

De Cormis (1968) vond een verhoging in fluorgehalte bij tomaat door toediening van 400 ppm F of meer als NaF of HF aan een mengsel van grond en veen. De pH van dit mengsel wordt niet vermeld. Hurd-Karrer (1950) gaf 50 ppm F als HF, NaF en CaF_2 aan enkele grondsoorten. De HF-toediening gaf schade aan knolletjes (collard) en boekweit. Bekalking was gunstig en remde de fluoropneming. Nömmik (1953) vond een productieverhoging bij 500 ppm F, als NaF toegediend aan een klei met pH 6,7; op een lichte klei gaf 400 tot 800 ppm F als NaF een volledige misoogst. Op zand met pH 7,2 was 250 ppm F schadelijk, 14.000 ppm F als CaF_2 had weinig of geen invloed.

Gericke en Kurmies (1955) dienden 100 ppm F als NaF en CaF_2 toe aan zand met pH 5,8. Beide fluorzouten gaven een verhoging in fluorgehalte bij sla en spinazie, maar niet bij peen. Hansen et al. (1958) vonden een verhoging in fluorgehalten bij toediening van 200 tot 1.600

ppm F als NaF of Na_2SiF_6 aan een viertal gronden (minimaal 0,3% $CaCO_3$ en pH 7,4). Tot en met 400 ppm F was er geen duidelijke invloed op de produktie van luzerne en knolletjes (turnips).

Bovay et al. (1969a en 1969b) voerden potproeven uit met KBF_4 en boraatfluoride-houdende meststoffen. Zij vonden bij winterrogge, wintergerst en *Chenopodium album* L. een verhoging in borium-, maar vooral in fluorgehalte van het gewas.

Uit de besproken potproeven kunnen we concluderen dat fluor via de wortels uit de grond kan worden opgenomen. De opneming is van een aantal factoren afhankelijk. Eén van de belangrijke factoren - vermoedelijk zelfs de belangrijkste - is de kalktoestand van de grond. Volgens vele auteurs wordt door een bekalking - of bij een hogere pH - minder fluor opgenomen en het optreden van schade voorkomen. De pH is van dusdanig grote invloed dat wij ons afvragen of fluorovermaat niet één van de factoren kan zijn bij het "soil acidity complex", het verschijnsel van een slechte groei op zure grond. Behalve de pH van de grond zijn mogelijk van invloed het organische-stofgehalte (Hansen et al. 1958), de fosfaattoestand (Prince et al. 1949; Jung, 1953) en het slibgehalte. Garber et al. (1967), Hurd-Karrer (1950) en Prince et al. (1949) vonden dat lichte gronden gevoeliger waren dan zware, slibhoudende gronden. Hansen et al. (1958) menen dat een slibrijke grond meer fluor kan fixeren en dus een lager gehalte in gewas geeft, bij een zelfde fluorgift.

Van invloed op de fluoropneming is ook de vorm waarin fluor wordt toegediend. Hurd-Karrer (1950) constateerde dat van de reeks HF-NaF-CaF_2 de eerste de grootste en de laatste de kleinste verhoging in fluorgehalte in gewas veroorzaakt. Garber et al. (1967) vonden hiermee overeenkomstig in de meeste gevallen minder invloed van CaF_2, vergeleken met NaF. Gericke en Kurmies (1955) namen echter geen verschil in fluoropneming waar bij toediening van NaF of CaF_2. Hansen et al. (1958) vonden meer invloed van NaF vergeleken met Na_2SiF_6. Collet et al. (1969) vonden een toeneming in fluoropneming bij achtereenvolgens: F^-; BF_4^-; SiF_6^{--}.

Aanwezigheid van borium versterkte de fluoropneming maar gaf ook vermindering in giftigheid, minder zichtbare schade. Verschil in opneming bestaat er ook tussen de gewassen. Gericke en Kurmies (1955) vonden geen stijging in fluorgehalte van peen bij een bepaalde fluordosering, wel bij sla en spinazie.

Jacobson et al. (1966), die de invloed van fluor via de grond - maar vooral via de lucht - bestudeerde, noemen katoen een snelle, tomaat een matige, en gladiool een trage fluor-accumulator (rapid, moderate and low F-accumulator). Behalve de vorm waarin fluor wordt toegediend is ook de hoeveelheid van belang. Dit lijkt een vanzelfsprekendheid, maar er is in de literatuur nog weinig aandacht aan besteed.

Soms vertoonde de relatie opneming-toegediende dosis een onregelmatig verloop, soms werd bij hogere giften de fluor in versterkte mate opgenomen (Daines et al. 1952; Nömmik, 1953). Gezien de ouderdom van deze publikaties mag een minder betrouwbare analyse van het gewas niet als bron voor de waargenomen onregelmatigheden worden uitgeschakeld.

Quinche et al. (1971a) vonden een rechtlijnig verband tussen de hoeveelheid toegediend KBF_4 en het fluor-(en borium-)gehalte in gewas.

Specht en MacIntire (1961) vonden een rechtlijnig verband tussen de logaritme van de groeiduur en de logaritme van het fluorgehalte van gras.

Veldproeven, speciaal aangelegd om de werking van fluorhoudende-meststoffen te bestuderen, zijn schaars. In Zwitserland werden een aantal veldproeven uitgevoerd met boraatfluoridehoudende meststoffen (Bovay et al., 1969a, b; Bolay et al. 1971a, b; Quinche et al., 1971a). Uit deze proeven bleek dat boraatfluoride snel wordt opgenomen. Het gewas werd rijker aan borium, maar vooral aan fluor.

De Cormis (1968) beschrijft summier een veldproef waarbij HF en KF, voor en tijdens de teelt, aan de grond werden toegediend. Een aantal gewassen op dit proefveld geteeld, vertoonde een geringe stijging in fluorgehalte onder invloed van genoemde behandelingen.

Veeljarige proefvelden werden in studie genomen door Gericke en Kurmies (1955) en Kudzin en Pashova (1970).

Gericke en Kurmies (1955) onderzochten drie veeljarige proefvelden:

(a) Göttinger E-Feld. Bemesting met gemiddeld 280 kg superfosfaat per ha per jaar (= 180 kg F per ha in 40 jaar) gaf geen verhoging in fluorgehalte in gewas, afgezien van aardappels waarbij een geringe verhoging werd waargenomen.

(b) Dauerdüngungsversuch Darmstadt Nr. 739. Op dit proefveld op zure zandgrond trad bij haver geen duidelijke verhoging op in fluorgehalte op met superfosfaatbemeste veldjes (280 en 560 kg F per ha in 40 jaar). Opvallend was dat bij haver de hoogste fosfaatgift (128 kg P_2O_5 per ha per jaar), in wat voor vorm ook gegeven, het fluorgehalte in gewas verlaagde vergeleken met de lagere fosfaatgift. Bij aardappel weerspiegelde de toegediende bemesting zich in een verhoging in fluorgehalte in gewas.

(c) Dauerdüngungsversuch Weihenstephan. Op dit 17 à 18 jaar oude proefveld werd een geringe verhoging in fluorgehalte van wintertarwe en koolzaad gevonden na toediening van in totaal 110 kg F per ha als superfosfaat.

Kudzin en Pashova (1970) vonden op een langjarig proefveld op zwarte aarde (chernozem) een duidelijke verhoging in fluorgehalte bij mais en suikerbiet. Op de desbetreffende veldjes was in 35 jaar in totaal 2.120 kg P_2O_5 gegeven.

Een punt van bespreking in de literatuur is de invloed die atmosferische fluor, via de grond op het gewas kan uitoefenen (MacIntire et al. 1949). Om deze vraag te beantwoorden moet bekend zijn hoeveel fluor op deze wijze op de grond terecht komt.

Volgens Oelschläger (1968, 1971) is de aanvoer via de lucht 2,1 kg F per jaar in een industriegebied; 7,3-21,9 kg F per ha bij een hoogoven en in doorsnee 10,3 kg F per ha bij een aluminiumfabriek.

MacIntire et al. (1951) noemen echter een aanvoer via de lucht van 100 pounds F per acre per jaar mogelijk (possible); een aanvoer van 400 pounds onwaarschijnlijk (improbable) en een aanvoer van 800 pounds F per acre per jaar ondenkbaar (unthinkable). Uitgaande van 100 pounds F per acre per jaar is een verhoging in fluorgehalte beslist niet ondenkbaar. Overigens is de vraagstelling wat academisch, omdat de rechtstreekse invloed van de fluor uit de lucht op het gewas vele malen groter zal zijn. Van dit laatste geeft McCune (1969) een opmerkelijk voorbeeld. Deze auteur vermeldt een gehalte van 243 ppm F bij gladiool bij een fabriek, na het sluiten ervan werd 4 ppm F gevonden.

4.3. Symptomen van fluorvergiftiging

De symptomen die door vergiftiging met fluor - hetzij afkomstig uit de grond hetzij uit de lucht - worden opgewekt kunnen in twee groepen worden verdeeld (Brewer, 1966), te weten:

(a) chlorose van het bladmoes;

(b) necrose, vooral van de bladranden, soms voorafgegaan door grijze, licht groene, waterige plekken, die later roodbruin of taankleurig worden.

Het optreden van necrose wordt in vrijwel alle publikaties vermeld, chlorose in een beperkter aantal. Een uitvoerige beschrijving van de aantasting van naalden en bladeren van onder andere houtige gewassen geeft Bossavy (1965).

Daines et al. (1952) merkten op dat bij niet-lijnvormige bladeren de in necrose overgaande aantasting zich van de rand uit naar de hoofdnerf uitbreidt, of zoals Mulder en Den Boer (1961) opgaven voor perzikkruid: de afsterving gaat soms tussen de nerven verder. Lijnvormige bladeren vertonen volgens Daines et al. (1952) een afwijkend patroon, bij mais bijvoorbeeld treden langwerpige lesies op. Zimmerman en Hitchcock (1954/1957) spreken bij mais van een mozaïek-achtig of gevlekt uiterlijk (mosaic or mottled appearance).

Borsdorf (1960) merkte op dat zwakke symptomen van fluorschade bij monocotylen moeilijk te onderscheiden zijn van schade door droogte.

In een aantal publikaties wordt het optreden van een scherp begrensde zône (ligne de démarcation) tussen gezond en aangetast weefsel benadrukt (Johnson et al., 1950; Bolay en Bovay, 1965b; Spierings, 1969a).

Bij ernstige aantasting treedt verder groeiremming op en kan het gewas slapgaan en afsterven, soms wordt groeiremming waargenomen zonder dat symptomen worden vermeld (Hurd-Karrer, 1950).

Ook op vruchten kunnen ingezonken, necrotische delen voorkomen (Bredemann, 1956; Hölte, 1961; Bolay en Bovay, 1965a). Aantasting van de vruchten van abrikoos, perzik, peer, kers, druif etc. worden beschreven door Bolay et al. (1971b) en Bovay en Zuber (1971). Perzik kan vooral op de vruchtnaad zacht worden, rood verkleuren en splijten (Benson, 1959).

Bij tomaat op kwartszand vertoonden de vruchten meer neusrot bij toevoeging van 10 ppm F of meer aan de voedingsoplossing (Leone et al., 1948). Pack (1966) kreeg echter minder neusrot bij begassing met HF, de vruchten waren ook kleiner (dus minder gevoelig). Het beeld van de aantasting kan variëren. De aantasting wordt beïnvloed door de hoeveelheid fluor toegevoerd en de duur van de inwerking.

Woltz (1964a) en Jacobson et al. (1966) - werkende met gladiool - menen dat de mate van transpiratie en de plaatselijke stomataire activiteit belangrijk zijn. Jongere delen zijn gevoeliger (Brennan et al., 1950; Bolay en Bovay, 1965a, b; Pack, 1966). Ook de voedingstoestand speelt een rol (Bolay en Bovay, 1965a, b; Pack, 1966; MacLean et al., 1969; McCune, 1969).

Volgens Hitchcock et al. (1962) is de kleur van het necrotische weefsel bij verschillende gladiolecultivars lichter of donkerder overeenkomstig de bloemkleur van de betreffende cultivars. Tussen de symptomen van fluorschade bij luchtverontreiniging en die bij fluorovermaat via de grond vinden de meeste auteurs geen verschillen (Brennan et al., 1950; Daines et al., 1952; Mulder en Den Boer, 1961; Jacobson et al., 1966; Ye-O Cheng et al., 1968). Bij gladiool vond Woltz (1964a, b) dat fluoropneming via de grond een ander aantastingspatroon geeft, namelijk meer necrotische plekken op de bladschijf en weinig op de bladrand (zie ook McCune, 1969).

Door een aantal auteurs werden bruine of afgestorven wortels waargenomen bij hoge fluordoseringen.

4.4. Gevoeligheid van de gewassen voor atmosferische fluor

Publikaties waarin de gevoeligheid van de verschillende gewassen voor fluorovermaat via de grond wordt besproken zijn schaars, het aantal gewassen dat wordt vergeleken is beperkt. Dit in tegenstelling tot de gegevens over gevoeligheid voor atmosferische fluor. Lijsten met gevoelige en ongevoelige gewassen worden gegeven door Zimmerman en Hitchcock (1954/1957), Borsdorf (1960), Bolay en Bovay (1965b) en Guderian (1971). Volgens deze lijsten en ook volgens andere literatuurbronnen (Spierings, 1969a) zijn bol- en knolgewassen bijzonder gevoelig.

Onder de bol- en knolgewassen neemt gladiool een aparte plaats in omdat veel onderzoekingen met dit gewas zijn uitgevoerd, niet omdat het per se gevoeliger is dan andere. Zimmerman en Hitchcock (1954/1957) geven gladiool inderdaad vier kruisjes, die de hoogste gevoeligheid aanduiden, maar tulp eveneens. Bovendien is er groot verschil in gevoeligheid tussen de gladiolecultivars (Johnson et al., 1950; Hendrix en Hall, 1958; Hitchcock et al., 1962; Ross et al., 1968).

Guderian (1971) noemt gladiool en knolbegonia als meest gevoelige. Van de niet-bol- en knolgewassen worden als gevoelig genoemd: abrikoos, druif, pruim, volgens Zimmerman en Hitchcock (1954/1957) onder andere nog: mais en boekweit; volgens Bolay en Bovay (1965b) nog: *Pinus silvestris* L. en de grassen: *Festuca pratensis* Huds. en *Dactylis glomerata* L. De laatste wordt ook door Borsdorf (1960) gevoelig genoemd. Voor gevoelige houtige gewassen zij verwezen naar Borsdorf (1960), Bolay en Bovay (1965b) en Guderian (1971).

Ongevoelig zijn volgens Zimmerman en Hitchcock (1954/1957) onder meer: katoen, tabak, boon (*Vicia*), bleekselderij, augurk, geranium en aubergine; volgens Bolay en Bovay (1965b) o.a. chrysant en aardbei. Borsdorf (1960) geeft een reeks van ongevoelige onkruiden, waaronder *Chrysanthemum vulgare* (L.) Bernh. (boerenwormkruid). Volgens Pack (1966) is tomaat weinig gevoelig. Guderian (1971) noemt onder andere afrikaantjes (*Tagetes nana*), leeuwenbek (*Antirrhinum* sp.), chrysant (*Chrysanthemum indicum*) en *Rhodondendron catawbiense* ongevoelig.

Het vergelijken van de gevoeligheid tussen de verschillende gewassen is overigens een hachelijke zaak. In feite worden hierbij ongelijksoortige dingen vergeleken. Ook het aan te leggen criterium is discutabel. Enkele gehanteerde criteria zijn: aantal dagen dat verloopt tot schade optreedt; mate van schade, bijv. aangetaste oppervlakte; fluorgehalte in gewas waarbij schade optreedt. Adams et al. (1957) vinden de "exposure factor" een beter criterium dan het toelaatbaar fluorgehalte (dat in de volgende paragraaf wordt besproken). De "exposure factor" is de hoeveelheid fluor in de lucht die op de plant in heeft kunnen werken (de som van de produkten F-gehalte lucht x duur van de begassing per dag) tot op het moment waarop schade zichtbaar wordt. Enkele studies zijn uitgevoerd naar het mechanisme dat de gevoeligheid van de verschillende gewassen bepaalt.

Zimmerman en Hitchcock (1954/1957) konden geen verband aantonen met het aantal huidmondjes. Opvallend is wel dat deze auteurs vonden dat voor HF gevoelige gewassen niet gevoelig waren voor SO_2 en omgekeerd; de voor SO_2 gevoelige gewassen waren meest niet gevoelig voor begassing met HF.

Hendrix en Hall (1958) vonden bij gladiolecultivars een verband tussen de bloemkleur en bladgrootte enerzijds en de gevoeligheid voor fluor anderzijds. In later onderzoek werd deze relatie, in het bijzonder die tussen bloemkleur en gevoeligheid opnieuw bevestigd (Ross et al., 1968).

Hitchcock et al. (1962) onderzochten 17 gladiolecultivars. Zij vonden geen verband met de bloemkleur. Wél dat ongevoelige cultivars meer fluor opnamen dan gevoelige.

Volgens MacLean et al. (1969) wordt de gevoeligheid van het gewas niet alleen door de concentratie en duur van de begassing bepaald, maar ook door de mate en het patroon van fluorabsorptie, -verplaatsing en -ophoping. Daarom zal elke externe en interne factor die één van genoemde processen beïnvloedt, ook de gevoeligheid van het gewas beïnvloeden. Bij tomaat had volgens de auteurs kaligebrek geen, magnesium- en kalkgebrek wél invloed op de mate van gevoeligheid.

Interessant is ook de studie van Jacobson et al. (1966). Volgens deze auteurs wordt bij sommige planten, bijv. katoen, de fluor zeer oppervlakkig geaccumuleerd. Fluor, ook indien opgenomen door de wortels, kon worden verwijderd door met een wattenpropje, gedrenkt in glycerine, over het blad te wrijven. De oppervlakkige accumulatie maakt dat de fluor geen schade kan doen. De auteurs noemen drie factoren, die de gevoeligheid bepalen:

(1) de plaats van ophoping (location) van fluor (oppervlakkig of intern),
(2) de transportmogelijkheid (translocation) van fluor naar bladtop of rand,
(3) de mate van uitwisseling (degree of interchange) van fluor tussen uit- en inwendige van het blad.

Ook bij tomaten die fluor hadden opgenomen door ze af te snijden en in een fluoroplossing te plaatsen, kon 45% van de totale hoeveelheid fluor worden verwijderd door ze in water te dompelen (Ledbetter et al., 1960).

4.5. Toelaatbare fluorconcentratie in het gewas

Een aantal onderzoekers hebben pogingen gedaan vast te stellen hoeveel fluor in het gewas, meest blad, aanwezig mag zijn, aleer schade optreedt. Lijsten met gehalten en toestand van het gewas zijn te vinden in Brewer (1966) en ook Adams et al. (1957). In tabel III worden als voorbeeld de gegevens van twee gevoelige en twee ongevoelige gewassen vermeld.

TABEL III. Reactie van enkele gewassen en bijbehorend fluorgehalte in gewas (ppm F op de droge stof)

Gewas	Gezond	Grens (gebied)	Overmaat	Literatuur
Gladiool		10		Mulder en Den Boer, 1961
		7-10	30-50	Daines et al., 1952
			37-59	Adams et al., 1957
Abrikoos	15	15-105	105	Bolay en Bovay, 1965b
	1-6		32-640	Brewer, 1966
			58-130	Adams et al., 1957
Tomaat		420		Pack, 1966
	10-14		277-2179	Daines et al., 1952
	123-291		207-278	Adams et al., 1957
Spinazie		200-600		Daines et al., 1952

Bolay en Bovay (1965b) vermelden dat gevoelige gewassen schadesymptomen geven indien het gehalte iets boven 100 ppm F ligt, tolerante gewassen verdragen gehalten tot boven 500 ppm F. Daines et al. (1952) noemen een aantal gewassen die 200 tot 600 ppm F in het gewas kunnen hebben zonder schade te lijden.

Volgens Hansen et al. (1958) geeft meer dan 60 ppm F lagere opbrengsten bij luzerne en knolletjes (turnips); volgens Brewer et al. (1957) ligt voor druif de grens naar schade bij 20 à 30 ppm F in het blad.

Adams et al. (1957) merkten over hun gegevens op dat deze minder bruikbaar zijn om de grenswaarde voor fluorgehalte vast te stellen omdat de begassingsproeven waren gestart op een moment dat de bladeren reeds waren volgroeid. De auteurs waren ook van mening dat het toelaatbare

fluorgehalte geen goede maat is om de gevoeligheid van het gewas vast te stellen.

Veel auteurs vinden een positieve samenhang tussen fluorgehalte in gewas en mate van aantasting (Brennan et al., 1950; Brewer et al., 1957; Compton en Remmert, 1960; Collet et al., 1969). Quinche et al. (1971a) vonden een rechtlijnig verband tussen de mate van aantasting en de logaritme van het fluorgehalte in het gewas.

McCune et al. (1966) vermeldden dat de voedingstoestand van de plant van invloed is op het optreden van schade. Zij vonden bij variatie in bemesting verschil in aantasting van de gladiool bij gelijk fluorgehalte in gewas.

Volgens MacLean en Schneider (1970) is de (lucht)temperatuur van invloed op de toelaatbare fluorconcentratie. De auteurs troffen bij HF-begassing van gladiool bij hogere temperatuur minder fluor in het gewas aan, maar meer schade.

Tot slot zij opgemerkt dat er volgens de studie van Treshow en Harner (1968) mogelijk sprake is van een optimaal fluorgehalte. Deze auteurs kregen een groeistimulans door begassing met zeer lage HF-concentraties. Bij Pinto-boon (*Phaseolus vulgaris* L. var. Pinto) hadden de best groeiende planten 151-200 ppm F in het blad, tegenover 0-50 ppm F in de controle.

4.6. Metabolisme en fluor

De meeste onderzoekingen gaan uit van de veronderstelling dat fluor storend werkt op de meer belangrijke fysiologische functies, zoals fotosynthese, ademhaling en stofwisseling (Jacobson et al., 1966). Woltz (1964a) vond bij afgesneden gladiolebladeren een vermindering in netto-fotosynthese, en ook dat de stomata verder open stonden indien fluor aan het op te zuigen water was toegevoegd. Bij bladeren van in het donker geteelde planten van *Vigna sinensis* werd door toevoeging van fluor de chlorofylvorming en de fotosynthese geremd (Woltz et al., 1971). Met fluor behandelde bladeren van mais gaven veel warmte af. Dit zou veroorzaakt zijn door een remming van de werking van het enzym adenosine trifosfatase door fluor (Woltz, 1964a; Woltz et al., 1971). Ook Treshow en Harner (1968) discussiëren over de werking van dit enzym.

Pilet (1970) vond in wortelstukjes van *Lens culinaris* (var. Vilmorin) op vochtig filtreerpapier een afneming in RNA-gehalte bij toevoeging van NaF. Dit werd volgens deze auteur veroorzaakt door een toeneming in RN-ase activiteit.

McCune et al. (1964) vonden bij HF-begassing in de bladeren van Tendergreen-boon (*Phaseolus vulgaris* L.) en Milo sorgum (*Sorghum vulgare* vars Hegari en Martin's) een toeneming in enolase- en katalase-activiteit en een afneming in gehalte aan pyruvaat. Ross et al. (1968) leidden uit hun onderzoek met schijfjes gladioleblad af, dat fluor de werking van het enzym enolase remt.

HF-begassing bleek niet van invloed op de gehalten aan nucleotiden, die in zuur (bijv. 0,6 N trichloor-azijnzuur) oplosbaar zijn (Pack en Wilson, 1967; McCune et al., 1970).

Fluoracetaat, de giftige stof in de Zuidafrikaanse plant *Dichapetalum cymosum* en fluorcitraat werden door Ye-O Cheng et al. (1968) aangetoond in bladeren van sojaboon, indien deze met HF werd begast of geteeld op voedingsoplossing waaraan NaF of fluoracetaat was toegevoegd.

Fluor heeft mogelijk invloed op het calciummetabolisme. Dit leidt Pack (1966) af uit zijn proefresultaten: onder meer het optreden van kleinere, gedeeltelijk zaadloze tomatevruchten bij HF-begassing. De verklaring voor genoemde invloed zou calciumtekort zijn als gevolg van de slechte oplosbaarheid van CaF_2 (maximaal 17 ppm CaF_2 bij 26°C).

Ledbetter et al. (1960) vonden bij begassing van tomateplanten fluorophopingen in de celwand, chloroplasten en oplosbare eiwitten. Chang en Tompson (1965) onderzochten verschillende celonderdelen van sinaasappelbladeren met fluorcontaminatie op aanwezigheid van fluor. Van de totale hoeveelheid fluor werd 60% in het celsap aangetroffen. De celwand en de chloroplasten bevatten meer fluor dan de in water oplosbare eiwitten en de mitochondria.

Newman (1960) vond bij met fluor behandelde bladeren een verbrokkeling (disruption) van de chloroplasten. Deze auteur vond uit zijn proefresultaten ook aanwijzingen dat de door fluorvergiftiging opgewekte chlorose het gevolg is van een door eiwit beschermde inactivering van het pigmentsysteem.

Poovaiah en Wiebe (1969) hebben met HF begaste geranium (*Pelargonium zonale* Ait) microscopisch onderzocht. Zij vonden in de

bladstelen - op enige afstand van de necrotische delen - tylosen (cel-uitstulpingen) in de xyleemvaten en cylindrische afzettingen op de zeefplaten. Omdat tylose vooral in oudere bladstelen voorkomt, veronderstellen de auteurs dat fluor niet rechtstreeks van invloed is maar een veroudering in de hand werkt.

Mohamed et al. (1966) onderzochten bij tomaat de invloed van HF-begassing op de chromosomen. Zij namen afwijkingen waar, te weten fragmentatie en brugvorming en concluderen dat fluor mogelijk een mutatie-verwekkend agens is. In een latere studie (Mohamed, 1968) werd dit bewezen. Met HF begaste tomateplanten, zonder uiterlijke symptomen, gaven afwijkende nakomelingen

5. BESTRIJDING VAN, VIA DE GROND OPGEWEKT, FLUOROVERMAAT

Het is uit het voorgaande duidelijk geworden dat de plant fluor uit de grond kan opnemen en dat deze fluor de plant schade kan doen. De vraag is nu, welke maatregelen kunnen worden genomen om een eventuele fluorovermaat te voorkomen of te bestrijden.

Bekalking is van grote invloed op de fluoropneming. Volgens Brewer (1966) moet worden bekalkt tot pH 6,5. Volgens deze auteur kunnen ook, indien pH-verhoging niet is gewenst, neutrale calciumzouten, bijv. gips, worden gebruikt ter bestrijding van fluorovermaat.

Naast bekalking is ruime dosering van fosfaat gewenst (Prince et al., 1949; zie ook Brewer, 1966).

Het behoeft geen nader betoog dat voor de meststoffen, in het bijzonder de fosfaatmeststoffen, fluorvrije of fluorarme moeten worden gekozen, indien het gevaar van fluorovermaat wordt gevreesd.

In dit verband is het nuttig de vraag te stellen of het misschien mogelijk is door een juist bemestingsbeleid het effect van een eventuele luchtverontreiniging met fluor te voorkomen of te verzwakken. Om het probleem anders te stellen: gelijktijdige fluortoevoer naar de plant vanuit de grond en vanuit de lucht zal grotere schade berokkenen, dan toevoer alleen vanuit de lucht. Over dit onderwerp werden in de literatuur geen gegevens gevonden.

De eerder genoemde maatregelen lenen zich vooral tot preventieve bestrijding. Ook de keuze van minder gevoelige gewassen of cultivars behoort tot deze groep van maatregelen. Op laboratoriumschaal bleek het mogelijk een deel van de in of op de plant aanwezige fluor weg te wassen (Ledbetter et al., 1960; Jacobson et al., 1966). In analogie hiermee zou beregening als curatieve maatregel kunnen worden beproefd.

Bolay en Bovay (1965a, b) namen onder praktijkomstandigheden - zij werkten o.a. met abrikoos - inderdaad waar dat na veel regen minder schade optrad. Bij periodiek beregenen van met HF begaste citrusboompjes vonden Brewer et al. (1969a) minder fluor in de bladeren.

Het stuiven of spuiten met kalk wordt aanbevolen om schade door atmosferische fluor tegen te gaan (Benson, 1959; Brewer, 1966). Allmendinger et al. (1950) vonden bij gladiool dat spuiten met kalk effectiever was dan stuiven. Volgens Daines et al. (1952) maakt de aanwezig-

heid van kalk op het blad de fluor gemakkelijker afwasbaar.

Misschien kan het aanbrengen van kalk - al dan niet gekoppeld aan een beregening - van dienst zijn bij het bestrijden van fluorovermaat via de grond. Opgemerkt zij, dat Brewer et al. (1969a) in latere proeven wisselende resultaten kregen met de calciumbespuitingen.

De bemestingstoestand waarin de plant verkeert is volgens enige auteurs van invloed op de gevoeligheid voor fluorovermaat. Volgens Daines et al. (1952) zijn het echter de goed gevoede planten die gevoeliger zijn, volgens McCune (1969) net omgekeerd. Een mogelijke bestrijding op basis van de voedingstoestand van de plant lijkt dus twijfelachtig.

6. SAMENVATTING

1. De ervaring dat fluor uit tripel superfosfaat een ongunstige invloed kan hebben op het gewas fresia, was reden de literatuur te bestuderen. Er is veel literatuur.

2.1. De aardkorst bevat 270 à 290 ppm F. De belangrijkste fluorhoudende mineralen zijn vloeispaat en fluorapatiet.

2.2. In de grond komt fluor voor in de kristalroosters van de mineralen, als calciumfluoride, als apatiet en - in het bodemvocht of adsorptief gebonden - in de vorm van ionen of ogedissocieerde fluorverbindingen. In lysimeterproeven spoelden slechts enkele procenten van de toegediende fluor uit, behalve in een geval waarbij slakken van een fosfaatreductie-oven door de grond waren gewerkt.

2.2.1. Het gehalte aan in water oplosbare fluor (inzetverhouding 1:5) liep in enkele Belgische gronden uiteen van 0,1 tot 8 ppm F. In Zweden werden hogere waarden gevonden bij een inzetverhouding van 1:40. In landbouwgronden uit Groot-Brittannië lag het gehalte gemiddeld bij 0,6 ppm F (inzetverhouding 1:3 met een zwakke electrolytoplossing), er werd een verband met de pH van de grond gevonden.

2.3. Zeewater bevat 1 à 1,4 ppm F. Water van natuurlijke herkomst in Nederland bevat meest minder dan 0,5 ppm F. Regenwater bevat weinig fluor behalve in industriële centra. Grondwater bevatte gemiddeld 0,2 ppm F.

2.4. Ruw fosfaat bevat gemiddeld 3 à 4% F. Fosfaatmeststoffen hieruit vervaardigd ongeveer 2% F.
Beendermeel bevat rond 500 ppm F, Thomasmeel rond 150 ppm F of minder. Stikstof- en kalimeststoffen bevatten doorgaans minder dan 25 ppm F. Kalkmeststoffen bevatten gemiddeld ongeveer 300 ppm F; hoogovenkalk tot 1% F.

2.5. Glasreinigingsmiddelen, sommige houtconserveringsmiddelen en enkele ziektebestrijdingsmiddelen bevatten fluor.

3. Bij de gangbare (totaal-)fluorbepaling, volgens Willard en Winter (1933) werd grond gegloeid, met perchloorzuur behandeld en de fluor met stoom overgedistilleerd. Tegenwoordig wordt fluor bepaald met de ion-specifieke electrode.

4.1. Onder natuurlijke omstandigheden hebben enkele exotische gewassen een hoog fluorgehalte (o. a. thee). De meeste gewassen bevatten zelden meer dan 20 ppm F, meest zelfs minder dan 10 ppm F op de droge stof.
De verdeling van fluor over boven- en ondergronds gewas is mogelijk een aanwijzing voor de plaats waar de fluorcontaminatie is opgetreden: via substraat of via de lucht.

4.2. Door middel van proeven met watercultuur, potproeven en enkele veldproeven werd aangetoond dat planten fluor via de wortels kunnen opnemen. De opneming is vooral afhankelijk van de pH van de grond.
Op veeljarige proefvelden werd enkele malen een geringe stijging in fluorgehalte bij aardappel gevonden op met superfosfaat bemeste veldjes.
Via de wortels opgenomen fluor gaf niet alleen een hoger fluorgehalte in gewas, soms ook schadesymptomen, groeiremming of afsterven van de plant. De reactie van het gewas is, behalve van de pH, onder meer afhankelijk van de grondsoort, slibgehalte, gehalte aan organische stof, fosfaattoestand van de grond en de vorm waarin fluor wordt toegediend, en uiteraard van het gewas zelf.

4.3. De symptomen van fluorovermaat via het substraat zijn identiek aan die optredende bij HF-begassing.
De symptomen bestaan uit necrose, vooral langs de bladrand, bij monocotylen van de bladtop en soms chlorose.

4.4. Voor atmosferische fluor zijn gevoelig de bol- en knolgewassen, o. a. gladiool; verschillende fruitsoorten, o. a. abrikoos; mais en andere. Ongevoelig zijn onder meer tabak, katoen, chrysant en aardbei. De gevoeligheid van de gewassen wordt bepaald door de verplaatsbaarheid van de fluor in de plant. Niet gevoelige gewassen accumuleren fluor zeer oppervlakkig; het kan van de bladeren worden afgeveegd.

4.5. Bij gevoelige gewassen ligt het toelaatbaar fluorgehalte bij 10 à 100 ppm F; bij ongevoelige bij 200 à 400 ppm F op de droge stof.
De omstandigheden, zoals klimaat, voedingstoestand van het gewas, hebben invloed op de gevoeligheid.

4.6. Fluor werkt storend op de belangrijke fysiologische functies van de plant.

4. 7. Schade door fluorverontreiniging van de lucht is tegen te gaan door stuiven of bespuiten met kalk en door beregening. Fluorovermaat via de grond kan worden bestreden door bekalking; als criterium wordt pH 6, 5 genoemd.

7. LITERATUUR

Anonymus, 1970. Lijst van houtverduurzamingsmiddelen voor het verduurzamen van geveltimmerwerk dat voorzien zal worden van een gebruikelijk verfsysteem, opgesteld op basis van een daarvoor ingestelde enquête. HI-TNO-Meded. 1970, 8 pp.

Adams, D.F., J.W. Hendriks and H.G. Applegate, 1957. Relationship among exposure periods, foliar burn, and fluorine content of plants exposed to hydrogen fluoride. J. Agr. Food Chem. 5: 108-116.

Allmendinger, D.F., V.L. Miller and F. Johnson, 1950. The control of fluorine scorch of gladiolus with foliar dusts and sprays. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 56: 427-432.

Arnold Bik, R., 1964. Proef met gefluorideerd gietwater. Proefsta. Bloemisterij Ned., Jaarversl. 1964: 142-144.

Benedict, H.H., J.M. Ross and R.H. Wade, 1965. Some responses of vegetation to atmospheric fluorides. J. Air Pollut. Contr. Ass. 15: 253-255.

Benson, N.R., 1959. Fluoride injury or soft suture and splitting of peaches. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 74: 184-198.

Bertrand, D., 1970. La fluor peut-il être consideré dans certains cas comme un engrais complémentaire? C.R. Séances Acad. Agr. Fr. 25: 151-155.

Bolay, A. et E. Bovay, 1965a. Observations sur les dégâts provoqués par les composés fluorés en Valais. Agr. Romande, Sér. A, 4: 43-46.

Bolay, A. et E. Bovay, 1965b. Observations sur la sensibilité aux gaz fluorés de quelque espèces végétales du Valais. Phytopathol. Z. 53: 289-298.

Bolay, A., E. Bovay, J.P. Quinche et R. Zuber, 1971a. Teneurs en fluor et en bore des feuilles et des fruits d'arbres fruitiers et de vignes, fumés avec certains engrais composés, boriqués fluorés. Rev. Suisse Viticult. Arboricult. 3: 54-61.

Bolay, A., E. Bovay, G. Neury, J.P. Quinche et R. Zuber, 1971b. Dégâts causés aux abricots et à d'autres fruits par les composés fluorés. Rev. Suisse Viticult. Arboricult. 3: 82-92.

Borsdorf, W., 1960. Beiträge zur Fluorschaden. I. Fluorschaden - Weiserpflanzen in der Wildflora. Phytopathol. Z. 38: 309-315.

Bossavy, J., 1965. Les nécroses dues au fluor. Rev. Forest. Fr. 1965: 801-811.

Böszörményi, Z. and E. Cseh, 1961. The uptake of halide ions and their relationship in absorption. Physiol. Plant. 14: 242-252.

Bovay, E. et R. Zuber, 1971. Nécrose sur abricots : essais de gazage au moyen d'acide fluorhydrique. Rev. Suisse Viticult. Arboricult. 3: 78-81.

Bovay, E., A. Bolay, R. Zuber, P. Desbaumes, G. Collet, J.P. Quinche, G. Neury et B. Jacot, 1969a. Influence de certains engrais combinés boriqués sur l'accumulation du fluor dans les végétaux. Rev. Suisse Viticult. Arboricult. 1: 30-33.

Bovay, E., A. Bolay, R. Zuber, P. Desbaumes, G. Collet, J.P. Quinche, G. Neury et B. Jacot, 1969b. Accumulation de fluor dans les végétaux sous l'influence de certains engrais combiné boriqués. Rech. Agron. Suisse/Schweiz. Landwirt. Forsch. 8: 49-64.

Bower, C.A. and J.T. Hatcher, 1967. Adsorption of fluoride by soils and minerals. Soil Sci. 103: 151-154.

Bredemann, G., 1956. Biochemie und Physiologie des Fluors. Akademie-Verlag, Berlin, 299 pp.

Bredemann, G. und H. Radeloff, 1933. Zur diagnose von Fluor-Rauchschäden. Phytopathol. Z. 5: 195-206.

Brennan, E.G., I.A. Leone and R.H. Dianes, 1950. Fluorine toxicity in tomato as modified by alterations in the nitrogen, calcium, and phosphorus nutrition of the plant. Plant Physiol. 25: 736-747.

Brewer, R.F., 1966. Fluorine. In: H.D. Chapman (Editor), Diagnostic criteria for plants and soils. Univ. Calif., Div. Agr. Sci. 1966, pp. 180-196.

Brewer, R.F., R.C. McColloch and F.H. Sutherland, 1957. Fluoride accumulation in foliage and fruit of wine grapes growing in the vicinity of heavy industry. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 70: 183-188.

Brewer, R.F., H.D. Chapman, F.H. Sutherland and R.B. McCulloch, 1959. Effect of fluorine additions to substrate on navel orange trees grown in solution cultures. Soil Sci. 87: 183-188.

Brewer, R.F., H.F. Sutherland and F.B. Guillemet, 1969a. Application of calcium sprays for the protection of citrus from atmospheric fluorides. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 94: 302-304.

Brewer, R.F., F.H. Sutherland and R.O. Perez, 1969b. The effects of simulated rain and dew on fluoride accumulation by citrus foliage. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 94: 284-286.

Buck, M. and G. Reusmann, 1971. A new semi-automatic method for fluoride determination in plant and air samples. Fluoride Quart. Rep. 4: 5-15.

Chang, C.W. and C.R. Thompson, 1965. Subcellular distribution of fluoride in navel orange leaves. Int. J. Air Water Pollut. 9: 685-691.

Collet, C.F., J.P. Quinche et R. Zuber, 1969. Rôle de la composition chimique des sels fluorés dans leur pénétration, accumulation et action biologique chez les végétaux. Rech. Agron. Suisse/Schweiz. Landwirt. Forsch. 8: 65-79.

Compton, O.C., 1970. Plant tissue monitoring for fluorides. Hortscience 5: 244-246.

Compton, O.C. and L.F. Remmert, 1960. Effect of air-borne fluorine on injury and fluorine content of gladiolus leaves. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 75: 663-675.

Cormis, L. de, 1968. Absorption des fluorures en solution et migration du fluor chez la tomate. Ann. Physiol. Vég. (Paris) 10: 155-169.

Daines, R.H., I. Leone and E. Brennan, 1952. The effect of fluorine on plants as determined by soil nutrition and fumigation studies. Proc. U.S. Techn. Conf. Air Pollut., 1950, pp. 97-105.

Dijkhuizen, T. en W. den Boer, 1964. Onderzoek naar glasvervuiling. Proefsta. Groente- Fruitteelt Glas, Naaldwijk, Jaarversl. 1964: 60-64.

Garber, K., 1967. Luftveruntreinigung und ihre Wirkungen. Borntraeger, Berlin-Nikolassee, 273 pp.

Garber, K., 1968. Über den Fluorgehalt der Pflanzen. Qual. Plant. Mat. Veg. 15: 29-36.

Garber, K., R. Guderian und H. Stratmann, 1967. Untersuchungen über die Aufnahme von Fluor aus dem Boden durch Pflanzen. Qual. Plant. Mat. Veg. 14: 223-236.

Gericke, S. und B. Kurmies, 1955. Fluorgehalt und Fluoraufnahme von Kulturpflanzen. Phosphorsäure 15: 50-63.

Gisiger, L., 1966. Über den Gehalt der Böden an Fluor und dessen Aufnehmbarkeit durch Pflanze und Tier. Schweiz. Landwirt. Monatsh. 44: 221-230.

Guderian, R., 1971. Ergebnisse aus Begasungsexperimenten zur Ermittlung pflanzen-schädigender HF-Konzentrationen. VDI-Ber. 164: 33-37.

Haas, A.R.C. and J.N. Brusca, 1955. Fluorine toxicity in citrus. Calif. Agr. 9 (3): 15-16.

Hall, R.J., 1968. Observations on the distribution and determination of fluorine compounds in biological materials, including soils. Analyst 93: 461-468.

Hansen, E.D., H.H. Wiebe and W. Thorne, 1958. Air pollution with relation to agronomic crops: VII. Fluoride uptake from soil. Agron. J. 50: 565-568.

Hardin, L.J., 1952. Report on the determination of fluorine content of soils. J. Ass. Offic. Agr. Chem. 35: 621-633.

Hendrix, J.W. and H.R. Hall, 1958. The relationship of certain leaf characteristics and flower color to atmospheric fluoride-sensitivity in gladiolus. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 72: 503-510.

Hislop, J. and I.J. Cooke, 1968. Anion exchange resin as a means of assessing soil phosphate status : a laboratory technique. Soil Sci. 105: 8-11.

Hitchcock, A.E., P.W. Zimmerman and R.R. Coe, 1962. Results of ten years' work (1951-1960) on the effect of fluorides on gladiolus. Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 21: 303-344.

Hitchcock, A.E., P.W. Zimmerman and R.R. Coe, 1963. The effects of fluorides on Milo maize (Sorghum sp.). Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 22: 175-206.

Hölte, W., 1961. Über Fluorschäden an landwirtschaftlichen und gartenbaulichen Gewächsen durch Düngemittelfabriken. Ber. Landesanst. Bodennutzungsschutz Nordrhein-Westfalen, 1961: 35-42.

Hurd-Karrer, A.M., 1950. Comparative fluorine uptake by plants in limed and unlimed soils. Soil Sci. 70: 153-159.

Jacobson, J.S., L.H. Weinstein, D.C. McCune and A.E. Hitchcock, 1966. The accumulation of fluorine by plants. J. Air Pollut. Contr. Ass. 16: 412-417.

Jahn-Deesbach, W., 1958. Weitere Untersuchungen über den Bindungszustand des Fluors in einigen landwirtschaftlich wichtigen Böden. Chem. Erde 19: 308-323.

Jeffries, C.D., 1951. Occurrence of fluorine in limestones and dolomites. Soil Sci. 71: 287-289.

Johnson, F., D.F. Allmendinger, V.L. Miller and C.J. Gould, 1950. Leaf scorch of gladiolus caused by atmospheric fluoric effluents. Phytopathology 40: 239-246.

Jung, W., 1953. Pflanzenphysiologische Untersuchungen über die Einwirkung von Fluor auf Phosphate. Phosphorsäure 13: 101-116.

Kudzin, Yu K. and V.T. Pashova, 1970. (Fluorine content of soils and plants after prolonged application of fertilizers.) Pochvovedenie No. 2: 74-79. Abstract in: Soils Fert. 33 (1970), Abstr. no. 3398.

Kummer, H.P. und P. von Polheim, 1956. Über die Qualität von einwandfrei hergestelltem inländischem Knochenfuttermehl. Phosphorsäure 16: 298-311.

Kurmies, B., 1953. Über die Bildung von Calciumphosphaten in wäszriger Lösung und den Reaktionsablauf bei der Bildung von Hydroxyl- und Fluorapatit. Phosphorsäure 13: 57-100.

Kurmies, B., 1960. Bestimmung kleiner Fluormengen in verschiedenen Substanzen. Phosphorsäure 20: 329-343.

Larsen, S. and A.E. Widdowson, 1969. The effect of fluoride on the reactivity of fertilizer phosphate in soil. "Phosphorus in Agriculture", Bull. Doc. Ass. Int. Fabricants Superphosphate Engrais Composés, 23 (54): 11-16.

Larsen, S. and A.E. Widdowson, 1971. Soil fluorine. J. Soil Sci. 22: 210-221.

Ledbetter, M.C., R. Mavrodineanu and A.J. Weiss, 1960. Distribution studies of radioactive fluorine-18 and stable fluorine-19 in tomato plants. Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 20: 331-348.

Leone, I.A., E.G. Brennan, R.H. Daines and W.R. Robbins, 1948. Some effects of fluorine on peach, tomato and buckwheat when absorbed through the roots. Soil Sci. 66: 259-266.

MacIntire, W.H., 1952. Air versus soil as channels for fluorine contamination of vegetation in two Tennessee locales. Proc. U.S. Tech. Conf. Air Pollut., 1950, pp. 53-58.

MacIntire, W.H., S.H. Winterberg, J.G. Thompson and B.W. Hatcher, 1942. Fluorine content of plants fertilized with phosphates and slags carrying fluorides. Ind. Eng. Chem. 34: 1469-1479.

MacIntire, W.H., S.H. Winterberg, L.B. Clements and H.W. Dunham, 1947. The effects of calcium fluoride incorporations upon plant growth, fluorine and phosphorus uptake, and soil pH. Soil Sci. 63: 195-207.

MacIntire, W.H. and Associates, 1949. Effects of fluorine in Tennessee soils and crops. Ind. Eng. Chem. 41: 2466-2475.

MacIntire, W.H., S.H. Winterberg, L.B. Clements, L.J. Hardin and L.S. Jones, 1951. Crop and soil reactions to applications of hydrofluoric acid. Ind. Eng. Chem. 43: 1800-1803.

MacIntire, W.H., W.M. Shaw and B. Robinson, 1955a. Behaviour of incorporations of potassium and calcium fluorides in 6-year lysimeter study. J. Agr. Food. Chem. 3: 772-777.

MacIntire, W.H., A.J. Sterges and W.M. Shaw, 1955b. Fate and effects of hydrofluoric acid added to four Tennessee soils in a four-year lysimeter study. J. Agr. Food. Chem. 3: 777-782.

MacLean, D.C., O.F. Rourk, G. Folkerts and R.E. Schneider, 1969. Influence of mineral nutrition on the sensitivity of tomato plants to hydrogen fluoride. Environ. Sci. Technol. 3: 1201-1204.

MacLean, D.S. and R.E. Schneider, 1970. Fluoride phytotoxicity : Its alteration by temperature, 2nd. Int. Clean Air Congr., Washington, D.C., 1970, 9 pp. Abstract in: Environ. Health 1 (1971) 444, Abstr. no. 2571.

McClure, F.J., 1949. Fluorine in foods. Pub. Health Rep. 64: 1061-1074.

McCune, D.C., 1969. The technical significance of air quality standards: Fluorine criteria for vegetation reflect the diversity of plant kingdom. Environ. Sci. Technol. 3: 720, 727-735.

McCune, D.C., L.H. Weinstein, J.S. Jacobson and A.E. Hitchcock, 1964. Some effects of atmospheric fluoride on plant metabolism. J. Air Pollut. Contr. Ass. 14: 465-468.

McCune, D.C., A.E. Hitchcock and L.H. Weinstein, 1966. Effect of mineral nutrition on the growth and sensitivity of gladiolus to hydrogen fluoride. Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 23: 295-299.

McCune, D.C., L.H. Weinstein and J.F. Mancini, 1970. Effects of hydrogen fluoride on the acid-soluble nucleotide metabolism of plants. Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 24: 213-225.

Michael, G. und B. Blume, 1952. Über den Fluorgehalt Thüringer Buntsandstein- und Muschelkalkböden. Chem. Erde 16: 27-48.

Mohamed, A.H., 1968. Cytogenetic effects of hydrogen fluoride treatment on tomato plants. J. Air Pollut. Contr. Ass. 18: 395-398.

Mohamed, A.H., J.D. Smith and H.G. Applegate, 1966. Cytological effects of hydrogen fluoride on tomato chromosomes Can. J. Genet. Cytol. 8: 575-583.

Mulder, W.J. en W. den Boer, 1961. Beschadiging aan tuinbouwgewassen door fabrieksdampen. Meded. Dir. Tuinbouw 24: 95-107.

Munk, H., 1964. Zur Wirkung des Fluors in Phosphatdüngemitteln. Phosphorsäure 24: 96-104.

Newmann, D.W., 1960. A study of the mechanisms(s) of fluoride-induced chlorosis. Thesis, University of Utah.

Nömmik, H., 1953. Fluorine in swedish agricultural products, soil and drinking water. Acta Polytech. Scand. 127: 1-121.

Oelschläger, W., 1968. Zur Fluoranreichung des Boden durch Flugstaub und Düngemittel. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 121: 142-146.

Oelschläger, W., 1971. Fluoride uptake in soil and its depletion. Fluoride Quart. Rep. 4: 80-84.

Oelschläger, W., W. Wöhlbier und K.H. Menke, 1967a. Über Fluor-Gehalte pflanzlicher, tierischer und andere Stoffe aus Gebieten ohne und mit Fluoremission. I. Mitteilung: Fluor-Gehalte pflanzlicher tierischer und anorganischer Stoffe aus Gebieten ohne Fluoremissionen. Landwirt. Forsch. 20: 199-209.

Oelschläger, W., W. Wöhlbier und K.H. Menke, 1967b. Über Fluor-Gehalte pflanzlicher, tierischer und anderer Stoffe aus Gebieten ohne und mit Fluoremissionen. II. Mitteilung: Fluor-Gehalte menschlicher Nahrungsmittel aus Gebieten ohne Fluoremissionen und von Getränke. Landwirt. Forsch. 20: 285-292.

Pack, M.R., 1966. Response of tomato fruiting to hydrogen fluoride as influenced by calcium nutrition. J. Air Pollut. Contr. Ass. 16: 541-544.

Pack, M.R. and A.M. Wilson, 1967. Influence of hydrogen fluoride fumigation on acid-soluble phosphorus compounds in bean seedlings. Environ. Sci. Technol. 1: 1011-1013.

Pilet, P.E., 1970. RNA-metabolism and fluoride action. Fluoride Quart. Rep. 3: 153-159.

Poovaiah, B.W. and H.H. Wiebe, 1969. Tylosis formation in response to fluoride fumigation of leaves. Phytopathology 59: 518-519.

Price, D., 1971. The effects of 'burning-over' and fungicidal spraying on iris flower and bulb production and on the incidence of Ink Disease caused by Bipolaris iridis (Oudemans) Dickinson. Exp. Hort. No. 22: 25-30.

Prince, A.L., F.E. Bear, E.G. Brennan, I.A. Leone and R.H. Daines, 1949. Fluorine: Its toxicity to plants and its control in soils. Soil Sci. 67: 269-277.

Quinche, J.P., A. Bolay et R. Zuber, 1971a. L'absorption radioculaire du fluorborate par l'abricotier. Rev. Suisse Viticult. Arboricult. 3: 62-70.

Quinche, J.P., R. Zuber et E. Bovay, 1971b. Un procédé de détection du fluorborate dans les engrais. Rev. Suisse Viticult. Arboricult. 3: 71-74.

Rathje, W., 1957a. Zur Darstellung von Hydroxylfluorapatit. Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 77: 148-156.

Rathje, W., 1957b. Zur Einwirkung von Fluorid verschiedener Konzentration auf Hydroxylapatit. Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 77: 156-160.

Reusmann, G. und J. Westphalen, 1969. Ein elektrometrisches Verfahren zur Bestimmung des Fluorgehaltes im Pflanzenmaterial. Staub-Reinhalt. Luft 29: 413-415.

Riehm, H., W. Schultze-Groszleben und H. Baron, 1954. Die Mikronährstoffe Bor, Kupfer und Kobalt im Thomasphosphat und ihre Bedeutung zur Verhütung von Mangelkrankheiten. Phosphorsäure 14: 55-68.

Robinson, W.O. and G. Edgington, 1946. Fluorine in soils. Soil Sci. 61: 341-353.

Romney, E.M., R.A. Wood and P.A.T. Wieland, 1969. Radioactive fluorine 18 in soil and plants. Soil Sci. 108: 419-423.

Roorda van Eysinga, J.P.N.L., 1971. Fluorvergiftiging bij fresia door gebruik van tripelsuperfosfaat; een voorlopige mededeling. Bedrijfsontwikkeling, Ed. Tuinbouw 2 (3): 49-51.

Ross, C.W., H.W. Wiebe, G.W. Miller and R.L. Hurst, 1968. Respiratory pathway, flower color, and leaf area of gladiolus as factors in the resistance to fluoride injury. Bot. Gaz. 129: 49-52.

Sauchelli, V., 1969. Trace elements in agriculture. Van Nostrand/Reinhold, New York, 248 pp.

Schneider, W., 1966. Ist der Nachweis einer Fluorschädigung von Pflanzen aus Pflanzenaschenanalysen möglich? Staub-Reinhalt. Luft 26 (1966) 534-536.

Specht, R.C., and W.H. MacIntire, 1961. Fixation, leaching, and plant uptake of fluorine from additions of certain fluorides in representative sandy soils. The fluorine problem in certain Florida areas. Soil Sci. 92: 172-176.

Spierings, F.H.F.G., 1969a. A special type of leaf injury caused by hydrogen fluoride fumigation of narcissus and nerine. In : "Air Pollution". Proc. 1st Eur. Congr. Influence Air Pollut. Plants Anim., 1st, Wageningen, 1968, pp. 87-89.

Spierings, F., 1969b. Beschadiging van gladiole-snijbloemen door gefluorideerd water. Tuinbouwmededelingen 32: 110-114.

Spierings, F., 1970. Injury to gladiolus by fluoridated water. Fluoride Quart. Rep. 3: 66-71.

Stas, M.E., 1945. Fluooropsporing en fluoorvergiftiging. Dissertatie, Rijksuniversiteit te Groningen, 111 pp.

Stas, M.E., 1949. Ist die Fluoraufnahme der Pflanze vom Fluorgehalt des Bodens abhängig? Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 40: 252-255.

Steiner, A.A., 1969. Het gebruik van gefluorideerd leidingwater bij plantenfysiologisch onderzoek. Tuinbouwmededelingen 22: 119.

Swaine, D.J., 1962. The trace-element content of fertilizers. Commonw. Bur. Soils, Tech. Commun. No. 52: 306 pp.

Treshow, M., and F.M. Harner, 1968. Growth response of Pinto bean and alfalfa to sublethal fluoride concentrations. Can. J. Bot. 46: 1207-1210.

Venkateswarlu, P., W.D. Armstrong and L. Singer, 1965. Absorption of fluoride and chloride by barley roots. Plant Physiol. 40: 255-261.

Verloo, M. en A. Cottenis, 1969. Het gebruik van de specifieke fluoride electrode voor de bepaling van fluor in bodemextracten. Meded. Rijksfac. Landbouwwetensch. Gent 34: 137-152.

Verloo, M. en A. Cottenis, 1970. Bepaling van fluoriden in plantenmateriaal met de specifieke fluoride electrode. Meded. Rijksfac. Landbouwwetensch. Gent 35: 291-299.

Vlasveld, W.P.N. (redacteur), 1971. Gids voor ziekten- en onkruidbestrijding in de tuinbouw. Ministerie van Landbouw en Visserij, z.pl., 274 pp.

Willard, H.H. and O.B. Winter, 1933. Volumetric method for determination of fluorine. Ind. Eng. Chem. 5: 7-10.

Woltz, S.S., 1964a. Translocation and metabolic effects of fluoride in gladiolus leaves. Proc. Fla. State Hort. Soc. 77: 511-515.

Woltz, S.S., 1964b. Distinctive effects of roots versus leaf acquired fluorides. Proc. Fla. State Hort. Soc. 77: 516-517.

Woltz, S.S., W.E. Waters and D.C. Leonard, 1971. Effects of fluorides on metabolism and visible injury in cut-flower crops and citrus. Fluoride Quart. Rep. 4: 30-36.

Ye-O Cheng, J., Ming-Ho Yu, G.W. Miller and G.W. Welkie, 1968. Fluoro-organic acids in soybean exposed to fluoride. Environ. Sci. Technol. 2: 367-370.

Zimmerman, P.W. and A.E. Hitchcock, 1954/1957. Susceptibility of plants to hydrofluoric acid and sulfur dioxide gases. Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Res. 18: 263-279.