



Agnieszka Bąbelewska, Renata Musielińska, Wojciech Ciesielski

Zakład Biologii i Ochrony Środowiska

Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii,

Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

al. Armii Krajowej 13/15, 42–200 Częstochowa

e-mail: a.babelewska@ajd.czyst.pl

BIOINDYKACYJNA OCENA STOPNIA ZAGROŻENIA METALAMI CIĘŻKIMI ZBIOROWISK LEŚNYCH ZAŁĘCZAŃSKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO PRZY WYKORZYSTANIU ZDOLNOŚCI KUMULACJI PLECH POROSTU *HYPOGYMNIA PHYSODES* L.

Streszczenie. Ocenę stopnia zagrożenia chronionych zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego zanieczyszczeniami przemysłowymi, tj. metalami ciężkimi, dokonano przy użyciu metod biologicznych (bioindykacyjnych) i chemicznych. W metodzie bioindykacyjnej został wykorzystany aspekt kumulacji metali ciężkich w plechach porostu *Hypogymnia physodes* L., które w dalszej kolejności zostały ilościowo zbadane przy wykorzystaniu metod instrumentalnych. *Hypogymnia physodes* L. jest porostem powszechnie występującym w środowisku, dostępnym całorocznie i wykazującym dużą tolerancję dla badanych zanieczyszczeń. Celem badań była ocena stopnia zagrożenia metalami ciężkimi: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego (ZPK) przy pomocy bioindykatora o właściwościach kumulacyjnych – porostu *Hypogymnia physodes* (L.). ZPK został wybrany do badań ze względu na niekorzystne usytuowanie, ze względu na stały napływ zanieczyszczeń przemysłowych wraz z wiatrami z terenów województwa śląskiego, opolskiego i łódzkiego. Na terenie parku wyznaczono 10 stanowisk zbioru prób plech porostu do analiz ilościowych, równomiernie rozmieszczonych na całym jego terenie. Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu VARIAN AA 240. Analizy zawartości metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w plechach pustułki pęcherzykowatej na 10 stanowiskach badawczych w Załęczańskim Parku Krajobrazowym wykazały niskie stężenia badanych metali ciężkich, w porównaniu do stężeń tych metali w parkach krajobrazowych południowej części województwa śląskiego. Najwięcej w ZPK plechy pustułki pęcherzykowatej zgromadziły żelaza (35,2–43,6 µg/g), najmniej kobaltu (0,002–0,010 µg/g), chromu (0,021–0,038 µg/g), miedzi (0,011–0,027 µg/g) i kadmu (0,020–0,043 µg/g). Kumulacja niebezpiecznego dla organizmów ołowiu na wszystkich

stanowiskach badawczych była zbliżona i wynosiła: 1,573–1,940 $\mu\text{g/g}$. Analiza stężeń dziewięciu badanych pierwiastków w plechach *Hypogymnia physodes* na 10 stanowiskach parku, przedstawiona jako sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (S_j), wykazała najwyższe jego wartości w północnej części ZPK (stanowisko nr 1 – $S_j = 1,23$) oraz w jego części środkowej i wschodniej (stanowiska nr 5 ($S_j = 1,03$) i 6 ($S_j = 1,01$)), co oznacza, że obszary te są najsilniej obciążone metalami ciężkimi. Najmniej metalami ciężkimi są obciążone zbiorowiska leśne w południowo-wschodniej części ZPK - stanowisko nr 7 ($S_j = -1,21$). Przyczyną większego zanieczyszczenia części północnej ZPK w porównaniu do jego części południowo-wschodniej jest fakt napływu zanieczyszczeń wraz z wiatrami z kierunku południowo-zachodniego, głównie z aglomeracji opolskiej.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, porosty *Hypogymnia physodes* (L.), zbiorowiska leśne, Załęczański Park Krajobrazowy.

BIOINDICALLY RATING OF HEAVY METALS HAZARD ASSOCIATION FOR LAND FORESTS OF THE ZAŁĘCZE LANDSCAPE PARK WITH THE USE OF CUMULATION CAPACITY OF THE *HYPOGYMNINGIA PHYSODES* L.

Abstract. The assessment of the degree of threat to protected forest communities of Załęczański Landscape Park with industrial pollution, i.e. heavy metals, was made using biological (bioindicative) and chemical methods. In the bioindication method, the aspect of heavy metals accumulation in *Hypogymnia physodes* L. lichen lichen was used, which were subsequently quantitatively tested using instrumental methods. *Hypogymnia physodes* L. is a lichen commonly found in the environment, available all year round and showing high tolerance for the pollutants tested. The aim of the research was to assess the risk of heavy metals: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co forest communities of Załęcze Landscape Park (ZPK) using a bioindicator with cumulative properties - *Hypogymnia physodes* (L.). ZPK was selected for research due to the unfavorable location, due to the constant inflow of industrial pollution along with the winds from the areas of the Śląskie, Opolskie and Łódzkie Voivodships. In the park, 10 sets of lichen sample sets were designated for quantitative analyzes, evenly distributed throughout its entire area. The content of selected elements was determined by atomic absorption spectrometry (ASA) using the camera VARIAN AA 240. Analysis of heavy metals content: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co in the *H. physodes* of the alveolus at 10 test sites in Załęcze Landscape Park showed low concentrations of the heavy metals tested, compared to the concentrations of these metals in landscape parks of the southern part of the Silesian Voivodship. The most in ZPK *H. physodes* accumulated iron (35.2–43.6 $\mu\text{g/g}$), the least cobalt (0.002–0.010 $\mu\text{g/g}$), chromium (0.021–0.038 $\mu\text{g/g}$), copper (0.011–0.027 $\mu\text{g/g}$) and cadmium (0.020–0.043 $\mu\text{g/g}$). The accumulation of dangerous for organisms of lead at all research stands was similar and amounted to: 1.573–1.940 $\mu\text{g/g}$. Analysis of the concentrations of the nine elements studied in the *Hypogymnia physodes* at 10 park sites, presented as a summary index of heavy metals load

(Sj), showed its highest values in the northern part of the ZPK (stand 1 – Sj = 1.23) and in its central part and eastern (stand number 5 (Sj = 1.03) and 6 (Sj = 1.01)), which means that these areas are heavily loaded with heavy metals. The smallest heavy metals are loaded with forest communities in the south-eastern part of the ZPK - stand no. 7 (Sj = -1.21). The reason for the greater pollution of the northern part of the ZPK in comparison to its south-eastern part is the fact that the inflow of pollutants along with the winds from the south-western direction, mainly from the Opole agglomeration

Keywords: heavy metals, lichens *Hypogymnia physodes* (L.), forest communities, Załęcze Landscape Park.

Wstęp

Ocenę stopnia zagrożenia chronionych zbiorowisk leśnych zanieczyszczeniami przemysłowymi, tj. metalami ciężkimi: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co można dokonać, stosując połączenie metod biologicznych z chemicznymi. W metodach biologicznych zwanych bioindykacyjnymi wykorzystywany jest aspekt kumulacji w tkankach organizmów żywych zanieczyszczeń, w tym również metali ciężkich, które następnie przy wykorzystaniu metod instrumentalnych są określane ilościowo. Bioindykatory to organizmy powszechnie występujące, dostępne całorocznie, wykazujące dużą tolerancję dla badanych zanieczyszczeń oraz wyraźne, zewnętrzne oznaki szoku, jeśli zostanie przekroczone stężenie krytyczne zanieczyszczenia w ich otoczeniu. Charakteryzują się one prostą zależnością między stężeniem zanieczyszczenia a parametrem biowskaźnika, służącym do identyfikacji zanieczyszczenia [57]. W monitoringu powszechnie stosowane są biokumulatory, tj.: mchy [23, 51, 52, 26], grzyby zlichenizowane [6, 13, 15, 54, 47] oraz różne gatunki drzew, np. sosna zwyczajna *Pinus sylvestris* (L.), [42, 59, 58, 54, 37, 47, 3, 4]. Do najczulszych wskaźników z powyższej grupy należą porosty [2].

Pustułka pęcherzykowata *Hypogymnia physodes* (L.) (Rys. 1), należy do najczęściej używanych bioindykatorów porostowych, zarówno w badaniach ilościowych - chemicznych, np. na zawartość toksyn, tj. metali ciężkich [36, 46, 25, 8, 28, 16, 53, 12, 9, 18] czy siarki [7]. Jest gatunkiem porostu pospolicie występującym na terenie Polski i charakteryzuje się dużą wrażliwością oraz szybką reakcją plechy na zanieczyszczenie ze względu na brak barier ochronnych [11]. Występuje naturalnie w środowisku o powietrzu czystym i średnio zanieczyszczonym SO₂, a górna granica jej występowania (powyżej której gienie) wynosi 100 µg SO₂/m³ [27, 31, 32].

Plechy porostów są aktywne fizjologicznie cały rok i nie posiadają systemu usuwania zgromadzonych toksyn w ich ciele, np. metali ciężkich, dlatego też ich systematyczna kumulacja, aż do wartości granicznych, może odbywać się w ciągu całego roku na drodze depozycji suchej i mokrej. Proces kumulacji me-

tali ciężkich przez porosty jest ściśle związany z sezonowością, w wyższych stężeniach są one gromadzone zimą, niż latem. Poziom kumulacji zanieczyszczeń, w tym także metali ciężkich w plechach porostu jest proporcjonalny do ich obecności w powietrzu atmosferycznym. Porosty rejestrują zmiany w poziomie zanieczyszczenia powietrza, zarówno w czasie, jak i miejscu [17], dlatego też są powszechnie wykorzystywane do monitorowania skażeń przemysłowych na różnych obszarach, np. terenach objętych prawną ochroną [33, 30, 50, 3].



Rys. 1. Pustulka pęcherzykowata *Hypogymnia physodes* (L.), fot. A. Bąbelewska

Większość zanieczyszczeń oddziałujących także na duże kompleksy leśne, np. parki krajobrazowe, pochodzi z aglomeracji miejskich. Emisje z miast są wypadkową zanieczyszczeń pochodzących z procesów technologicznych w zakładach przemysłowych, z procesów grzewczych w sektorze komunalnym i spalania paliw z transportu samochodowego [45]. Najczęściej występującymi zanieczyszczeniami powietrza są pyły, na powierzchniach których osadzają się metale ciężkie. Szczególnie szkodliwe w swoim oddziaływaniu na organizmy żywe są takie metale ciężkie, jak: Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Cr, Sn, których udział w procesach biochemicznych nie jest potwierdzony [29]. Metale śladowe występują naturalnie w niewielkich ilościach w tkankach organizmów żywych i jeśli nie przekraczają poziomu fizjologicznego zapotrzebowania, wspomagają przebieg wielu procesów życiowych, np. oddychanie, fotosyntezę. Jednakże nawet niewielki wzrost ich stężeń może skutkować groźnymi dla organizmów zaburzeniami w ich rozwoju i wzroście – mogą one działać toksycznie. Ilość wędrujących na cząstkach pyłowych metali ciężkich jest uzależniona od wielkości jej powierzchni, im bardziej jest ona rozbudowana, tym większa ilość osadzonych pierwiastków śladowych. Depozycja cząstek pyłowych uzależniona jest od wielu czynników, jednakże najważniejsze z nich to siła wiatru i opady. Zachodzi ona na drogach: sedymentacji (osadzanie się cząstek z atmosfery na

powierzchni roślin), dyfuzji, turbulencji (zwłaszcza w pobliżu powierzchni roślin), usuwania przez deszcz lub depozycję ukrytą – mgły [5].

Załęczański Park Krajobrazowy (ZPK) leży na pograniczu pasa wyżyn i nizin. Obejmuje rejon przełomu Warty przez Wyżynę Wieluńską w krańdziej strefie Jury Krakowsko-Wieluńskiej. Teren parku charakteryzuje się wysoką lesistością i występowaniem cennych przyrodniczo obszarów. Dominują siedliska borowe na ubogim, piaszczystym podłożu w większości w postaci sosnowych monokultur. Teren parku leży w niekorzystnym miejscu ze względu na stały napływ zanieczyszczeń z otaczających go województw: śląskiego, opolskiego i łódzkiego, które znajdują się jednocześnie w czołowie obszarów emitujących (w skali każdego roku) największe ilości zanieczyszczeń pyłowych i gazowych w Polsce. Zanieczyszczenia z tych obszarów przemysłowych są transportowane wraz z wiatrami o przewadze napływu w tym rejonie z kierunków: zachodniego i południowo-zachodniego nad badany obszar. Na terenie parku nie prowadzono badań stopnia kumulacji metali ciężkich, w tym niebezpiecznych dla organizmów toksyn, tj. kadm i ołów w plechach porostów.

Cel i metodyka badań

Celem badań była ocena stopnia zagrożenia metalami ciężkimi: Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego na podstawie oceny ich zawartości w plechach pustułki pęcherzykowatej *Hypogymnia physodes* (L.).

Na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego wyznaczono 10 równomiernie rozmieszczonych na całym jego terenie stanowisk zbioru prób (Rys. 2.). Stanowiskiem badawczym była grupa drzew (2–4) rosnących w podobnych warunkach siedliskowych, między innymi w tym samym zbiorowisku leśnym - kontynentalnym borze mieszanym *Quercus robur* - *Pinetum* [43], z dominacją w drzewostanie sosny zwyczajnej. Powierzchnie zbioru materiału wytyczono w oparciu o mapy leśne Nadleśnictwa Wieluń. Przesłanką w wyborze stanowiska była obecność drzew sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* w wieku 60–105 lat z dużą ilością plech pustułki pęcherzykowatej na korze pni. Zbierano plechy *H. physodes* o średnicy rozet ok. 3 cm. Taka wielkość plech jest charakterystyczna dla osobników kilkuletnich, z uwagi na dość szybkie tempo przyrostu plech tego gatunku w skali roku (od kilku do kilkudziesięciu %, zależnie od czynników siedliskowych). Zbiór materiału prowadzono od strony nawietrznej pnia – południowo-zachodniej, na wysokości ok. 1,3 m. Materiał oczyszczono z fragmentów kory i suszono w suszarce w temperaturze ok. 105°C przez 24 h. Wysuszone i pokruszone plechy pustułki poddano mineralizacji z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego MARSXpress firmy CEM oraz przy użyciu HNO₃ 65% cz.d.a. Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spek-

trometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu VARIAN AA 240. W celu wskazania najsilniej obciążonych metalami ciężkimi stanowisk badawczych w ZPK dla każdego z nich wyliczono sumaryczny indeks zanieczyszczenia (S_j) dziewięcioma analizowanymi metalami, wg następującego wzoru [20]:

$$S_j = \sum_{i=1}^9 y_{ij}$$

po uprzedniej standaryzacji danych według formuły:

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{\bar{x}_i}, \text{ gdzie:}$$

y_{ij} – stężenie i – tego metalu ciężkiego w j – nym stanowisku badawczym transekt
 \bar{x}_i – średnia zawartość i – tego metalu ciężkiego we wszystkich 10 stanowiskach badawczych.

Wartości ujemne współczynnika świadczą o dużej czystości punktu badawczego, natomiast wartości dodatnie, wskazują na obciążenie środowiska. Im wyższa wartość dodatnia współczynnika, tym kontaminacja danym metalem jest większa.



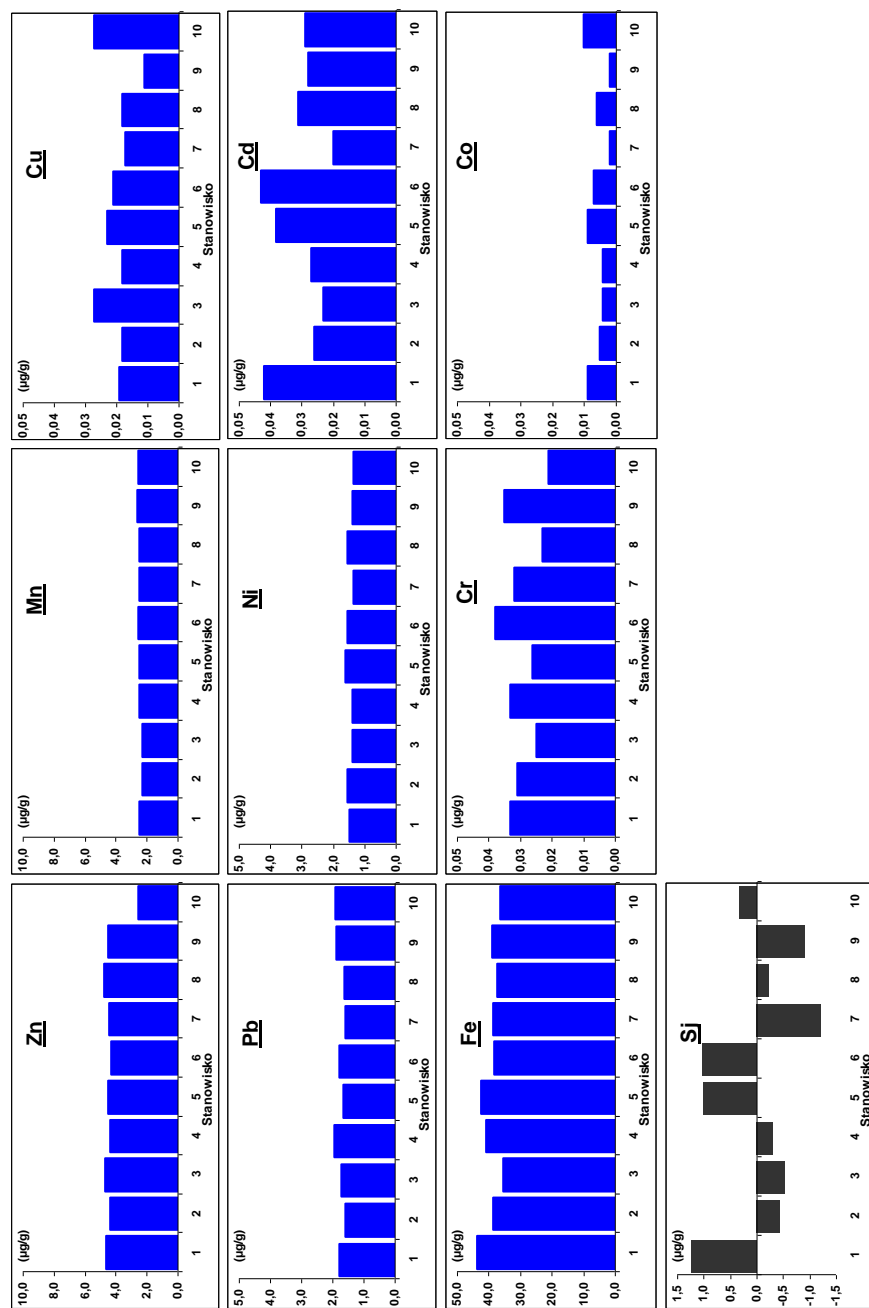
Rys. 2. Rozmieszczenie stanowisk zbioru plech pustułki pęcherzykowej *Hypogymnia physodes* (1–10) na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Wyniki

Analizy zawartości metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w plechach pustułki pęcherzykowej na 10 stanowiskach badawczych w Załęczańskim Parku Krajobrazowym wykazały niskie stężenia badanych pierwiastków. Wyniki prezentuje Tab. 1, Rys. 3. Najwięcej plechy pustułki pęcherzykowej w ZPK zgromadziły żelaza (35,2–43,6 $\mu\text{g/g}$), najmniej kobaltu (0,002–0,010 $\mu\text{g/g}$), chromu (0,021–0,038 $\mu\text{g/g}$), miedzi (0,011–0,027 $\mu\text{g/g}$) i kadmu (0,020–0,043 $\mu\text{g/g}$). Kumulacja niebezpiecznego dla organizmów ołowiu na wszystkich stanowiskach badawczych była zbliżona i wynosiła: 1,573–1,940 $\mu\text{g/g}$. W żadnym z badanych stanowisk nie odnotowano ponadnormatywnych stężeń badanych pierwiastków.

Tab. 1. Stężenie metali ciężkich [$\mu\text{g/g}$ s.m.] oraz sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (Sj) w plechach porostu *Hypogymnia physodes* w 10-ciu stanowiskach Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Nr stan.	Zn	Mn	Cu	Pb	Ni	Cd	Fe	Cr	Co	Sj
1	4,588	2,482	0,019	1,782	1,484	0,042	43,624	0,033	0,009	1,233
2	4,358	2,297	0,018	1,573	1,544	0,026	38,638	0,031	0,005	-0,431
3	4,665	2,250	0,027	1,707	1,376	0,023	35,241	0,025	0,004	-0,524
4	4,337	2,436	0,018	1,940	1,373	0,027	40,826	0,033	0,004	-0,302
5	4,482	2,494	0,023	1,642	1,600	0,038	42,298	0,026	0,009	1,014
6	4,300	2,530	0,021	1,774	1,524	0,043	38,325	0,038	0,007	1,030
7	4,432	2,439	0,017	1,579	1,360	0,020	38,505	0,032	0,002	-1,212
8	4,749	2,470	0,018	1,605	1,530	0,031	37,280	0,023	0,006	-0,229
9	4,463	2,571	0,011	1,878	1,364	0,028	38,779	0,035	0,002	-0,909
10	4,765	2,556	0,027	1,907	1,346	0,029	36,443	0,021	0,010	0,330



Rys. 3. Stężenie metali ciężkich Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co [$\mu\text{g/g}$ s.m.] oraz sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (SI) w 10-ciu stanowiskach Załęczańskiego Parku Krajobrazowego.

Analiza stężeń dziewięciu badanych pierwiastków w plechach *Hypogymnia physodes* na 10 stanowiskach parku, przedstawiona jako sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (S_j), wykazała najwyższe jego wartości w północnej części ZPK (stanowisko nr 1 – $S_j=1,23$) oraz w jego części środkowej i wschodniej (stanowiska nr 5 ($S_j = 1,03$) i 6 ($S_j = 1,01$)), co oznacza, że obszary te są najsilniej obciążone metalami ciężkimi. Najmniej metalami ciężkimi są obciążone zbiorowiska leśne w południowo-wschodniej części ZPK – stanowisko nr 7 ($S_j = -1,21$). Przyczyną większego zanieczyszczenia części północnej ZPK w porównaniu do jego części południowo-wschodniej jest fakt napływu zanieczyszczeń wraz z wiatrami z kierunku południowo-zachodniego, głównie z aglomeracji opolskiej.

Dyskusja

Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego jest wynikiem postępu cywilizacyjnego. Głównymi źródłami zanieczyszczeń do powietrza są aglomeracje miejskie. Emisje z miast są wypadkową zanieczyszczeń pochodzących z procesów technologicznych realizowanych w licznych tam zakładach przemysłowych, z procesów grzewczych w sektorze komunalnym i spalania paliw z transportu samochodowego. W ostatnich 20-tu latach obserwowany jest stały wzrost i rozwój motoryzacji [45]. W obszarze zurbanizowanym dominującym składnikiem aerozolu są cząsteczki pyłu zawierające metale ciężkie [34, 55, 5]. Na powierzchni pyłów transportowane są metale ciężkie, które osiadają na powierzchni organizmów żywych, wpływając istotnie na ich żywotność. Jakość powietrza zależna jest od naturalnych i antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń. Stan czystości powietrza zależny jest od emisji i imisji zanieczyszczeń. Dopływ i odpływ zanieczyszczeń gazowych i pyłowych w danym regionie, na skutek adwekcji mas powietrza, transformacji i opadu zanieczyszczeń w formie suchej lub mokrej kształtuje stan czystości powietrza [38]. Skala oddziaływania na duże ekosystemy leśne jest odmienna w różnych częściach Polski, jednakże na południu ze względu na umiejscowienie największych aglomeracji przemysłowych jest ona najsilniejsza. Województwa tj. śląskie, małopolskie, opolskie czy łódzkie należą do czołówki obszarów emitujących w Polsce największe ilości zanieczyszczeń gazowych i pyłowych.

Monitoring biologiczny jest procesem, w którym na podstawie ilościowych i (lub) jakościowych charakterystyk obiektu żywego (bioindykatora) określa się stan systemu ekologicznego oraz parametry biotycznych i abiotycznych jego komponentów, w tym substancji i oddziaływań antropogenicznych [24, 10, 35, 13, 60]. Dostarcza informacji o zintegrowanym efekcie działania wszystkich czynników na organizmy żywe i może być wykorzystany do stworzenia systemu oceny i ostrzeżenia przed zagrożeniem [48]. Monitoring

środowiska ma na celu ocenę jego stanu, kierunku zmian środowiska przyrodniczego, a także opracowanie prognoz i wczesnego ostrzegania o przewidywanych przeobrażeniach w systemie ciągłych lub powtarzalnych pomiarów i obserwacji [19]. Pełną informację o emisji zanieczyszczeń można uzyskać, tylko integrując system pomiarów fizyko-chemicznych z monitoringiem biologicznym [49]. Ta potrzeba połączenia powyższych pomiarów znalazła miejsce w systemie organizacyjnym Państwowego Monitoringu Środowiska jako jeden z podsystemów jego funkcjonowania. Gromadzenie zanieczyszczeń przez organizmy i ich tkanki jest mierzalnym wskaźnikiem obciążenia środowiska różnymi zanieczyszczeniami, np. metalami ciężkimi. Gatunki posiadające możliwość gromadzenia (biokumulowania) szczególnie wysokich stężeń, jak np. plechy porostów, są powszechnie używane w metodach bioindykacyjnych połączonych z analizą chemiczną [6, 13, 15, 54, 47, 2]. Pomiary ambulatoryjne poziomu stężenia metali ciężkich nie dają pełnej i jednoznacznej odpowiedzi na temat toksyczności danych zanieczyszczeń względem organizmów żywych, dopiero zastosowanie metod bioindykacyjnych pozwala ocenić stopień obciążenia ekosystemu. Istotą metod biologicznych jest ocena wpływu zanieczyszczeń na organizmy żywe [4]. W odróżnieniu od metod chemicznych dają rzeczywisty obraz stanu środowiska naturalnego, często różny od prognoz na podstawie badań chemicznych. Są one bardziej wartościowe, gdyż same organizmy żywe rejestrują kumulatywne, toksyczne działanie zanieczyszczeń i odpowiadają na nie określoną reakcją [22]. Gromadzenie zanieczyszczeń przez organizmy i ich tkanki jest mierzalnym wskaźnikiem obciążenia środowiska różnymi zanieczyszczeniami, np. metalami ciężkimi. Gatunki posiadające możliwość gromadzenia (biokumulowania) szczególnie wysokich stężeń, jak np. porosty są powszechnie używane w metodach bioindykacyjnych połączonych z analizą chemiczną. Przy ich pomocy oceniane jest zanieczyszczenie całych obszarów państw [14], regionów geograficznych [40] oraz obszarów chronionych, np. Parków krajobrazowych [3].

Szczególnie wysoką wrażliwością na zanieczyszczenie pyłowe i gazowe charakteryzują się porosty nadrzewne (epifityczne). Duża wrażliwość porostów jest podstawową cechą klasyfikującą tę grupę organizmów w rzędzie najbardziej czułych wskaźników zanieczyszczenia powietrza. Wykorzystywane są nie tylko do oceny jakości powietrza, ale także jako efektywny system wczesnego ostrzegania [44]. Wszelkie substancje potrzebne do życia (np. wodę często zanieczyszczoną) porosty czerpią wprost z atmosfery – wchłaniając całą powierzchnią plechy. Proces ten w przypadku porostów jest bardzo ułatwiony z uwagi na brak barier ochronnych na powierzchni plechy porostowej, np. tkanki okrywającej czy kutykuli, co sprawia, że wszystkie zanieczyszczenia bez trudu wnikają do jej wnętrza. Silna higroskopijność plech pozwala porostom korzystać z rosy i pary wodnej jako podstawowych źródeł wody. Porosty nie posiadają także żadnego systemu wydalania (np. opadania liści), stąd zaku-

mulowane składniki pozostają w nich, czasem bardzo długo. Często stałe składniki zanieczyszczeń, np. pyły z metalami ciężkimi, mogą najpierw osadzać się na powierzchni plech (a w późniejszym etapie wnikać do jej wnętrza, jak np. metale ciężkie), tworząc na korze drzew i powierzchni plech porostowych trudno zmywalną skorupę, ograniczającą dostęp światła, powietrza i wody, która skutecznie hamuje proces fotosyntezy, wymiany gazowej, i w konsekwencji prowadzi najpierw do defoliacji plech porostowych, ich deformacji, a w dalszym etapie do całkowitego obumarcia [39]. Ponadto porosty są aktywne fizjologicznie przez cały rok, również w zimie (przeciwnie do roślin), kiedy to poziom zanieczyszczeń w powietrzu jest wyższy niż w lecie [19]. W okresach suchych (np. w lecie) woda z łatwością jest odparowywana z plech, a rozpuszczone w niej zanieczyszczenia kumulowane są wewnątrz plechy porostu.

Poziom kumulacji metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w plechach porostu *Hypogymnia physodes* w Załęczańskim Parku Krajobrazowym klasyfikuje ten teren do grupy parków o stosunkowo niskim poziomie obciążenia metalami ciężkimi. W porównaniu, np. do parku krajobrazowego „Orle Gniazda” leżącego w sąsiedztwie aglomeracji częstochowskiej, kilkadziesiąt kilometrów na południe od ZPK, stężenia badanych metali ciężkich (za wyjątkiem niebadanego Co) były wyższe. Największe różnice kilkusetkrotne w poziomie kumulacji badanych metali ciężkich w plechach pęche-rzykowej z obu chronionych terenów badawczych dotyczyły takich metali, jak: miedź i chrom. Różnica kilkudziesięciokrotna dotyczyła kumulacji kadmu, natomiast różnice kilkunastokrotne dotyczyły takich metali ciężkich, jak: Pb, Mn, Zn, Fe i Ni [3].

Do pierwiastków najbardziej toksycznych dla organizmów żywych zaliczany jest kadm i ołów. Na badanym terenie odnotowano niskie stężenia obu tych pierwiastków, Cd: 0,027–0,059 $\mu\text{g/g}$ s.m., Pb: 1,154–1,458 $\mu\text{g/g}$ s.m. Cd i jego związki należą do substancji najbardziej niebezpiecznych i znajdują się na tak zwanej czarnej liście, natomiast pozostałe badane w niniejszej pracy metale ciężkie (Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn, Fe) zostały umieszczone na liście szarej (Zarządzenie Unii Europejskiej 76/464/EEC). W przypadku roślin nie udowodniono pozytywnego wpływu kadmu na ich wzrost i fizjologię, jak ma to miejsce w przypadku innych metali ciężkich, np. Fe, Zn i in. [48]. Ponadto wzrost zawartości Cd w tkankach organów asymilujących, obok miedzi i cynku, powoduje spadek zawartości chlorofilu [41]. Kadm w roślinach z terenów niezanieczyszczonych występuje w śladowych ilościach od 0,12 do 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ s.m. [48], natomiast w roślinach z terenów silnie uprzemysłowionych zawartość tego metalu może dochodzić nawet do 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ [48]. W plechach wrażliwych bioindykatorów, jakimi są porosty, kadm oddziałuje na procesy fizjologiczne, prowadząc często do zamierania plechy i braku możliwości wykonania analiz ilościowych [29]. Zanieczyszczenia kadmem pochodzą głównie z obszarów zurbanizowanych i przemysłu metalurgicznego, gdzie transportowane są na różne

odległości na cząstkach aerozoli [1]. Obniżenie pobierania lub toksyczności kadmu występuje często przy podwyższonej zawartości Zn (interakcje antagonistyczne). Ołów, tak jak kadm, nie jest pierwiastkiem koniecznym dla rozwoju roślin, należy do grupy metali bardzo toksycznych i nawet niewielkie przekroczenia dopuszczalnego poziomu mogą stanowić zagrożenie. Ważnym źródłem zanieczyszczenia zbiorowisk leśnych Pb, oprócz emisji z transportu samochodowego, jest także hutnictwo. Wszystkie związki Pb występują w stanie dużej dyspersji i podlegają łatwo sorpcji na powierzchni cząstek pyłu atmosferycznego. Część związków ołowiu spada na ziemię wraz z opadającym pyłem i mokrym opadem, a pozostała ilość unoszona jest do górnych warstw atmosfery (Pb podlega tym procesom w większym stopniu niż inne pierwiastki), z którą zostaje przemieszczona na dalekie odległości [29]. We wszystkich punktach badawczych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego, największe ilości zgromadziły plechy pustułki pęcherzykowatej żelaza (Fe), cynku (Zn) i manganu (Mn). Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska żelazem, cynkiem i manganem jest przemysł metalurgiczny [56]. Ponadto Mn używany jest także w przemyśle chemicznym i w rolnictwie jako mikronawozy.

Sumaryczny indeks (S_j) pozwolił na wskazanie obszarów najsilniej i najslabiej obciążonych dziewięcioma badanymi metalami ciężkimi (Cd, Pb, Cr, Cu, Co, Mn, Ni, Zn i Fe) Załęczańskiego Parku Krajobrazowego. Najwyższe współczynniki (S_j), oznaczające jednocześnie obszary najsilniej obciążone metalami ciężkimi stwierdzono w północnej części ZPK (stanowisko nr a nr 1 – $S_j = 1,23$) oraz w jego części środkowej i wschodniej (stanowiska nr 5 ($S_j = 1,03$) i 6 ($S_j = 1,01$)). Najniższe wartości współczynników (S_j), oznaczające jednocześnie miejsca najmniej obciążone metalami ciężkimi określono dla stanowisk położonych w południowo-wschodniej części ZPK – stanowisko nr 7 ($S_j = -1,21$). W porównaniu do sumarycznych indeksów obciążeń metalami ciężkimi uzyskanych w badaniach parków narodowych Polski przez Grodzińską [20, 21] i Sawicką-Kapustę i in. [49, 50] uzyskane wskaźniki S_j na stanowiskach 1,5 i 6 Załęczańskiego Parku Krajobrazowego są stosunkowo niskie. Stan obciążenia ZPK jest wypadkową zanieczyszczeń pochodzących z emisji bliskiej (regionalnej), np. z terenu Wielunia oraz emisji dalekiej, napływającej głównie z województw ościennych, tj. województwa opolskiego, łódzkiego i śląskiego. Badany obszar chroniony usytuowany jest na pograniczu powyższych trzech województw, które także są głównymi obszarami emisji zanieczyszczeń w skali całego kraju. Interesujący był zatem fakt sprawdzenia stanu obciążenia metalami ciężkimi tego obszaru leśnego w tak niekorzystnym usytuowaniu. Badania kumulacji metali ciężkich w plechach porostu *Hypogymnia physodes* wykazały, iż ekosystemy leśne Załęczańskiego Parku Krajobrazowego są obciążone w niewielkim stopniu tymi pierwiastkami i powyższe kumulacje nie stanowią zagrożenia dla ich rozwoju. Większe obciążenie metalami ciężkimi (S_j) północnej części parku może wynikać zarówno z emisji dalekiej

pochodzącej głównie z województwa opolskiego, a także z emisji bliskiej pochodzącej z emitorów leżących w sąsiedztwie parku, głównie jego części północnej, np. w Wieluniu (Energetyka Ciepła sp. z o.o. – emisja 241,03 Mg/rok – 14 miejsce na liście) czy Działoszynie (Cementownia „Warta” SA – emisja 1233,35 Mg/rok – 4 miejsce na liście) [61]. Nad badanym terenem chronionym przeważają bowiem wiatry z kierunków zachodniego i południowo-zachodniego, które mogą transportować zanieczyszczenia z tych obszarów.

Wnioski

Załęczański Park Krajobrazowy jest obszarem chronionym o niskim poziomie zanieczyszczenia metalami ciężkimi, tj. Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn i Fe.

Silniej obciążona badanymi metalami ciężkimi Cd, Cr, Cu, Co, Mn, Pb, Ni, Zn, Fe (z wyższymi wartościami indeksów (Sj) jest północna, środkowa i wschodnia część ZPK.

Głównym źródłem emisji zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich na zbiorowiska leśne Załęczańskiego Parku Krajobrazowego była aglomeracja opolska.

Stężenia poszczególnych metali ciężkich określone w plechach porostu *Hypogymnia physodes* (L.) pozwalają na uszeregowanie pierwiastków w następującej kolejności: Fe>Zn>Mn>Pb>Ni>Cd>Cr>Cu>Co.

Literatura

- [1] Alloway B. J., Ayres D. C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [2] Bąbelewska A., *Zastosowanie biotestów kory sosnowej i plech *Hypogymnia physodes* do oceny oddziaływania zanieczyszczeń przemysłowych na zbiorowiska leśne*. Sylwan, Vol. 158 (4), 2014, p. 251–257.
- [3] Bąbelewska A., *Zanieczyszczenie parków krajobrazowych ziemi częstochowskiej metalami ciężkimi (monografia)*, Wyd. Akademii im. J. Długosza w Częstochowie, Częstochowa 2012.
- [4] Bąbelewska A., Musielińska R., Ciesielski W., *Zanieczyszczenie metalami ciężkimi kory sosny zwyczajnej Załęczańskiego Parku Krajobrazowego - ocena zagrożenia*, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, Vol. 4, 2016, p. 33–48, doi.org/10.16926/tiib.2016.04.03.
- [5] Bell J. N. B., Treshow M., *Zanieczyszczenie powietrza a życie roślin*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [6] Branquinho C., Catarino F., Brown D.H., Pereira M.J., Soares A., *Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution*.

- The Science of the Total Environment, vol. 232, 1999, p. 67–77, [doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00111-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00111-4).
- [7] Boratyński J., *Bioindykacja skażenia związkami siarki okolic elektrowni węglowej „Adamów” koło Turku* [w:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych. Komisja Nauk o Ziemi, 1983, p. 157–169.
- [8] Bruteig I. E., *Distribution, ecology and biomonitoring studies of epiphytic lichens on conifers*. Guenneria, 1994, p. 68.
- [9] Budka D., Przybyłowicz W. J., Mesjasz – Przybyłowicz J., Sawicka – Kapusta K., *Elemental distribution in lichens transplanted to polluted forest sites near Kraków (Poland)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 189, 2002, p. 499–505, [doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)01131-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01131-4).
- [10] Burton M. A. S., *Biological monitoring of environmental contaminants (plants)*. Rapost 32, GEMS – Monitoring and Assessment Research Centre, King’s College London. University of London, 1986.
- [11] Bystrek J., *Podstawy lichenologii*. Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 1997.
- [12] Carreras H. A., Pignata M. L., *Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba City, Argentina, using transplanted lichens*. Environmental Pollution, Vol. 117, 2002, p. 77–87, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00164-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00164-6).
- [13] Conti M.E., Cecchetti G. *Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review*. Environmental Pollution, vol. 114, 2001, p. 471–492, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00224-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00224-4).
- [14] Freitas M. C., Reis M. A., Alves L.C., Wolterbeek H. Th., *Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata**. Environmental Pollution, Vol. 106, 1999, p. 229–235, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00071-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00071-8).
- [15] Garty J., *Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application*. Critical Review in Plant Sciences, vol. 20, 2001, p. 309–371, [doi.org/10.1016/S0735-2689\(01\)80040-X](https://doi.org/10.1016/S0735-2689(01)80040-X).
- [16] Godzik B., Kiszka J. *Concentration of heavy metals in thalluses of *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. in the Czarna Wisielka and Biała Wisielka catchments* [w:] Studia Naturae, Vol. 44, 1998, p. 73–80.
- [17] Godzik B., Szarek-Łukaszewska G., *Plants as a bioindicators in environmental studies*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna Vol. 12 (7), 2005, p. 677–693.
- [18] Gombert S., Asta J., Seaward M. R. D., *Correlation between the nitrogen concentration of two epiphytic lichens and the traffic density in an urban area*. Environmental Pollution, vol. 123, 2003, p. 281–290, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00367-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00367-6).

- [19] Greszta J., Gruszka A., Kowalkowska M., *Wpływ imisji na ekosystem*, Wydawnictwo Naukowe „Śląsk”, Katowice 2002.
- [20] Grodzińska K., *Bioindykacja skażeń środowiska Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego związkami siarki i metalami ciężkimi*, [w:] Komisja Nauk o Ziemi, Oddz. we Wrocławiu, 1979, p. 299–308.
- [21] Grodzińska K., *Zanieczyszczenie polskich parków narodowych metalami ciężkimi*, [w:] Ochrona Przyrody, Vol. 43, 1980, p. 9–27.
- [22] Grodzińska K., *Zakwaszenie korowiny drzew Puszczy Niepołomickiej*, [w:] Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, vol. 9, 1981, p. 303–312.
- [23] Grodzińska K., Szarek-Łukaszewska G., *Response of mosses to the heavy metal deposition in Poland - an overview*. Environmental Pollution, vol. 114, 2001, p. 443–451, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00227-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00227-X).
- [24] Grodziński W., *Biowskażniki w służbie ochrony środowiska*. Wszechświat, vol. 7–8, 1980, p. 161–166.
- [25] Halonen P., Hyvärinen M., Kauppi M., *Emission related and repeated monitoring of element concentrations in the epiphytic lichen Hypogymnia physodes in a coastal area, Finland*. Ann. Bot. Fennici, vol. 30, 1993, p. 251–261.
- [26] Harmens H., Norris D., *Spatial and Temporal Trends in Heavy Metal Accumulation in Mosses in Europe (1990-2005)*, Centre for Ecology & Hydrology, WGE, Bangor 2008.
- [27] Hawksworth D. L., Rose F., *Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens*, Nature, 227: 1970, 145–148.
- [28] Jeran Z., Byrne A. R., Batič F., *Transplanted epiphytic lichens as bio-monitors of air-contamination by natural radionuclides around the Žirovski vrh uranium mine, Slovenia*. Lichenologist, Vol. 27 (5), 1995, p. 37–385, doi.org/10.1016/lich.1995.0035.
- [29] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
- [30] Kapusta P., Szarek-Łukaszewska G., Kiszka J., *Spatial analysis of lichen species richness in a disturbed ecosystem (Niepołomice Forest, S Poland)*, The Lichenologist, vol. 36 (3–4), 2004, p. 249–260, doi.org/10.1017/S0024282904014112.
- [31] Kiszka J., *Wpływ emisji miejskich i przemysłowych na florę porostów Krakowa i Puszczy Niepołomickiej*, Prace Monogr. WSP w Krakowie, vol. 19, 1977, p. 5–137.
- [32] Kiszka J., *Mapa lichenoindykacyjna województwa krakowskiego*, Studia Ośr. Dok. Fizjogr. PAN, Vol. 18, 1990, p. 201–212.
- [33] Kiszka J., Grodzińska K., *Lichen flora and air pollution in the Niepołomice Forest (S Poland) in 1960–2000*, Biologia, Bratislava, vol. 59 (1), 2004, p. 25–37.

- [34] Konarski P., Iwanejko I., Mierzejewska A., Cwil M., Diduszko R., *Analiza spektralna miko- i nanocząsteczek zanieczyszczających środowisko w Legnicy*, mat. II konferencji naukowo-technicznej „Ekologia w elektronice” Warszawa, 2002, p. 75–81.
- [35] Kovács K. (ed.). *Biological indicators in environmental protection*. Akademia Kiado, Budapest 1992.
- [36] Laaksovirta K., Olkkonen H., *Epiphytic lichen vegetation and element contents of Hypogymnia physodes and pine needles examined as indicators of air pollution at Kokkola*, W Finland. Ann. Bot. Fennici, vol. 14, 1977, p. 112–130.
- [37] Laureysens I., Blust R., Temmerman L., Lemmens C., Ceulemans R., *Clonal variation in heavy metal accumulation and biomass production in a poplar coppice culture: I. Seasonal variation in leaf, wood and bark concentrations*, Environmental Pollution, vol. 131, 2004, p. 485–494. [doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00227-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00227-X).
- [38] Lewińska J., *Klimat miasta – vademecum urbanistyczne*, IGPi K, Kraków 1991.
- [39] Lipnicki L., *Porosty Borów Tucholskich. Park Narodowy „Bory Tucholskie”*, Charzykowy 2003.
- [40] Loppi S., Pirintsos S., *Epiphytic lichens as sentinels for heavy metal pollution at forest ecosystems (central Italy)*, Environmental Pollution, vol. 121, 2003, p. 327–332, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00269-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00269-5).
- [41] Łukasik I., Palowski B., Ciepał R., *Correlation bet heavy metals contents and chlorophyll pigments concentration in plant tissues around power plant “Elektrownia Jaworzno SA”*, [w:] Chemia i Inżynieria, vol. 11, 2004, p. 201–208.
- [42] Malzahn E., *Monitoring zagrożeń i zanieczyszczenia środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej*, Kosmos, vol. 51(4), 2002, p. 435–441.
- [43] Matuszkiewicz W., *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*, PWN, Warszawa 2001.
- [44] Nimis P. L., Scheidegger C., Wolseley P. A. (eds.), *Monitoring with Lichens and Monitoring Lichens*, Kluwer, Amsterdam 2002, doi.org/10.1007/978-94-010-0423-7.
- [45] Ochrona Środowiska, Główny Urząd Statystyczny. *Informacje i opracowania statystyczne*, Warszawa 2008.
- [46] Pilegaard K., *Heavy metals in bulk precipitation and transplanted Hypogymnia physodes and Dicranoweisia cirrata in the vicinity of a danish steelworks*, Water, Air, and Soil Pollution, vol. 11, 1979, p. 77–91, doi.org/10.1007/BF00163521.
- [47] Rusu A.-M., Jones G. C., Chimonides P. D. J., Purvis O. W., *Biomonitoring using the lichen Hypogymnia physodes and bark samples near Zlatna*,

- Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant*, [in:] *Environmental Pollution*, Vol. 143, 2006, p. 81–88, doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.002.
- [48] Sawicka-Kapusta K., *Reakcja roślin na dwutlenek siarki i metale ciężkie w środowisku – bioindykacja*, [w:] *Wiadomości ekologiczne*, vol. 36, 1990, p. 95–109.
- [49] Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Idzi G., Jasińska K., *Ocena skażenia polskich parków narodowych metalami ciężkimi przy pomocy porostu *Hypogymnia physodes* jako biowskaźnika*. [w:] *Ogólnopolskie Sympozjum Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego, Kampinoski Park Narodowy, Wojskowa Akademia Techniczna*, 1999, p. 66–68.
- [50] Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Gdula-Argasińska J., Stochmal M., *Zanieczyszczenie metalami i SO₂ parków narodowych. Ocena narażenia środowiska obszarów chronionych*, [w:] *Centrum Doskonałości Unii Europejskiej IBAES, Instytut Nauk o Środowisku UJ, Kraków*, 2005, p. 1–110.
- [51] Suchara I., Florek M., Godzik B., Mańkowska B., Rabnecz G., Sucharová J., Tuba Z., Kapusta P., *Mapping of main sources of pollutants and their transport in the visegrad space. Part I*, Průhonice 2007.
- [52] Sucharová J., Suchara I., Hola M., *Contents of 37 elements in moss and their temporal and spatial trends in the Czech Republic during the last 15 years*, Průhonice 2008.
- [53] van Dobben H. F., Braak C. J. F., *Ranking of epiphytic lichen sensitivity to air pollution using survey data: a comparison of indicator scales*, *Lichenologist*, vol. 31 (1), 1999, p. 27–39, doi.org/10.1017/S0024282999000079.
- [54] van Dobben H. F., Wolterbeek H. Th., Wamelink G. W. W., Braak C. J. F., *Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants*, [in:] *Environmental Pollution*, vol. 112, 2001, p. 163–169, [doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00121-4).
- [55] Samara C., Kouimtzis Th., Tsitouridou R., Kaniás G., Simeonov V., *Chemical mass balance source apportionment of PM 10 in an industrialized urban area of Northern Greece*, *Atmospheric Environment*, vol. 37, 2003, p. 41–54, [doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00772-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00772-0).
- [56] Strzałko J., Mossor- Pietraszewska T., *Kompendium wiedzy o ekologii*, PWN, Warszawa - Poznań 2001.
- [57] Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., Stepnowski P., *Monitoring i analiza zanieczyszczeń w środowisku*, Uniwersytet Gdański 2010.
- [58] Yilmaz S., Zengin M., *Monitoring environmental pollution in Erzurum by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles*, *Environmental International*, vol. 29, 2004, p. 1041–1047, [doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00097-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00097-7).

- [59] Zabłocki Z., Podlasińska J., *Zmiany w akumulacji siarki i fluoru w igłach sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* L. oraz mchu *Pleurozjum schreberi* (Brid.) Mittl. na obszarze oddziaływania emisji Zakładów Chemicznych „Police” w latach 1978–2000* [w:] *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*, 2002, p.267–276.
- [60] Zimny H., *Bioindykacja i biomonitoring środowiska*, Warszawa 2006.
- [61] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, *Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim, Powietrze*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 2014.