## Andrzej Kłos

Zakład Badań Fizykochemicznych Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej Uniwersytet Opolski ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole tel. 77 401 60 42 email: aklos@uni.opole.pl

# ZASTOSOWANIE WSPÓŁCZYNNIKA WZBOGACENIA (*EF*) DO INTERPRETACJI WYNIKÓW BADAŃ BIOMONITORINGOWYCH

## APPLICATION OF ENRICHMENT FACTOR (*EF*) FOR INTEPRETATION OF THE RESULTS OF BIOMONITORING STUDIES

**Abstrakt:** Zbadano relacje między stężeniami mikro- i makropierwiastków zakumulowanych w porostach (*Hypogymnia physodes*), mchach (*Pleurozium schreberi*) i w glebie (próchnicy nadkładowej). Próbki pobrano w 5 miejscach na obszarze Borów Stobrawskich, położonych na północny wschód od miasta Opola (południowa Polska). Pierwiastki oznaczano metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (37 pierwiastków) oraz absorpcyjnej spektrometrii atomowej (6 pierwiastków). W próbkach metodą spektrometrii gamma zbadano także aktywność <sup>137</sup>Cs. Wskazano na prawdopodobne, liniowe zależności między stężeniami: Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Sr, Mo, Sb, I, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Tm, Yb, Ta, Th i U a stężeniem skandu w porostach, mchach i w glebie. Do interpretacji wyników wykorzystano współczynnik wzbogacenia (*EF*).

Słowa kluczowe: porosty, mchy, gleba, biomonitoring, współczynnik wzbogacenia (EF)

**Abstract:** The relations between the concentrations of micro- and macroelements accumulated in lichens (*Hypogymnia physodes*), mosses (*Pleurozium schreberi*) and ground (soil humus) were discussed. The concentration of the elements was measured using the NAA analysis for 37 elements, and AAS for Cu, Cd and Pb. In addition, the activity of <sup>137</sup>Cs in the samples was measured using gamma spectrometry. Probable linear relations were observed between the concentrations of Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Sr, Mo, Sb, I, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Tm, Yb, Ta, Th and U, and the concentration of scandium in lichens, mosses and soil. For data interpretation the Enrichment Factors (*EF*) were used.

Keywords: lichens, mosses, soil, biomonitors, Enrichment Factor (EF)

Interakcje pomiedzy komponentami ekosystemu sa badane od dawna. Poszukiwane są wzajemne zależności między składem chemicznym lito-, hydro- i atmosfery a fauną i florą zasiedlającą ekosystemy [1-3]. Celem takich badań jest m.in. biomonitoring zanieczyszczenia powietrza, wód i gleby oraz ocena translokacji zanieczyszczeń poprzez kolejne łańcuchów troficznych etapy [4, 5]. Wyselekcjonowano wiele gatunków roślin i zwierząt, które w swoim organizmie akumulują zanieczyszczenia, wykazują także zmiany fizjologiczne, anatomiczne lub morfologiczne, zachodzące pod ich wpływem.

W biomonitoringu zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego wykorzystywane są głównie porosty i mchy. Są one pozbawione korzeni, a substancje odżywcze oraz zanieczyszczenia pobierają całą swoją powierzchnią. Jednym z celów biomonitoringu jest ocena bieżącej depozycji zanieczyszczeń na badanych obszarach. Realizuje się to poprzez porównanie czasowych zmian stężeń analitów w porostach lub w mchach porastających badane obszary (biomonitoring pasywny) lub poprzez analizę zmian stężeń analitów w porostach eksponowanych na obszarach zanieczyszczonych (biomonitoring aktywny).

Wyniki badań są często interpretowane poprzez współczynnik wzbogacenia *EF (Enrichment Factor)*, np. [6-9], za pomocą którego porównuje się, najczęściej wobec stężeń glinu lub skandu, względne stężenia analitów zakumulowanych w porostach lub w mchach i w glebie:

$$EF = \frac{(c_x/c_{Sc})_{\text{porost/mech}}}{(c_x/c_{Sc})_{\text{slaba}}}$$

*(* )

gdzie:

 $c_{\rm x}$  - stężenie badanego analitu,

 $c_{Sc}$  - stężenie skandu (pierwiastka wzorcowego) w porostach lub mchach i w glebie.

Skand i glin rzadko wzbogacają aerozol atmosferyczny ze źródeł antropogennych. Proporcjonalny udział badanych analitów w stosunku do pierwiastka wzorcowego w glebie i w porostach może wskazywać na glebę jako źródło pochodzenia tych analitów [10, 11]. Proponowana jest także suma stężeń pierwiastków ziem rzadkich [12].

Z definicji współczynnika *EF* wynika, że proporcjonalny udział badanego analitu, odniesiony do pierwiastka wzorcowego w porostach lub w mchach i w glebie (*EF* = 1), wskazuje na glebę jako źródło jego pochodzenia. Autorzy badań wskazują jednak, że wartości *EF* < 10 stanowią tło i na ich podstawie trudne do oceny jest źródło analitów zakumulowanych w porostach lub w mchach, którym może być gleba lub odległe źródła emisji [12-14].

Celem przedstawionych wyników badań jest ocena przyczyn wpływających na niepewność związaną z interpretacją wyników, kiedy EF < 10.

#### Sposób prowadzenia badań

Próbki porostów (*Hypogymnia physodes*), mchów (*Pleurozium schreberi*) i gleby (próchnicy nadkładowej) zebrano w październiku 2006 r. w ramach biomonitoringu obszaru Borów Stobrawskich, położonych na północny wschód od miasta Opola. Próbki zebrano w 5 miejscach pomiarowych zaznaczonych na mapie (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja miejsc, z których pobierano próbki: 1 - Zagwiździe, 2 - Rzędów, 3 - Staniszcze W., 4 - Olesno, 5 - Szumirad

Fig. 1. Area of examinations with measurement sites. Neighbouring localities: 1 - Zagwiździe, 2 - Rzędów, 3 - Staniszcze W., 4 - Olesno, 5 - Szumirad

Badany obszar charakteryzował się podobną szatą roślinną i strukturą gleby. Obszar Borów Stobrawskich częściowo pokrywa się z obszarem tzw. Anomalii opolskiej, na którym rejestrowana aktywność <sup>137</sup>Cs w 1994 r. wielokrotnie przekraczała średnią krajową [15]. Radioaktywny <sup>137</sup>Cs uwolniony po wybuchu w Czarnobylu w 1986 r. nadal zalega na terenach leśnych i nieużytkach. Temat translokacji radiocezu w środowisku leśnym był podejmowany w wielu publikacjach [16-18].

## Sposoby pobierania i preparowania próbek

W miejscach zaznaczonych na mapie (rys. 1) pobrano próbki porostów, mchów i gleby z 6 punktów w obrębie jednego miejsca. Łącznie w jednym miejscu pomiarowym pobierano ok. 100 g mchów i 500 g gleby. Próbki porostów zebranych w 6 punktach w obrębie jednego miejsca wymieszano. W ten sam sposób wymieszano mchy i glebę. Porosty i mchy czyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 303 K. Glebę przeznaczoną do analiz przesiano (średnica oczek 2 mm) i suszono w temperaturze 373 K. Dalsza preparacja polegała na homogenizacji próbek w moździerzach agatowych. Zhomogenizowane i powtórnie wysuszone próbki poddano analizie INAA i AAS.

#### Metody oznaczania analitów

Pomiary metodą INAA były wykonywane w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych (ros.: Объединённый Институт Ядерных Исследований, ОИЯИ) w Dubnej, Rosja [19, 20].

Do analizy stężeń metali: Al, Mn, Cu, Zn, Cd i Pb w roztworach po mineralizacji wykorzystywano absorpcyjny spektrometr atomowy AAS SOLAAR 969 firmy UNICAM. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). Wartości największych stężeń wzorców użytych do kalibracji (2 mg/dm<sup>3</sup> dla Cd i 5 mg/dm<sup>3</sup> dla pozostałych metali) przyjęto za granicę liniowych zależności sygnału od stężenia.

Aktywność <sup>137</sup>Cs w próbkach porostów, mchów i gleby oznaczano za pomocą spektrometru półprzewodnikowego gamma firmy Canberra z germanowym detektorem koaksjalnym o dużej zdolności rozdzielczej. Zdolność rozdzielcza (FWHM) dla linii 1,33 MeV wynosi 1,70 keV, a dla linii 0,662 MeV wynosi 1,29 keV. Kalibracja energetyczna i wydajnościowa spektrometru (z zastosowaniem źródła typu MIX) pozwala na analizę jakościową i ilościową radionuklidów w próbce. Analiza widma realizowana jest za pomocą pakietu oprogramowania Genie-2000 (Gamma Analysis Option model S501C). Czas rejestracji widma wynosił około jednej doby i był na tyle długi, żeby niepewność pomiaru nie przekraczała 5%.

#### Wyniki i ich interpretacja

W tabelach 1-7 przedstawiono wyniki badań analitów zakumulowanych w porostach, mchach i w glebie. Wyniki pogrupowano w zależności od metody analitycznej. Niektóre wyniki zostały opublikowane w [23].

•		-		*			•			
Nr próbki	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1	196	1187	1281	1874	4050	4935	0,19	185	2,0	3,80
2	169	964	517	1582	4481	6883	0,14	75	0,9	1,57
3	231	940	478	1497	4470	8451	0,10	94	0,8	1,77
4	134	1113	595	1507	4290	8076	0,14	147	1,1	1,23
5	125	1517	673	1723	5837	19460	0,13	81	1,2	2,32
%	10	30	5	30	20	10	12	20	20	10
Nr próbki	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Мо
1	180	676	0,33	114	0,90	0,30	7,2	29	20,4	0,34
2	144	458	0,35	134	0,81	0,27	5,4	32	14,9	0,28
3	190	443	0,34	192	0,71	0,35	5,2	37	27,1	0,34
4	347	391	0,39	107	0,81	0,19	8,3	15	21,0	0,14
5	332	438	0,40	91	1,13	0,30	8,9	28	17,3	0,22
%	5	13	20	6	10	20	25	10	5	30
Nr próbki	Sb	Ι	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy
1	0,22	1,65	0,71	34	1,07	2,13	0,14	0,40	0,014	0,23
2	0,17	1,21	0,81	23	1,02	2,75	0,08	0,38	0,009	0,23
3	0,20	1,17	1,21	37	0,44	0,92	0,08	0,37	0,018	0,26
4	0,26	1,33	0,19	32	0,47	1,54	0,09	0,15	0,012	0,49
5	0,19	1,70	0,67	28	0,48	1,21	0,11	0,10	0,008	0,25
%	10	30	13	6	8	15	6	30	15	30
Nr próbki	Tm	Yb	Hf	Та	W	Th	U			
1	0,010	0,043	0,056	0,016	0,55	0,20	0,08			
2	0,020	0,053	0,053	0,010	1,04	0,10	0,06			
3	0,010	0,027	0,040	0,010	0,97	0,08	0,04			
4	0,013	0,024	0,050	0,012	0,66	0,08	0,05			
5	0,059	0,030	0,067	0,005	0,92	0,09	0,04			
%	30	20	15	37	30	15	10			

Tabela 1. Stężenia analitów [µg/g s.m.] w próbkach porostów, oznaczane metodą INAA (% - niepewność pomiarów) [24] Table 1. Analytes concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of lichen using the INAA (% - uncertainty of the measurement) [24]

Tabela 2. Stężenia analitów [µg/g s.m.] w próbkach mchów, oznaczane metodą INAA (% - niepewność pomiarów) Table 2. Analytes concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of moss using the INAA (% - uncertainty of the measurement)

	NT 11-10				17				***	G
Nr próbki	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1	474	2390	3896	415	8252	3592	0,32	99	4,4	2,4
2	278	1444	1320	408	9454	3518	0,15	97	1,9	4,2
3	694	1478	2214	849	6702	4369	0,33	130	3,5	4,6
4	270	1600	1017	443	9133	2113	0,14	56	1,5	0,8
5	322	1531	1172	480	7292	1907	0,15	207	1,8	2,8
%	10	30	5	30	20	10	12	20	20	10
Nr próbki	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Mo
1	216	646	0,43	61	0,59	0,67	2,1	37	17	0,24
2	183	495	0,41	45	0,67	0,35	2,3	32	20	0,31
3	171	1117	0,50	68	0,94	0,41	3,4	32	22	0,58
4	290	450	0,40	45	0,58	0,33	2,1	28	19	0,24
5	423	97	0,30	41	0,54	0,18	2,3	16	19	0,22
%	5	13	20	6	10	20	25	10	5	30
Nr próbki	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy
1	0,28	1,0	1,06	32	1,19	2,95	0,27	0,12	0,030	0,22
2	0,89	1,0	0,83	16	0,58	1,61	0,12	0,25	0,011	0,27
3	0,80	1,8	1,29	51	1,08	2,15	0,22	0,44	0,021	0,19
4	0,34	1,1	0,40	23	0,54	1,70	0,10	0,10	0,009	0,14
5	0,49	1,3	0,31	15	0,64	1,14	0,11	0,24	0,020	0,37
%	10	30	13	6	8	15	6	30	15	30
Nr próbki	Tm	Yb	Hf	Та	W	Th	U			
1	0,07	0,07	0,16	0,044	0,91	0,38	0,18			
2	0,01	0,02	0,10	0,019	1,75	0,15	0,12			
3	0,07	0,06	0,21	0,035	1,13	0,28	0,14			
4	0,05	0,03	0,16	0,012	1,29	0,13	0,07	1		
5	0,04	0,02	0,10	0,020	0,87	0,13	0,07	1		
%	30	15	15	37	30	15	10	1		

Nr próbki	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1	641	3992	8820	402	2951	4906	1,9	808	14,7	35
2	871	5685	13850	327	4012	2705	3.1	1067	23.9	51
3	957	4516	11400	350	4344	5242	2.4	1059	16.2	39
4	952	4979	12840	312	3842	3738	2,9	1197	22,4	33
5	725	5082	10050	227	2378	2927	1,9	791	14,4	37
%	10	30	5	30	20	10	12	20	20	10
Nr próbki	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Mo
1	122	6886	2,9	94	7,0	1,4	17,8	14	36	0,8
2	98	11930	3,6	112	13,7	2,3	22,4	20	53	1,4
3	238	8386	2,5	199	9,2	1,1	18,5	21	59	1,4
4	248	10120	3,8	107	9,1	1,7	19,2	16	48	1,1
5	324	6985	2,5	80	7,2	1,2	19,1	13	24	0,9
%	5	13	20	6	10	20	25	10	5	30
Nr próbki	Sb	Ι	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy
1	2,0	10,6	1,7	114	5,0	12,2	0,96	1,1	0,20	0,7
2	3,5	13,3	2,3	179	8,7	17,8	1,53	1,0	0,32	1,1
3	2,3	10,0	2,6	202	6,8	12,6	1,31	0,2	0,30	1,1
4	2,9	10,7	1,6	179	9,5	18,8	1,52	0,8	0,36	1,1
5	2,3	9,9	1,3	112	6,1	13,7	1,12	1,1	0,23	1,3
%	10	30	13	6	8	15	6	30	15	30
Nr próbki	Tm	Yb	Hf	Та	W	Th	U			
1	0,22	0,33	1,4	0,26	3,6	1,53	0,85			
2	0,36	0,47	2,3	0,30	13,5	2,70	1,45			
3	0,29	0,57	3,1	0,34	4,2	2,14	1,04			
4	0,33	0,51	4,6	0,38	5,0	2,38	1,43			
5	0,20	0,37	2,2	0,25	4,2	1,87	1,03	]		
%	30	15	15	37	30	15	10			

Tabela 3. Stężenia analitów [μg/g s.m.] w próbkach gleby, oznaczane metodą INAA (% - niepewność pomiarów) Table 3. Analytes concentration [μg/g d.m.] determined in 5 samples of soil using the INAA (% - uncertainty of the measurement)

Tabela 4. Stężenia metali [µg/g s.m.] w próbkach porostów, oznaczane metodą AAS: średnia (min. - maks.)

Table 4. Heavy metal concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of lichen using the AAS; mean ±SD and (minimal - maximal) values

Nr próbki	1	2	3	4	5
A 1	1236 ±78	581 ±66	530 ±70	609 ±50	642 ±68
AI	(1118-1321)	(463-612)	(415-589)	(548-674)	(529-695)
Ma	111 ±13	102,6 ±5,1	159,0 ±9,0	295,0 ±9,5	283 ±15
IVIII	(101-133)	(94,8-107,2)	(145,2-165,8)	(280,8-306,4)	(261-298)
Cu	6,61 ±0,19	8,17 ±0,12	7,17 ±0,15	7,52 ±0,23	5,73 ±0,17
Cu	(6,32-6,81)	(8,01-8,33)	(6,99-7,38)	(7,12-7,68)	(5,51-5,93)
Zn	107,3 ±4,5	133,8 ±3,3	148,8 ±3,6	115,1 ±3,9	97,8 ±3,7
ZII	(98,8-110,2)	(129,1-138,0)	(144,1-153,9)	(110,9-120,3)	(92,6-103,1)
Cd	1,19 ±0,18	1,14 ±0,13	1,60 ±0,25	1,52 ±0,13	1,80 ±0,18
Cu	(0,88-1,31)	(0,96-1,32)	(1,42-1,76)	(1,32-1,64)	(1,64-2,04)
Dh	20,60 ±0,44	15,79 ±0,39	21,70 ±0,44	21,33 ±0,44	23,27 ±0,35
10	(20,06-21,12)	(15,31-16,24)	(21,27-22,31)	(20,8`-21,84)	(22,75-23,72)

Tabela 5. Stężenia metali [µg/g s.m.] w próbkach mchów, oznaczane metodą AAS: średnia (min. - maks.)

Table 5. Heavy metal concentration [µg/g d.m.] determined in 5 samples of moss using the AAS; mean ±SD and (minimal - maximal) values

5	400 1	1	0 ,		,
Nr próbki	1	2	3	4	5
A1	$35,9\cdot10^2\pm1,7\cdot10^2$	1595 ±47	$17,9.10^2 \pm 1,7.10^2$	1069 ±57	1065 ±59
AI	$(33,2.10^2 - 37,9.10^2)$	(1517-1624)	$(16,1\cdot10^2-18,4\cdot10^2)$	(982-1121)	(992-1148)
Mn	182 ±15	143 ±14	115 ±10	282 ±19	377 ±16
IVIII	(161-202)	(132-167)	(102-129)	(259-312)	(352-394)
Cu	3,63 ±0,43	4,87 ±0,42	10,0 ±0,25	8,95 ±0,15	8,37 ±0,16
Cu	(3,12-4,22)	(4,36-5,43)	(9,66-10,28)	(8,88-9,21)	(8,11-8,52)
7.	52,0 ±4,8	44,9 ±4,4	63,8 ±4,7	39,0 ±5,5	35,3 ±2,8
Zn	(43,6-57,2)	(37,6-49,2)	(56,1-68,4)	(32,8-47,8)	(32,6-39,4)
Cd	0,321 ±0,031	0,81 ±0,14	0,85 ±0,12	0,668 ±0,084	0,740 ±0,060
Cu	(0,281-0,349)	(0,69-1,04)	(0,68-0,98)	(0,547-0,781)	(0,652-0,812)
Dh	12,5 ±1,1	16,4 ±1,2	20,8 ±1,4	19,68 ±0,85	21,0 ±1,2
Pb	(10,8-13,6)	(14, 2-17, 1)	(19,2-22,6)	(18,66-20,92)	(19, 8-22, 8)

•		*	•		
Nr próbki	1	2	3	4	5
Al	$\begin{array}{c} 71,0\cdot10^2 \pm 2,6\cdot10^2 \\ (68,6\cdot10^2 - 73,9\cdot10^2) \end{array}$	$\begin{array}{c} 135,3\cdot10^2\pm2,4\cdot10^2\\ (132,3\cdot10^2-138,6\cdot10^2)\end{array}$	$\frac{102,4\cdot10^2\pm2,6\cdot10^2}{(100,1\cdot10^2-105,9\cdot10^2)}$	$\begin{array}{c} 127,8\cdot10^2\pm2,9\cdot10^2\\ (124,3\cdot10^2-131,1\cdot10^2)\end{array}$	$\begin{array}{c} 105,9 \cdot 10^2 \pm 2,9 \cdot 10^2 \\ (102,1 \cdot 10^2  107,6 \cdot 10^2) \end{array}$
Mn	87,1 ±1,5	61,2 ±2,9	157,6 ±2,2	174,2 ±3,0	233,2 ±2,2
IVIII	(85,1-88,0)	(57,8-64,1)	(156,8-160,4)	(170,8-176,3)	(230,7-234,8)
Cu	13,34 ±0,24	22,20 ±0,37	10,61 ±0,37	22,66 ±0,31	15,59 ±0,24
Cu	(12,89-13,51)	(21,71-22,49)	(10,21-11,09)	(22,47-23,21)	(15,31-15,89)
Zn	69,9 ±3,3	80,2 ±3,1	156,0 ±2,8	86,2 ±3,3	57,3 ±3,5
ZII	(66,0-73,3)	(75,6-83,2)	(152,7-158,6)	(81,9-89,4)	(53,2-61,4)
Cd	0,68 ±0,12	0,84 ±0,12	1,90 ±0,10	1,20 ±0,13	1,07 ±0,10
Cu	(0,55-0,81)	(0,71-0,98)	(1,79-2,03)	(1,06-1,33)	(0,98-1,13)
Dh	91,3 ±2,1	173,6 ±2,0	113,9 ±1,4	144,1 ±1,4	105,1 ±2,0
PD	(89,6-94,1)	(171.5 - 176.2)	(112.6-116.2)	(142.0-144.7)	(102.8-107.2)

Tabela 6. Stężenia metali [ $\mu$ g/g s.m.] w próbkach gleby, oznaczane metodą AAS: średnia (min. - maks.) Table 6. Heavy metal concentration [ $\mu$ g/g d.m.] determined in 5 samples of soil using the AAS; mean ±SD and (minimal - maximal) values

Tabela 7. Aktywność <sup>137</sup>Cs [Bq/kg] w próbkach porostów, mchów i gleby (± niepewność pomiarów) Table 7. Mean activity of <sup>137</sup>Cs [Bq/kg] in samples of lichens, mosses and soils (± measurement the uncertainty)

Nr próbki	Porosty		Mo	chy	Gleba		
	średnia	±	średnia	±	średnia	±	
1	221	11	404	19	627	21	
2	1010	41	1075	47	1010	20	
3	13,2	1,1	133,3	3,0	155,2	4,6	
4	696	16	731	11	1327	31	
5	769	34	748	22	1765	40	

W celu oceny podobieństw w składzie analitów zakumulowanych w porostach, mchach i w glebie wyznaczono wartości *EF*, obliczone względem skandu. Wyniki przedstawiono na wykresach (rys. rys. 2 i 3).

Na wykresach wyróżniono wartości *EF* wyznaczone dla pierwiastków, których stężenia w porostach, mchach i w glebie wskazują na liniowe korelacje w stosunku do stężenia skandu (współczynnik korelacji  $R^2 > 0.9$ ). Wyróżniono także wartości *EF* wyznaczone dla <sup>137</sup>Cs.

Należy przypuszczać, że liniowe korelacje wskazują na glebę jako źródło pochodzenia analitów i że te anality nie

mają charakteru napływowego. Charakteru napływowego nie ma także <sup>137</sup>Cs, dla którego wyznaczone wartości *EF* są bliskie 10. W 2006 roku aktywność <sup>137</sup>Cs w powietrzu wyznaczona dla obszaru Polski wynosiła: w II kwartale 0,1÷10,7, średnia: 1,4  $\mu$ Bq/m<sup>3</sup>, w III kwartale: 0,1÷6,7, średnia: 1,0  $\mu$ Bq/m<sup>3</sup> [27, 28]. Na podobne rozbieżności wskazują także inne badania, z których wynika, że na napływowy charakter zanieczyszczeń mogą wskazywać wartości *EF* > 10 [16].



**Rys. 2.** Wartości *EF* wyznaczone względem Sc, ze średnich stężeń analitów zakumulowanych w próbkach porostów i gleby zebranych w miejscach 1-5 **Fig. 2.** Enhancement factors *EF* referring to scandium, calculated for the mean concentrations of analytes accumulated in lichen and soil samples collected at sampling points 1-5



Rys. 3. Wartości *EF* wyznaczone względem Sc, ze średnich stężeń analitów zakumulowanych w próbkach mchów i gleby zebranych w miejscach 1-5
Fig. 3. Enhancement factors *EF* referring to scandium, calculated for the mean concentrations of analytes accumulated in moss and soil samples collected at sampling sites 1-5

Przyczyny różnic pomiędzy wynikającymi z definicji wartościami współczynnika EF > 1, wskazującymi na napływowy charakter analitów, rzeczywistym а pochodzeniem analitów mogą wynikać z niepewności metody analitycznej, która w stosunku do niektórych analitów niekiedy wynosi 30%, np.: Cl i Mo (tabele 1-3), z niejednorodności składu chemicznego próbek pobranych do badań, ale także z samej definicji EF. Współczynniki wzbogacenia sa wyznaczane względem całkowitych stężeń analitów w glebie, w porostach lub w mchach, przy czym w porostach i w mchach akumulują się tylko biodostępne formy tych zanieczyszczeń, a na bioakumulację ma wpływ charakter chemiczny związków, w których występują badane anality (głównie zdolności tych związków do tworzenia form jonowych) oraz powinowactwo form jonowych do struktur sorpcyjnych porostów i mchów [29]. Przykładem pierwiastków o małej biodostępności mogą być te, dla których EF < 1, np. hafn ( $EF_{\text{porost}} = 0,39$ ;  $EF_{\text{mech}} = 0,60$ ).

Na badanym obszarze w porostach wyznaczono wartości  $EF_x > EF_{Cs}$  dla: Zn (EF = 21), Mn (23), Cd (25), K (26), Rb (33), Ca (49) i Cl (100), a w mchach dla: Ca (9), Cd (11), Mn (14), Cl (18), Rb (19) i K (26). Wszystkie te pierwiastki, z wyjątkiem potasu, w większych ilościach kumulowały się w porostach. Na podstawie wyznaczonych wartości *EF* można przypuszczać, że mają one charakter napływowy.

### Podsumowanie i wnioski

Badania biomonitoringowe są coraz częściej wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska. Cechują je prostota i mały koszt pozyskiwania próbek oraz fakt, że materiał biologiczny akumuluje głównie zanieczyszczenia biodostępne, czyli występujące w aktywnych formach chemicznych. Badania prowadzone na obszarze Borów Stobrawskich wykazały, że niepewna jest interpretacja wyników, kiedy EF < 10. Przykładem jest <sup>137</sup>Cs, którego depozycja na badanym obszarze nastąpiła po wybuchu elektrowni w Czarnobylu (w 1986 r.) i nie ma on obecnie charakteru napływowego. Także wartości współczynników EF wyznaczonych dla analitów wskazujących na liniowe, wobec Sc, zależności stężeń w glebie, porostach i w mchach są większe od 1, np.  $EF_{Mo, porost} = 4,8$ ,  $EF_{Mg, mech} = 3,9$ (rys. rys. 2 i 3).

Stwierdzono, że niepewność oceny pochodzenia analitów za pomocą współczynnika EF < 10 może wynikać z niepewności metody analitycznej, z niejednorodności składu chemicznego próbek pobranych do badań, ale także z samej definicji EF, która uwzględnia całkowitą zawartość analitów w glebie i tylko biodostępne formy tych analitów w biosorbentach, porostach lub w mchach.

#### Literatura

- [1] Markert B.: Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organisms and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems. Vegetatio, 1992, **103**, 1-30.
- [2] Loppi S., Pirintsos S. i de Dominicis V.: Soil contribution to the elemental composition of epiphytic lichens (Tuscany, Central Italy). Environ. Monit. Assess., 1999, 58, 121-131.
- [3] Gałuszka A.: The chemistry of soils, rocks and plant bioindicators in three ecosystems of the Holy Cross Mountains, Poland. Environ. Monit. Assess., 2005, 110, 55-70.
- [4] Hanson W.C.: <sup>137</sup>Cs concentrations in northern Alaskan Eskimos, 1962-1979: effects of ecological, cultural and political factors. Health Phys., 1982, 42, 433-447.
- [5] Dietz R., Riget F., Cleemann M., Aarkrog A., Johansen P. i Hansen J.C.: Comparison of contaminants from different trophic levels and ecosystems. Sci. Total Environ., 2000, 245, 221-231.
- [6] Prudêncio M.I., Gouveia M.A., Freitas M.C., Chaves I. i Marques A.P.: Soil versus lichen analysis on elemental dispersion

studies (North of Portugal), Proc. Int. Workshop: BioMAP, 21-24 September 1997, IAEA-TECDOC-1152. International Atomic Energy Agency, Vienna 2000, 91-99.

- [7] Varrica D., Aiuppa A. i Dongarra G.: Volcanic and anthropogenic contribution to heavy metal content in lichens from Mt. Etna and Vulcano island (Sicily). Environ. Pollut., 2000, 108, 153-162.
- [8] Prudêncio M.I.: Biogeochemistry of trace and major elements in a surface environment (volcanic rock, soil, mosses, lichens) in the S. Miguel Island, Azores, Portugal. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2007, 271, 431-437.
- [9] Popovic D., Todorovic D., Frontasyeva M., Ajtic J., Tasic M. i Rajsie S.: *Radionuclides and heavy metals in Borovac, Southern Serbia*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2008, 15, 509-520.
- [10] Bargagli R., Brown D.H. i Nelli L.: Metal biomonitoring with mosses: Procedures for correcting for soil contamination. Environ. Pollut., 1995, 89, 169-175.
- [11] Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Giordani L., Profumo A. i Gallorini M.: INAA for the determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in lichens of high altitude areas. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005, 263(3), 721-724.
- [12] Chiarenzelli J.R., Aspler L.B., Dunn C., Cousens B., Ozarko D.L. i Powis K.B.: Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. Appl. Geochem., 2001, 16, 245-270.
- [13] Freitas M.C., Pacheco A.M.G., Baptista M.S., Dionísio I., Vasconcelos M.T.S.D. i Cabral J.P.: *Response of exposed detached lichens to atmospheric elemental deposition*. Ecol. Chem. Eng., 2007, 14(7), 631-644.
- [14] Freitas M.C., Pacheco A.M.G., Baptista M.S., Dionísio I., Vasconcelos M.T.S.D. i Cabral J.P.: *Response of exposed detached lichens to atmospheric elemental deposition*. Proc. ECOpole, 2007, 1(1/2), 15-21.
- [15] Jagielak J., Biernacka M., Henschke J. i Sosińska, A.: Radiologiczny Atlas Polski (The Radiographic Atlas of Poland). Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1997.
- [16] Kłos A., Rajfur M., Wacławek M. i Wacławek W.: Caesium-137 translocation from soil to lichens and mosses. Nukleonika, in press.
- [17] Dołhańczuk-Śródka A., Ziembik Z., Wacławek M. i Wacławek W.: Research of radiocaesium activity in the Opole Anomaly area and in the Czech Republic. J. Environ. Eng. Sci., 2006, 23(4), 642-649.

- [18] Dołhańczuk-Śródka A., Majcherczyk T., Ziembik Z., Smuda M. i Wacławek M.: Spatial <sup>137</sup>Cs distribution in forest soil. Nukleonika, 2006, 51(2), 69-79.
- [19] Frontasyeva M.V. i Pavlov, S.S.: Analytical Investigations at the IBR-2 Reactor in Dubna. JINR Preprint, E14-2000-177, Dubna 2000.
- [20] Ostrovnaya T.M., Nefedyeva L.S., Nazarov V.M., Borzakov S.B. i Strelkova L.P.: [In:] Activation Analysis in Environment Protection, 1993, D-14-93-325, Dubna, 319.
- [21] Frontasyeva M.V., Nazarov V.M., Grass F. i Steinnes E.: Intercomparison of moss reference material by different multi-element techniques. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1995, 192(2), 371-379.
- [22] Zhang Ch. i O'Connor P.: Comparison between heavy metal concentrations in sediments analysed by two methods: Analyses on detection limits and data quality. Appl. Geochem., 2005, 20, 1737-1745.
- [23] Kłos A., Rajfur M., Wacławek M., Wacławek W., Frontasyeva M.V. i Pankratova J.S.: *The influence of unidentified pollution sources on the irregularity of biomonitoring tests results.* Water Air Soil Pollut., 2008, **191**, 345-352.
- [24] Kłos A., Rajfur M., Wacławek M., Wacławek W., Frontasyeva M.V. i Pankratova J.S.: Niepublikowane wyniki pomiarów z 2006 r.
- [25] Kauffman G.B.: A Tribute to the Founder of Modern Geochemistry on the Fiftieth Anniversary of His Death. Chem. Educ., 1997, 2(5), 1-26.
- [26] Reports on Chernobyl to the General Assembly. UNSCEAR, Vienna International Centre, Vienna, Austria 2000.
- [27] Komunikat Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sytuacji radiacyjnej kraju w II kwartale 2006 r. (The announcement of the President of the National Atomic Energy Agency, 14th July 2006 on the matter of the radiational situation of the country in the 2<sup>nd</sup> quarter of 2006).
- [28] Komunikat Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 16 października 2006 r. w sprawie sytuacji radiacyjnej kraju w III kwartale 2006 r. (The announcement of the President of the National Atomic Energy Agency, 16th October 2006 on the matter of the radiational situation of the country in the 3<sup>rd</sup> quarter of 2006).
- [29] Kłos A., Rajfur M., Wacławek M. i Wacławek W.: *Heavy metal sorption in the lichen cationactive layer*. Bioelectrochemistry, 2007, 71, 60-65.