

Małgorzata RAJFUR¹, Paweł ŚWISŁOWSKI¹ i Luiza DĘBSKA²

KORA BRZOZY BRODAWKOWATEJ JAKO BIOMONITOR ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA METALAMI CIĘŻKIMI

SILVER BIRCH BARK AS A BIOMONITOR OF AIR POLLUTION WITH HEAVY METALS

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania kory brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth) w biomonitoringu terenów leśnych. Do badań wykorzystano korę drzew rosnących na obszarze Beskidów i Puszczy Boreckiej. W korze, metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w płomieniu (F-AAS), oznaczono stężenia metali ciężkich: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd oraz Pb. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono sezonowe zmiany stężenia analitów. Wykazano również, że kora brzozy brodawkowatej może być wykorzystywana jako bioindykator do oceny zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego na tych obszarach np. metalami ciężkimi. Ważne jest jednak, aby dokonać walidacji poszczególnych etapów procedury analitycznej z wykorzystaniem kory drzewa oraz uwzględnić czas pobierania materiału do badań.

Słowa kluczowe: biomonitoring, brzoza brodawkowata (*Betula pendula* Roth), kora, metale ciężkie, absorpcyjna spektrometria atomowa

Wprowadzenie

Metody biologiczne (bioindykacyjne) można stosować do oceny poziomu zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemów leśnych. Polegają one m.in. na analizie stopnia kumulacji w tkankach organizmów żywych (bioindykatorów) analitów, które oznacza się nowoczesnymi technikami instrumentalnymi [1]. Badania pozwalają na wyznaczenie stref o różnym poziomie zanieczyszczenia oraz na wskazanie źródeł pochodzenia tych zanieczyszczeń i kierunków ich rozprzestrzeniania się [2]. Za najlepsze biomonitory metali ciężkich występujących w powietrzu uznaje się mchy i porosty [3, 4]. Niemniej jednak, kora drzew pełni również funkcję biomonitora zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego zarówno na terenach leśnych, jak i miejskich [5-9].

Kora jest stale obecną, martwą tkanką okrywającą drzewa. Największe ilości zanieczyszczeń gromadzone są w najbardziej zewnętrznej części kory drzewa, na głębokości do około 8 mm [10]. Przydatność bioindykacyjna kory drzew wynika m.in. z jej wysokiej odporności na zanieczyszczenia gazowe i pyłowe emitowane w sposób ciągły, zdolności do długotrwałej kumulacji zanieczyszczeń w obrębie kory z uwagi na jej stałą obecność w trakcie wzrostu drzewa, całkowity brak przemiany materii w tej tkance i brak możliwości wydalania zbędnych produktów; możliwości kumulacji zanieczyszczeń różnego pochodzenia oraz gromadzenie ich całą powierzchnią (im bardziej jest ona rozbudowana - chropowata, tym większa jest zdolność kumulacji), łatwej dostępności do badań w ciągu całego roku i niewielkim koszcie pozyskania materiału [11].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl, starosta.oze@gmail.com

² Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 67 00

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica-Zdrój, 4-7.10.2017

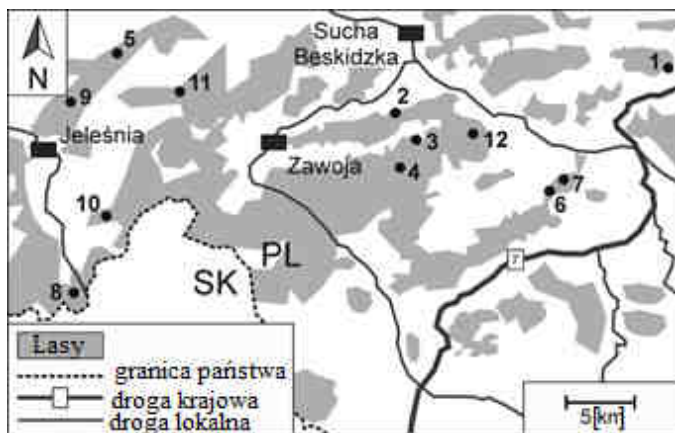
W badaniach biomonitoringowych wykorzystywana jest kora drzew liściastych, m.in.: dębu (*Quercus* spp.) [10, 12], orzecha włoskiego (*Juglans regia* L.) [13] i drzewa oliwnego (*Olea europaea* L.) [14], oraz iglastych, m.in.: świerka [10] i sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) [9, 15].

Na podstawie przeprowadzonych badań monitoringowych z wykorzystaniem kory stwierdzono m.in. wpływ czynników antropogennych na jej zanieczyszczenie takimi pierwiastkami, jak: Co, Ni, Cu, Zn i Cd [16], sezonowe zmiany stężeń analitów w korze [17, 18] oraz wpływ wieku drzewa na zawartość pierwiastków w jego korze [19]. Wyniki i wnioski z niektórych badań budzą jednak wiele kontrowersji ze względu na m.in. brak ujednoliconej metodyki pobierania próbek kory drzew do analiz. Tylko nieliczni autorzy w swoich publikacjach wskazują, że w badaniach z wykorzystaniem kory drzew duże znaczenie ma metodyka pobierania materiału badawczego [20].

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania kory brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth) do porównania zanieczyszczenia metalami ciężkimi: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb obszarów leśnych: Beskidów i Puszczy Boreckiej, także w ujęciu zmian sezonowych, oraz wyznaczenie potencjalnych źródeł emisji tych analitów.

Materiały i metody

Biomonitoring pasywny prowadzono z wykorzystaniem kory zebranej z brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth) rosnących na dwóch terenach leśnych - w południowej Polsce w Beskidach (Beskid) i w północno-wschodniej części kraju - w Puszczy Boreckiej (P. Bor) w wyznaczonych punktach pomiarowych (rys. 1 i 2). Próbkę kory (5 próbek z każdego drzewa) o rozmiarach 1,5 x 1,5 cm były pobierane z pnia drzew na wysokości 1,5 m od poziomu gruntu, od strony nawietrznej.

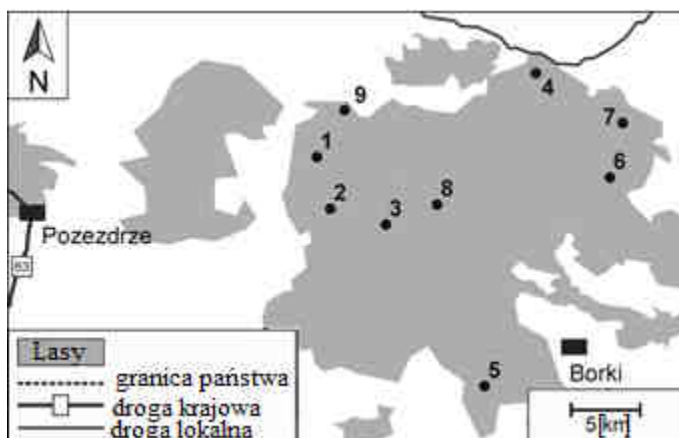


Rys. 1. Miejsca pobierania próbek kory na terenie Beskidów [21]

Fig. 1. Positions of sampling sites of bark in Beskidy [21]

Badanie prowadzono w 2016 r. na przestrzeni jednego sezonu wegetacyjnego. Próbkę zbierano w okresach wiosennym (W), letnim (L) i jesiennym (J). Po zebraniu próbki kory

przewieziono do laboratorium i wysuszono w temperaturze 295 K do uzyskania suchej masy. Tak przygotowane próbki były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Następnie reprezentatywne (uśrednione) próbki kory o masie $0,400 \pm 0,001$ g s.m. (s.m. - sucha masa) były mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i nadtlenku wodoru (HNO_3 65 % : H_2O_2 37 % = 5:3) w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF, DE. Proces mineralizacji prowadzono w temperaturze 180 °C. Do oznaczenia metali ciężkich (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd oraz Pb) wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy ze wzbudzeniem w płomieniu (F-AAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA.



Rys. 2. Miejsca pobierania próbek kory na terenie Puszczy Boreckiej [21]

Fig. 2. Positions of sampling sites of bark in Borecka forest [21]

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [22]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd., CZ.

Tabela 1
Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm^3]

Table 1

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm^3]

Metal	<i>IDL</i>	<i>IQL</i>
Mn	0,0016	0,020
Fe	0,0043	0,050
Ni	0,0043	0,050
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

Tabela 2

Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-482 *lichen*

Table 2

Comparison of measured and certified concentrations in BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD*	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	33,0	0,5	31,70	0,68	-3,9
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	2,47	0,07	2,16	0,32	-13
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

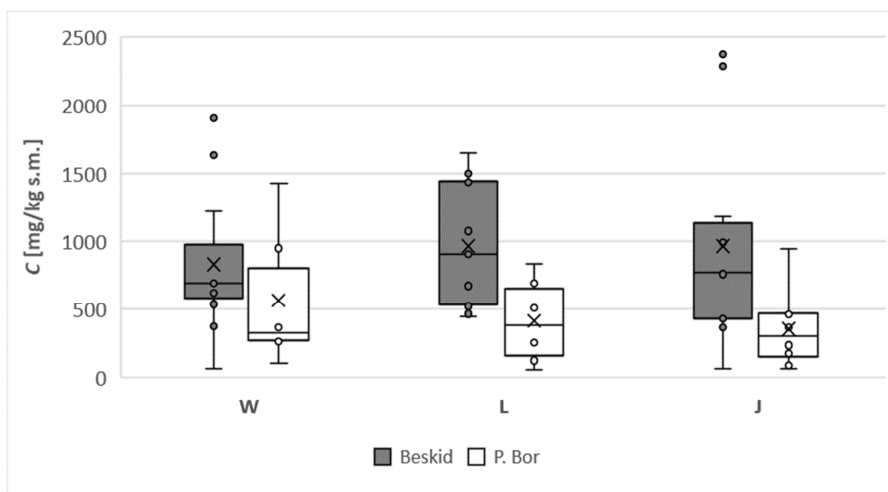
* - odchylenie standardowe

** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100 \cdot (c_z - c_c) / c_c$

n.d. - nie oznaczano

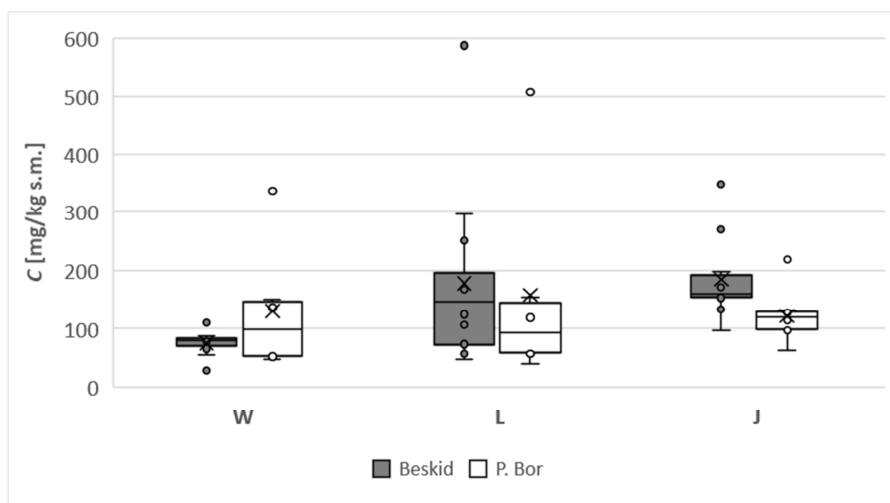
Wyniki i ich analiza

Na rysunkach 3-9 przedstawiono rozkłady stężeń wybranych metali ciężkich w próbkach kory pobranych do badań z obszaru Beskidów (Beskid) i Puszczy Boreckiej (P. Bor).



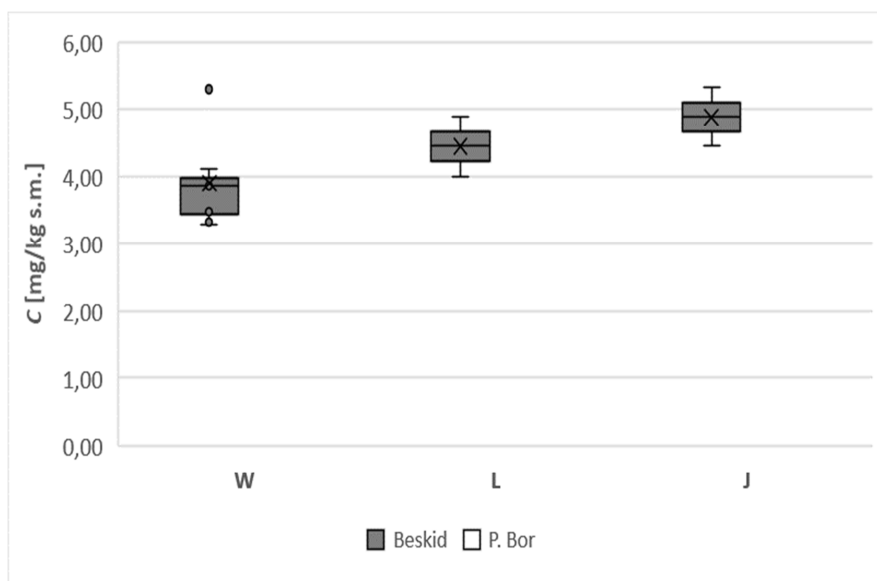
Rys. 3. Porównanie rozkładu stężeń manganu w próbkach kory

Fig. 3. Comparison of distribution of manganese concentrations in bark samples



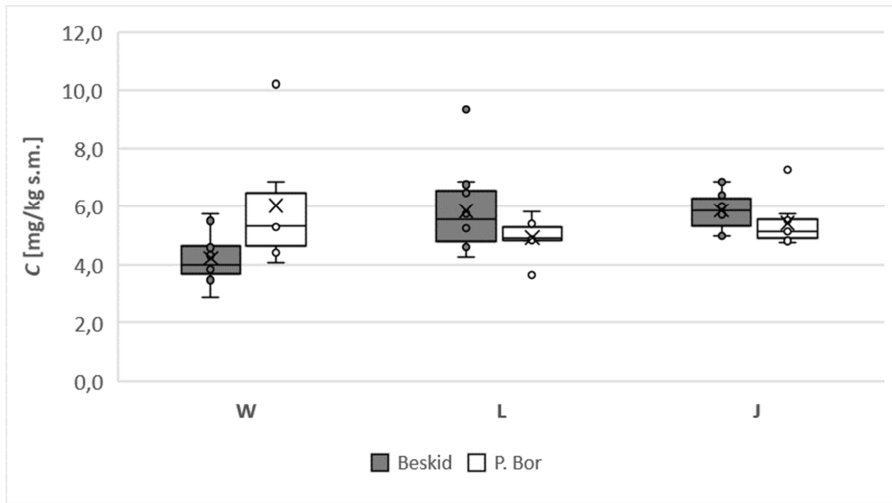
Rys. 4. Porównanie rozkładu stężeń żelaza w próbkach kory

Fig. 4. Comparison of distribution of iron concentrations in bark samples



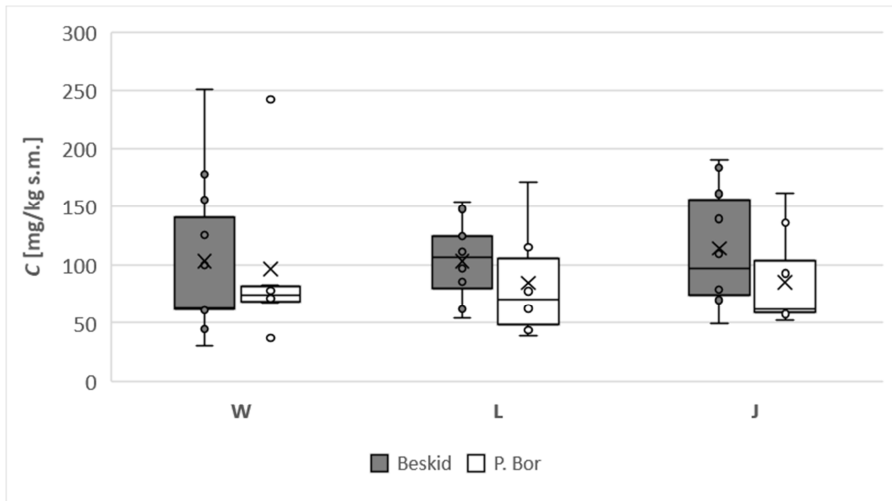
Rys. 5. Porównanie rozkładu stężeń niklu w próbkach kory

Fig. 5. Comparison of distribution of nickel concentrations in bark samples



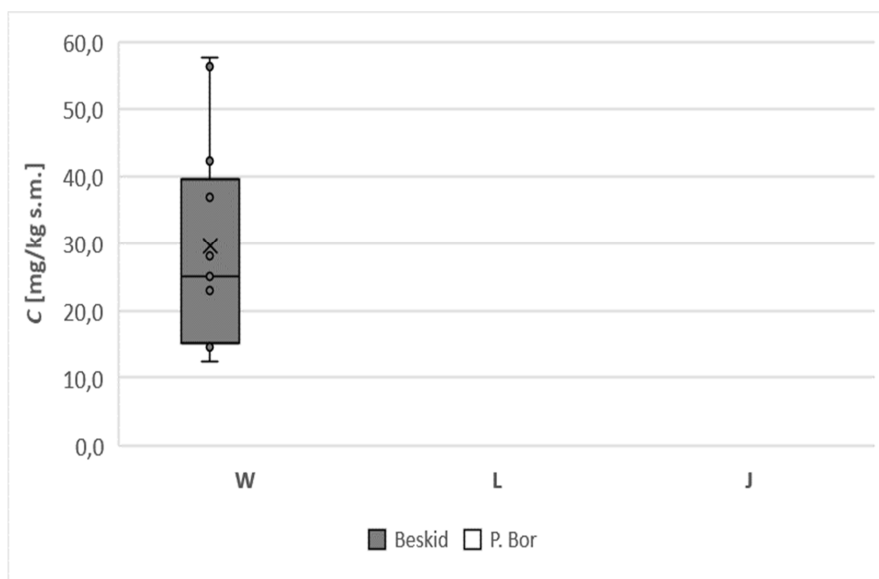
Rys. 6. Porównanie rozkładu stężeń miedzi w próbkach kory

Fig. 6. Comparison of distribution of copper concentrations in bark samples



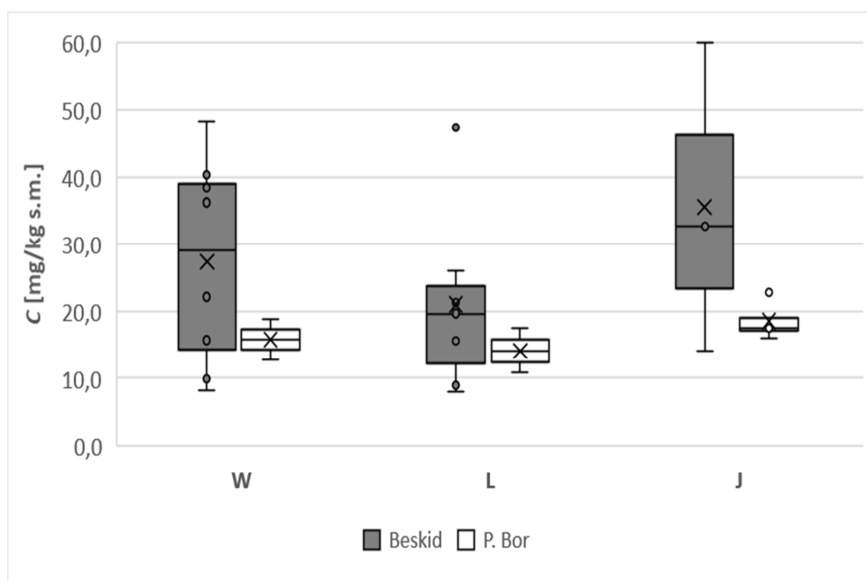
Rys. 7. Porównanie rozkładu stężeń cynku w próbkach kory

Fig. 7. Comparison of distribution of zinc concentrations in bark samples



Rys. 8. Porównanie rozkładu stężeń kadmu w próbkach kory

Fig. 8. Comparison of distribution of cadmium concentrations in bark samples



Rys. 9. Porównanie rozkładu stężeń ołowiu w próbkach kory

Fig. 9. Comparison of distribution of lead concentrations in bark samples

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że kora pobrana z brzoź rosnących na terenie Beskidów wykazuje większe stężenia oznaczonych analitów. Zależność tę można zauważyć dla: manganu, cynku, ołowiu oraz niklu i kadmu (Ni i Cd oznaczono tylko w Beskidach). Dodatkowo należy stwierdzić, iż stężenie metali ciężkich jest większe szczególnie w sezonie wiosennym. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, iż zanieczyszczenia te emitowane są w sezonie zimowym roku poprzedniego, kiedy trwa sezon grzewczy - wpływ opalania opałem drzewnym, np. [23]. Pomimo że badanie było prowadzone na terenach leśnych, zanieczyszczenie pierwiastkami śladowymi kory drzew jest spowodowane ich przenoszeniem przez wiatr. Dla Beskidów głównymi emitarami są miejscowości Sucha Beskidzka i Zawoja. Są to tereny, które należą do jednych z bardziej zanieczyszczonych w Europie, na co wskazują dane Europejskiej Agencji Środowiska opublikowane przez Światową Organizację Zdrowia w 2016 r. Sucha Beskidzka zajęła wówczas 6 miejsce wśród miast w Polsce najbardziej zanieczyszczonych cząstkami stałymi obecnymi w powietrzu [24]. Wyniki te znajdują odzwierciedlenie w rozkładzie zanieczyszczeń w próbkach kory. Przykładowo, kadm został oznaczony tylko w próbkach kory pobranych wiosną z brzoź rosnących w Beskidach. Mniejsze zanieczyszczenie próbek pobranych z drugiego obszaru badań wynika m.in. z jego lokalizacji. Puszcza Borecka oddalona jest od potencjalnych źródeł zanieczyszczeń, np. emisji niskiej, a tym samym uznawana jest za jeden z czystszych terenów Polski [25]. Na tym terenie w próbkach pobranych głównie w sezonie wiosennym stwierdzono większe niż w Beskidach stężenia żelaza i miedzi.

Podsumowanie i wnioski

Przedstawione wyniki badań potwierdzają możliwość wykorzystania kory brzozy brodawkowatej jako biomonitora zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego pierwiastkami śladowymi. Kora drzew, także według innych autorów, może być wykorzystywana jako bioindykator zanieczyszczenia powietrza m.in. metalami ciężkimi [26, 27]. Przeprowadzone badania wskazują, iż na stężenia badanych analitów zakumulowanych w korze pobranej z terenu Beskidów może mieć wpływ lokalna emisja niska jako główne źródło ich pochodzenia. Dodatkowo stwierdzono sezonowe zmiany zawartości analitów w korze, co jest bezpośrednio związane ze zmianą ich stężenia w powietrzu w trakcie roku kalendarzowego - zimowy sezon grzewczy oddziałuje na większe stężenie metali ciężkich w próbkach kory pobieranych wiosną. Podobne relacje stwierdzono także w innych publikacjach, np. w korze brzozy i wierzby oznaczono wyższe stężenia analitów na początku sezonu wegetacyjnego [28, 29], co potwierdza wyniki badań własnych i nie stanowi odosobnionego przypadku. Decydując się na badania biomonitoringowe z wykorzystaniem nie tylko kory, ale także i innych materiałów biologicznych, należy wziąć pod uwagę okres prowadzonych badań oraz czas pobierania próbek do analiz, ponieważ będzie miał on istotny wpływ na uzyskane wyniki.

Literatura

- [1] Bąbełewska A, Musielińska R, Ciesielski W. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi kory sosny zwyczajnej Załęczańskiego Parku Krajobrazowego - ocean zagrożenia. *Prace Nauk Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie: Techn Inf Inż Bezp.* 2016;4:33-48. DOI: 10.16926/tiib.2016.04.03.

- [2] Olszowski T, Klos A. The impact of candle burning during all saints' day ceremonies on ambient alkyl-substituted benzene concentrations. *B Environ Contam Toxicol*. 2013;91(5):588-594. DOI: 10.1007/s00128-013-1104-6.
- [3] Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: A review. *Sci Total Environ*. 2016;572:216-231. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.202.
- [4] Mróz T, Szufa K, Frontasyeva M.V, Tselmovich V, Ostrovnyaya T, Kornaś A, et al. Determination of element composition and extraterrestrial material occurrence in moss and lichen samples from King George Island (Antarctica) using reactor neutron activation analysis and SEM microscopy. *Environ Sci Pollut Res*. 2018;25:436-446. DOI: 10.1007/s11356-017-0431-2.
- [5] Chrzan A. Necrotic bark of common pine (*Pinus sylvestris* L.) as a bioindicator of environmental quality. *Environ Sci Pollut Res*. 2015;22:1066-1071. DOI: 10.1007/s11356-014-3355-0.
- [6] Minganti V, Drava G, Pellegrini R, Anselmo M, Modenesi P, Malaspina P, et al. The bark of holm oak (*Quercus ilex*, L.) for airborne Cr(VI) monitoring. *Chemosphere*. 2015;119:1361-1364. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.026.
- [7] Janta R, Chantara S. Tree bark as bioindicator of metal accumulation from road traffic and air quality map: A case study of Chiang Mai, Thailand. *Atmos Pollut Res*. 2017;8:956-967. DOI: 10.1016/j.apr.2017.03.010.
- [8] Minganti V, Drava G. Tree bark as a bioindicator of the presence of scandium, yttrium and lanthanum in urban environments. *Chemosphere*. 2018;193:847-851. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.074.
- [9] Birke M, Rauch U, Hofmann F. Tree bark as a bioindicator of air pollution in the city of Stassfurt, Saxony-Anhalt, Germany. *J Geochem Explor*. 2018;187:97-117. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.09.007.
- [10] Cosma C, Iurian AR, Incze R, Kovacs T, Zora S, Zuni ZS. The use of tree bark as long term biomonitor of ¹³⁷Cs deposition. *J Environ Radioactiv*. 2016;153:126-133. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.019.
- [11] Bąbiewska A. Zastosowanie biotestów kory sosnowej i plech *Hypogymnia physodes* do oceny oddziaływania zanieczyszczeń przemysłowych na zbiorowiska leśne. *Sylvan* 2014;158(4): 251-257. https://sylwan.lasy.gov.pl/apex/f?p=105:10::NO::P10_NAZWA_PLIKU,P10_ARTYKUL,P10_ZESZYTN_EW:F1393040359%2F2014_04_251au.pdf,2012144,2014_4.
- [12] Cucu-Man SM, Steinnes E. Analysis of selected biomonitors to evaluate the suitability for their complementary use in monitoring trace element atmospheric deposition. *Environ Monit Assess*. 2013;185:7775-7791. DOI: 10.1007/s10661-013-3135-1.
- [13] Dogan Y, Unver MC, Ugulu I, Calis M, Durkan N. Heavy metal accumulation in the bark and leaves of *Juglans regia* planted in Artvin City, Turkey. *Biotechnol Biotechnol Equip*. 2014;28(4):643-649. DOI: 10.1080/13102818.2014.947076.
- [14] Pacheco AMG, Freitas MC, Barros LIC, Figueira R. Investigating tree bark as an air-pollution biomonitor by means of neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Ch*. 2001;249(2):327-331. DOI: 10.1023/A:1013293814789.
- [15] Baltrėnaitė E, Baltrėnas P, Lietuvninkas A, Šerevičienė V, Zuokaitė E. Integrated evaluation of aerogenic pollution by air-transported heavy metals (Pb, Cd, Ni, Zn, Mn and Cu) in the analysis of the main deposit media. *Environ Sci Pollut Res*. 2014;21:299-313. DOI: 10.1007/s11356-013-2046-6.
- [16] Catinon M, Ayrault S, Spadini L, Boudouma O, Asta J, Tissot M, et al. Tree bark suber-included particles: A long-term accumulation site for elements of atmospheric origin. *Atmos Environ*. 2011;45:1102-1109. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.11.038.
- [17] Augustine AU, Onwuka JC, Albert CQ. Determination of heavy metal concentration in Neem (*Azadirachta indica*) leaves, bark and soil along some major roads in Lafia, Nasarawa State Nigeria. *J Environ Chem Ecotoxicol*. 2016;8(5):38-43. DOI: 10.5897/JECE2016.0371.
- [18] Cocozza C, Ravera S, Cherubini P, Lombardi F, Marchetti M, Tognetti R. Integrated biomonitoring of airborne pollutants over space and time using tree rings, bark, leaves and epiphytic lichens. *Urban For Urban Gree*. 2016;17:177-191. DOI: 10.1016/j.ufug.2016.04.008.
- [19] Liu W, Ni J, Zhou Q. Uptake of heavy metals by trees: prospects for phytoremediation. *Mater Sci Forum*. 2013;743-744:768-781. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.743-744.768.
- [20] Chiarantini L, Rimondi V, Benvenuti M, Beutel MW, Costagliola P, Gonnelli C, et al. Black pine (*Pinus nigra*) barks as biomonitors of airborne mercury pollution. *Sci Total Environ*. 2016;569-570:105-113. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.029.
- [21] Klos A, Ziembik Z, Rajfur M, Dolhańczuk-Śródka A, Bochenek Z, Bjerke JW, et al. Using moss and lichens in biomonitoring of heavy-metal contamination of forest areas in southern and north-eastern Poland. *Sci Total Environ*. 2018;627:438-449. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.211.

- [22] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firm Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013. <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/9291-6306.pdf>.
- [23] Lith SC, Jenen A, Frandsen FJ, Glarborg P. Release of inorganic elements during wood combustion. Prepr Pa.-Am Chem Soc Div Fuel Chem. 2004;49(1):87-88. https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49_1_Anaheim_03-04_0934.pdf.
- [24] World Health Organization. WHO Global Urban Ambient Air Pollution Database (update 2016). http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/.
- [25] Topolska K, Sawicka-Kapusta K, Cieślak E. The effect of contamination of the Kraków Region on heavy metals content in the organs of bank voles (*Clethrionomys glareolus*, Schreber, 1780). Pol J Environ Stud. 2004;13(1):103-109. <https://www.pjoes.com/pdf/13.1/103-109.pdf>.
- [26] Sawidis T, Breuste J, Mitrovic M, Pavlovic P, Tsigaridas K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. Environ Pollut. 2011;159:3560-3570. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.08.008.
- [27] Chrabaszcz M, Mróz L. Tree bark, a valuable source of information on air quality. Pol J Environ Stud. 2017;26(2):453-466. DOI: 10.15244/pjoes/65908.
- [28] Pavlović D, Pavlović M, Marković M, Karadžić B, Kostić O, Jarić S, et al. Possibilities of assessing trace metal pollution using *Betula pendula* Roth. leaf and bark - experience in Serbia. J Serb Chem Soc. 2017;82(6):723-737. DOI: 10.2298/JSC170113024P.
- [29] Mertens J, Vervaeke P, Meers E, Tack FMG. Seasonal changes of metals in willow (*Salix* sp.) stands for phytoremediation on dredged sediment. Environ Sci Technol. 2006;40(6):1962-1968. DOI: 10.1021/es051225i.

SILVER BIRCH BARK AS A BIOMONITOR OF AIR POLLUTION WITH HEAVY METALS

¹Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole, Opole

²Chair of Process Engineering, University of Opole, Opole

Abstract: The aim of the study was to assess the possibility of using silver birch bark (*Betula pendula* Roth) in biomonitoring of forest areas. The research involved the use of tree bark growing in two areas - the Beskidy and the Borecka Forest. In the bark, by the method of atomic absorption spectrometry with flame excitation (F-AAS), concentrations of heavy metals: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb were determined. On the basis of the conducted study, there were determined seasonal changes in the concentration of analytes. It was shown that the bark of a silver birch can be used as a bioindicator to assess atmospheric aerosol contamination in these areas, e.g. with heavy metals. It is important to validate the individual stages of the analytical procedure using the tree bark and take into account the time of collecting the material for testing.

Keywords: biomonitoring, silver birch (*Betula pendula* Roth.), bark, heavy metals, atomic absorption spectrometry