



**Agnieszka Bąbelewska, Renata Musielińska, Wojciech Ciesielski**

*Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii*

*Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie*

*al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*

*e-mail: a.babelewska@gmail.com*

## ZANIECZYSZCZENIE METALAMI CIĘŻKIMI KORY SOSNY ZWYCZAJNEJ ZAŁĘCZAŃSKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO – OCENA ZAGROŻENIA

**Streszczenie.** Celem badań było określenie poziomu zanieczyszczenia metalami ciężkimi: Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego oraz próba określenia stanu ich zagrożenia. Na terenie parku wyznaczono 10 równomiernie rozmieszczonych stanowisk zbioru prób bioindykatora typu kumulującego - kory sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (L.). 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 korze sosny zwyczajnej wykazały niskie stężenia badanych metali ciężkich. Najwięcej kora sosny zgromadziła żelaza (18,5–22,9 µg/g s.m.), najmniej kobaltu (0,003–0,007 µg/g s.m.), chromu (0,008–0,010 µg/g s.m.), kadmu (0,027–0,059 µg/g s.m.) i miedzi (0,013–0,048 µg/g s.m.). Kumulacja niebezpiecznego dla organizmów ołowiu na wszystkich stanowiskach badawczych była zbliżona i wynosiła: 1,154–1,458 µg/g s.m. Analiza stężeń dziewięciu badanych pierwiastków w korze *P. sylvestris* na 10 stanowiskach parku, przedstawiona jako sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi, wykazała najwyższe jego wartości w północnej części ZPK, co oznacza, że ten obszar jest silniej obciążony metalami ciężkimi w porównaniu do jego części południowej. Powyższy fakt jest związany z napływem zanieczyszczeń wraz z wiatrami z kierunków zachodniego i południowo-zachodniego, głównie z aglomeracji opolskiej. Odczyn pH kory martwicowej z ZPK wahał się w granicach 2,51–3,05. Najniższą wartość odnotowano dla kory pobranej na stanowisku 3, a wartość największą na stanowiskach 10 i 6 (odpowiednio 3,05; 3,02).

**Słowa kluczowe:** bioindykacja, metale ciężkie, kora sosny *Pinus sylvestris* (L.), pH kory, Załęczański Park Krajobrazowy.

## POLLUTION OF SCOTS PINE BARK WITH HEAVY METALS IN THE ZAŁĘCZE LANDSCAPE PARK – ASSESSMENT OF THE RISK

**Abstract:** The aim of this study was to determine the level of contamination of forest communities in the Załęcze Landscape Park with heavy metals Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe and an attempt to determine the level of risk. In the park there were chosen 10 evenly spaced positions from which samples of the accumulation bioindicator - the bark of *Pinussylvestris* (L.) pine- were collected. The content of the selected elements was determined by atomic absorption spectrometry (AAS) using the camera VARIAN AA 240.

Analyses of the heavy metals: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co in the pine bark showed low concentrations of heavy metals. The pine bark accumulated the biggest amounts of iron (18,5–22,9 µg/g s.m.), the smallest amounts of cobalt (0,003–0,007 µg/g s.m.), chromium (0,008–0,010 µg/g s.m.), cadmium (0,027–0,059 µg/g s.m.) and copper (0,013–0,048 µg/g s.m.). Accumulation of dangerous for organisms lead in the all study positions was similar and amounted to: 1,154–1,458 µg/g s.m. The analysis of concentrations of the tested nine elements in *P. sylvestris* bark in the 10 positions, presented as the summary index of heavy metals, showed the highest values in the northern part of the ZPK, which means that this area is more exposed to the pollution with heavy metals compared to its southern part. This fact is associated with the influx of contaminants along with winds from the south-west, mainly from the Opole agglomeration. Reaction of necrotic bark of the ZPK ranged from 2,51–3,05. The lowest value was recorded for the bark taken from the position 3, and the greatest value in the positions 10 and 6 (3.02; 3.05).

**Keywords:** bioindication, heavy metals, bark of the pine *Pinus sylvestris* (L.), pH bark, Załęcze Landscape Park.

### Wstęp

Oceny stanu obciążenia ekosystemów leśnych zanieczyszczeniami przemysłowymi, tj. związkami metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co można dokonać dzięki zastosowaniu metod biologicznych (bioindykacyjnych), polegających na analizie stopnia kumulacji w tkankach organizmów żywych (bioindykatorów) powyższych toksyn na podstawie oznaczeń nowoczesnymi technikami instrumentalnymi. Jednym z najczęściej wykorzystywanych bioindykatorów jest kora sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (L.), która gromadzi zanieczyszczenia w ciągu całego roku na drodze depozycji suchej i mokrej. Najczęściej jest ona poddawana analizom określającym poziom zanieczyszczeń, między innymi stężenia metali ciężkich [30, 21, 22] lub ocenie stopnia jej zakwaszenia (pH) [8, 11, 15, 19, 26, 31]. Średnia naturalna kwasowość kory sosny wynosi 3,3 pH. Martwa tkanka okrywająca dojrzałego drzewa posiada

grubość często kilku centymetrów (zależnie od gatunku), a podstawową jej funkcją jest ochrona drzewa przed zmiennymi warunkami atmosferycznymi (głównie termicznymi) w ciągu całego roku oraz czynnikami chorobotwórczymi, np. insektami, grzybami. W obecnej sytuacji szybkiego tempa rozwoju przemysłu i dużego zanieczyszczenia atmosfery, tkanka ta zyskała także na znaczeniu jako bariera chroniąca przed niekorzystnymi składnikami chemicznymi zawartymi w powietrzu pochodzenia antropogenicznego. Największe ilości zanieczyszczeń gromadzone są w najbardziej zewnętrznej części kory drzewa - na głębokości do ok. 3 mm [8]. Kora drzew należy do najodporniejszych na wymywanie bioindykatorów, zdolnych do długotrwałej i wysokiej kumulacji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych [2]. Zanieczyszczenia mogą dostawać się na jej powierzchnię bezpośrednio z atmosfery (na drodze sedimentacji cząstek pyłowych i gazowych) lub wraz z opadami atmosferycznymi (mgłą, deszczem, śniegiem) i wnikać do wnętrza tkanki na drodze wymiany gazowej za pośrednictwem przetchlinek. Między innymi z uwagi na jej dużą odporność możliwe jest funkcjonowanie zbiorowisk roślinnych w obszarach pasów ochronnych wokół uciążliwych zakładów przemysłowych. Wykorzystanie kory drzew daje możliwość oceny skutków oddziaływania na środowisko przyrodnicze, zarówno punktowych źródeł emisji [29], jak również oddziaływania dużych okręgów przemysłowych [9]. Użycie kory jako bioindykatora daje możliwość oceny stopnia zanieczyszczenia dużych obszarów leśnych objętych ochroną prawną, np. parków narodowych [19], puszczy [11, 15] czy parków krajobrazowych [26]. Z uwagi na długowieczność tej tkanki okrywającej oraz wysoką odporność na toksyny, możliwe jest wykorzystanie tego bioindykatora nawet w miejscach bardzo silnie zanieczyszczonych, gdzie występowanie innych, wrażliwszych biowskaźników, np. Porostów, jest niemożliwe, z uwagi na szybkie tempo obumierania.

Załęczański Park Krajobrazowy (ZPK) leży na styku trzech województw: łódzkiego, śląskiego i opolskiego. Pod względem geologicznym ZPK leży na pograniczu pasa wyżyn i nizin, obejmuje rejon przełomu Warty przez Wyżynę Wieluńską w krawędziowej 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. Obszar parku podlega stałym napływom zanieczyszczeń z terenów województw: śląskiego, opolskiego i łódzkiego. Powyższe województwa stanowią czołówkę obszarów emitujących (w skali każdego roku) największe ilości zanieczyszczeń pyłowych i gazowych w Polsce. Transport zanieczyszczeń nad ten obszar jest dokonywany przez wiatry o przewadze napływu w tym rejonie z kierunków: zachodniego i południowo-zachodniego. Teren parku nie był dotychczas przedmiotem analiz stopnia zdeponowania w zbiorowiskach leśnych metali ciężkich, a w szczególności niebezpiecznych dla organizmów toksyn, tj. kadmu i ołowiu.

Prawie każdy rodzaj działalności człowieka wiąże się z emisją różnych substancji do powietrza. Najczęściej występującymi zanieczyszczeniami powietrza są sedymentujące pyły, które zawierają metale ciężkie. Do pyłów szczególnie toksycznych należą te zawierające na swoich powierzchniach bardzo silnie toksyczne dla organizmów żywych jony metali ciężkich: Cd, Pb Hg, Sn, Cu, Zn, Cr,. Wysoki stopień zagrożenia dla organizmów żywych wykazują jony pierwiastków śladowych, tj.: Mo, Mn, Fe, Se; średni stopień zagrożenia: Ni, Co; a niski: Ta, Nb [13]. Metale śladowe występują naturalnie w określonych ilościach w tkankach organizmów żywych, i jeśli nie przekraczają normatywnych stężeń (fizjologicznych), wspomagają przebieg wielu procesów życiowych takich, jak: oddychanie, fotosynteza. Jednakże nawet niewielki wzrost ich stężeń może skutkować groźnymi dla organizmów zaburzeniami w ich rozwoju i wzroście - działać toksycznie. Ilość migrujących na cząstkach pyłowych metali ciężkich jest uzależniona od wielkości jej powierzchni. Im bardziej jest ona rozbudowana, tym większa ilość osadzonych w niej pierwiastków śladowych. Istotne znaczenie, zarówno w transporcie, jak i w oddziaływaniu na organizmy żywe (wnikanie do wnętrza tkanek przez aparaty szparkowe lub osadzanie się na powierzchniach organów roślinnych), ma średnica ziaren pyłów. Na jej podstawie wyróżnia się trzy rodzaje pyłów: pył koloidalny (0,1  $\mu\text{m}$ ), pył zawieszony (10  $\mu\text{m}$ , tzw. PM 10) oraz pył o dużej średnicy (powyżej 10  $\mu\text{m}$ , który opada szybciej od pyłu zawieszonego, na podłoże przy małych prędkościach wiatru). Depozycja cząstek pyłowych uzależniona jest od wielu czynników, jednakże najważniejszymi z nich są 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 [4].

## Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie poziomu zanieczyszczenia metalami ciężkimi: Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego na podstawie oceny ich zawartości w korze sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (L.) oraz próba oceny stanu zagrożenia tych ekosystemów.

Na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego wyznaczono 10 równomiernie rozmieszczonych na całym jego terenie stanowisk zbioru prób (rys. 1.). 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* [18], z dominacją w drzewostanie sosny zwyczajnej. Powierzchnie zbioru materiału wycieczono w oparciu o mapy leśne Nadleśnictwa Wieluń.



Rys. 1. Rozmieszczenie stanowisk zbioru kory sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (1-10) na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Przesłanką w wyborze stanowiska była obecność drzew sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* w wieku 60–105 lat z szorstką, spękaną korą o dużej powierzchni akumulującej zanieczyszczenia zawarte w powietrzu. Zbiór materiału prowadzono od strony nawietrznej pnia – południowo-zachodniej, na wysokości ok. 1,3 m. Przed przystąpieniem do zbioru kory, oczyszczono powyższe miejsce z glonów i porostów za pomocą ostrej szczotki, a następnie nożem zdjęto cienkie paski kory (o grubości ok. 3 mm) i umieszczono je w papierowych kopertach. Paski kory suszono w suszarce w temperaturze ok. 105°C przez 24 h. Wysuszone próby mielono a następnie poddano mineralizacji z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego MARSXpress firmy CEM oraz przy użyciu 5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (V) 65% cz.d.a. Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii 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 [9]:

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

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 transektu,

$\bar{x}_i$  - średnia zawartość  $i$  - tego metalu ciężkiego we wszystkich 10 stanowiskach badawczych

Wartości ujemne współczynnika świadczą o dużej względnej czystości punktu badawczego, natomiast wartości dodatnie, wskazują na obciążenie środowiska. Im wyższa wartość dodatnia współczynnika, tym kontaminacja kory danym metalem jest większa, a stanowisko podlega większej środowiskowej emisji.

W celu określenia pH kory martwicowej *Pinus sylvestris*, z każdej próby odważono po 2 g kory (w trzech powtórzeniach) oraz dodano po 8 ml wody demineralizowanej. Po upływie 48 godzin zmierzono odczyn, wykorzystując mikrokomputerowy pH-metr CP-251 firmy Elmetron. Wyniki uśrednionych pomiarów umieszczono w tabeli 1.

## Wyniki

Analizy zawartości metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w korze sosny zwyczajnej na 10 stanowiskach badawczych w Załęczańskim Parku Krajobrazowym wykazały niskie stężenia badanych pierwiastków - tab. 1, rys. 2. Kora sosny zgromadziła najwięcej jonów żelaza (18,5–22,9  $\mu\text{g/g}$  s.m.), najmniej jonów kobaltu (0,003–0,007  $\mu\text{g/g}$  s.m.), chromu (0,008–0,010  $\mu\text{g/g}$  s.m.), kadmu (0,027–0,059  $\mu\text{g/g}$  s.m.) i miedzi (0,013–0,048  $\mu\text{g/g}$  s.m.).

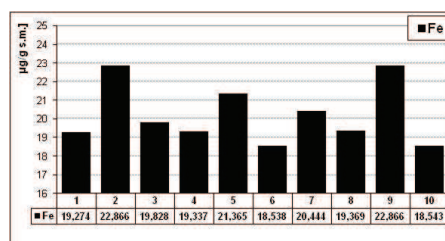
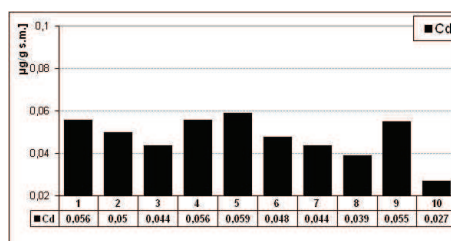
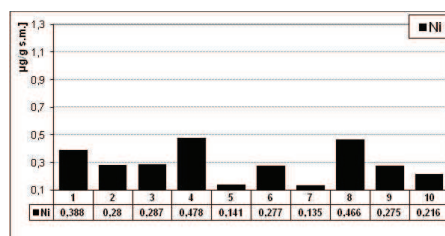
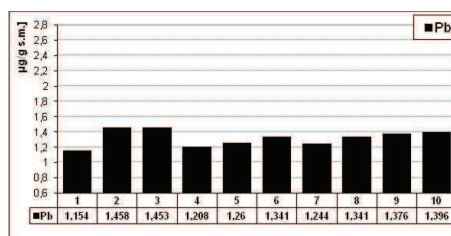
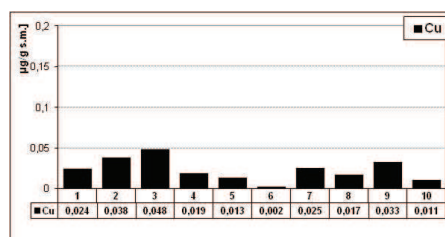
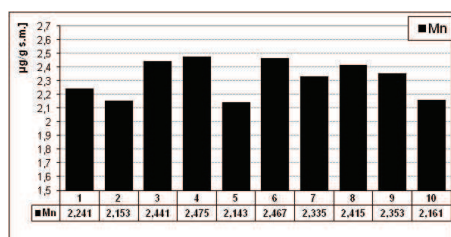
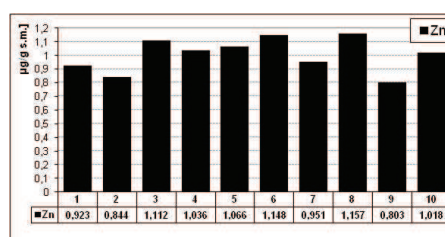
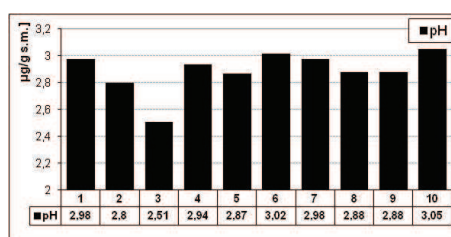
Kumulacja niebezpiecznego dla organizmów ołowiu na wszystkich stanowiskach badawczych była zbliżona i wynosiła: 1,154–1,458  $\mu\text{g/g}$  s.m. W żadnym z badanych stanowisk nie stwierdzono ponadnormatywnych stężeń badanych pierwiastków.

Odczyn kory martwicowej z ZPK wahała się w granicach 2,51–3,05. Najniższą wartość odnotowano dla kory pobranej na stanowisku 3, a wartość największą na stanowiskach 10 oraz 6 (odpowiednio: 3,05; 3,02).

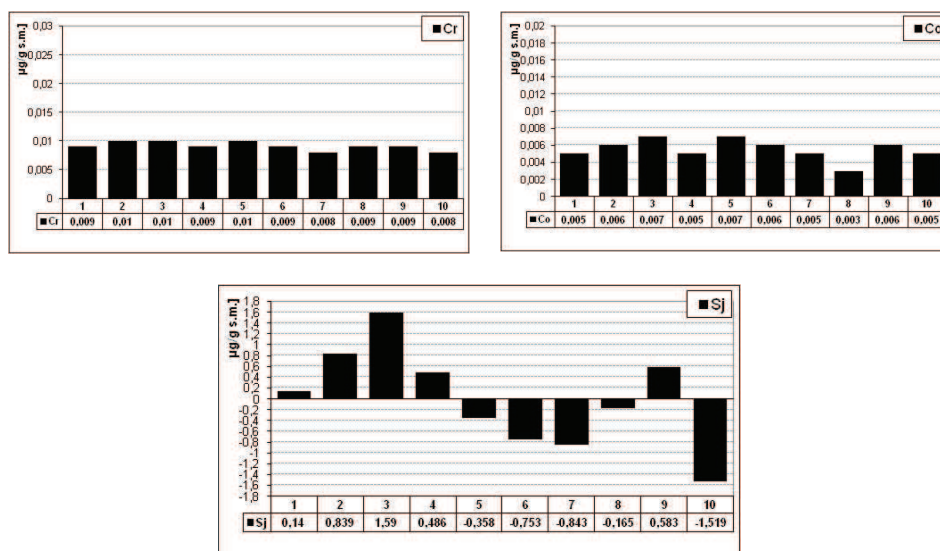
Tab. 1. Kwasowość kory sosny (pH), stężenie metali ciężkich [ $\mu\text{g/g}$  s.m.] oraz sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (Sj) w korze sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* w 10-ciu stanowiskach Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Nr stan.	pH	Zn	Mn	Cu	Pb	Ni	Cd	Fe	Cr	Co	Sj
1	2,98	0,923	2 241	0,024	1,151	0,388	0,056	19,274	0,009	0,005	0,140
2	2,8	0,844	2 153	0,038	1,458	0,280	0,050	22,866	0,010	0,006	0,839
3	2,51	1,112	2 441	0,048	1,453	0,257	0,044	19,828	0,010	0,007	1,590
4	2,94	1,036	2 475	0,019	1,208	0,478	0,056	19,337	0,009	0,005	0,486
5	2,87	1,066	2 143	0,013	1,260	0,141	0,059	21,365	0,010	0,007	-0,358
6	3,02	1,148	2 467	0,002	1,341	0,277	0,048	18,538	0,009	0,006	-0,753
7	2,98	0,951	2 335	0,025	1,244	0,135	0,044	20,444	0,008	0,005	-0,843
8	2,88	1,157	2 415	0,017	1,341	0,486	0,039	19,369	0,009	0,003	-0,165
9	2,88	0,803	2 353	0,033	1,376	0,275	0,055	22,866	0,009	0,006	0,583
10	3,05	1,018	2 161	0,011	1,396	0,216	0,027	18,543	0,008	0,005	-1,519

Analiza stężeń dziewięciu badanych pierwiastków w korze *P. sylvestris* na 10 stanowiskach parku, przedstawiona jako sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi, wykazała, iż najwięcej badanych metali ciężkich zgromadziła kora sosny na stanowiskach nr 3 ( $S_j = 1,59$ ) i 2 ( $S_j = 0,84$ ), zaś najmniej na stanowiskach 10 ( $S_j = -1,52$ ) i 7 ( $S_j = -0,84$ ) (rys. 1). Powyższe wyniki świadczą o wyższym obciążeniu metalami ciężkimi północnego obszaru ZPK w porównaniu do jego części południowej.







Rys. 2. Wartości pH kory sosny, stężenie metali ciężkich Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co [ $\mu\text{g/g s.m.}$ ] oraz sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (Sj) w 10-ciu stanowiskach Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

## Dyskusja

Wynikiem postępu cywilizacyjnego jest intensywna degradacja środowiska przyrodniczego, przejawiająca się w całkowitym lub częściowym przeobrażeniu wybranych ekosystemów. Zanieczyszczenia i skażenia środowiska będące skutkiem działalności ludzkiej stanowią zagrożenie dla równowagi przyrodniczej, nie tylko w aspekcie lokalnym i regionalnym, ale również w wielu przypadkach przyjmują rozmiary o większym zasięgu [13]. Monitoring środowiska przyrodniczego ma na celu ocenę jego stanu, kierunku zmian jakości poszczególnych elementów, a także opracowanie prognoz i wczesnego ostrzegania o przewidywanych przeobrażeniach w systemie ciągłych lub powtarzalnych pomiarów i obserwacji [7]. Pełną informację o emisji zanieczyszczeń można uzyskać tylko integrując system pomiarów fizyko-chemicznych z monitoringiem biologicznym [24]. 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. kora sosny, są powszechnie używa-

ne w metodach bioindykacyjnych połączonych z analizą chemiczną. Wiedzę na temat toksyczności danych zanieczyszczeń względem organizmów żywych dają metody wykorzystujące bioindykatory. Pozwalają one ocenić stopień obciążenia ekosystemu. W odróżnieniu od metod chemicznych, metody biologiczne, których istotą jest ocena wpływu zanieczyszczeń na organizmy żywe, 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 [11]. Kora sosny gromadzi zanieczyszczenia w zewnętrznych pokładach peryderm w sposób bierny, w formie osadzania zanieczyszczeń na jej powierzchni, a także wnikania pewnej ich ilości przez przetchlinki w ciągu całego roku. Fakt ten umożliwia wykorzystanie tego bioindykatora do badań przez cały rok (także zimą), kiedy dostępność do badań innych bioindykatorów jest niemożliwa ze względu na kres wegetacyjny.

Poziom kumulacji Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w korze sosny z Załęczańskiego Parku Krajobrazowego kwalifikuje 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 istotnie wyższe. Największe różnice w poziomie kumulacji badanych metali ciężkich w korze sosny z obu chronionych terenów badawczych dotyczyły takich metali, jak: Cu (różnica kilkusetkrotna), Cr, Cd i Zn (różnice kilkudziesięciokrotne), zaś mniejsze (kilkunastokrotne) dotyczyły: Ni, Pb, Mn i Fe [3].

Powszechnie wiadomo, że do pierwiastków najbardziej toksycznych dla organizmów żywych zaliczane są 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 tzw. czarnej liście (Zarządzenie Unii Europejskiej 76/464/EEC), natomiast pozostałe badane w niniejszej pracy metale ciężkie (Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn, Fe) zostały umieszczone na tzw. liście szarej. 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. [23]. Ponadto wzrost zawartości Cd w tkankach organów asymilujących, obok miedzi i cynku, powoduje spadek zawartości chlorofilu [14]. Kadm w roślinach z terenów niezanieczyszczonych występuje w śladowych ilościach od 0,12 do 0,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  s.m. [23], natomiast w roślinach z terenów silnie uprzemysłowionych zawartość tego metalu może dochodzić nawet do 50  $\mu\text{g g}^{-1}$  [23]. W martwej korze sosny toksyczny Cd może być gromadzony przez długi czas, nie wywołując zmian, natomiast w przypadku wrażliwych bioindykatorów, np. plech porostów, pierwiastek ten oddziałuje na procesy fizjologiczne, prowadząc często do zamierania plechy i braku możliwości wykonania analiz ilościowych

[13]. 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 ekosystemów leśnych Pb, oprócz emisji z transportu samochodowego, jest także hutnictwo. Wszystkie związki Pb występują w stanie dużej dyspersji i łatwo podlegają sorpcji na powierzchni cząstek pyłu atmosferycznego. Część związków ołowiu opada na powierzchnię gleby lub podszycia 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 [13]. We wszystkich punktach badawczych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego, największą ilość kora sosny zgromadziła żelaza (Fe) i manganu (Mn). Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska związkami żelaza i manganu jest przemysł metalurgiczny [27]. Ponadto Mn używany jest także w przemyśle chemicznym i w rolnictwie jako dodatek do nawozów.

Kwasowość kory drzew uważana jest za doskonały i bardzo czuły wskaźnik zanieczyszczenia środowiska. Wartość średnia pH (z trzech powtórzeń) kory sosen z ZPK mieściła się w granicach 2,51–3,05. Wyniki te były zbliżone do średniej kwasowości fizjologicznej kory *Pinus sylvestris* (L.) równej: 3,3. Najniższą wartość odnotowano na stanowisku nr 3 (2,51), które było jednocześnie stanowiskiem najsilniej obciążonym metalami ciężkimi ( $S_j = 1,59$ ). Zbliżone wartości uzyskano w badaniach [16] prowadzonych w Puszczy Białowiejskiej, gdzie odnotowano 2,76 jednostki pH. Podobną kwasowość kory sosen (2,73–3,58) odnotowano w Ojcowskim Parku Narodowym [28], w Skawinie i Krakowie (2,98–3,59) [17] oraz analizując wybrane rezerваты przyrody województwa śląskiego (2,16–2,91) [20]. Wyższe wartości odnotowano w korze *Pinus sylvestris* z Parku krajobrazowego Skałki Twardowskiego (średnia wartość pH: 3,71) [5] oraz w Lesie Mogiłskim i Puszczy Niepołomickiej (odpowiednio: 3,53; 3,13) [6]. Wzrost zakwaszenia kory sosny w obszarach zurbanizowanych zależy od składu chemicznego zanieczyszczonego powietrza, głównie od zawartości  $SO_2$ . Niskie wartości pH zwiększają biodostępność metali ciężkich obecnych w środowisku, powodują utrudnienia w pobieraniu przez roślinę składników pokarmowych i uaktywniają transport metali ciężkich [12].

Sumaryczny indeks ( $S_j$ ) obciążenia dziewięcioma badanymi metalami ciężkimi (Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn i Fe), pozwolił na określenie poziomu łącznego obciążenia tymi pierwiastkami śladowymi poszczególnych stanowisk badawczych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego i wskazanie stanowisk najsilniej i najstabilniej obciążonych tymi metalami. Najniższe współczynniki ( $S_j$ ),

oznaczające jednocześnie obszary najmniej obciążone metalami ciężkimi, stwierdzono w południowej części ZPK (stanowiska nr 10 i 7). Najwyższe wartości współczynników ( $S_j$ ), oznaczające jednocześnie miejsca najbardziej obciążone metalami ciężkimi określono dla stanowisk położonych w części północno-wschodniej parku (stanowiska 3 i 2). W porównaniu do sumarycznych indeksów obciążeń metalami ciężkimi uzyskanych w badaniach parków narodowych Polski przez Grodzińską [8, 10] oraz Sawicką-Kapustę i in. [24, 25] uzyskane wskaźniki  $S_j$  na stanowiskach 3 i 2 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 korze sosny zwyczajnej 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) [32]. Nad badanym terenem chronionym przeważają bowiem wiatry z kierunków zachodniego i południowo-zachodniego, które mogą transportować zanieczyszczenia z tych obszarów.

## Wnioski

1. Obszar Załęczańskiego Parku Krajobrazowego należy do obszarów chronionych o stosunkowo niskim poziomie zanieczyszczenia emisją związków metali ciężkich, tj. Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn i Fe.
2. Wyższe wartości indeksów ( $S_j$ ) charakteryzują północną część parku w porównaniu do jego części południowej i wskazują na silniejsze obciążenie badanymi metalami ciężkimi Cd, Cr, Cu, Co, Mn, Pb, Ni, Zn, Fe.
3. Ekosystemy leśne Załęczańskiego Parku Krajobrazowego były zanieczyszczone emisją związków metali z aglomeracji opolskiej.
4. Stopień ekotoksyczności metali dla kory sosny zwyczajnej odwzorowuje szereg występowania metali: Fe>Mn>Pb>Zn>Ni>Cd>Cu>Cr>Co.

5. Odczyn kory martwicowej z ZPK wahała się w granicach 2,51–3,05. Najsilniej zakwaszoną korę sosny odnotowano na stanowisku nr 3 (2,51).

## Literatura

- [1] Alloway B.J., Ayres D. C. *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [2] Bąbelewska A., *Zakwaszenie kory drzew jako metoda bioindykacyjna oceny zanieczyszczenia środowiska*, [w:] Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Seria: Chemia I Ochrona Środowiska, XII, 2008, p.175–181.
- [3] Bąbelewska A., *Zanieczyszczenie parków krajobrazowych ziemi częstochowskiej metalami ciężkimi (monografia)*, Wyd. Akademii im. J. Długosza w Częstochowie, Częstochowa 2011.
- [4] Bell J.N.B., Treshow M., *Zanieczyszczenie powietrza a życie roślin*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [5] Chrzan A., Marko-Worłowska M., Łaciak T., *Zanieczyszczenie gleby i kory sosny metalami ciężkimi w Parku Krajobrazowym Skalki Twardowskiego w Krakowie*, [w:] Proceedings of ECOpole, Vol. 4(1), 2010, p. 116–119.
- [6] Chrzan A., *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i korze sosny*, [w:] Proceedings of ECOpole, Vol. 7(2), 2013, p. 547–552.
- [7] Greszta J., Gruszka A., Kowalkowska M., *Wpływ imisji na ekosystem*, Wydawnictwo Naukowe „Śląsk”, Katowice 2002, p. 1–412.
- [8] Grodzińska K., *Acidity of bark as a bioindicator of forest pollution in southern Poland*. First International Symposium on Acid Precipitation and Forest Ecosystem USDA, [w:] Forest Service General Technical Report NE, Vol. 23, 1976, p. 905–911.
- [9] 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.
- [10] Grodzińska K., *Zanieczyszczenie polskich parków narodowych metalami ciężkimi*, [w:] Ochrona Przyrody, Vol. 43, 1980, p. 9–27.
- [11] Grodzińska K., *Zakwaszenie korowiny drzew Puszczy Niepołomickiej*, [w:] Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, Vol. 9, 1981, p. 303–312.
- [12] Gworek B., Degórski M., *Borówka (*Vaccinium myrtillus*) oraz igły sosny (*Pinus silvestris*) wskaźnikami zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi w wybranych siedliskach borowych na obszarze Polski*, [in:] Roczn. Gleb., 51(1/2), 2000, p. 79–86.

- [13] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
- [14] 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.
- [15] Malzahn E., Niedzielska U., *Zakwaszenie kory sosny zwyczajnej w Puszczy Białowieskiej jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska leśnego*, [w:] *Parki Narodowe i Rezerваты Przyrody*, Vol. 7, 1986, p. 77–84.
- [16] Malzahn E., *Bioindykacja środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej*, [w:] Siwecki R. (red.), *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*, SORUS, Poznań, 1996, p. 75–86.
- [17] Marko-Worłowska M., Wątor G., Kozik R., Łaciak T., *Zawartość związków zakwaszających i metali ciężkich w korze martwicowej sosny pospolitej (*Pinus sylvestris* L.) oraz w glebie małych lasów w Skawinie i Krakowie*, [w:] *Proceedings of ECOpole*, Vol. 4(2), 2010, p. 459–463.
- [18] Matuszkiewicz W., *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*, PWN, Warszawa 2001.
- [19] Medwecka-Kornaś A., Kozłowska H., Gawroński S., Matysiak E., *Właściwości wyciągów kory (*Pinus sylvestris* L.) jako wskaźniki zanieczyszczenia atmosfery w Ojcowskim Parku Narodowym*, [w:] *Fragmenta Floristica et Geobotanica*, Vol. 34, 1989, p. 425–444.
- [20] Palowski B., Ciepał R., Łukasik I., Moczurad M., *Ocena stanu ekosystemów wybranych rezerwatów przyrody województwa śląskiego (na podstawie badań bioindykacyjnych)*, [w:] German K., Balon J. (red.), *Przemiany środowiska przyrodniczego Polski a jego funkcjonowanie*, IGI GP UJ, Kraków, 2001, p. 454–459.
- [21] Pacheco A.M.G., Freitas M.C., Reis M.A., *Trace – element measurements in atmospheric biomonitor - A look at the relative performance of INAA and PIXE on olive – tree bark*, [in:] *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol. 505, 2003, p. 425–429, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01113-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01113-6)
- [22] 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.
- [23] Sawicka-Kapusta K., *Reakcja roślin na dwutlenek siarki i metale ciężkie w środowisku – bioindykacja*, [w:] *Wiadomości ekologiczne*, Vol. 36, 1990, p. 95–109.
- [24] 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.
- [25] Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Gdula-Argasińska J., Stochmal M., *Zanieczyszczenie metalami i SO<sub>2</sub> parków narodowych. Ocena narażenia środowiska obszarów chronionych*, [w:] Centrum Doskonałości Unii Europejskiej IBAES, Instytut Nauk o Środowisku UJ, Kraków, 2005, p. 1–110.
- [26] Skalska B., Gierymska M., *Zakwaszenie kory sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* L. na terenie Parku Krajobrazowego „Orle Gniazda” i jego otuliny*, [w:] Ziemia Częstochowska, Vol. 18, 1992, p. 159–170.
- [27] Strzałko J., Mossor-Pietraszewska T., *Kompendium wiedzy o ekologii*, Warszawa 2001.
- [28] Szczepanowicz B., Gawroński S., 1999, *Wyciągi kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery*, [w:] *Aura*, 1, 1999, p. 27–28.
- [29] Świeboda M., Kalemba A., *Zastosowanie wybranych testów biologicznych do oceny poziomu skażenia powietrza atmosferycznego związkami fluoru i dwutlenkiem siarki*, [w:] *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*, 1983, p. 87–105.
- [30] 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.
- [31] van Herk C.M., *Bark pH and susceptibility to toxic air pollutants as independent causes of changes in epiphytic lichen composition in space and time*, [in:] *Lichenologist*, vol. 33, 2001, p. 419–441.
- [32] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, *Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim. Powietrze*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 2014.