

EWA PANEK* , MAŁGORZATA SZCZEPAŃSKA**

Metale śladowe i siarka w wybranych gatunkach roślin w Małych Pieninach

Słowa kluczowe

Metale śladowe, siarka, fitoindykacja, mech rokitnik *Pleurozium schreberi*, świerk pospolity *Picea abies*, sosna zwyczajna *Pinus silvestris*, modrzew europejski *Larix decidua*, Małe Pieniny

Streszczenie

Określenie zawartości metali śladowych i siarki w mchach, porostach, jak również w aparacie asymilacyjnym roślin naczyniowych jest powszechnie stosowaną metodą monitoringu oddziaływania zanieczyszczeń atmosferycznych na ekosystem. W czterech gatunkach roślin: świerk pospolity *Picea abies*, sosna zwyczajna *Pinus silvestris*, modrzew europejski *Larix decidua* oraz mech rokitnik *Pleurozium schreberii* z terenu Małych Pienin analizowane były zawartości siarki, cynku, kadmu i ołowiu.

Zawartości metali śladowych wykazywały duże zróżnicowanie w zależności od pierwiastka, jak i gatunku i części analizowanej rośliny. Spośród czterech badanych gatunków najwyższe koncentracje metali stwierdzono w mchu rokitniku: 41,0—53,0 (średnio 46,0) $\mu\text{g/g}$ Zn; 0,40—0,60 (średnio 0,48) $\mu\text{g/g}$ Cd; 7,5—17,5 (średnio 10,5 $\mu\text{g/g}$) Pb; w pędach sosny zwyczajnej: 39,5—57,0 (średnio 50,3) $\mu\text{g/g}$ Zn; 0,40—0,60 (średnio 0,50) $\mu\text{g/g}$ Cd; 2,5—3,5 (średnio 3,2) $\mu\text{g/g}$ Pb; w pędach świerka pospolitego: 45,5—82,0 (średnio 66,5) $\mu\text{g/g}$ Zn; 0,20—0,50 (średnio 0,38) $\mu\text{g/g}$ Cd; 8,0—14,5 (średnio 11,17) $\mu\text{g/g}$ Pb, a najniższe w igłach świerka pospolitego: 12,5—43,5 (średnio 30,0) $\mu\text{g/g}$ Zn; <0,01—0,10 (średnio 0,07) $\mu\text{g/g}$ Cd oraz 1,0—2,0 (średnio 1,3) $\mu\text{g/g}$ Pb. Najwyższe koncentracje siarki stwierdzono w mchu rokitniku: 0,018—0,028 (średnio 0,020)% S oraz w igłach 0,050—0,099 (średnio 0,070)% S i pędach 0,042—0,053 (średnio 0,050)% S modrzewia europejskiego.

Średnie koncentracje cynku, kadmu i ołowiu w pędach badanych roślin były większe niż w igłach, natomiast koncentracje siarki przeciwnie — były większe w igłach. Nie stwierdzono istotnych różnic w koncentracji poszczególnych pierwiastków w roślinach pomiędzy trzema stanowiskami badań. Porównując z danymi literaturowymi dla innych rejonów Polski południowej były one niskie.

* Dr hab. inż., Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska AGH; Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

** Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

Recenzował dr hab. Tadeusz Zbigniew Dworak, prof. AGH

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego emitowanymi przez przemysł toksycznymi metalami śladowymi i siarką stanowi obecnie problem globalny. Działalność antropogeniczna powoduje zasadnicze zmiany w obiegu większości pierwiastków w środowisku, co w rezultacie staje się przyczyną zanieczyszczenia nimi poszczególnych jego komponentów.

Obecność metali śladowych i siarki w roślinach stanowi wskaźnik stanu środowiska. Zanieczyszczenie roślin ma z reguły trwały charakter, co oznacza, że kumulowane w nich pierwiastki i związki chemiczne pozostać mogą przez cały okres wzrostu osobników. Rośliny wykorzystywane do oceny zmian zachodzących w środowisku są nazywane fitoindykatorami (względnie fitowskaźnikami lub fitotestami). Dzielą się one na indykatory właściwe i akumulujące. Te pierwsze stanowią grupę organizmów roślinnych reagujących w sposób widoczny na niekorzystne zmiany zachodzące w środowisku przyrodniczym, np. przez uszkodzenia aparatu asymilacyjnego lub ustępowanie gatunku. Fitoindykatory akumulujące są organizmami roślinnymi, w których gromadzą się określone substancje proporcjonalnie do ich koncentracji w środowisku, zwłaszcza w atmosferze. Kumulowanie określonych pierwiastków i związków chemicznych w roślinach odzwierciedla stan zanieczyszczenia środowiska i stanowi podstawę fitoindykacji.

Zdolność kumulowania określonych pierwiastków jest cechą charakterystyczną danego gatunku. Rośliny, w zależności od gatunku, charakteryzują się odmiennymi zdolnościami kumulacji pierwiastków chemicznych. Poziom kumulowanego pierwiastka uwarunkowany jest między innymi predyspozycjami genetycznymi gatunku oraz specyfiką samego pierwiastka. Gatunki rekomendowane jako fitoindykatory winny spełniać następujące kryteria: wykazywać silne lub selektywne właściwości kumulacyjne, mieć szeroki zasięg geograficzny, występować w dużych populacjach i w obrębie różnych siedlisk środowiska przyrodniczego (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Mchy są uważane za jedne z najlepszych fitoindykatorów (Rüchling, Tyler 1973; Clough 1975; Tyler 1976; Furr i in. 1979; Grodzińska 1978, 1980; Grodzińska i in. 1994; 1997; Grodzińska i in. 1999, Grodzińska, Szarek 2000; Folkesson, Kvillner 1983; Soltés 1992; Rüchling [red.] 1994; Steinnes 1995; Herpin i in. 1996; Berg, Steinnes 1997; Zechmeister 1997; Reimann i in. 2000, Wolterbeek 2002; Szczepaniak, Biziuk 2003). Pewne gatunki mchów mają bardzo szeroki zasięg geograficzny. Mchy nie posiadają kutikuli ani rozwiniętego systemu korzeniowego, dlatego składniki pokarmowe pobierają głównie z atmosfery. Zatem kumulowane w nich metale ciężkie, jak i inne pierwiastki czy związki chemiczne, odzwierciedlają obecność tych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Prowadzone są prace nad znalezieniem ilościowej relacji pomiędzy koncentracją pierwiastka w określonym gatunku mchu a wielkością jego depozycji (Rüchling i in. 1987; Zechmeister 1994).

W fitoindykacji wykorzystuje się również rośliny naczyniowe, w szczególności aparat asymilacyjny drzew szpilkowych, najczęściej drugi rocznik igieł sosny zwyczajnej i świerka pospolitego (Niemtur i in. 1979; Heinrichs, Mayer 1980; Maňkovská 1980; Maňkovská,

Steinnes 1995; Grodzińska 1981; Kowalkowski, Szczubiałka 1981; Folkeson, Kvillner 1983; Huttunen i in. 1985; Dmuchowski i in. 1986; Dmuchowski, Bytnerowicz 1993; Łukaszewski, in. 1987; Sawicka 1987; Sarkała, Nuorteva 1991; Ocena stanu lasów... 1993; Wulff, Karenlampi 1993; Bukowski i in. 1996; Rachwał 1996; Magnuski i in. 1996; Zwoliński i in. 1998; Ciepał 1999; Ceburnis, Steinnes 2000; Rautio, Huttonen 2002; Bylińska 2003; Urvat i in. 2004). Skład chemiczny igieł stanowi nie tylko wskazówkę dotyczącą zasobności drzew w składniki pokarmowe, ale również stopnia zanieczyszczenia środowiska.

Siarka oraz metale śladowe są typowymi zanieczyszczeniami. Przekroczenie ich naturalnej koncentracji w roślinach jest dowodem na zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego. Ich podwyższone koncentracje nie stanowią jednak zagrożenia dla roślin, są bowiem znacznie niższe od stężeń toksycznych.

Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego w rejonie Małych Pienin cynkiem, ołowiem, kadmem i siarką przy wykorzystaniu czterech gatunków roślin wskaźnikowych.

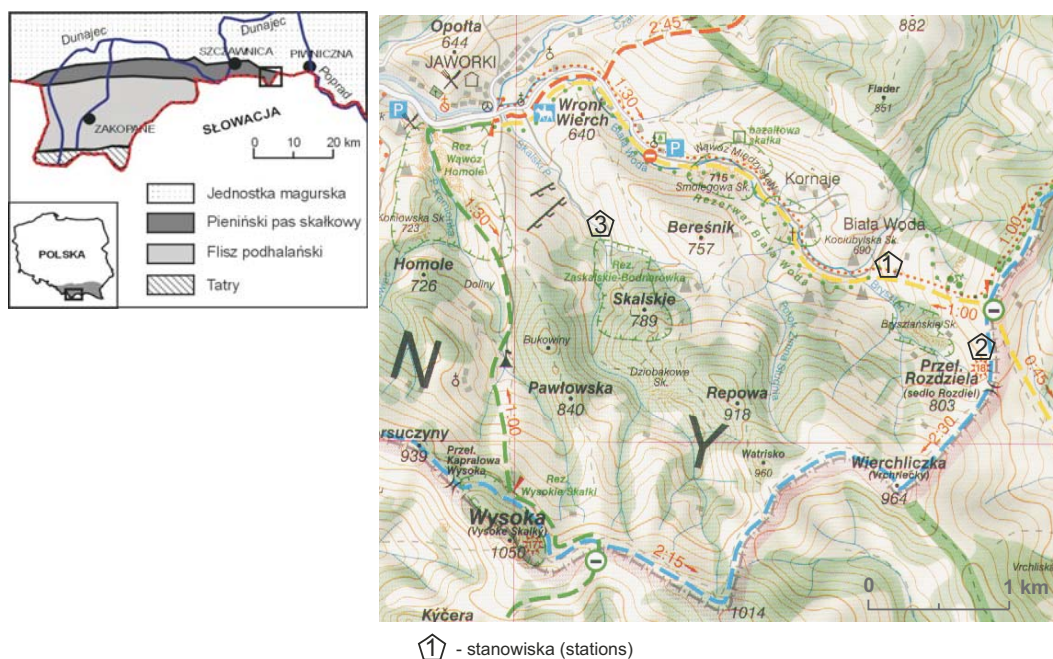
1. Charakterystyka terenu badań

Teren badań był zlokalizowany we wschodniej części Małych Pienin (rys. 1), z dala od aglomeracji miejskich i większych miejscowości. Największymi miejscowościami w jego sąsiedztwie są: Szczawnica położona w odległości około 7 km na zachód, Piwniczna — 11 km na północny wschód oraz Stara Lubowla (Stará Lubovňa) na Słowacji — 13 km na południowy wschód.

W obrębie opisanego terenu wyznaczono trzy stanowiska badań, usytuowane z dala od osiedli i zabudowań, w rejonie Jaworek około Szczawnicy (rys. 1):

- stanowisko 1: Biała Woda — w dolinie Białej Wody w widłach potoków Rogacz i Brysztan (źródłowy odcinek Biała Woda), około 200 m na południe od rezerwatu „Biała Woda”, na wysokości około 700 m n.p.m., na zboczu o ekspozycji NW (geograficznie należy do Beskidu Sądeckiego);
- stanowisko 2: Przełęcz Rozdziela — rejon przełęczy w bezpośrednim sąsiedztwie granicy polsko-słowackiej, na wysokości około 800—820 m n.p.m.;
- stanowisko 3: Skalski Potok — w dolinie Skalskiego Potoku poniżej rezerwatu „Zaskalskie-Bodnarówka”, na wysokości około 620—630 m n.p.m, na zboczu o ekspozycji W.

Doliny potoków Biała Woda i Skalski należą do dorzecza górnego biegu Grajcarka (dopływu Dunajca). Obszar ten należy do Pienińskiego Pasa Skałkowego, charakteryzującego się niezwykle skomplikowaną budową geologiczną. Dlatego wymienione stanowiska, choć położone w niewielkiej odległości od siebie (1—2 km), charakteryzowały się występowaniem różnych utworów geologicznych. W widłach Białej Wody (stanowisko 1) występują cienkoławicowe piaszkowce wapiaste i ciemne łupki warstw kluźkowskich



Rys. 1. Lokalizacja miejsc pobrania próbek

Fig. 1. Location of sampling sites

i szczawnickich (eocen–paleocen). Są to osady młodszej osłony skałkowej. W rejonie przełęczy Rozdziela (stanowisko 2) przebiega granica nasunięcia jednostek pienińskiego pasa skałkowego na jednostkę magurską. Występują tu piaskowce i łupki warstw szczawnickich (paleocen) oraz (na NE od przełęczy) gruboławicowe bezwapniste piaskowce z łupkami i zlepieńcami należące do piaskowca z Piwnicznej warstw magurskich (eocen) (Golonka, Rączkowski 1983, 1984). W dolnej części doliny Skalskiego Potoku (stanowisko 3) znajdują się górnokredowe łupki, piaskowce i margle warstw sromowieckich (cenoman–senon), będące osadami skałkowymi serii niedzickiej (Golonka, Rączkowski 1984).

Na podłożu skalnym Pienin zalega kompleks zwietrzelinowych utworów pokrywowych rumoszowo-gliniastych, którego miąższość jest bardzo zmienna — od kilku do kilkunastu metrów (Kostrakiewicz 1982). W Małych Pieninach wody podziemne i gruntowe wypływają na powierzchnię w formie źródeł i młak w przedziale hipsometrycznym 701—800 m n.p.m. (Kostrakiewicz 1982), natomiast nie występują w dolinie Skalskiego Potoku (w rejonie stanowiska 3). Badane stanowiska należą do wydzielonego w Pieninach wapienno-fliszowego regionu hydrograficznego (Kostrakiewicz 1982). Przez przełęcz Rozdziela przechodzi dział wodny III rzędu, rozdzielający dorzecza Dunajca i Popradu.

Ze względu na zmienność budowy geologicznej i duże zróżnicowanie rzeźby terenu w Pieninach występuje także duża różnorodność gleb. W obrębie stanowisk 1 i 2 występują gleby brunatne właściwe wytworzone ze skał fliszu karpackiego, słabo kwaśne (Dobrzański

i in. 1958), a w rejonie stanowiska 3 rędziny brunatne wytworzone na podłożu margli, łupków marglistych i wapnistych piaskowców.

Zróznicowanie pokrywy glebowej powoduje również zmienność szaty roślinnej (Adamczyk, Greszta 1982). W Małych Pieninach dominują użytki leśne oraz rolne — pastwiska i łąki, brak natomiast zupełnie gruntów ornych.

2. Metodyka badań

Do oceny stopnia zanieczyszczenia badanego terenu wykorzystano materiał roślinny reprezentujący cztery gatunki, w tym jeden gatunek mchu i trzy gatunki roślin naczyniowych:

- mech rokitnik *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.,
- modrzew europejski *Larix decidua* Mill.,
- sosna zwyczajna *Pinus silvestris* L.,
- świerk pospolity *Picea abies* (L.) Karst.

Przy doborze roślin wskaźnikowych kierowano się przede wszystkim powszechnością występowania danych gatunków na terenie Pienin, drugim kryterium była zdolność kumulowania określonych pierwiastków. Dane literaturowe (Tyler 1972a, b; Heinrichs, Mayer 1980; Nowak, Widera 1980; Grodzińska 1981; Grodzińska i in. 1997; Folkeson, Kvillner 1983; Dmuchowski i in. 1986; Dmuchowski, Bytnerowicz 1993; Łukaszewski i in. 1987; Barszcz 1990; Greszta i in. 1990a, 1990b; Czarnowska, Gworek 1992; Śoltés 1992; Żolnierz i in. 1994; Maňkovská, Steinnes 1995; Bukowska i in. 1996; Magnuski i in. 1996; Godzik, Szarek 2000; Klich, Szarek-Łukaszewska 2001), jak i badania własne (Krzaklewski i in. 1996; Panek i in. 1994; Panek i in. 1996; Wąchalewski, Panek 1997; Panek 2000; Panek, Józefko 2002; Panek, Józefko npbl.) stanowiły wskazówkę odnośnie do zdolności kumulowania metali śladowych i siarki przez wybrane gatunki roślin.

Materiał roślinny pochodził ze stanowisk o powierzchni około 250 m (w przybliżeniu 50 × 50 m; Namieśniak i in. 1995). Stanowiska zlokalizowane były w odległości co najmniej 1000 m od szlaków komunikacyjnych i zabudowań oraz około 50 m od szlaków turystycznych, co miało na celu wykluczenie wpływu lokalnych zanieczyszczeń.

Próbki mchu rokitnika obejmowały tylko części zielone rośliny, a pozostałych gatunków igły i pędy: w przypadku sosny zwyczajnej i świerka pospolitego reprezentujące drugi rocznik, a modrzewia europejskiego — pierwszy rocznik. Igły i pędy zbierano z 3—5 drzew w obrębie każdego stanowiska. Również mech pobierany był z 3—5 punktów każdego stanowiska. Z materiału tego tworzone próbki mieszaną. Próbki zbierane były pod koniec okresu wegetacyjnego, w październiku 2003 r. Materiał roślinny pozyskiwano w ilości pozwalającej otrzymać po wysuszeniu 2 g suchej masy (Namieśniak i in. 1995).

W roślinach badano koncentracje czterech pierwiastków: metali śladowych (cynk, kadm i ołów) oraz siarki.

Pobrano materiał roślinny był segregowany i czyszczony w celu usunięcia obcych fragmentów roślin oraz gleby. Materiał nie był myty przed analizą. Próbkę suszone były do stałej wagi w suszarce w temperaturze 65°C. Następnie zostały sproszkowane. Naważka 1 g próbki mineralizowana była w mieszaninie kwasu azotowego HNO₃ i nadchlorowego HClO₄ w proporcji 4:1. Po całkowitym zmineralizowaniu próbkę rozcieńczano do objętości 50 ml i przesączało przez twardy sącze. W przesączu oznaczano koncentrację metali śladowych: cynku, kadmu i ołowiu metodą płomieniowej absorpcji atomowej (FAAS) na spektrofotometrze Hitachi Z-8200.

Siarkę ogólną oznaczano tzw. metodą mikro (Ostrowska i in. 1991). Do 0,2 g suchej masy drobno zmielonego materiału roślinnego dodawano 2 ml kwasu azotowego HNO₃ i pozostawiano na 10 godzin, a następnie odparowywano. Dodawano 2 ml roztworu azotanu magnezu Mg(NO₃)₂ i odparowywano na łaźni wodnej. Parowniczkę z osadem umieszczano w piecu muflowym i ogrzewano w temperaturze 450°C przez 8–10 godzin, aż do zbiegnięcia osadu. Po ostudzeniu dodawano 5 ml 25% kwasu azotowego HNO₃. Po całkowitym rozpuszczeniu osadu zawartość przenoszono do kolb miarowych o pojemności 50 ml, dopełniano wodą destylowaną i przesączało przez sącze ilościowy średni. W celu przygotowania roztworu do pomiaru do kolb miarowych o pojemności 50 ml odmierzano 20 ml przygotowanego roztworu. Dodawano kolejno: 3 ml kwasu azotowego HNO₃, 5 ml kwasu octowego CH₃COOH, 1 ml kwasu ortofosforowego H₃PO₄, uzupełniano wodą destylowaną do objętości 40 ml i dobrze mieszano. Do kolb wsypywano 1 g krystalicznego chlorku baru BaCl₂. Roztwór mieszano po 10, 15 i 20 minutach. Dodawano gumę arabską, zawartość kolby uzupełniano wodą destylowaną do objętości 50 ml i ponownie mieszano. Koncentrację siarki oznaczano nefelometrycznie przy użyciu turbidymetru HACH 2100 AN, mierząc zmętnienie otrzymanego roztworu po upływie 1,5 godziny. Procedura analityczna przeprowadzona została w oparciu o wytyczne Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie (Ostrowska i in. 1991).

Analizy wykonane zostały w Zakładzie Kształtowania i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej.

3. Wyniki badań i dyskusja

Zawartości metali śladowych i siarki w badanych próbkach roślin zostały zestawione w tabeli 1. Stwierdzono duże zróżnicowanie zakresu koncentracji w zależności od badanych pierwiastków, jak i gatunku oraz części rośliny.

Koncentracje cynku, wahają się w przedziale 41,0–53,0 (średnio 46,0) µg/g w mchu rokitniku; 12,5–43,5 (średnio 30,0) µg/g w igłach świerka pospolitego; 45,5–82,0 (średnio 66,5) µg/g w pędach świerka pospolitego; 52,0–61,5 (średnio 57,3) µg/g w igłach sosny zwyczajnej; 39,5–57,0 (średnio 50,3) µg/g w pędach sosny zwyczajnej; 21,0–21,5 (średnio 23,3) µg/g w igłach modrzewia europejskiego; 29,0–31,5, średnio 33,0 µg/g w pędach modrzewia europejskiego.

TABELA 1

Zawartości cynku, kadmu, ołowiu [$\mu\text{g/g}$] i siarki [%] w roślinach

TABLE 1

Content of zinc, cadmium, lead [$\mu\text{g/g}$] and sulphur [%] in the plant species

Stanowisko	Lokalizacja	Typ próbki	Zn [$\mu\text{g/g}$]	Cd [$\mu\text{g/g}$]	Pb [$\mu\text{g/g}$]	S [%]
1	Biała Woda	mech rokitnik	41,0	0,40	15,5	0,080
		świerk igły	12,5	0,00	1,0	0,018
		świerk pędy	45,5	0,20	8,0	0,002
		sosna igły	52,0	0,10	1,5	0,041
		sosna pędy	54,5	0,40	3,5	0,024
		modrzew igły	21,5	0,20	2,5	0,099
		modrzew pędy	31,5	0,30	4,5	0,042
2	Przełęcz Rozdziela	mech rokitnik	44,0	0,60	17,5	0,060
		świerk igły	43,5	0,10	2,0	0,028
		świerk pędy	82,0	0,50	14,5	0,001
		sosna igły	58,5	0,20	2,5	0,034
		sosna pędy	57,0	0,50	2,5	0,018
3	Skalski Potok	mech rokitnik	53,0	0,40	17,5	0,107
		świerk igły	34,0	0,10	1,0	0,023
		świerk pędy	72,0	0,40	11,0	0,000
		sosna igły	61,5	0,30	2,0	0,048
		sosna pędy	39,5	0,60	3,5	0,008
		modrzew igły	21,0	0,30	1,5	0,050
		modrzew pędy	29,0	0,30	4,0	0,053

Koncentracje kadmu, wahają się w przedziale 0,40—0,60 (średnio 0,48) $\mu\text{g/g}$ w mchu rokitniku; 0,00—0,10 (średnio 0,07) $\mu\text{g/g}$ w igłach świerka pospolitego; 0,20—0,50 (średnio 0,38) $\mu\text{g/g}$ w pędach świerka pospolitego; 0,10—0,30 (średnio 0,20) $\mu\text{g/g}$ w igłach sosny zwyczajnej; 0,40—0,60 (średnio 0,50) $\mu\text{g/g}$ w pędach sosny zwyczajnej; 0,20—0,30 (średnio 0,25) $\mu\text{g/g}$ w igłach modrzewia europejskiego; 0,30 (średnio 0,30) $\mu\text{g/g}$ w pędach modrzewia europejskiego.

Koncentracje ołowiu w badanych gatunkach zawierają się w przedziale 7,5—17,5 (średnio 10,5) $\mu\text{g/g}$ w mchu rokitniku; 1,0—2,0 (średnio 1,3) $\mu\text{g/g}$ w igłach świerka pospolitego; 8,0—14,5 (średnio 11,17) $\mu\text{g/g}$ w pędach świerka pospolitego; 1,5—2,5 (średnio 2,0) $\mu\text{g/g}$ w igłach sosny zwyczajnej; 2,5—3,5 (średnio 3,2) $\mu\text{g/g}$ w pędach sosny zwyczajnej;

1,5—2,5 (średnio 2,0) $\mu\text{g/g}$ w igłach modrzewia europejskiego; 4,0—4,5 (średnio 4,3) $\mu\text{g/g}$ w pędach modrzewia europejskiego.

Koncentracje siarki, w zależności od rozpatrywanego gatunku i części rośliny, wahają się w przedziale 0,060—0,107 (średnio 0,080)% w mchu rokitniku; 0,018—0,028 (średnio 0,02)% w igłach świerka pospolitego; 0,001—0,002 (średnio 0,001)% w pędach świerka pospolitego; 0,034—0,048 (średnio 0,04)% w igłach sosny zwyczajnej; 0,008—0,024 (średnio 0,02)% w pędach sosny zwyczajnej; 0,050—0,099 (średnio 0,07)% w igłach modrzewia europejskiego; 0,042—0,053 (średnio 0,05)% w pędach modrzewia europejskiego.

Poszczególne pierwiastki kumulowane były w roślinach w zróżnicowanych ilościach, niezależnie od gatunku i części rośliny. We wszystkich siedmiu rodzajach próbek zdecydowanie najwyższe były koncentracje siarki, a następnie koncentracje cynku, ołowiu, najniższe zaś kadmu.

Każdy z testowanych gatunków i organów roślin charakteryzował się odmiennymi zdolnościami kumulacji metali śladowych i siarki (rys. 2—5). Malejące szeregi średnich koncentracji pierwiastków w poszczególnych gatunkach przedstawiono w tabeli 2.

Spośród testowanych gatunków mech rokitnik, pędy świerka pospolitego oraz pędy i igły sosny zwyczajnej charakteryzowały się największą zdolnością kumulacji metali oraz siarki.

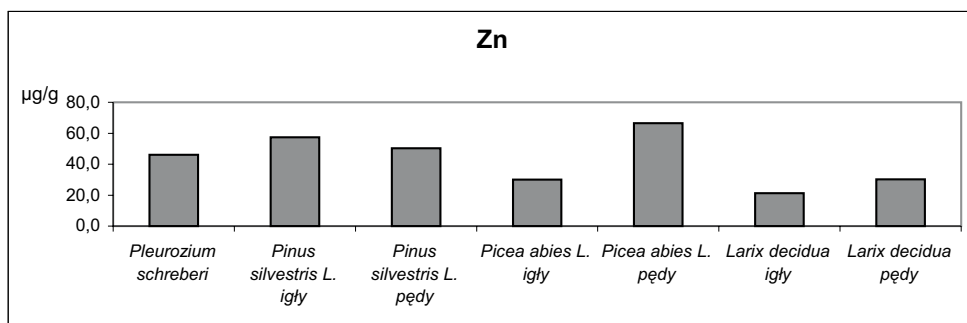
TABELA 2

Malejące szeregi średnich koncentracji cynku, kadmu, ołowiu i siarki w badanych roślinach

TABLE 2

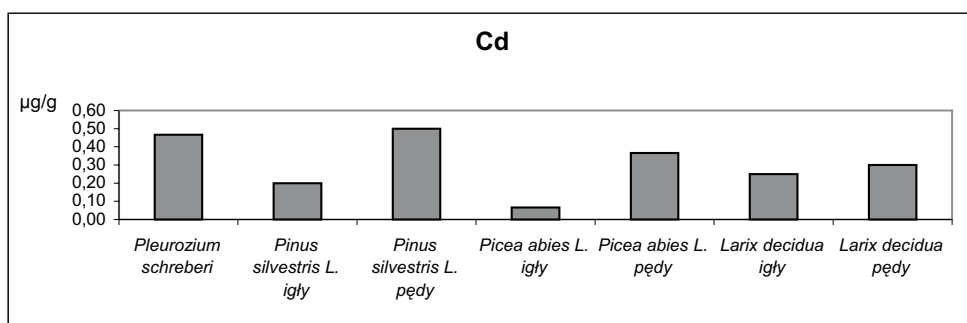
Descending sequences zinc, cadmium, lead and sulphur (mean values) concentrations in plants

Zn [$\mu\text{g/g}$]		Pb [$\mu\text{g/g}$]	
↓	świerk pędy 57,3	↓	mech 10,5
	sosna igły 57,3		świerk pędy 11,2
	sosna pędy 50,3		modrzew pędy 4,3
	mech 46,0		sosna pędy 3,2
	modrzew pędy 33,0		sosna igły, modrzew igły 2,0
	świerk igły 30,0	↓	świerk igły 1,0
▼	modrzew igły 23,3		
Cd [$\mu\text{g/g}$]		S [%]	
↓	sosna pędy 0,50	↓	mech 0,080
	mech 0,48		modrzew igły 0,070
	świerk pędy 0,38		modrzew pędy 0,050
	modrzew pędy 0,30		sosna igły 0,040
	modrzew igły 0,25		sosna pędy, świerk igły 0,020
	sosna igły 0,20	↓	świerk pędy 0,001
▼	świerk igły 0,07		



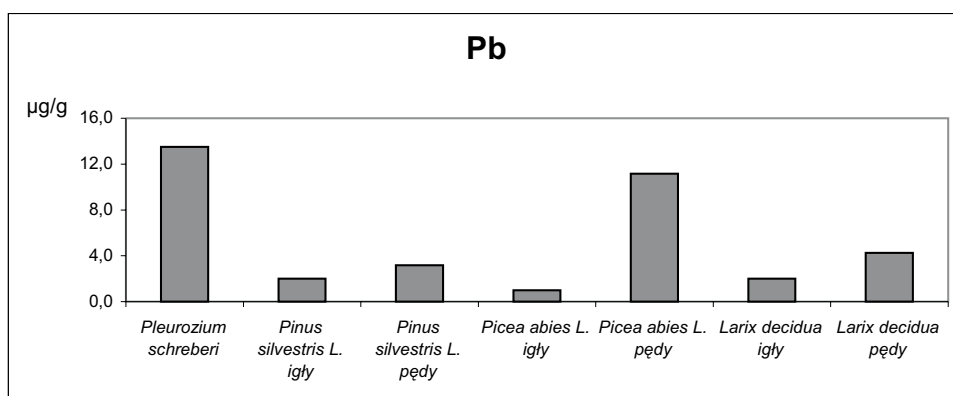
Rys. 2. Średnie koncentracje cynku [µg/g] w poszczególnych gatunkach i częściach roślin

Fig. 2. Zinc concentrations — mean values [µg/g] in selected plant species and plant organs



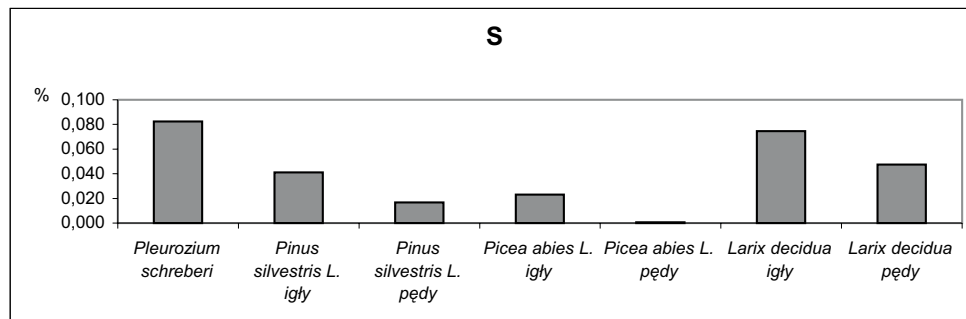
Rys. 3. Średnie koncentracje kadmu [µg/g] w poszczególnych gatunkach i częściach roślin

Fig. 3. Cadmium concentrations — mean values [µg/g] in selected plant species and plant organs



Rys. 4. Średnie koncentracje ołowiu [µg/g] w poszczególnych gatunkach i częściach roślin

Fig. 4. Lead concentrations — mean values [µg/g] in selected plant species and plant organs



Rys. 5. Średnie koncentracje siarki [%] w poszczególnych gatunkach i częściach roślin

Fig. 5. Sulphur concentrations — mean values [%] in selected plant species and plant organs

Zalecanymi i najczęściej używanymi w monitoringu środowiska gatunkami są testowany w niniejszej pracy *Pleurozium schreberi* oraz *Hylocomium splendens* (Rühling, Tyler 1973; Grodzińska 1978, 1980; Folkesson, Kvillner 1983; Rühling i in. 1987; Ross 1990; Godzik 1991; Rühling 1994; Herpin i in. 1996) jako bardzo dobrze kumulujące metale.

Średnie zawartości metali śladowych w mchu rokitniku dla badanego terenu Małych Pienin tworzą następujący szereg: Zn > Pb > Cd i wynoszą odpowiednio: 30,0 µg/g Zn, 1,3 µg/g Pb i Cd 0,07 µg/g. Zróżnicowanie koncentracji poszczególnych pierwiastków w badanym gatunku mchu jest szczególnie duże w przypadku kadmu i ołowiu (tab. 1). Spośród badanych metali, cynk kumulowany był w mchu w największych ilościach. Jego koncentracje są jednak niskie w porównaniu z zawartością w roślinach naczyniowych.

Testowane rośliny naczyniowe (sosna zwyczajna, świerk pospolity, modrzew europejski) kumulowały zbliżone ilości pierwiastków jak omawiany gatunek mchu. W szczególności igły i pędy sosny zwyczajnej oraz pędy świerka pospolitego zawierały znaczne ilości cynku, kadmu i ołowiu. Fakt ten potwierdzają liczne prace dotyczące zastosowania gatunku sosny do badań wskaźnikowych zanieczyszczenia środowiska (Ciepał R. 1999; Dmuchański i in. 1986; Dmuchański, Bytnerowicz 1993; Grodzińska 1981; Huttunen i in. 1985; Kowalkowski, Szczubiałka 1981; Łukaszewski i in. 1987; Magnuski i in. 1996; Niemtur i in. 1979; Nowak, Widera 1980; Ocena stanu lasów... 1993; Rautio, Huttunen 2002; Huttunen i in. 1985; Sawicka 1987; Bukowski i in. 1996; Zwoliński i in. 1998; Urbat i in. 2004), gatunek ten bowiem, w szczególności igły, dobrze kumuluje zarówno metale ciężkie, jak i siarkę. Dodatkową zaletą jest fakt, że sosna zwyczajna jest najpospolitszym gatunkiem drzewa w Polsce — drzewostany sosnowe zajmują około 60% powierzchni leśnej kraju (Ocena stanu lasów... 1993).

Igły świerka pospolitego kumulowały wymienione pierwiastki w znacznie mniejszych ilościach. Można się zatem częściowo zgodzić, że monitoring przy użyciu naczyniowych roślin wskaźnikowych, w szczególności igieł świerka pospolitego, ma ograniczony zasięg odległościowy względem źródeł emisji, spowodowany słabą zdolnością kumulowania metali (Greszta i in. 1989, 1990; Barszcz 1990). Powyższe spostrzeżenie wydaje się być

trafne przede wszystkim w odniesieniu do zawartości ołowiu w testowanych roślinach naczyniowych Małych Pienin. Pierwiastek ten pobierany był bowiem przez dwuletnie igły świerka pospolitego w minimalnych ilościach. Należy jednak podkreślić, że świerk pospolity jako gatunek wskaźnikowy ma duże praktyczne znaczenie w bioindykacji z racji powszechności występowania szczególnie na obszarach górskich Polski południowej (Greszta i in. 1990). Z punktu widzenia monitoringu istotną cechą świerka pospolitego jest również wzrost koncentracji kumulowanych w igłach pierwiastków wraz ze wzrostem wieku rośliny (Nilsson 1972; Tyler 1976; Heinrichs, Mayer 1980).

Pędy modrzewia europejskiego kumulowały zbliżone ilości metali do pozostałych testowanych gatunków roślin naczyniowych. Igły modrzewia europejskiego są nawet nieco lepszymi indykatorami obecności metali aniżeli igły świerka pospolitego. Jest to o tyle godne podkreślenia, iż modrzew europejski traci igły na okres zimowy, zatem okres ich kontaktu z zanieczyszczonym powietrzem atmosferycznym jest relatywnie krótki w porównaniu z wieloletnimi igłami świerka pospolitego. Modrzew europejski nie jest jednak gatunkiem rekomendowanym dla celów fitoindykacyjnych, na co ma wpływ między innymi nierównomierne jego rozmieszczenie oraz stosunkowo niewielki udział w składzie gatunkowym drzewostanów Polski.

Pędy roślin naczyniowych kumulowały z reguły nieco większe ilości metali aniżeli igły (tab. 1 i 3). Wartości współczynników koncentracji pierwiastków w pędach roślin względem igieł, wyrażone ilorazem zawartości tych pierwiastków podano w tabeli 3.

TABELA 3

Porównanie koncentracji metali i siarki w pędach i igłach roślin naczyniowych
(współczynniki koncentracji)

TABLE 3

Comparison of metal and sulphur concentration in needles and twigs of vascular plants
(concentration coefficient)

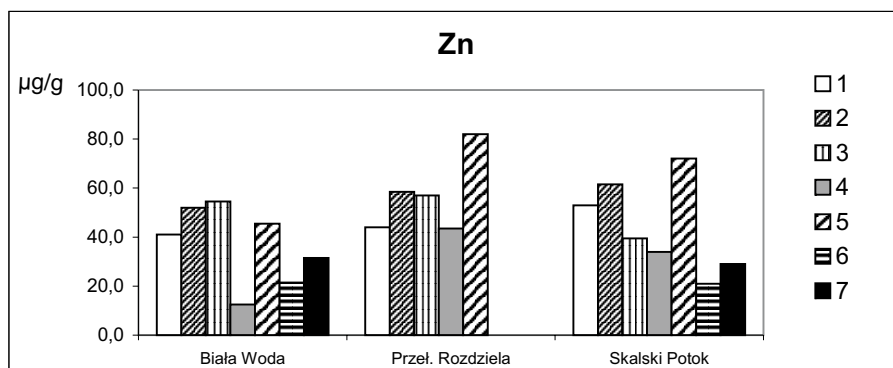
Gatunek	Współczynnik koncentracji			
	Zn	Cd	Pb	S
Świerk pospolity	2,6	3,7	8,7	0,1
Sosna zwyczajna	0,9	2,8	2,0	0,4
Modrzew europejski	1,5	1,3	2,3	0,8

Zależność powyższa była widoczna szczególnie wyraźnie w przypadku kumulacji metali ciężkich w świerku pospolitym, który akumulował większe ilości metali, a zwłaszcza kadmu i ołowiu w igłach niż w pędach. Natomiast w odniesieniu do zawartości siarki zaobserwowano odwrotną tendencję. Koncentracje metali w igłach i pędach sosny zwyczajnej były zbliżone. Nieznacznie wyższe koncentracje cynku i siarki stwierdzono w igłach sosny zwyczajnej, natomiast zawartości kadmu i ołowiu były wyższe w pędach. W przypadku

modrzewia europejskiego zawartości siarki były wyższe w jego igłach, a metale śladowe kumulowane były w większych ilościach w pędach.

Wyższe niż w przypadku świerka pospolitego i modrzewia europejskiego zawartości metali w drugim roczniku igieł sosny zwyczajnej są zgodne z licznymi wskazówkami literaturowymi, rekomendującymi ten gatunek jako dobry fitoindykator.

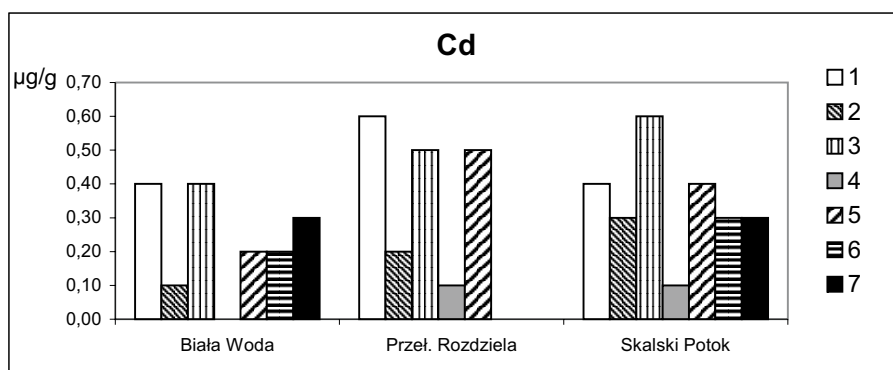
Różnice w koncentracji badanych pierwiastków w obrębie poszczególnych stanowisk są niewielkie i nie wykazują większych prawidłowości (tab. 1, 4, rys. 6—9). Generalnie



Rys. 6. Średnie zawartości cynku w badanych gatunkach roślinach z poszczególnych stanowisk 1 — mech, 2 — sosna zwyczajna (igły), 3 — sosna zwyczajna (pędy), 4 — świerk pospolity (igły), 5 — świerk pospolity (pędy), 6 — modrzew europejski (igły), 7 — modrzew europejski (pędy)

Fig. 6. Zinc content in in slected plant species in the study area locations

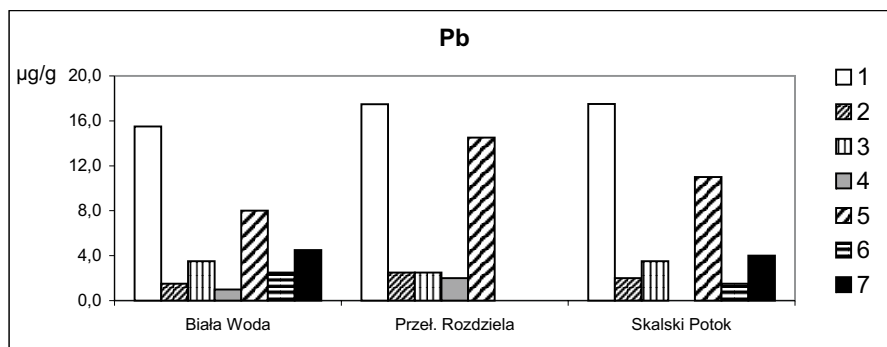
1 — moss, 2 — pinus (needles), 3 — pinus (twigs), 4 — spruce (needles), 5 — spruce (twigs), 6 — larix (needles), 7 — larix (twigs)



Rys. 7. Średnie zawartości kadmu w badanych gatunkach roślinach z poszczególnych stanowisk 1 — mech, 2 — sosna zwyczajna (igły), 3 — sosna zwyczajna (pędy), 4 — świerk pospolity (igły), 5 — świerk pospolity (pędy), 6 — modrzew europejski (igły), 7 — modrzew europejski (pędy)

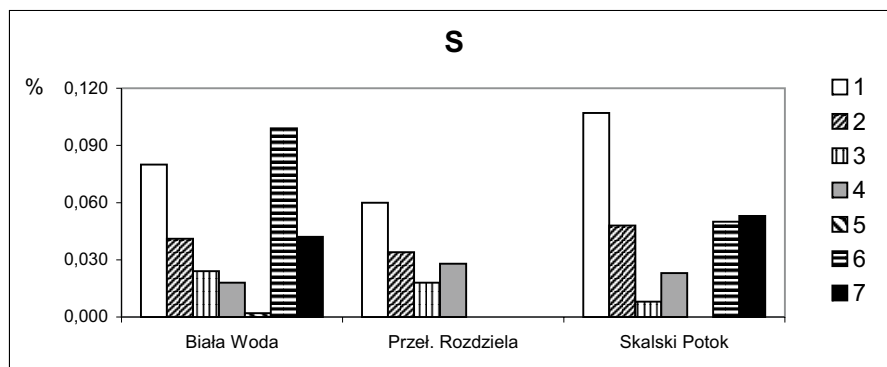
Fig. 7. Cadmium content in in slected plant species in the study area locations

1 — moss, 2 — pinus (needles), 3 — pinus (twigs), 4 — spruce (needles), 5 — spruce (twigs), 6 — larix (needles), 7 — larix (twigs)



Rys. 8. Średnie zawartości ołowiu w badanych gatunkach roślinach z poszczególnych stanowisk 1 — mech, 2 — sosna zwyczajna (igły), 3 — sosna zwyczajna (pędy), 4 — świerk pospolity (igły), 5 — świerk pospolity (pędy), 6 — modrzew europejski (igły), 7 — modrzew europejski (pędy)

Fig. 8. Lead content in in slected plant species in the study area locations 1 — moss, 2 — pinus (needles), 3 — pinus (twigs), 4 — spruce (needles), 5 — spruce (twigs), 6 — larix (needles), 7 — larix (twigs)



Rys. 9. Średnie zawartości siarki w badanych gatunkach roślinach z poszczególnych stanowisk 1 — mech, 2 — sosna zwyczajna (igły), 3 — sosna zwyczajna (pędy), 4 — świerk pospolity (igły), 5 — świerk pospolity (pędy), 6 — modrzew europejski (igły), 7 — modrzew europejski (pędy)

Fig. 9. Sulphur content in slected plant species in the study area locations 1 — moss, 2 — pinus (needles), 3 — pinus (twigs), 4 — spruce (needles), 5 — spruce (twigs), 6 — larix (needles), 7 — larix (twigs)

najwyższe koncentracje stwierdzono na Przełęczy Rozdziela. Dotyczy to zwłaszcza zawartości ołowiu, niezależnie od gatunku, jak i wszystkich badanych pierwiastków w igłach i pędach świerka pospolitego.

Spośród analizowanych makro- i mikroelementów dwa są pierwiastkami niezbędnymi dla życia roślin (siarka i cynk), a dwa są wybitnie toksyczne (kadm i ołów). Pierwiastki te są emitowane w znacznych ilościach, głównie przez przemysł energetyczny i metalurgiczny w postaci emisji pyłowych (metale) oraz gazowych (dwutlenek siarki).

TABELA 4

Malejące szeregi koncentracji metali i siarki dla poszczególnych stanowisk

TABLE 4

Descending metal and sulphur concentration sequences in sampling sites

Pierwiastek	Rodzaj próbki	Malejący szereg koncentracji
Zn	mech	Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela > Biała Woda
	świerk igły	Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok > Biała Woda
	świerk pędy	Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok > Biała Woda
	sosna igły	Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela > Biała Woda
	sosna pędy	Przełęcz Rozdziela > Biała Woda > Skalski Potok
	modrzew igły	Biała Woda > Skalski Potok
	modrzew pędy	Biała Woda > Skalski Potok
Cd	mech	Przełęcz Rozdziela > Biała Woda, Skalski Potok
	świerk igły	Przełęcz Rozdziela, Skalski Potok > Biała Woda
	świerk pędy	Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok > Biała Woda
	sosna igły	Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela > Biała Woda
	sosna pędy	Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela > Biała Woda
	modrzew igły	Skalski Potok > Biała Woda
	modrzew pędy	Skalski Potok > Biała Woda
Pb	mech	Przełęcz Rozdziela > Biała Woda > Skalski Potok
	świerk igły	Przełęcz Rozdziela > Biała Woda > Skalski Potok
	świerk pędy	Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok > Biała Woda
	sosna igły	Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok > Biała Woda
	sosna pędy	Biała Woda > Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela
	modrzew igły	Biała Woda > Skalski Potok
	modrzew pędy	Biała Woda > Skalski Potok
S	mech	Skalski Potok > Biała Woda > Przełęcz Rozdziela
	świerk igły	Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok > Biała Woda
	świerk pędy	Biała Woda > Przełęcz Rozdziela > Skalski Potok
	sosna igły	Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela > Biała Woda
	sosna pędy	Skalski Potok > Przełęcz Rozdziela > Biała Woda
	modrzew igły	Biała Woda > Skalski Potok
	modrzew pędy	Skalski Potok > Biała Woda

Naturalna zawartość cynku, jako mikroelementu niezbędnego dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, może wahać się w szerokim przedziale 10—100 µg/g Zn (Kabata-Pendias 1984, cyt. za Ocena stanu lasów... 1993). Koncentracja powyżej 100 µg/g Zn wskazuje na zanieczyszczenie środowiska tym metalem.

Kadm należy do najbardziej toksycznych pierwiastków dla roślin, ludzi i zwierząt. W terenach nie zanieczyszczonych zawartość kadmu w roślinach powinna wynosić 0,01—0,3 µg/g Cd (Allen i in., cyt. za Ocena stanu lasów... 1993). Za poziom naturalny przyjmuje się 0,05—0,5 µg/g Cd, a za poziom toksyczny wartość 5 µg/g Cd (Kabata-Pendias 1984, cyt. za Ocena stanu lasów... 1993).

Również ołów należy do bardzo toksycznych pierwiastków, a jego obecność w organizmach roślinnych i zwierzęcych jest wskaźnikiem presji antropogenicznej, zwłaszcza oddziaływania emisji przemysłowych, na środowisko. Za naturalną koncentrację tego metalu w roślinach przyjmuje się 10 µg/g Pb, natomiast stężenie toksyczne dla roślin powyżej 30 µg/g Pb (Ocena stanu lasów... 1993).

Siarka, podobnie jak cynk jest pierwiastkiem niezbędnym dla prawidłowego rozwoju wszystkich organizmów żywych. Jednak, z uwagi na globalne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego dwutlenkiem siarki, kumulowana jest w roślinach w nadmiernych ilościach. Za naturalną zawartość siarki w igłach sosny przyjmuje się 0,06—0,07% S (Molski, Dmuchowski 1986 i 1989, Huttunen i in. 1985).

Na badanym obszarze Małych Pienin nie stwierdzono toksycznych koncentracji żadnego z omawianych pierwiastków w badanych gatunkach roślin, co wskazuje na brak zanieczyszczenia antropogenicznego w tym rejonie Polski.

Uzyskane w toku niniejszej pracy wyniki zostały porównane z dostępnymi danymi literaturowymi dla Pienin i obszarów przyległych.

Wyniki badań uzyskane dla mchu **rokitnika** (41,0—53,0, śr. 46,0 µg/g Zn; <0,40—0,60, śr. 0,48 µg/g Cd oraz 7,5—17,5, śr. 10,5 µg/g Pb) mieszczą się w zakresie koncentracji podawanych dla Podhala i Pienińskiego Pasa Skałkowego (26,36—46,99, śr. 38,77 µg/g Zn; 0,24—0,56, śr. 0,38 µg/g Cd; 17,69—24,34, śr. 20,28 µg/g Pb) (Panek, Józefo npbl.). Natomiast są nieco wyższe od uzyskanych dla Karpat — 37,0—105,0, śr. 60,0 µg/g Zn; 0,52—1,20, śr. 0,82 µg/g Cd; 13,1—35,5, śr. 22,4 µg/g Pb (Grodzińska i in. 1997). Odbiegają jednak zasadniczo i są kilkakrotnie niższe od stwierdzonych dla byłego województwa krakowskiego (72,0—197,0, śr. 97 µg/g Zn; 0,73—1,18, śr. 64 µg/g Cd; 22,1—47,2, śr. 31,9 µg/g Pb) (Klich, Szarek 2001) i dla Gorczańskiego Parku Narodowego (79,8—144,2, śr. 108,2 µg/g Zn; 0,64—2,21, śr. 1,38 µg/g Cd; 32,6—135,5, śr. 93,0 µg/g Pb) (Godzik 1991). Zatem koncentracje metali w Małych Pieninach są zdecydowanie niższe od cytowanych powyżej (w przypadku Zn i Cd około dwu- do trzykrotnie). Uwagę zwracają zdecydowanie niższe (nawet 5-krotnie) od podawanych przez wymienionych autorów koncentracje ołowiu w *Pleurozium schreberi* w Małych Pieninach.

Również zbliżone, a nawet nieco niższe są koncentracje badanych metali podawane dla Norwegii 29—64 µg/g Zn; 0,07—0,43 µg/g Cd; 1,7—24 µg/g Pb (Berg, Steinnes 1997).

Uzyskane wyniki w zakresie koncentracji metali śladowych w dwuletnich igłach **świerka pospolitego** (12,5—43,5, śr. 30 µg/g Zn; <0,01—0,10, śr. 0,07 µg/g Cd i 1,0—2,0, śr. 1,3 µg/g Pb) są zbliżone do stwierdzonych w toku wcześniejszych prac prowadzonych w Pasmie Radziejowej w Beskidzie Sądeckim: 11,6—33,0, śr. 18,6 µg/g Zn; 0,07—0,41, śr. 0,16 µg/g Cd i 2,6—3,7, śr. 3,1 µg/g Pb (Panek 2000). Są natomiast nieco wyższe od koncentracji stwierdzonych na Pogórzu Spisko-Gubałowskim 58,5 µg/g Zn, 0,5 µg/g Cd, 2,6 µg/g Pb (Wąchalewskiego i Panek 1995) oraz na Pdhalu 31,8—34,4 µg/g Zn, 0,24—0,34 µg/g Cd i 1,6—1,7 µg/g Pb (Panek i Józefo 2002). Również koncentracje siarki w Małych Pieninach są zbliżone do stwierdzonych na Podhalu: 0,100—0,102% (Panek i Józefo 2002). Są one natomiast niższe od stwierdzonych 0,179% S dla Radziejowej w Beskidzie Sądeckim (Greszta i in. 1991), 0,094—0,227, śr. 0,136% S w Beskidzie Śląskim (Barszcz 1990) oraz wyraźnie (3-krotnie) niższe w porównaniu ze średnią koncentracją siarki (0,383% S) w lasach Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych Kraków (Ocena stany lasów... 1993).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że choć stwierdzone zawartości kadmu i ołowiu w dwuletnich igłach świerka pospolitego są relatywnie niskie w skali kraju, to przekraczają koncentracje podawane dla Norwegii (0,011—0,173 µg/g Cd, 0,03—0,89 µg/g Pb) i Słowacji (1,19 µg/g Cd i 1,73 µg/g Pb) (Čeburnis, Steinnes 2000). Zawartości cynku są natomiast niemal identyczne.

Zawartości metali śladowych i siarki w dwuletnich igłach **sosny zwyczajnej** wykazują podobne tendencje jak w przypadku świerka. Koncentracje stwierdzone w Małych Pieninach (52,0—61,5, śr. 57,3 µg/g Zn, 0,10—0,30, śr. 0,20 µg/g Cd, 1,5—2,5, śr. 2,0 µg/g Pb) były zdecydowanie niższe niż dla lasów Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych Kraków 79 µg/g Zn, 1,3 µg/g Cd, 9,0 µg/g Pb (Ocena stanu lasów... 1993), jak również dla rejonu Olkusza: 129—856 µg/g Zn, 1—6 µg/g Cd, 32—180 µg/g Pb (Krzaklewski i in. 1996). Zawartości kadmu i ołowiu w dwuletnich igłach sosny są niskie w porównaniu z danymi krajowymi. Na niezanieczyszczonych obszarach Słowacji (Maňkovská 1980) koncentracje kadmu (0,63 µg/g) są niższe, a ołowiu (5,4 µg/g) wyższe w porównaniu ze stwierdzonymi w Małych Pieninach.

Zawartości siarki w dwuletnich igłach sosny zwyczajnej w Małych Pieninach są niższe niż podawane dla lasów Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych Kraków 0,159% S, dla RDLP Katowice 0,168% S (Ocena stanu lasów... 1993), dla Beskidu Wyspowego: 0,1359—0,1370% S, dla Puszczy Niepołomickiej: 0,1290—0,246% S (Grodzińska 1981), dla Tenczyńskiego Parku Krajobrazowego: 0,390% S (Ciepał 1999) oraz dla rejonu Olkusza: 0,184—0,234% S (Krzaklewski i in. 1996). Są one natomiast zbliżone do podawanych dla Puszczy Białowieskiej 0,048—0,069% S (Dmuchański i in. 1986), czyli dla tych terenów Polski praktycznie pozbawionych wpływu zanieczyszczeń. Porównywalne są również zawartości siarki (0,0528—0,0925% S) dla niezanieczyszczonych rejonów północnej Europy (Finlandii) (Huttunen i in. 1985).

Podsumowanie

Stwierdzone koncentracje pierwiastków w badanych gatunkach roślin są bardzo niskie. Niemal z reguły koncentracje pierwiastków są niższe od danych dla innych obszarów górskich Polski południowej, jak i dla innych rejonów Polski. Dlatego Małe Pieniny, podobnie jak sąsiadujący z nim Beskid Sądecki, mogą zostać uznane za obszar słabo zanieczyszczony.

Częściowo potwierdzają to dane literaturowe w zakresie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego pyłem zawieszonym (w tym metalami) oraz dwutlenkiem siarki (Stan zanieczyszczenia środowiska... 1993, Raport o stanie środowiska... 1999). Koncentracja pyłu zawieszonego wykazuje duże zróżnicowanie przestrzenne. W rejonie Małych Pienin i Beskidu Sądeckiego zawiera się w przedziale 20—30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, podczas gdy dla sąsiedniego rejonu Podhala wynosi od 30 do 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Podobny kontrast występuje w przypadku stężeń dwutlenku siarki w powietrzu atmosferycznym. Na Podhalu zawartość SO_2 wynosi 20—30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a w rejonie Małych Pienin i Beskidu Sądeckiego spada poniżej 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Zanieczyszczenia dalekiego zasięgu mogą być przenoszone w rejon Małych Pienin z zakładów przemysłu wydobywczego, przetwórczego i energetycznego Krakowa, Górnego Śląska, Kośc oraz okręgu ostrawsko-karwińskiego. Bliższym źródłem emisji mogą być aglomeracje: Nowy Sącz oraz Poprad i Prešov.

Pieniny są górami niskimi w porównaniu z otaczającymi je pasmami górskimi Beskidów i Tatr. Są osłonięte od wiatrów, znajdują się w cieniu opadowym sąsiednich masywów górskich. Ze względu na wysokość n.p.m. występuje tu mniej opadów atmosferycznych, będących również nośnikiem zanieczyszczeń. Z wymienionych powodów Pieniny są mniej narażone na zanieczyszczenia przenoszone przez prądy powietrzne z odległych rejonów przemysłowych, co częściowo potwierdzają obrazy satelitarne (Dworak 1991). Potwierdzają to również wyniki uzyskane w toku niniejszej pracy.

LITERATURA

- Adamczyk B., Greszta J., 1982 — Gleby. [W:] K. Zarzycki (red.) Przyroda Pienin w obliczu zmian. PWN, Warszawa-Kraków, s. 94—112.
- Barszcz J., 1990 — Siarka i metale ciężkie w glebach i roślinach lasów Beskidu Śląskiego. Seminarium Naukowe: Ocena zasobów leśnych w ekosystemach zagrożonych, Warszawa, 22—23 listopad 1989, Wyd. SGGW-AR, s. 7—31.
- Berg T., Steinnes E., 1997 — Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environ. Pollut.* 98, 1, s. 61—91.
- Bukowski A., Hasa A., Koper A., Kutyló-Bromka A., Lichočka E., Morawiak M., 1996 — Bioakumulacja siarki w igłach sosny na terenie Gostynińsko-Włocławskiego Parku Krajobrazowego. III Krajowe Sympozjum: Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe, Kórnik 23—26 maja, s. 107—110.
- Bylińska E., 2003 — Akumulacja pierwiastków śladowych w igłach świerka *Picea abies* (L.) Karst na terenie Karkonoskiego Parku Narodowego. *Parki Nar. Rez. Przyr.* 22, 2, s. 163—169.

- Čeburnis D., Steinnes E., 2000 — Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmosph. Environ.* 34, s. 4265—4271.
- Ciepał R., 1999 — Kumulacja metali ciężkich i siarki w roślinach wybranych gatunków oraz w glebie jako wskaźnik stanu skażenia środowiska terenów chronionych województw śląskiego i małopolskiego. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 163 s.
- Clough W.S., 1975 — The deposition of particles on moss and grass surface. *Atmospheric Environ.* 9, s. 1113—1119.
- Czarnowska K., Gworek B., 1992 — Heavy metal content of moss from Kampinoski National Park in Poland. *Environ Geochem. Health* 14, 1, s. 9—15.
- Dworak T.Z., 1991 — Określenie wpływu przemysłu Morawskiej Ostrawy na rejon cieszyński na podstawie interpretacji obrazów satelitarnych *Zesz. Nauk. AGH, Sozol. I Sozot.* 36, 1452, s. 19—23.
- Dmuchowski W., Bytnerowicz A., Molski B., 1986 — The influence of boreal sites on the accumulation of total sulphur in Scots pine (*Pinus silvestris* L.) needles. *Rocz. Dendrolog.* 34, s. 69—77.
- Dmuchowski W., Bytnerowicz A., 1993 — Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scot pine (*Pinus silvestris* L.) needles. Internet online Sept. 1999.
- Dobrzański B., Gliński J., Guz T., Pomian J., 1958 — Gleby terenu dorzecza Białej Wody. *Rocznik Nauk Rolniczych* 72-F3, s. 963—991.
- Folkesson L., Kvillner E., 1983 (niepubl.) — Influence of copper and zinc on forest vegetation. University of Lund, Sweden.
- Furr A., Schofield C.L., Grandolfo M.C., Hofstader R.A., Gutenmann W.H., Leigh J., Lisk D.J., 1979 — Element content of mosses as possible indicators of air pollution. *Arch Environ. Contam. Toxicol.* 8, 3, s. 335—343.
- Godzik B., 1991 — Zanieczyszczenie mchów Gorczańskiego Parku Narodowego metalami ciężkimi. *Ochrona Przyrody* 49, cz. I, s. 87—92.
- Golonka J., Rączkowski W., 1983 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski 1:50000. *Arkusz Piwniczna* (1051). Państwowy Instytut Geologiczny.
- Golonka J., Rączkowski W., 1984 — Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50000. *Arkusz Piwniczna* (1051). Państwowy Instytut Geologiczny. 85 s.
- Greszta J., Barszcz J., Gruszczyńska M., Jasińska M., Mietelski J., 1990 a — Skażenie lasów Południowej Polski siarką i wybranymi rodionuklidami. *Zeszyty Naukowe AR Kraków, Leśnictwo* 20, s. 393—414.
- Greszta J., Niemtur S., Kiszka J., Barszcz J., Gruszczyńska M., Struś L., 1990 b — Ocena stopnia zagrożenia lasów górskich w oparciu o rośliny wskaźnikowe. *Seminarium Naukowe: Ocena zasobów leśnych w ekosystemach zagrożonych. Jedlina k. Radomia, 22—23 listopad 1989, SGGW-AR Warszawa*, s. 70—92.
- Grodzińska K., 1978 — Mosses as bioindicators of heavy metal pollution in Polish national parks. *Water Air Soil Pollut.* 9, s. 83—97.
- Grodzińska K., 1980 — Zanieczyszczenie polskich parków narodowych metalami ciężkimi. *Zakład Ochrony Przyrody PAN* 43, s. 9—27.
- Grodzińska K., 1981 — Zawartość siarki ogólnej w szpilkach sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris*) z Puszczy Niepołomickiej. *Stud. Ośrod. Dokum. Fizjograf.* 9, s. 293—301.
- Grodzińska K., Szarek G., Godzik B., Braniewski S., Chrzanowska E., 1994 — Mapping air pollution in Poland by measuring heavy metal concentration in mosses. *Confer. Papers 1994. Climate and atmospheric deposition studies in forests. J. Solon, E. Roo-Zielińska, A. Bytnerowicz (red.). IGSO PAS, Warszawa*, s. 197—209.
- Grodzińska K., Szarek-Łukaszewska G., Godzik B., Braniewski S., Budziakowska E., Chrzanowska E., Pawłowska B., Zielonka T., 1997 — Ocena skażenia środowiska Polski metalami ciężkimi przy użyciu mchów jako biowskaźników. *Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Instytut Botaniki im W. Szafera PAN. Bibl. Monit. Środ.*, Warszawa, 83 s.
- Grodzińska K., Szarek-Łukaszewska G., Godzik B., 1999 — Survey of heavy metal deposition in Poland using mosses as indicators. *The Science of the Total Environment* 229, s. 41—51.
- Grodzińska K., Szarek G., 2000 — Response of mosses to heavy metal deposition in Poland — an overview. *Environ. Pollut.* 114, s. 443—451.

- Heinrichs H., Mayer R., 1980 — The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J. Enuir. Qual.* 9, 1, s. 111—118.
- Herpin U., Berlekamp J., Markert B., Wolterbeek B., Grodzińska K., Siewers U., Lieth H., Weckert V., 1996 — The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. *Sci. Total Environ.* 187, s. 185—198.
- Huttunen S., Laine K., Torvela H., 1985 — Seasonal sulphur content of pine needles as indices of air pollution. *Ann. Bot. Fennici* 22, s. 343—359.
- Klich M., Szarek-Łukaszevska G., 2001 — Ocena skażenia środowiska regionu śląsko-krakowskiego oraz bielsko-bialskiego metalami ciężkimi przy użyciu mchu (*Pleurozium schreberi*) jako biowskaźnika. *Przegląd Geologiczny* 1, s. 86—90.
- Kostrakiewicz L., 1982 — Hydrografia. [W:] K. Zarzycki (red.) *Przyroda Pienin w obliczu zmian*. PWN, Warszawa-Kraków, s. 70—93.
- Kowalkowski A., Szczubiałka Z., 1981 — Związek między stężeniem Mn, Cu, Pb i Zn w igłach sosny zwyczajnej *Pinus silvestris* L. a ich zawartością w poziomach próchnicznych gleb skażonych emisją przemysłową. *Roczn. Gleb.* 32, s. 55—69.
- Krzaklewski W., Wójcik J., Wąchalewski T., Panek E., 1996 — Skażenie środowiska leśnego metalami ciężkimi w rejonie Olkusza. III Krajowe Sympozjum: Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe. Kórnik, 23—26 maja 1994. s. 101—105.
- Łukaszevski Z., Biniecki S., Siwecki S., 1987 — Zawartość metali ciężkich w igłach sosny zwyczajnej w Puszczy Niepołomickiej. *Materiały Sumpozjum: Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Poznań, s. 367—372.
- Magnuski K., Sienkiewicz A., Gałązka R., Jaszczyk S., Nowiński M., 1996 — Zawartość siarki w igłach sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris* L.) rosnącej w warunkach średnich skażeń miejsko-przemysłowych środowiska leśnego. III Krajowe Sympozjum: Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe, Kórnik, 23—26 maja, s. 111—117.
- Maňkova B., 1980 — The natural content of F, As, Pb and Cd in the forest trees. *Biologia (Bratislava)* 35, 4, s. 267—274.
- Maňkova B., Steinnes E., 1995 — Mapping of forest environment loaded by selected elements through the leaf analyses. *Ekologia (Bratislava)* 14, 2, s. 205—213.
- Namieśnik J., Łukaszyk J., Jamrógievicz Z., 1995 — Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, 108 s.
- Niemtur S., Borowska D., Biedroń J., 1979 — Zawartość metali ciężkich w igłach trzech gatunków sosny. *Acta Biol.*, Katowice, 7, s. 129—138.
- Nowak M., Wiedera S., 1980 — Wpływ kumulacji siarki i metali ciężkich w organach asymilacyjnych sosny pospolitej na wybrane cechy morfologiczne i stopień uszkodzenia szpilek. *Archiwum Ochrony Środowiska* 3—4, s. 123—129.
- Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., 1991 — Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog. Instytut Ochr. Środ., Warszawa, 334 s.
- Ocena stanu lasów na podstawie badań monitoringowych., 1993 — Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa, 39 s.
- Panek E., 2000 — Metale śladowe w glebach i wybranych gatunkach roślin obszaru Polskiej części Karpat. *Studia, Rozprawy, Monografie* 79, 106 s.
- Panek E., Józefko U. (npbl.) — Trace metals (Cd, Cr, Pb, Zn) in moss species *Dicranum scoparium*, *Pleurozium schreberi* and *Polytrichum formosum* in the Podhale region, the Polish Carpathians.
- Panek E., Józefko U., 2002 — Trace metals (Cd, Cu, Pb, Sr, Zn) and sulphur in spruce *Picea abies* L. of the roadside forests in the Podhale region, southern Poland. *Macro and Trace Elements, 21 Workshop*. 18—19.10.2002 Jena, s. 249—255.
- Panek E., Wąchalewski T., Krzaklewski W., Wójcik J., 1996 — Zanieczyszczenie metalami ciężkimi środowiska glebowego i roślinnego terenów leśnych Podhala na tle zmienności geologicznej podłoża skalnego. III Krajowe Sympozjum: Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe, Kórnik, 23—26 maja, s. 155—159.
- Raport o stanie środowiska w 1998 roku na obszarze województwa małopolskiego., 1999. IOŚ. *Bibl. Monit. Środ.*, Kraków, ss. 140.

- Reimann C., Niskavaara H., Kashulina G., Filzmoser P., Boyd R., Volden T., Tomilina O., Bogatyrev I., 2000 — Critical remarks on the use of terrestrial moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for monitoring of airborne pollution. *Environ. Pollut.* 113 (2001), s. 41—57.
- Rühling A., Tyler G., 1973 — Heavy metal deposition in Scandinavia. *Water Air Soil Pollut.* 2: 445—455.
- Rühling A., Rasmussen L., Pilegaard K., Mäkinen A., Steinnes E., 1987 — Survey of atmospheric heavy metal deposition in the Nordic countries in 1985. *Nord* 1987, 21, s. 3—44.
- Rühling A. (red.), 1994 — Atmospheric heavy metal deposition in Europe — estimations based on moss analyses. *Nord* 9, 54 s.
- Rachwał L., 1996 — Kolekcje drzew i krzewów o podwyższonej tolerancji na zanieczyszczenia przemysłowe. III Krajowe Sympozjum: Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe, Kórnik, 23—26 maja, s. 219—233.
- Rautio P., Huttonen S., 2002 — Total vs. internal element concentrations in Scots pine needles along a sulphur and metal pollution gradient. *Environ Pollut.* 122, s. 273—289.
- Sarkala M., Nuorteva P., 1991 — Levels of aluminium, iron, zinc, cadmium and mercury in some indicator plants growing in unpolluted Finish Lapland. *Ann. Bot. Fennici* 24, s. 301—305.
- Sawicka E., 1987 — Accumulation of chosen heavy metals, sulphur and nitrogen in the assimilation apparatus of some trees in the Babia Góra National Park. *Ekol. Pol.* 35,2, s. 449—463.
- Šoltés R., 1992 — Heavy metal concentrations in the mosses of the Tatra Mountains (Czecho-Slovakia): Multivariate analysis. *Oecologia Montana* 1, s. 31—36.
- Stan zanieczyszczenia środowiska naturalnego Polski metalami ciężkimi. Oszacowanie za pomocą regionalnego modelu transportu atmosferycznego. 1993. Materiały Badawcze seria Meteorologia 21, 61 s.
- Steinnes E., 1995 — A critical evaluation of the use of natural growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Sci. Total Envir.* 160/161: 243—249.
- Szczepaniak K., Biziuk M., 2003 — Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environ. Research* 93, s. 221—230.
- Tyler G., 1972a — Heavy metals in the terrestrial environment. *Proc. Nordic Symp. on Biological parameters for measuring global pollution IBP I Norden*, s. 99—104.
- Tyler G., 1972b — Heavy metals pollute nature, may reduce productivity. *Ambio* 1., 2, s. 52—59.
- Tyler G., 1976 — Metal concentrations in moss, leaves and other indicators of metal exposure in the environment. *Inst. Electr. Electronic. Engineer. Annals* 75 CH 1004, 1, s. 1—4.
- Urbat M., Lehdorff E., Schwark L., 2004 — Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler — Part I: magnetic properties. *Atmosph. Environ.* 38, 23: 3781—3792.
- Wąchalewski T., Panek E., 1997 — The content of selected heavy metals in soils and plants of the montane soils and montane forest lands situated between Cracow and Zakopane. *Intern. Confer. EURO-ECO: Anthropogenic changes of the content of elements in the environment and human food chain; the perspectives of primary prevention.*, AGH, Kraków, 20—22 listopada, s. 33—37.
- Wolterbeek B., 2002 — Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environ. Pollut.* 120, s.11—21.
- Wulff A., Karenlampi L., 1993 — The effect of the exclusion of dry and wet deposition on visible symptom and sulphur and fluoride by *Picea abies* needles. *Scand. J. For. Res.* 8, s. 498—509.
- Zechmeister H., 1994 — Biomonitoring der Schwermetall Deposition mittels Moosen in Österreich. *Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Monographien* 42, 168 s.
- Zechmeister H., 1997 — Schwermetalldeposition in Österreich erfasst durch Biomonitoring mit Moosen (Aufsammlung 1995). *Wien, Umweltbundesamt Monographien M-094*, s. 1—145.
- Zwoliński J., Matuszczyk I., Zwolińska B., 1998 — Accumulation of sulphur and metals in pine (*Pinus sylvestris* L.) and spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles in industrial regions in southern Poland. *Folia Forest. Polonica. Seria A — Leśnictwo*, 40, s. 47—57.
- Żołnierz L., Fabiszewski J., Matuła J., Sobierajski Z., Wojtuń B., 1994 — Bioindykacja opadu metali ciężkich i siarki w górnoreglowych borach Karkonoszy. *Karkonoskie badania ekologiczne, II Konfer. Dziekanów Leśny*, 17—19 stycznia 1994, s. 193—201.

TRACE METALS AND SULPHUR IN SELECTED PLANT SPECIES IN THE MAŁE PIENINY MTS.

Key words

Trace metals, sulphur, *Pleurozium schreberi*, spruce *Picea abies*, pinus *Pinus silvestris*, larch *Larix decidua*, phytoinication, Małe Pieniny Mts.

Abstract

Chemical analysis of mosses as well as vascular plant leave is a commonly used method for monitoring the impacts of air pollution on ecosystems. Four plant species including 3 vascular tree species (...) and one moss *Pleurozium schreberi* in the Małe Pieniny region were studied on accumulation of elemental sulphur, Zn, Cd and Pb.

Concentrations of trace metals varied widely according to the type of metal, plant species and organs. Of all plants studied, the highest concentration of metals were found in moss *Pleurozium schreberi*: 41.0—53.0, average 46.0 µg/g Zn, 0.40—0.60, average 0.48 µg/g Cd, 7.5—17.5, average 10.5 µg/g Pb, in twigs of pine *Pinus silvestris*: 39.5—57.0, average 50.3 µg/g Zn, 0.40—0.60, average 0.50 µg/g Cd, 2.5—3.5 average 3.2 µg/g Pb and in twigs of spruce *Picea abies*: 45.5—82.0, average 66.5 µg/g Zn, 0.20—0.50, average 0.38 µg/g Cd, 8.0—14.5, average 11.17 µg/g Pb. The lowest concentrations were stated in case of spruce needles: 12.5—43.5, average 30.0 µg/g Zn, <0.01—0.10, average 0.07 µg/g Cd and 1.0—2.0, average 1.3 µg/g Pb, respectively. The highest sulphur concentrations were stated in moss: 0.018—0.028, average 0.020% S and in needles and twigs of larch: 0.050—0.099, average 0.070 i 0.042—0.053, average 0.050% S, respectively.

Average Pb, Zn, i Cd concentration in twigs of all vascular plants were higher than in needles, and in the contrary, sulphur concentrations were higher in needles than those in twigs.

There were no significant differences in elements concentrations in plants within three studied locations. However element concentrations found in the Małe Pieniny were lower than those, stated by other authors, for southern Poland.