

# WYSTĘPOWANIE METALI CIĘŻKICH (CU, NI, PB I ZN) W MCHACH NA TERENIE KOZIENICKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO I TATRZAŃSKIEGO PARKU NARODOWEGO

Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska, Artur Molik

**Świetlik R., Trojanowska M., Molik A., 2016:** Występowanie metali ciężkich (Cu, Ni, Pb i Zn) w mchach na terenie Koziennickiego Parku Krajobrazowego i Tatrzańskiego Parku Narodowego (*Occurrence of heavy metals (Cu, Ni, Pb and Zn) in mosses in Koziennicki Landscape Park and Tatra National Park*), *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, Vol. 18(1), s. 71–81.

**Zarys treści:** W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zawartości metali ciężkich (Cu, Ni, Pb i Zn) w mchach występujących na terenach Koziennickiego Parku Krajobrazowego (KPK) i Tatrzańskiego Parku Narodowego (TPN). Do badań wybrano trzy gatunki mchów rokitnik pospolity (*Pleurozium schreberi*), gajnik lśniący (*Hylocomium splendens*) oraz płonnik pospolity (*Polytrichum commune*). Uzyskane wyniki wskazują, że badane gatunki mchów odznaczają się zróżnicowaną bioakumulacją metali ciężkich. Niska zawartość metali w materiale roślinnym świadczy o ich stosunkowo niewielkiej depozycji na obszar KPK i TPN.

**Słowa kluczowe:** mchy, metale ciężkie, biomonitoring, Tatrzański Park Narodowy, Koziennicki Park Krajobrazowy.  
**Key words:** mosses, heavy metals, biomonitoring, Tatra National Park, Koziennice Landscape Park.

Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska, Artur Molik, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego, Katedra Ochrony Środowiska, 26-600 Radom, ul. B. Chrobrego 27

## 1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi jest uważane za jedno z najpoważniejszych zagrożeń środowiska przyrodniczego. Nadmierna ich obecność w powietrzu oddziałuje negatywnie na wszystkie elementy środowiska oraz stwarza realne zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania wielu organizmów. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi jest zaliczane do ważnych czynników odpowiedzialnych za złą kondycję lasów (Steindor i in. 2012).

W Polsce za emisję metali ciężkich do powietrza odpowiedzialne są przede wszystkim procesy spalania w przemyśle (Cu – 67%, Ni – 27%, Pb – 52% i Zn – 47%) oraz procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (Cu – 21%, Ni – 44%, Pb – 23%

i Zn – 34%). W przypadku Pb i Zn istotne znaczenie mają także procesy produkcyjne (Pb – 17%, Zn – 12%), a w odniesieniu do Ni również procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (21%) (Raport KASHUE 2009).

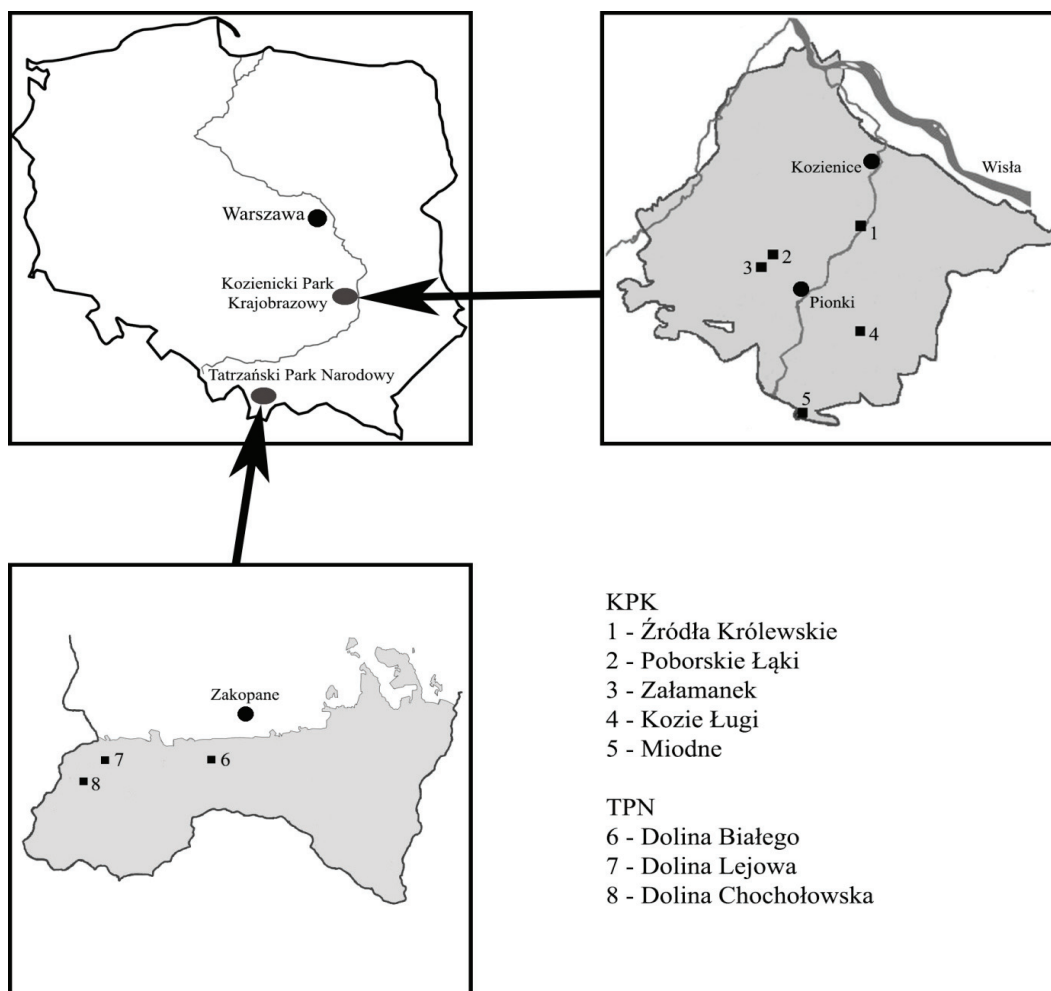
Potencjalne skutki środowiskowe nadmierowej obecności metali ciężkich, zwłaszcza na obszarach cennych przyrodniczo, od wielu lat są przedmiotem zainteresowania wielu zespołów badawczych (Dudzic i in., 2010; Godzik i Grodzińska, 1991; Malzahn i Wójcik, 2012). Klasyczny monitoring środowiska coraz częściej uzupełniany jest o metody bioindykacyjne, umożliwiające bardziej zobiektywizowaną ocenę warunków środowiskowych (Namieśnik, Wardenci 2000; Świercz 2004; Józwiak 2009; Markert i in. 2012). Organizmy roślin i zwierząt wykazują swoistą

wrażliwość na zanieczyszczenia występujące w środowisku naturalnym. Reagują na stres będący sumą oddziaływania wielu czynników, dzięki czemu możliwa jest ocena wpływu zanieczyszczeń na życie i funkcjonowanie biocenozy na badanym obszarze. Organizmy wykorzystywane jako biomonitory wykazują zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne zachodzące pod wpływem zmian otoczenia. Obecnie w badaniach monitoringowych najczęściej wykorzystywanymi biomonitorami zanieczyszczenia powietrza są mchy i porosty. Specyficzna budowa oraz duża tolerancja na zanieczyszczenie czyni mchy szczególnie przydatnymi do oceny emisji metali ciężkich i ich akumulacji w środowisku (Kozanecka i in. 2002; Szarek-Łukaszewska i in. 2002; Raport WIOŚ 2009; Dmuchowski i in. 2011; Malzahn, Wójcik 2012). Brak korzeni sprawia, że mchy czerpią składniki mineralne głównie z opadów atmosferycznych i suchego opadu poprzez liście. Pobieranie metali ułatwia brak naskórka (epi-

dermy i kutikuli). Z tego względu metale ciężkie zakumulowane w mchach mogą ilościowo odzwierciedlać stężenie tych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Wykorzystywaniu mchów w biomonitoringu sprzyja także ich powszechne występowanie nie tylko na terenach zalesionych, ale również na obszarach uprzemysłowionych i miejskich (Namieśnik, Wardencki 2000; Świercz 2004; Markert i in. 2012).

W badaniach zanieczyszczenia środowiska leśnego w Polsce i Europie najczęściej wykorzystuje się powszechnie występujący gatunek mchu – *Pleurozium schreberi* (Szarek-Łukaszewska i in. 2002; Malzahn 2009; Raport WIOŚ 2009; Harmens i in. 2010).

Celem naszej pracy było zbadanie zawartości metali ciężkich (Cu, Zn, Ni i Pb) w mchach występujących na terenach Kozienickiego Parku Krajobrazowego i Tatrzańskiego Parku Narodowego oraz ocena zanieczyszczenia tymi metalami badanych obszarów leśnych.



Ryc. 1. Miejsca pobierania próbek w Kozienickim Parku Krajobrazowym (KPK) i Tatrzańskim Parku Narodowym (TPN)

Fig. 1. Sampling sites in Kozienice Landscape Park and Tatra National Park

## 2. Obszar i materiał badań

Badania przeprowadzono na terenach KPK i TPN.

Kozienicki Park Krajobrazowy jest położony w środkowo-południowej części województwa mazowieckiego, ok. 100 km na południe od Warszawy, pomiędzy Radomiem a Kozienicami (ryc. 1). Obejmuje około 26 tys. ha Puszczy Kozienickiej z najcenniejszymi drzewostanami o naturalnym charakterze. Równinny krajobraz KPK urozmaicają pradoliny rzek Radomki i Zagożdżonki oraz wzniesienia wydmowe z charakterystycznymi zabagnieniami zwanymi w miejscowej gwarze „ługami” (Kozienicki Park Krajobrazowy 2015).

Tatrzański Park Narodowy obejmuje północną część masywu Tatr, jego powierzchnia wynosi ok. 21 tys. ha, z czego ok. 70% zajmują lasy i zarośla kosodrzewiny, a pozostałe 30% to murawy wysokogórskie, skały i wody. Ochroną ścisłą objęte jest prawie 11,5 tys. ha powierzchni, w tym całe piętro hal i turni, piętro kosodrzewiny oraz częściowo również lasy regla górnego i dolnego (Tatrzański Park Narodowy 2013).

Emisja Cu, Ni, Pb i Zn do powietrza w województwach, w których położone są TPN i KPK, utrzymuje się na poziomie zbliżonym do średniej krajowej. Wyższa jest jedynie emisja Ni na terenie województwa mazowieckiego (29 Mg/rok wobec średniej krajowej – 11 Mg/rok). Warto podkreślić, że emisja rozważanych metali z tzw. źródeł wysokich (punktowych, których wysokość jest większa od 100 m) stanowi średnio 20% ich emisji ogólnej (Raport KASHUE 2009).

Do oceny stopnia zanieczyszczenia badanych obszarów wykorzystano trzy gatunki mchów: *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens* i *Polytrichum commune*, powszechnie występujące na tych obszarach.

Próbki mchów zbierano w części brzeżnej i centralnej parków, na terenie KPK z pięciu miejsc, w tym z trzech rezerwatów przyrody: Źródła Królewskie, Miodne i Załamanek oraz w Poborskich Łąkach i Kozich Ługach (ryc. 1). W każdym miejscu pobrano 10 próbek indywidualnych, które łączono, tworząc próbkę jednostkową (miejscową).

Na obszarze TPN próbki pobrano z trzech miejsc: z Doliny Lejowej, Doliny Chochołowskiej oraz z Doliny Białego (ryc. 1). Analogicznie jak w KPK indywidualne próbki z określonej doliny łączono, tworząc próbkę jednostkową.

Wszystkie próbki zebrano jesienią 2012 roku w okresie bezdeszczowym. Dla uniknięcia wpływu opadu podkoronowego na zawartość metali ciężkich akumulowanych w mchach, materiał roślinny pobierano z terenów otwartych.

## 3. Metody badań

### Przygotowanie próbek do badań

Z zebranego materiału roślinnego oddzielono części zielone (naziemne) od części brunatnych (przyziemnych). Po dokładnym oczyszczeniu z obcych fragmentów roślin i gleby próbki mchów suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy, a następnie rozdrabniano w moździerz ceramiczny. Tak przygotowane próbki przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach z tworzywa sztucznego.

W celu oznaczenia ogólnej zawartości metali ciężkich próbki o masie 0,5 g mineralizowano w mieszaninie 65% HNO<sub>3</sub> (5 mL) i 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL), stosując wspomaganie mikrofalowe (Milestone 1200 MEGA). Zastosowano pięcioetapowy program mineralizacji: 1) 2 min, 250 W; 2) 2 min, 0 W; 3) 6 min, 250 W; 4) 5 min, 400 W; 5) 5 min, 600 W. Mineralizaty sączono przez twardy sączek do kolb miarowych o poj. 50 mL, a po uzupełnieniu objętości cieczy do kreski i wymieszaniu, roztwory pozostawiano w chłodnym i ciemnym miejscu do czasu analizy.

### Oznaczanie metali

Stężenie metali w mineralizatach oznaczano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej AAS-3100 Perkin Elmer z atomizacją płomieniową (F-AAS) lub bezpłomieniową (GF-AAS), zależnie od poziomu stężenia analitu w próbce. Do kalibracji przyrządu metodą krzywej wzorcowej stosowano wzorcowe roztwory kalibracyjne przygotowane przez odpowiednie rozcieńczenie roztworów wzorcowych poszczególnych pierwiastków o stężeniu 1000 µg/mL (J.T. Baker). Granica wykrywalności dla oznaczanych metali wynosiła Cu – 0,40 µg/L; Ni – 0,55 µg/L, Pb – 0,72 µg/L, Zn – 0,25 µg/L. Poprawność wyników kontrolowano metodą dodatku wzorca.

## 4. Wyniki badań i dyskusja

### Występowanie metali w materiale roślinnym.

Wyniki oznaczeń zawartości cynku, miedzi, niklu i ołowiu w zielonych częściach mchów pochodzących z KPK oraz TPN zebrano w tabelach 1 i 2. Trzy spośród oznaczanych metali (cynk, miedź i nikiel) uważa się za niezbędne do rozwoju większości roślin, natomiast ołów jest pierwiastkiem silnie toksycznym (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Uzyskane wyniki wskazują na stosunkowo małą różnorodność zawartości badanych metali w materiale roślinnym pochodzącym z Kozienickiego Parku Krajobrazowego oraz Tatrzańskiego Parku Narodowego.

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w mchach Kozienickiego Parku Krajobrazowego [mg/kg s.m.]  
 Table 1. Contents of heavy metals in mosses from Kozienicki Landscape Park [mg/kg d.w.]

Gatunek mchów <i>Species of the mosses</i>	KPK	Zawartość metali w mchach <i>Contents of metals in mosses</i> [mg/kg s.m.]			
		Cu	Zn	Ni	Pb
Rokitnik pospolity ( <i>Pleurozium schreberi</i> )	Źródła Królewskie	7,23	66,1	1,21	10,2
	Miodne	7,91	115	1,33	13,9
	Załamane	9,72	117	1,46	10,1
	Kozie Ługi	8,25	82,3	0,50	12,9
	Poborskie Łąki	5,21	61,4	0,23	7,43
	Wartość średnia	7,66	88,4	0,95	10,9
	SD	1,65	26,4	0,55	2,6
	CV, %	21,5	29,9	57,9	23,9
	Minimum	5,21	61,4	0,23	7,43
	Maximum	9,72	117	1,46	13,9
Gajnik Iśniący ( <i>Hylocomium splendens</i> )	Źródła Królewskie	8,18	52,2	1,43	10,4
	Miodne	8,74	80,3	2,26	18,0
	Załamane	14,8	78,2	2,21	16,7
	Kozie Ługi	8,42	69,1	0,61	15,4
	Poborskie Łąki	6,11	47,8	0,67	5,58
	Wartość średnia	9,25	65,5	1,44	13,2
	SD	3,27	14,9	0,80	5,2
	CV, %	35,4	22,7	55,6	39,4
	Minimum	6,11	47,8	0,61	5,58
	Maximum	14,8	80,3	2,26	18,0
Płonnik pospolity ( <i>Polytrichum commune</i> )	Źródła Królewskie	9,61	41,0	0,32	4,91
	Miodne	10,0	55,3	0,91	10,1
	Załamane	15,6	58,7	0,94	12,8
	Kozie Ługi	8,82	37,1	0,33	7,14
	Poborskie Łąki	6,80	33,2	0,20	5,12
	Wartość średnia	10,2	45,1	0,54	8,01
	SD	3,30	11,3	0,36	3,39
	CV,%	32,4	25,1	66,7	42,3
	Minimum	6,80	33,2	0,20	4,91
	Maximum	15,6	58,7	0,94	12,8
<b>Wartość średnia</b>		<b>9,03</b>	<b>66,3</b>	<b>0,98</b>	<b>10,7</b>
<b>SD</b>		<b>2,84</b>	<b>25,2</b>	<b>0,67</b>	<b>4,19</b>
<b>CV, %</b>		<b>31,5</b>	<b>38,0</b>	<b>68,4</b>	<b>39,1</b>
<b>Minimum</b>		<b>5,21</b>	<b>33,2</b>	<b>0,20</b>	<b>4,91</b>
<b>Maximum</b>		<b>15,6</b>	<b>117</b>	<b>2,26</b>	<b>18,0</b>

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w mchach Tatrzańskiego Parku Narodowego [mg/kg s.m.]  
 Table 2. The content of heavy metals in mosses of Tatra National Park [mg/kg d.w.]

Gatunek mchów <i>Species of the mosses</i>	TPN	Zawartość metali w mchach <i>Contents of heavy metals in mosses</i> [mg/kg s.m.]			
		Cu	Zn	Ni	Pb
Rokitnik pospolity <i>(Pleurozium schreberi)</i>	Dolina Lejowa	9,71	105	0,53	13,1
	Dolina Chochołowska	10,5	92,2	0,42	15,4
	Dolina Białego	7,92	87,7	0,61	16,1
	Wartość średnia	9,38	94,9	0,52	14,9
	SD	1,32	8,90	0,10	1,6
	CV, %	14,1	9,38	19,2	10,7
	Minimum	7,92	87,7	0,42	13,1
	Maximum	10,5	105	0,61	16,1
Gajnik Iśniący <i>(Hylocomium splendens)</i>	Dolina Lejowa	7,63	71,3	0,84	17,1
	Dolina Chochołowska	12,2	91,6	0,47	15,3
	Dolina Białego	8,72	57,2	0,43	14,6
	Wartość średnia	9,52	73,4	0,58	15,7
	SD	2,39	17,3	0,22	1,3
	CV, %	25,1	23,6	37,9	8,28
	Minimum	7,63	57,2	0,43	14,6
	Maximum	12,2	91,6	0,84	17,1
Płonnik pospolity <i>(Polytrichum commune)</i>	Dolina Lejowa	7,42	36,8	0,41	12,6
	Dolina Chochołowska	8,11	38,5	0,62	12,5
	Dolina Białego	7,83	49,0	0,46	16,1
	Wartość średnia	7,79	41,4	0,50	13,7
	SD	0,35	6,61	0,11	2,1
	CV, %	4,49	15,9	22,0	15,3
	Minimum	7,42	36,8	0,46	12,5
	Maximum	8,11	49,0	0,62	16,1
<b>Wartość średnia</b>		<b>8,89</b>	<b>69,9</b>	<b>0,53</b>	<b>14,8</b>
<b>SD</b>		<b>1,61</b>	<b>25,5</b>	<b>0,14</b>	<b>1,67</b>
<b>CV, %</b>		<b>18,1</b>	<b>34,5</b>	<b>26,4</b>	<b>11,3</b>
<b>Minimum</b>		<b>7,42</b>	<b>36,8</b>	<b>0,42</b>	<b>12,5</b>
<b>Maximum</b>		<b>12,2</b>	<b>104,8</b>	<b>0,84</b>	<b>17,1</b>

Mniejsze zróżnicowanie zawartości zaobserwowano w mchach pobranych z Tatrzańskiego Parku Narodowego, średnia wartość współczynnika zmienności (CV) wynosiła 22,5%, natomiast dla próbek z Kozienickiego Parku Krajobrazowego była dwukrotnie większa 44,3%.

Średnia zawartość metali w częściach zielonych badanych mchów tworzyła szereg malejący Zn (68,1 mg/kg) > Pb (12,8 mg/kg) > Cu (8,96 mg/kg) > Ni (0,73 mg/kg), analogiczny do szeregu utworzonego przez

poziomy emisji tych metali w Polsce: Zn (1447 Mg/rok) > Pb (543 Mg/rok) > Cu (368 Mg/rok) > Ni (179 Mg/rok) (Raport KASHUE, 2009).

**Cynk.** Naturalna zawartość cynku, mikroelementu niezbędnego dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, może wahać się w szerokim zakresie od 10 mg/kg do 100 mg/kg. Zawartość powyżej 100 mg/kg wskazuje na zanieczyszczenie środowiska tym pierwiastkiem (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Zawartość cynku w próbkach mchów z KPK i TPN utrzymywała się w zakresie od 33,2 mg/kg s.m do 117 mg/kg s.m. (tab. 1 i 2) Najbardziej efektywnym bioakumulatorem Zn okazał się *Pleurozium schreberi*. Średnia zawartość Zn wynosiła: 88,4 mg/kg s.m. w próbkach z KPK oraz 94,9 mg/kg s.m. w próbkach z TPN. Mniejsze zawartości Zn znaleziono w próbkach *Hylocomium splendens*: 65,5 mg/kg s.m. (KPK) i 73,4 mg/kg s.m. (TPN). Wyniki badań wskazują na *Polytrichum commune* jako najmniej wydajny bioakumulator: 45,1 mg/kg s.m. i 41,4 mg/kg s.m., odpowiednio dla próbek z KPK i z TPN.

Zanieczyszczenie cynkiem rezerwatów Kozienickiego Parku Krajobrazowego maleje w szeregu: Załamanek (śr. 84,6 mg/kg s.m.)  $\approx$  Miodne (śr. 84,0 mg/kg s.m.) > Kozie Ługi (śr. 62,8 mg/kg s.m.) > Źródła Królewskie (śr. 53,1 mg/kg s.m.) > Poborskie Łąki (47,5 mg/kg s.m.), ryc. 2. Próbkę zebraną w trzech dolinach TPN odznaczały się zbliżoną zawartością Zn: śr. 64,6 mg/kg s.m. (Dolina Białego), śr. 71,0 mg/kg s.m. (Dolina Lejowa) oraz 74,1 mg/kg s.m. (Dolina Chochołowska) (ryc. 3).

Uzyskane zawartości Zn są nieco wyższe od wartości podanych dla *Pleurosium schreberi* z Mazurskiego Parku Krajobrazowego (41,0 mg/kg s.m.) (Godzik, Grodzińska 1991), Puszczy Białowieskiej (45,1 mg/kg s.m.) (Malzahn, Wójcik 2012), Puszczy Białej (37 mg/kg s.m.) (Kozanecka i in. 2002), Małych Pienin (46,0 mg/kg s.m.) (Panek, Szczepańska 2005) czy Puszczy Augustowskiej (42 mg/kg s.m.) (Dmuchowski i in. 2011). Warto zwrócić uwagę, że zawartości Zn znalezione w próbkach *Pleurosium schreberi* z TPN najbardziej są zbliżone do wartości opublikowanych dla Puszczy Niepołomickiej (61,0 mg/kg s.m.) (Szarek-

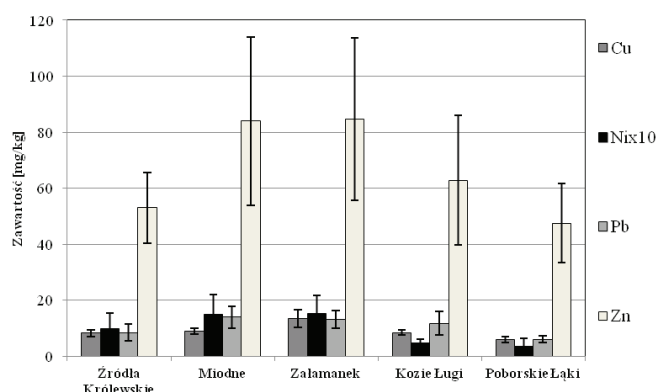
-Łukaszewska i in. 2002, Grodzińska i in. 2005).

**Miedź.** Naturalna zawartość miedzi w zielonych częściach różnych roślin o umiarkowanej wrażliwości może zmieniać się w zakresie od 5 mg/kg do 30 mg/kg s.m. (Kabata-Pendias, Pendias 1999). Zawartość miedzi w częściach zielonych badanych mchów z KPK zmieniała się w granicach od 5,21 mg/kg do 15,6 mg/kg, średnio wynosiła 9,0 mg/kg s.m. (tab. 1). Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic zawartości miedzi w mchach różnego gatunku: *Pleurozium schreberi*  $7,7 \pm 1,6$  mg/kg s.m.; *Hylocomium splendens*  $9,2 \pm 3,3$  mg/kg s.m.; *Polytrichum commune*  $10,2 \pm 3,3$  mg/kg s.m.

Największą kumulację miedzi w materiale roślinnym zaobserwowano w Rezerwacie Załamanek (średnio 13,4 mg/kg), zlokalizowanym obok trasy Radom – Kozienice. Dwukrotnie mniejszą stwierdzono na otwartym terenie w okolicach Poborskich Łąg (średnio 6,04 mg/kg) (ryc. 2).

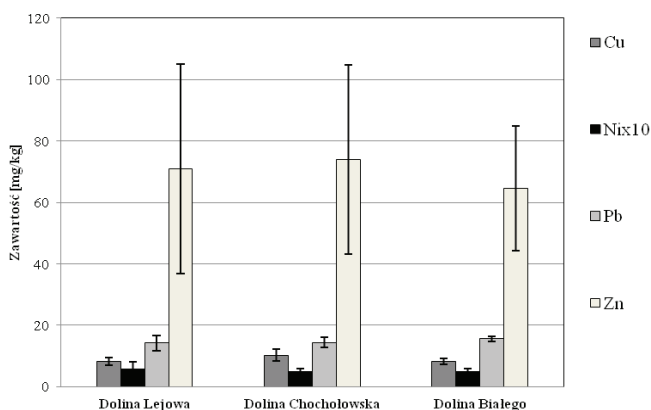
Zawartość miedzi w mchach występujących na obszarze TPN praktycznie nie odbiegała od poziomu stwierdzonego w mchach z KPK (od 7,42 mg/kg do 12,2 mg/kg), średnio 8,9 mg/kg s.m. Nieco wyższe zawartości Cu stwierdzono tylko w próbkach pobranych w Dolinie Chochołowskiej śr.  $10,3 \pm 2,2$  mg/kg (ryc. 3).

Otrzymane wartości są zbliżone do zawartości Cu w *Pleurozium schreberi* występującym w Puszczy Białej – śr. 8,4 mg/kg s.m. (Kozanecka i in. 2002). Podobny poziom Cu wyznaczono w międzynarodowych badaniach środowiska leśnego w krajach Grupy Wyszehradzkiej (8,63 mg/kg s.m.) (Malzahn 2009). Nieco niższe zawartości Cu w *Pleurozium schreberi* wyznaczono w próbkach pochodzących z Puszczy Białowie-



Ryc. 2. Średnie zawartości Cu, Ni, Pb oraz Zn ( $\pm$ SD) w próbkach mchów zebranych z Kozienickiego Parku Krajobrazowego

Fig. 2. Mean contents of Cu, Ni, Pb and Zn ( $\pm$ SD) in moss samples from Kozienicki Landscape Park



Ryc. 3. Średnie zawartości Cu, Ni, Pb oraz Zn ( $\pm$ SD) w próbkach mchów zebranych na obszarze Tatrzańskiego Parku Narodowego

Fig. 3. Mean contents of Cu, Ni, Pb and Zn ( $\pm$ SD) in moss samples from Tatra National Park

skiej (śr. 5,6 mg/kg s.m.) (Malzahn, Wójcik 2012), Mazurskiego Parku Krajobrazowego (śr. 4,4 mg/kg s.m.) (Godzik, Grodzińska 1991) oraz Puszczy Augustowskiej (śr. 4,2 mg/kg) (Dmuchowski i in. 2011). Zawartość Cu w mchach pochodzących z regionów uprzemysłowionych osiąga wartości kilkakrotnie większe (> 20 mg/kg s.m.) (Grodzińska i in. 2003; Poikolainen i in. 2004; Samecka-Cymerman i in. 2006).

**Nikiel.** Za naturalną zawartość niklu w roślinach o umiarkowanej wrażliwości przyjęto poziom 0,1–5 mg/kg s.m. (Kabata-Pendias, Pendias 1999). W próbkach mchów z TPN zawartość Ni utrzymywała się w zakresie od 0,42 do 0,84 mg/kg s.m., natomiast w próbkach z KPK stężenia tego metalu wynosiły od 0,20 mg/kg do 2,26 mg/kg s.m. Najwyższe zawartości Ni zaobserwowano w Rezerwacie Miodne i Załamanek (ryc. 2). Spośród badanych gatunków mchów Tatrzańskiego Parku Narodowego jedynie *Polytrichum commune* kumuluje nikiel na poziomie zawartości stwierdzonych w mchach Kozienickiego Parku Krajobrazowego. Jak się wydaje, niższą zawartość niklu w próbkach z TPN śr. 0,53 mg/kg s.m. wobec śr. 0,98 mg/kg s.m. (KPK) można wiązać ze wspomnianą wcześniej różnicą w emisji Ni na obszarach województw małopolskiego i mazowieckiego. Podobnie niskie zawartości Ni stwierdzono w mchach na terenie Roztoczańskiego Parku Narodowego (Raport WIOŚ 2009), Puszczy Augustowskiej (Dmuchowski i in. 2011) oraz Puszczy Białej (Kozanecka i in. 2002).

**Ołów** należy do pierwiastków toksycznych. Jego podwyższona zawartość w organizmach roślinnych i zwierzęcych jest wyraźnym wskaźnikiem antropopresji, zwłaszcza emisji przemysłowych. Za naturalną zawartość ołowiu w roślinach przyjmuje się poziom 10 mg/kg s.m. (Kabata-Pendias, Pendias 1999). Zawartości ołowiu w badanych próbkach mchów mieściły się w przedziale od 4,91 mg/kg do 18,0 mg/kg s.m. Nieco niższe zawartości Pb cechowały próbki z KPK – śr.  $10,7 \pm 4,2$  mg/kg s.m. wobec śr.  $14,8 \pm 1,7$  mg/kg s.m. dla TPN. Podobnie jak w przypadku pozostałych metali bardzo niskie zawartości Pb (śr. 6,0 mg/kg s.m.) stwierdzono w próbkach mchów pobranych w rezerwacie Poborskie Łąki, znajdującym się w centrum Puszczy Kozienickiej (ryc. 1), na podmokłych terenach, z dala od lokalnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza. Jest to poziom Pb bliski zawartościom tego pierwiastka w próbkach *Pleurosium schreberi* z terenu Puszczy Białowieskiej – 7,6 mg/kg s.m. (Malzahn 2009) i 7,4 mg/kg s.m. (Malzahn, Wójcik 2012).

Jak już wspomniano, mchy ze względu na brak naskórka i korzeni czerpią sole mineralne głównie

z opadów atmosferycznych i suchego opadu. Tylko niewielkie ilości soli mineralnych mogą być pobierane z podłoża glebowego poprzez ryzoidy. Dla oceny tego zjawiska dodatkowo zbadano zawartość Cu, Ni, Pb i Zn w częściach brunatnych (przyziemnych i starszych) próbek *Polytrichum commune*. Wyniki tych oznaczeń porównano z zawartościami uzyskanymi dla części zielonych (tab. 3).

Zauważalna jest nieco wyższa zawartość Ni, Pb i Zn w częściach brunatnych, jednakże w większości przypadków nie są to różnice istotne statystycznie. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku miedzi obserwuje się tendencję odwrotną – nieco wyższe zawartości Cu występują w częściach zielonych niż brunatnych. Analogiczny wynik został podany w pracy Godzik i Grodzińskiej (1991).

**Ocena zanieczyszczenia.** Studia literaturowe krajowych prac poświęconych biomonitoringowi lasów na obszarach chronionych z wykorzystaniem mchów (tab. 4) prowadzą do wniosku, że poziom Cu i Pb poniżej 10 mg/kg s.m. oraz Zn poniżej 50 mg/kg s.m. w materiale roślinnym *Pleurosium schreberi* odzwierciedla niewielką presję antropogeniczną.

Podane wartości dość dobrze korelują z wynikami monitoringu niezanieczyszczonych obszarów w krajach skandynawskich (Berg, Steinnes 1997; Poikolainen i in. 2004). Z drugiej strony w lasach pozostających pod bezpośrednim wpływem przemysłowych źródeł emisji pyłowych zawartości Cu, Ni, Pb i Zn mogą dowolnie przekraczać zaproponowane wartości kryterialne (Grodzińska i in. 2003; Grodzińska i in. 2005; Samecka-Cymerman i in. 2006; Dmuchowski i in. 2011). Podobnego efektu można oczekiwać na terenach pozostających pod bezpośrednim wpływem emisji z ruchu drogowego (Korzeniowska, Panek 2012). W tej sytuacji narażenie na emisję metali ciężkich badanych fragmentów TPN oraz KPK można uznać za stosunkowo małe. Większe przekroczenia dotyczą tylko Zn (TPN –  $94,9 \pm 8,9$  mg/kg s.m. oraz KPK –  $88,4 \pm 8,9$  mg/kg s.m.) i w niewielkim stopniu Pb (TPN –  $14,9 \pm 1,6$  mg/kg s.m. oraz KPK –  $10,9 \pm 2,6$  mg/kg s.m.). W tym miejscu warto zwrócić uwagę, że o ile zawartość metali ciężkich w próbkach *Pleurosium schreberi* zebranych w trzech dolinach TPN nie wykazuje istotnej zmienności, to ich zawartość w próbkach zebranych na terenie rezerwatów Załamanek i Miodne jest wyraźnie wyższa niż w pozostałych rejonach KPK. Biorąc pod uwagę lokalne uwarunkowania, jako potencjalne źródło antropopresji można wskazać emisję z ruchu drogowego. Rezerwat przyrody Miodne położony jest bowiem przy trasie Radom – Lublin, na skraju kompleksu leśnego południowej części Puszczy

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w częściach zielonych (z) i brunatnych (b) *Polytrichum commune* [mg/kg s.m.]  
 Table 3. Contents of heavy metals in green (z) and brown (b) parts of *Polytrichum commune* [mg/kg d.w.]

Miejsce pobierania próbek <i>Sampling points</i>		Zawartość metali w mchach/ <i>Contents of metals in mosses</i> [mg/kg d.w.]							
		Cu		Zn		Ni		Pb	
		z	b	z	b	z	b	z	b
KPK	Źródła Królewskie	9,61	6,83	41,0	49,2	0,32	0,94	4,91	17,5
	Miodne	10,0	5,90	55,3	51,5	0,91	0,83	10,1	14,9
	Załamane	15,6	7,31	58,7	60,8	0,94	0,90	12,8	17,3
	Kozie Ługi	8,82	6,58	37,1	57,4	0,33	0,81	7,14	20,5
	Poborskie Łąki	6,80	4,62	33,2	38,9	0,20	0,45	5,12	7,54
	Wartość średnia	10,2	6,25	45,1	51,6	0,54	0,79	8,01	15,6
	SD	3,3	1,04	11,3	8,45	0,36	0,20	3,39	4,90
	CV, %	32,4	16,6	25,1	16,4	66,7	25,3	42,3	31,40
	Minimum	6,80	4,62	33,2	38,9	0,20	0,45	4,91	7,54
	Maximum	15,6	7,31	58,7	60,8	0,94	0,94	12,8	20,5
TPN	Dolina Lejowa	7,42	5,50	36,8	55,1	0,41	1,05	12,6	14,2
	Dolina Chochołowska	8,11	5,62	38,5	40,9	0,62	0,93	12,5	17,0
	Dolina Białego	7,83	4,81	49,0	49,9	0,46	0,52	16,1	21,5
	Wartość średnia	7,79	5,31	41,4	48,6	0,50	0,83	13,7	17,6
	SD	0,35	0,44	6,61	7,18	0,11	0,28	2,05	3,68
	CV, %	4,49	8,3	15,9	14,8	22,0	33,7	15,0	20,9
	Minimum	7,42	4,81	36,8	40,9	0,46	0,52	12,5	14,2
	Maximum	8,11	5,62	49,0	55,1	0,62	1,05	16,1	21,5
<b>Wartość średnia</b>		<b>9,27</b>	<b>5,90</b>	<b>43,7</b>	<b>50,5</b>	<b>0,52</b>	<b>0,80</b>	<b>10,2</b>	<b>16,3</b>
<b>SD</b>		<b>2,78</b>	<b>0,96</b>	<b>9,44</b>	<b>7,60</b>	<b>0,28</b>	<b>0,21</b>	<b>4,07</b>	<b>4,32</b>
<b>CV, %</b>		<b>30,0</b>	<b>16,3</b>	<b>21,6</b>	<b>15,1</b>	<b>53,8</b>	<b>26,3</b>	<b>39,9</b>	<b>26,5</b>
<b>Minimum</b>		<b>6,80</b>	<b>4,62</b>	<b>33,2</b>	<b>38,9</b>	<b>0,20</b>	<b>0,45</b>	<b>4,91</b>	<b>7,54</b>
<b>Maksimum</b>		<b>15,6</b>	<b>7,31</b>	<b>58,7</b>	<b>60,8</b>	<b>0,94</b>	<b>1,05</b>	<b>16,1</b>	<b>21,5</b>

Kozienickiej, natomiast rezerwat Załamanek położony jest wzdłuż ruchliwej drogi Radom – Kozienice.

## 5. Wnioski

1. Spośród analizowanych trzech gatunków mchów efektywność bioakumulacji metali ciężkich, zwłaszcza cynku, zmieniała się w szeregu *Pleurozium schreberi* > *Hylocomium splendens* > *Polytrichum commune*.

2. Badania depozycji metali ciężkich na obszarach leśnych wykorzystujące mchy jako biomonitory umożliwiają identyfikację lokalnych źródeł emisji o stosunkowo niedużej intensywności, np. ruchu drogowego na drogach powiatowych.

3. Tereny leśne Kozienickiego Parku Krajobrazowego i Tatrzańskie Parku Narodowego można zaliczyć do obszarów relatywnie „czystych”.



Tabela 4. Literaturowe zawartości metali w zielonych częściach mchów [mg/kg s.m.]

Table 4. Contents of heavy metals in green parts of mosses on the basis of literature data [mg/kg d.w.]

Miejsce <i>Place</i>	Gatunek mchu <i>Species of moss</i>	Cu	Zn	Ni	Pb	Źródło <i>Source</i>
Mazurski Park Krajobrazowy	<i>Pleurozium schreberi</i>	4,4	35,2	2,9	8,1	Godzik, Grodzińska 1991
	<i>Hylocomium splendens</i>	5,3	38,5	3,5	9,7	
Puszcza Białowieska	<i>Pleurozium schreberi</i>	5,40–11,0	45,7–225	6,82–21,0	7,57–20,2	Malzahn 2009
	<i>Pleurozium schreberi</i>	5,56 (3,60–7,98)	45,1 (36,3–59,7)	6,69 (4,13–14,74)	7,40 (4,81–11,22)	Malzahn, Wójcik 2012
Puszcza Niepołomska	<i>Pleurozium schreberi</i>	8,6 (5,25–12,48)	61,0 (38–108)	1,75 (0,30–6,05)	12,7 (3,5–21,0)	Szarek-Łu- kaszewska i in. 2002
Roztoczański Park Narodowy	<i>Pleurozium schreberi</i>	4,6–7,9	26,0–66,6	0,4–3,1	5,9–27,7	Raport WIOŚ 2009
Puszcza Biała	<i>Pleurozium schreberi</i>	8,6 (6,7–12,6)	37 (33–43)	3,4 (2,0–4,6)	8,4 (4,0–10,6)	Kozanecka i in. 2002
Małe Pieniny	<i>Pleurozium schreberi</i>	–	46,0 (41,0–53,0)	–	10,5 (7,5–17,5)	Panek, Szczepańska 2005
Obszary leśne w Finlandii (2000 r.)	<i>Pleurozium schreberi</i> <i>Hylocomium splendens</i>	3,96 ± 6,06	28,8 ± 8,54	1,83 ± 2,85	3,37 ± 1,42	Poikolainen i in. 2004
Niezanieczyszczony teren północno- -wschodniej Polski	<i>Pleurozium schreberi</i>	4,5 (3,1–5,3)	37 (22–103)	1,4 (1,0–1,9)	18 (5,6–105)	Grodzińska i in. 2003
Puszcza Augustowska	<i>Pleurozium schreberi</i>	4,2	42	1,37	3,1	Dmchow- ski i in. 2011
Niezanieczyszczone obszary leśne w Nor- wegii (11 stacji)	<i>Pleurozium schreberi</i>	2,4–8,1	26–64	0,85–2,4	1,7–24,0	Berg, Stein- nes 1997
Region Śląski	<i>Pleurozium schreberi</i>	9,97	168	–	55	Grodzińska i in. 2005
Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy	<i>Pleurozium schreberi</i>	97 (7,3–2040)	49 (31–110)	1,9 (0,1–3,5)	39 (9,9–410)	Grodzińska i in. 2003
Stalowa Wola, region przemysłowy	<i>Pleurozium schreberi</i>	21–29	64–194	3,2–9,6	7,5–50	Samecka- -Cymerman i in. 2006
Olkusz, region przemysłowy	<i>Pleurozium schreberi</i>	12,8	446 129–1990	4,45	158	Dmchow- ski i in. 2011
Wzdłuż drogi na trasie Kraków – Zakopane (5 m od drogi)	<i>Pleurozium schreberi</i>	23,0 ± 5,5 (18,9–29,3)	115 ± 56,7 (78,6–180)	10,4 ± 4,7 (7,3–15,8)	31,0 ± 20,5 (18,4–54,7)	Korzeniow- ska, Panek 2012

## 5. Literatura

- Berg T., Steinnes E., 1997:** Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as bio-monitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environ. Pollut.*, 98 (1): 61–71.
- Dmuchowski W., Gozdowski D., Baczewska A.H., Brągoszewska P., 2011:** The comparison bioindication methods in the assessment of environment of pollution with heavy metals. *Ochr. Śr. Zasobów Nat.*, 50: 170–179.
- Dudzik P., Sawicka-Kapusta K., Tybik R., Pacwa K., 2010:** Ocena stopnia zanieczyszczenia środowiska Wolińskiego Parku Narodowego metalami, dwutlenkiem siarki i azotem. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 11: 37–48.
- Godzik B., Grodzińska K., 1991:** Metale ciężkie w mchach Mazurskiego Parku Krajobrazowego. *Ochr. Przynr.*, 49 (I): 81–85.
- Grodzińska K., Frontasyeva M., Szarek-Lukaszewska G., Klich M., Kucharska-Fabiś M., Gundorina S.F., Ostrovnaya T.M., 2003:** Trace element contamination in industrial regions of Poland studied by mosses monitoring. *Environ. Monit. Assess.*, 87: 255–270.
- Grodzińska K., Szarek-Lukaszewska G., 2001:** Response of mosses to the heavy metal deposition in Poland – an overview. *Environ. Pollut.*, 114: 443–451.
- Grodzińska K., Szarek-Lukaszewska G., Frontasyeva M., Pavlov S.S. Gudorina S.F., 2005:** Multielement concentration in mosses in the forest influence by industrial emissions (Niepołomice Forest, S Poland) at the end of the 20th Century. *Pol. J. Environ. Stud.*, 14 (2): 165–172.
- Harmens H., Norris D.A., Steinnes E., Kubin E., Piispanen J., Alber R., Aleksiyenak Y., Blum O., Coşkun M., Dam M., De Temmerman L., Fernández J.A., Frolova M., Frontasyeva M., González-Miqueo L., Grodzińska K., Jeran Z., Korzekwa S., Krmar M., Kvietkus K., Leblond S., Liiv S., Magnússon S.H., Maňková B., Pesch R., Rühling Å., Santamaria J.M., Schröder W., Spiric Y., Suchara I., Thöni L., Urumov V., Zুরুkova L., Zechmeister H.G., 2010:** Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environ. Pollut.*, 158: 3144–3156.
- Józwiak M.A., 2009:** Możliwości wykorzystania epifitów do oceny zanieczyszczenia powietrza w centralnej części Gór Świętokrzyskich. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 10: 57–64.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999:** Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa.
- KASHUE 2009:** Inwentaryzacja emisji do powietrza SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, pyłów, metali ciężkich, NMLZO i TZO w Polsce za rok 2007. Warszawa, dostępne na stronie: [www.http://www.kobize.pl/materialy/Inwentaryzacje\\_krajowe/Raport\\_LRTAP\\_2007.pdf](http://www.kobize.pl/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/Raport_LRTAP_2007.pdf).
- Korzeniowska J., Panek E., 2012:** The content of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in selected plant species (moss *Pleurozium schreberi*, dandelion *Taraxacum officinale*, spruce *Picea Abies*) along the road Cracow – Zakopane. *Geomatics and Environmental Engineering*, 6 (1): 43–49.
- Kozanecka T., Chojnicki J., Kwasowski W., 2002:** Content of heavy metals in plant from pollution free region. *Pol. J. Environ. Stud.*, 11 (4): 395–399.
- Kozienicki Park Krajobrazowy**, oficjalna strona KPK: <http://www.kpk.przyroda.org>
- Malzahn E., 2009:** Biomonitoring środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej. *Ochr. Śr. Zasobów Nat.*, 40: 439–447.
- Malzahn E., Wójcik J., 2012:** Metody stosowane w bioindykacji środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej. *Acta Agrophysica*, 19 (2): 355–364.
- Markert B., Wunschmann S., Diatta J., Chudzińska E., 2012:** Innowacyjna obserwacja środowiska – bioindykatory i biomonitoring: definicje, strategie i zastosowania. *Ochr. Śr. Zasobów Nat.*, 53:115–153.
- Namieśnik J., Wardencki W., 2000:** Wykorzystanie roślinności w biomonitoringu środowiskowym. *Chem. Inż. Ekol.*, 7 (3): 189–205.
- Panek E., Szczepańska M., 2005:** Metale śladowe i siarka w wybranych gatunkach roślin w Małych Pieninach. *Gospod. Surowcami Min.*, 21 (1): 89–108.
- Poikolainen J., Kubin E., Piispanen J., Karhu J., 2004:** Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985–2000 using mosses as bioindicators. *Sci. Total Environ.*, 318: 171–185.
- Raport Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Lublinie 2009. Jakość podstawowych elementów środowiska.** 148–150; dostępny na stronie [www.wios.lublin.pl/tiki-download\\_file.php?fileId=37](http://www.wios.lublin.pl/tiki-download_file.php?fileId=37)
- Samecka-Cymerman A., Kosior G., Kempers A.J., 2006:** Comparison of the moss *Pleurozium schreberii* with needles and bark of *Pinus sylvestris* as biomonitors of pollution by industry in Stalowa Wola (southeast Poland). *Ecotox. Environ. Safe.*, 65: 108–117.
- Steindor K., Palowski B., Osińska S., Jagiello A.,**

- 2012:** Monitoring zanieczyszczenia metalami śladowymi drzewostanów świerkowych Beskidu Śląskiego i Żywieckiego. *Sylwan*, 156 (8): 593–598.
- Świercz A., 2004:** Rola bio wskaźników w monitoringu zanieczyszczeń środowiska i rekultywacji terenów przemysłowych. W: Strzyż M. (red.) *Perspektywy rozwoju regionu w świetle badań krajobrazowych. Problemy Ekologii Krajobrazu PAEK*, Kielce, 235–241, <http://www.paek.ukw.edu.pl/wydaw/vol12/swiercz2005.pdf>.
- Szarek-Lukaszewska G., Grodzińska K., Braniewski S., 2002:** Heavy metal concentration in the moss *Pleurozium schreberi* in the Niepołomice forest, Poland: Changes during 20 years. *Environ. Monit. Assess.*, 79: 231–237.
- Tatrzański Park Narodowy: 2013,** oficjalna strona TPN: <http://tpn.pl>.

## OCCURRENCE OF HEAVY METALS (CU, NI, PB AND ZN) IN MOSSES IN KOZIENICKI LANDSCAPE PARK AND TATRA NATIONAL PARK

### *Summary*

Heavy metal pollution is regarded as one of the most serious threats to the natural environment and also as a factor contributing to a poor condition of the forests. In Poland, combustion in manufacturing industry and in the municipal and residential sectors is mainly responsible for the release of heavy metals into the air. In the case of Pb and Zn an important role is played also by production processes and, in the case of Ni, combustion in energy and transformation industries as well.

Biomonitoring is often used to study the immission of heavy metals and their deposition in forest areas. Due to their omnipresence, characteristic structure and high tolerance of pollution, mosses turned out to be particularly useful for evaluation of heavy metal deposition in forest areas, particularly *Pleurozium schreberi* (Schreber's moss) which is very common in those areas.

The aim of this study was to examine the content of heavy metals (Cu, Zn, Ni and Pb) in mosses occurring in Koziences Landscape Park (KLP) and Tatra National Park (TNP) and to evaluate the pollution by the heavy metals of the two forest areas. Three moss species were used: *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens* and *Polytrichum commune*. Moss samples were collected from five sites in KLP (including three nature

reserves): Źródła Królewskie, Miodne and Załamanek as well as Poborskie Łąki and Kozie Ługi. In the TNP area the samples were collected from three valleys: Dolina Lejowa, Dolina Chochołowska and Dolina Białego.

The mean metal content in the green parts of the mosses forms a decreasing order: Zn > Pb ≈ Cu > Ni which is similar to the order formed by emission levels of these metals in Poland: Zn (1447 Mg/year) > Pb (543 Mg/year) > Cu (368 Mg/year) > Ni (179 Mg/year).

The contents of heavy metals in *Pleurozium schreberi* samples collected in the three TNP valleys do not differ significantly but the heavy metal content in the samples from Załamanek and Miodne nature reserves is considerably higher than in the other KLP areas. Taking into account the local factors, road traffic emission can be pointed out as a potential source of anthropopressure.

Comparing the obtained values of the content of heavy metal with the literature data for other forest areas, the heavy metal emission hazard for the investigated TNP and KLP areas can be regarded as relatively low. However, it is worth noting that the level of zinc was slightly higher in the *Pleurozium schreberi* samples (TNP – av. 94.9 mg/kg d.w. and KLP – 88.4 mg/kg d.w.).