

1.6. PROGRAM POMIAROWY D1: METALE CIĘŻKIE I SIARKA W POROSTACH

Katarzyna Sawicka-Kapusta (Uniwersytet Jagielloński w Krakowie)

CEL POMIARÓW:

Bardzo często przy niskich zanieczyszczeniach powietrza, metody fizykochemiczne nie wykrywają ich obecności albo wskazują śladowe ilości związków chemicznych. Nierzadko jest to zgodne z prawdą, ale czasami zbyt mała ilość punktów pomiarowych, lub wręcz pojedynczy punkt, dezinformują o prawdziwym stanie zanieczyszczenia powietrza. Metody biologiczne natomiast, stosujące żywe organizmy jako bioindykatory, wskazują jednak na występowanie zanieczyszczeń (Loppi i in. 1992). Organizmy identyfikują związki chemiczne albo morfologicznymi zmianami swojego ciała np. poprzez chlorozy i nekrozy aparatu asymilacyjnego roślin czy ąku

mulacją tych związków w swoich tkankach. Wśród bioindykatorów porosty są uniwersalne: np. zanieczyszczenie dwutlenkiem siarki wskazują występowaniem pewnych gatunków w naturalnym środowisku lub ich zanikiem, uszkodzeniem plechy czy wreszcie akumulacją siarki; Zanieczyszczenie metalami ciężkimi pokazują natomiast ich kumulacją w swoich plechach (Conti i Cecchetti 2001). Z tego właśnie względu biomonitoring powinien być szczególnie zalecany i stosowany do kontroli stanu środowiska, w tym także powietrza, aby wykrywać niepokojące obecnie w naszym kraju zjawisko ponownego pojawiania się zanieczyszczeń (Sawicka-Kapusta i Zakrzewska 2002, 2003, Sawicka-Kapusta i in. 2004).

ZALECANA METODYKA:

Porost *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. (pustułka pęcherzykowata) jest powszechnie stosowanym biowskaźnikiem do oceny zanieczyszczenia powietrza między innymi dwutlenkiem siarki i metalami ciężkimi, związkami organicznymi i radionuklidami. W badaniach wykorzystuje się występowanie tego gatunku w naturalnym środowisku pod warunkiem, że plechy pokrywają pnie drzew w dużej ilości (Sawicka-Kapusta i in. 1999). Jeśli, ze względu na wysokie skażenie powietrza związkami gazowymi lub z powodu innych czynników, porost ten znajduje się w niewielkich ilościach lub wcale nie występuje, można zastosować metodę transplantacji (Jeran i in. 1995). Polega ona na przenoszeniu żywych plech (transplantowaniu) z terenu czystego w tereny silnie zanieczyszczone. Metody tej nie można stosować na szeroką skalę w przypadku mchów i to jest dodatkowy argument uzasadniający stosowanie porostów do oceny zanieczyszczenia powietrza. Zanalizowanie plech zebranych lub transplantowanych na terenach Stacji ZMŚP będzie dodatkową informacją w zakresie rozpoznania stanu środowiska przyrodniczego.

Na terenie każdej powierzchni Stacji ZMŚP, co 2 lata, należy zebrać plechy porostu *Hypogymnia physodes*. Zbiór porostu należy dokonać w tym samym terminie we wszystkich siedmiu Stacjach Bazowych. Próby należy zebrać w lipcu, najlepiej z sosny i świerka rosnących w obrębie lasu, z wysokości 1,0-2,0 m nad ziemią. W danym punkcie z 23 drzew należy zebrać

po ok. 10 g świeżego materiału (porost). Punkty poboru powinny być równomiernie rozmieszczone na terenie Stacji, tak aby zebrać po 10-20 prób w zależności od jej powierzchni i lesistości. Zebrane plechy wraz z korą należy umieścić w oddzielnych papierowych kopertach i przechowywać w temperaturze pokojowej. Na kopercie należy napisać miejsce zbioru, datę i gatunek drzewa z którego została zebrana próba. Miejsce zebrania próby powinno być dokładnie zaznaczone na mapie obejmującej powierzchnię Stacji Bazowej ZMŚP tak, aby przy następnej ocenie zebrać próby z tych samych miejsc. Ponieważ ocena powinna wskazać źródła lokalne i zewnętrzne oraz kierunek napływu zanieczyszczeń docierających do terenu Stacji ZMŚP porosty należy zebrać na obrzeżu Stacji i w jej centrum. Porosty można zebrać wraz z korą lub bez niej nie wskazane jest posługiwanie się metalowym nożem. Jeżeli na Stacji Bazowej liczebność porostów jest duża to można wytyczyć stałe powierzchnie monitoringowe, jeśli ich liczebność jest niewielka to próby należy zebrać z całego obszaru Stacji.

W przypadku sporadycznego występowania gatunku *Hypogymnia physodes* lub dużego zanieczyszczenia powietrza należy, również co 2 lata, naterenie Stacji wykonać transplantację. Transplantacja powinna być sześciomiesięczna i obejmować dwa sezony: zimowy czyli grzewczy 15.X – 15.IV i letni (wegetacyjny) 15.IV – 15.X. Zaletą metody transplantacji jest określenie akumulacji zanieczyszczeń w określonym czasie oraz wskazanie źródła zanieczyszczenia. Ilość punktów z eksponowanymi porostami powinna być proporcjonalna do powierzchni Stacji i do stopnia jej zanieczyszczenia. W terenie czystym, nie zanieczyszczonym wycina się gałązki długości 20 cm pokryte plechami *H. physodes* i przywozi się je na teren w którym ma być wykonana transplantacja. Gałązki umocowuje się na pniach drzew na wysokości około 1,5 m. Po okresie sześciomiesięcznej ekspozycji zdejmuje się gałązki a plechy bez kory umieszcza się w papierowych kopertach z podaną datą i miejscem zbioru.

Metodyka oznaczania metali ciężkich i siarki

Plechki porostu *Hypogymnia physodes* należy oddzielić od kory, ponownie umieścić w czystych papierowych kopertach a następnie próby suszyć w temperaturze 60°C do stałej masy. Oddzielanie próbek powinno być wykonywane na czystym papierze z zachowaniem środków ostrożności, tak aby nie nastąpiło wtórne zanieczyszczenie próbek.

Metale ciężkie

Po wysuszeniu 0,5 g naważki plech należy rozdrobnić, umieścić w tyglach kwarcowych i zalać 10 ml mieszaniny stężonego kwasu azotowego i nadchlorowego w stosunku 4:1 (Pilegaard 1979). Zalane próby pozostawia się na 24 godziny w temperaturze pokojowej a następnie mineralizuje na łaźni elektrycznej przez okres trzech tygodni do momentu uzyskania jasnego, klarownego roztworu. Po odparowaniu do sucha, próby należy przesączyć i dopełnić wodą redestylowaną do objętości 10 ml. W podobny sposób należy przygotować ślepe próby odczynnikowe i materiał referencyjny (SRM 1573). W tak przygotowanych roztworach przy użyciu AAS (metodą płomieniową lub przy użyciu kuwety grafitowej), oznacza się stężenie metali.

Siarka

Siarką ogólną oznacza się metodą turbidymetryczną Buttersa–Chenry’ego. Metoda ta polega na pomiarze światła przepuszczonego przez zawiesinę koloidalną utworzoną przez siarkę z chlorkiem baru. Zmętnienie wywołane tą zawiesiną jest wprost proporcjonalne do stężenia siarki oznaczanej (Nowosielski 1968).

Do zlewki o pojemności 50 ml należy odważyć około 0,2 g wysuszonej, rozdrobnionej plechy, zalać 2 ml stężonego kwasu azotowego i pozostawić na noc w temperaturze pokojowej. Próby ogrzewa się na łaźni wodnej a po odparowaniu do każdej z nich dodaje się po 2 ml azotanu magnezu. Ponownie niemal do sucha odparowuje się wszystkie próby a następnie należy je spalić w piecu muflowym w temperaturze 450°C. Po ostudzeniu dodaje się po 5 ml 25 % HNO₃. Próby należy przesączyć do kolby miarowej o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski wodą redestylowaną. Do 30 ml przesącza odmierzonego do kolbki miarowej na 50 ml należy dodać 5 ml 50 % kwasu octowego, 3 ml 25 % HNO₃, 1 ml 85 % kwasu ortofosforowego oraz 1 g chlorku baru, dopełnić wodą redestylowaną do kreski i wywołać zmętnienie dodając 1 ml roztworu gumy arabskiej. Należy wykonać również serię roztworów wzorcowych dla krzywej kalibracyjnej. Używa się odpowiednio 0-20 ml roztworu wzorcowego MgSO₄ i postępując podobnie jak w przypadku prób właściwych doprowadza do zmętnienia. Dla każdego z roztworów wzorcowych i dla każdej próby należy zmierzyć ekstynkcję za pomocą spektrometru UV-VIS. Wszystkie wyniki przedstawia się w $\mu\text{g g}^{-1}$ suchej masy.

PARAMETRY POMIAROWE:

program podstawowy

Parametr	Kod parametru	Lista kodowa	Jednostka - dokładność (ilość miejsc dziesiętnych)	Częstotliwość pomiarów
Kadm Cd	CD	DB	ug/g.....2	1/ dwa lata
Ołów Pb	PB	DB	ug/g.....2
Cynk Zn	ZN	DB	ug/g.....0
Miedź Cu	CU	DB	ug/g.....1
Żelazo Fe	FE	DB	ug/g.....0
Chrom Cr	CR	DB	ug/g.....1
Nikiel Ni	NI	DB	ug/g.....1
Siarka S	S	DB	ug/g.....0

ZAPIS DANYCH W RAPORCIE ROCZNYM

Tabela. Średnie koncentracje (\pm SD) i zakres ($\mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) metali ciężkich i siarki w plechach porostu *Hypogymnia physodes* zebranych na terenie Stacji Bazowej ZMŚP.

Pierwiastek		Jednostka ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
		Średnia arytmetyczna	\pm SD	min - max
Kadm Cd	N =			
Ołów Pb	N =			
Miedź Cu	N =			
Cynk Zn	N =			
Żelazo Fe	N =			
Siarka S	N =			
Chrom Cr	N =			
Nikiel Ni	N =			

- Porównanie, na wykresach słupkowych, średnich koncentracji poszczególnych pierwiastków oznaczonych w porostach zebranych w kolejnych latach na terenie danej Stacji Bazowej (do sprawdzenia istotności różnic pomiędzy kolejnymi latami należy zastosować analizę wariancji).
- Porównanie, na wykresach słupkowych, stężeń poszczególnych pierwiastków w porostach zebranych na pojedynczych stanowiskach danej Stacji Bazowej w kolejnych latach .

W przypadku opracowania graficznego i statystycznego wyników transplantacji plech porostów, należy posilkować się wartością akumulacji danego pierwiastka w plechach. Wartość tą uzyskuje się poprzez odjęcie średniej wartości danego pierwiastka w próbach z terenu kontrolnego od stwierdzonego stężenia w pojedynczej próbie porostu transplantowanego na terenie Stacji Bazowej.

Tabela. Średnie koncentracje (\pm SD) i zakres ($\mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) metali ciężkich i siarki w plechach porostu *Hypogymnia physodes* transplantowanych na terenie Stacji Bazowej ZMŚP w sezonie letnim i zimowym.

Pierwiastek		Jednostka ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
Kadm Cd	N =	Średnia arytmetyczna	\pm SD	min - max
Ołów Pb	N =			
Miedź Cu	N =			
Cynk Zn	N =			
Żelazo Fe	N =			
Siarka S	N =			
Chrom Cr	N =			
Nikiel Ni	N =			

- Obliczenie akumulacji analizowanych pierwiastków dla sezonu zimowego lub letniego.
- Porównanie, na wykresach słupkowych, średnich akumulacji poszczególnych pierwiastków oznaczonych w porostach po transplantacji zimowej i letniej na terenie danej Stacji Bazowej (z tego samego roku).
- Porównanie, na wykresach słupkowych, średnich akumulacji poszczególnych pierwiastków oznaczonych w porostach po transplantacjach zimowych i letnich na terenie danej Stacji Bazowej (pomiędzy kilkoma różnymi latami). Istotność różnic w akumulacji metali ciężkich i siarki pomiędzy latami i sezonami należy sprawdzić przy pomocy analizy wariancji.
- Porównanie, na wykresach słupkowych, akumulacji poszczególnych pierwiastków w plechach transplantowanych na pojedynczych stanowiskach danej Stacji Bazowej w kolejnych latach.

ZAPIS DANYCH W BAZIE DANYCH ZMŚP

podprogram: D1 – metale ciężkie i siarka w porostach (wybrane parametry)

podprogram	obszar	instytucja	stanowisko	kod medium	lista medium	poziom	data	skala	parametr	lista parametru	wartość	wsk. jakości danych	wsk. typu danych	kod metody wstępnego przyg. próby	lista metod wstępnego przyg. prób y	kod metody analitycznej	lista metod analitycznych	jednostka	dotatkowe_info
1-2	3-6	7-8	9-11	12-19	20-21	22-25	26-35	36-38	39-48	49-50	51-57	58-58	59-59	60-65	66-67	68-70	71-72	73-102	103-132
tekst	tekst	tekst	tekst	tekst	tekst	liczba	tekst	liczba	tekst	tekst	liczba	tekst	tekst	tekst	tekst	tekst	tekst	tekst	tekst
D1	05ZM	WI	045	HYP PHYS	L2		2003-07-00		CD	DB	0,77			D4	DB	AAG	DB	ug/g	
D1	05ZM	WI	045	HYP PHYS	L2		2003-07-00		CU	DB	4,4			D4	DB	AAG	DB	ug/g	
D1	05ZM	WI	045	HYP PHYS	L2		2003-07-00		PB	DB	17,39			D4	DB	AAG	DB	ug/g	

Wartości podawane są dla poszczególnych stanowisk. W przypadku plech transplantowanych wartości należy zakodować oddzielnie dla sezonu zimowego i letniego.

W przypadku transplantacji plech porostów, należy posilkować się wartością akumulacji danego pierwiastka w plechach. Wartość tą uzyskuje się poprzez odjęcie średniej wartości danego pierwiastka w próbach z terenu kontrolnego od stwierdzonego stężenia w pojedynczej próbie porostu transplantowanego na terenie Stacji Bazowej.

- podprogram (kolumny 1-2) zawiera kod podprogramu,
- obszar (kolumny 3-6) – kod Stacji Bazowej,
- instytucja (kolumny 7-8) kod instytucji wykonującej pomiar,
- stanowisko (kolumny 9-11) kod stanowiska,
- kod medium (kolumny 12-19) kod medium (należy podać kod pustułki pęcherzykowej (HYP PHYS),
- lista kodowa medium (kolumny 20-21) kod listy (L2),
- poziom (kolumny 22-25) pole pozostaje puste,
- data (kolumny 26-35) format RRRR-MM-00,
- skala (kolumny(36-38) pole pozostaje puste,
- parametr (kolumny 39-48), kod parametru,
- lista parametru (kolumny 49-50) kod listy, która zawiera dany parametr (DB, ZM, IM),
- wartość (kolumny 51-57),
- wskaźnik jakości danych (kolumna 58)– patrz Aneks 11,
- wskaźnik typu danych (kolumna 59)– patrz aneks 10, pole pozostaje puste,
- kod metody wstępnego przygotowania próby (kolumny 60-65) - Aneks 4,

- lista kodowa metod wstępnego przygotowania próby (kolumny 66-67) (DB, ZM),
- kod metody analitycznej (kolumny 68-70) - Aneks 3,
- lista kodowa metod analitycznych (kolumny 71-72) (DB, ZM),
- jednostka (kolumny 73-102),
- dodatkowe_info (103 – 132) w przypadku plech transplantowanych należy umieścić wyrażenie **transplantacja plech**, w pozostałych przypadkach pole pozostaje puste.

LITERATURA

- Conti M.E., Cecchetti G.**, 2001: Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environ. Pollut.*, 114, 471-492.
- Jeran Z., Byrne A.R., Batic F.**, 1995: Transplanted epiphytic lichens as biomonitors of air contamination by natural radionuclides around the ZIROVSKI VRH uranium mine, Slovenia. *Lichenologist*, 27, 375-385.
- Loppi S., Corsini A., Chiti F., Bernardi L.**, 1992: Air quality bioindication by epiphytic lichens in central- northern Italy. *Allionia*, 31, 1071-19.
- Nowosielski O.**, 1968: Metody oznaczania potrzeb nawożenia. PWRiL. Warszawa.
- Pilegaard K.**, 1979: Heavy metals in bulk precipitation and transplanted *Hypogymnia physodes* and *Dicranoweisia cirrata* in the vicinity of a Danish steelworks. *Water, Air and Soil Pollut.*, 11, 77-91.
- Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M.**, 2002: Zanieczyszczenie powietrza w Świętokrzyskim Parku Narodowym w latach 1991-2001 na podstawie biowskaźnika *Hypogymnia physodes*. Kieleckie Wydawnictwo Naukowe, Kielce, Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego, 3, 83-86.
- Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M.**, 2003: Ocena zanieczyszczenia powietrza na Stacjach Bazowych Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego w 2001 roku. W: Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego: Funkcjonowanie i monitoring geosystemów Polski ze szczególnym uwzględnieniem zjawisk ekstremalnych, W. Bochenek, E. Gil (red.). Biblioteka Monitoringu Środowiska: 20-29.
- Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Bydłoń G.**, 2004: Koncentracje metali ciężkich i siarki w porostach transplantowanych w sezonie zimowym 2002/2003 na terenie Stacji Bazowych ZMŚP. W: Funkcjonowanie i monitoring geosystemów w warunkach narastającej antropopresji. M.Kejna, J.Uscka (red.). Biblioteka Monitoringu Środowiska: 365-372.
- Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Idzi G., Jasińska K., Budka D., Damek M., Gdula-Argasińska J.**, 1999: Ocena zanieczyszczenia polskich parków narodowych metalami ciężkimi, przy pomocy porostu *Hypogymnia physodes*, jako biowskaźnika. Ekspertyza. ZMŚ, INoŚ, Uniwersytet Jagielloński, Kraków.