

Metodyka badań geochemicznych gleb i biowskaźników roślinnych

Zdzisław M. Migaszewski*

Methodology for the geochemical investigation of soils and plant bioindicators

S u m m a r y. The specific aims of biomonitoring recording pollution of nature environment are: (i) determine basic soil type profiles (podzols, cambisols, lavisols, etc) located within model areas of Poland differently impacted by atmospheric emissions, (ii) collect samples from each genetic soil horizon (and subhorizon, if possible), as well as from hostrock and groundwaters (from nearby spring or well, if samples are available), (iii) do phytosociologic survey for each biomonitoring plot, (iv) collect samples of lichens *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) bark, and one- and two-year Scots pine needles, as well as one of the moss species *Entodon schreberi* Hedw., *Hylocomium splendens* Hedw., or *Hypnum cupressiforme* Hedw., (v) estimate baseline element and organic compound concentration ranges, as well as stable sulfur isotope ratios in soils, selected plant species and groundwaters; in addition, the scope of analysis should include pH pine bark, and exchange cations, pH, Hh, TIC, TOC and basic physical parameters in soils.

The results derived from this study would enable: (i) evaluate which and to what extent concentration levels of chemical elements and organics are "natural" or "anthropogenic", (ii) trace mobility of chemical elements and organics in different soil type profiles and its influence on groundwaters, (iii) assess geochemical interaction of the soil-rock-plant bioindicator system, (iv) determine biogeochemical affinity between different chemical constituents, (v) assess reaction of bioindicators and vascular plants to air pollution.

The determined biogeochemical plots would be included in the State Environmental Monitoring Network. Based on the same methodology and the same research group, the scope of investigation ought to be repeated every 3 or 5 years.

Badania geochemiczne gleb i biowskaźników roślinnych, w świetle wzrastającego skażenia środowiska przyrodniczego, nabierają obecnie coraz większego znaczenia. W związku z powyższym koniecznością staje się stosowanie jednolitej i spójnej metodyki badań, umożliwiającej porównywanie wyników uzyskiwanych przez różne zespoły badawcze. Podstawowym celem takich badań jest nie tylko określenie stopnia koncentracji różnych składników chemicznych, w tym także toksycznych, na danym obszarze, lecz również wskazanie ich potencjalnych źródeł pochodzenia.

Najważniejszym „nośnikiem” zanieczyszczeń jest atmosfera. Skażenie powietrza atmosferycznego stanowi jedno z podstawowych zagrożeń życia ludzkiego, a eliminacja jego destrukcyjnego wpływu na różne elementy środowiska przyrodniczego należy do najważniejszych problemów współczesnej cywilizacji, wymagających szybkiego rozwiązania (Kozłowski, 1994). Atmosferę charakteryzuje wyjątkowo wysoka dynamika obiegu pierwiastków, wśród których rtęć oraz szereg ich związków chemicznych posiadają charakter toksyczny. Emisje skażeń są w stanie rozprzestrzeniać się na znaczne odległości sięgające kilku tysięcy

kilometrów. Zawarte w powietrzu gazy, aerozole i cząstki stałe oddziałują bezpośrednio na biosferę, pedosferę, hydrosferę i litosferę. Najbardziej spektakularnym przejawem zanieczyszczeń atmosferycznych są kwaśne deszcze i mgły, związane ze znacznymi emisjami tlenków siarki i azotu (Manahan, 1994; Freemantle, 1995).

Inne rodzaje zanieczyszczeń wprowadzane do środowiska przyrodniczego, jak np. ścieki, odpady przemysłowe oraz komunalne, wycieki paliw, środki chemiczne stosowane w rolnictwie, itp. mają charakter lokalny, aczkolwiek zasięg ich oddziaływania na gleby, wody powierzchniowe i podziemne, a także florę i faunę może być dość znaczny.

Wykorzystanie gleb i biowskaźników roślinnych do oceny skażenia środowiska przyrodniczego

Kluczową rolę w ocenie stopnia skażenia środowiska przyrodniczego pod wpływem emisji atmosferycznych odgrywają gleby oraz biowskaźniki roślinne (szczególnie porosty, mchy, sosny, jodły i świerki). Wymienione substraty wyróżniają się nie tylko dużym zasięgiem i ważną pozycją w ekosystemach lądowych, lecz również spełniają podstawowe warunki określające ich przydatność do monitoringu (Grodzińska, 1980, 1983; Boratyński, 1983; Fabiszewski i in., 1983; Molski i in., 1983; Cieśliński & Jaworska, 1986; Kiszka, 1986; Fałtynowicz i in., 1991; Manninen i in., 1991, 1995a, b; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; USDA ..., 1993; Manninen & Huttunen, 1995; Dmuchowski & Bytnerowicz, 1995; Migaszewski, 1996a, b, 1997; Migaszewski & Paśtański, 1996; Migaszewski & Gałuszka, 1997). Stanowią one również swoisty pomost łączący sferę abiotyczną i biotyczną.

Stopień skażenia gleb rzutuje na jakość wód powierzchniowych i podziemnych, podobnie jak biowskaźników pośrednio na zasięg degradacji ekosystemów. Należy tu jednak podkreślić, że reakcja roślin na skażenia powietrza jest bardziej złożona i zależy od wielu czynników klimatycznych, topograficznych, edaficznych (związanych z właściwościami fizycznymi, chemicznymi i biotycznymi gleby), fizjologicznych i genetycznych. Miarą złożoności omawianego problemu jest przykład porostów, w których chelatujące metale kwasy organiczne są wytwarzane w coraz to większych ilościach na terenach wyżej położonych. W wyniku tego zjawiska dochodzi w sposób naturalny do podwyższenia zawartości metali w plechach porostów, rosnących w górach (Greene, 1993). Należy również przypuszczać, że w okresach wzmożonego metabolizmu, rośliny, w tym również biowskaźniki, ujawniają zwiększoną asymilację wielu metali.

W przypadku gleb, skażenie powietrza prowadzi do wzrostu zawartości siarki, metali ciężkich i toksycznych (arsenu, chromu, kadmu, ołowiu, rtęci) oraz związków organicznych (w tym wielopierścieniowych związków aromatycznych, chlorobifenyli, fenoli i pestycydów) w poziomie organicznym (O) lub próchnicznym (A). Szczególnie interesującym kolektorem wymienionych składników chemicznych wydaje się być podpoziom butwinowy (Ofh), tworzący często cienką warstwę mięszości ok. 2–3 cm spoczywającą na poziomie A. Poszczególne pierwiastki chemiczne przemieszczają się w zróżnicowanym tempie do niżej poło-

*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce

zonych poziomów glebowych oraz skały macierzystej, oddziałując bezpośrednio na wody podziemne. Należy tu podkreślić, że pierwiastki śladowe pochodzenia antropogenicznego są bardziej mobilne niż ich odpowiedniki pochodzenia naturalnego (Kabata-Pendias, 1993).

Zachowanie się wielu metali ciężkich i toksycznych oraz związków organicznych w glebach zależy więc nie tylko od ich pochodzenia, formy i całkowitej koncentracji, lecz również od właściwości samego substratu—odczynu pH, struktury i tekstury, zawartości i rodzaju substancji organicznej i minerałów ilastych, itp. Gleby rejestrują również większość anomalii geochemicznych występujących w podłożu skalnym. Zjawisko to jest wykorzystywane w prospekcji złóż metali (Dunn i in., 1992). Przykładem występowania lokalnych anomalii glebowych, związanych z żyłową i rozproszoną mineralizacją polimetaliczną w dewońskich skałach węglanowych, jest rejon Miedzianki—Chęciny w Górach Świętokrzyskich (Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1997).

Jeśli gleba jest silnie zanieczyszczona metalami toksycznymi, wówczas rośliny pobierają pierwiastki chemiczne niezbędne do ich procesów życiowych z niższych partii profilu glebowego, pomijając strefy skażone (Tyler i in., 1989). Na uwagę zasługuje również fakt, że rośliny naczyniowe mogą absorbować niektóre metale bezpośrednio z podłoża skalnego z pominięciem substratu glebowego. Klasyycznym tego przykładem jest świerk *Picea mariana* (Miller) BSP (*black spruce*) rosnący w rejonie uranonośnej formacji Athabaska Sandstone w prowincji Saskatchewan, Kanada. W przeciwieństwie do poziomu glebowego Bf, gałązki wymienionego gatunku wykazywały wyraźnie zróżnicowaną zawartość uranu (tab. 1). W omawianym przypadku anomalie w składzie chemicznym roślin (a nie gleb) doprowadziły do odkrycia dużego złoża uranu.

Zdaniem autora na obszarze Polski do biomonitoringu powietrza atmosferycznego w aspekcie zmiany jego składu chemicznego, nadają się najlepiej porosty listkowane z gatunku *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. rosnące na korze sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* L., mchy *Entodon schreberi* Hedw., *Hylocomium splendens* Hedw. i *Hypnum cupressiforme* Hedw. oraz sosny *Pinus sylvestris* L. (igły jednoroczne i dwuletnie). Wymienione gatunki występują na znacznych obszarach Europy, rejestrując przy tym skażenie powietrza przez większą część roku.

Należy również pamiętać o tym, że wymienione biowskaźniki, a szczególnie igły drzew szpilkowych, absorbują również, za pośrednictwem macierzystego drzewa, składniki chemiczne zawarte w glebie i podłożu skalnym (USDA ..., 1993). Mając na uwadze powyższy fakt, zakres badań winien również obejmować zewnętrzną warstwę kory sosny, ponieważ rejestruje ona maksymalną w drzewie koncentrację szeregu pierwiastków chemicznych. Przykładem zróżnicowanego rozkładu metali w różnych częściach anatomicznych i morfologicznych drzew są oznaczenia zawartości złota w sośnie *Pinus banksiana* Lamb. (*jack pine*) w rejonie kopalni Ni—Cu—Pt—Pd—Au Rottenstone, Saskatchewan (tab. 2).

Pobieranie próbek gleb, skał i biowskaźników roślinnych

Przed wykonaniem profilu glebowego oraz pobraniem próbek gleb i biowskaźników, należy sporządzić kartę informacyjną, zawierającą dane podstawowe dotyczące wszystkich stanowisk badawczych: współrzędne geograficzne, warunki topograficzne, datę opróbowania, stan pogody,

temperaturę powietrza, itp. Dodatkowo, każde stanowisko winno być pokryte zdjęciem fitosocjologicznym, przedstawiającym stopień pokrycia powierzchni przez poszczególne gatunki roślin (Bróz & Gałuszka [W:] Migaszewski, 1997).

Próbki gleb i roślin należy pobierać w miesiącach letnich, z uwagi na pełnię okresu wegetacyjnego. Podczas opróbowania powinna zawsze obowiązywać zasada BĄDŹ KONSEKWENTNY. Próbki brzdowe gleb należy pobierać z każdego wydzielonego poziomu (i podpoziomu) genetycznego (FAO/UNESCO, 1974; *Praca zbiorowa*, 1989), a nie z określonego interwału (np. 0–20 cm), natomiast plechy porostów i igły sosny z pojedynczych drzew o zbliżonych wieku i średnicy pnia, jednakowej ekspozycji na światło słoneczne oraz z tej samej wysokości (Heck i in., 1978; USDA ..., 1993). Igły sosny powinno się pobierać ze szczytowych partii drzew. Zewnętrzną warstwę kory sosny najlepiej jest oddzielić w trakcie opróbowania, a nie przygotowania próbek w laboratorium. Zakres opróbowania powinien również objąć skałę macierzystą oraz wodę z najbliższego źródła lub studni.

Próbki gleb i skał pobiera się w ilości około 0,5–1,0 kg, natomiast plech porostów, kory, mchów oraz jednorocznych i dwuletних igieł sosny odpowiednio 40–50 g.

Ponieważ wiele oznaczanych pierwiastków występuje w ilościach śladowych (rzędu $\mu\text{g g}^{-1}$ i $\mu\text{g kg}^{-1}$), dlatego też w trakcie opróbowania oraz przechowywania, transportu i przygotowywania próbek do badań laboratoryjnych należy zachować szczególną ostrożność, zmniejszając do minimum wpływ wszelkich zanieczyszczeń zewnętrznych. W przypadku pobierania próbek do oznaczenia pierwiastków chemicznych powinno używać się teflonowych skrobaków i łopatek lub nożyczek, noży i dłut ze stali nierdzewnej oraz czystych rękawiczek chirurgicznych. Z kolei, podczas opróbowania na zawartość związków organicznych nie powinno stosować się narzędzi wykonanych z mas plastycznych. W obu przypadkach należy unikać wpływu dymu papierosowego lub spalin samochodowych, noszenia biżuterii lub innych przedmiotów wykonanych z oznaczanych metali, itp. Próbki po uprzednim oczyszczeniu z różnych domieszek oraz wysuszeniu, celem uniknięcia rozwoju pleśni i mikroorganizmów, prowadzących do redystrybucji składników chemicznych, należy przechowywać w podwójnych torebkach papierowych lub w woreczkach z papieru woskowanego, natomiast wody w butelkach polietylenowych. W przypadku stosowania woreczków nylonowych, próbki powinno się wysuszyć w dniu ich pobrania.

Przygotowanie próbek i procedura analityczna

Dla określenia stopnia skażenia poszczególnych poziomów glebowych analizuje się całe próbki, a nie poszczególne frakcje uziarnienia. Z kolei szczegółowe badania rozkładu zawartości pierwiastków śladowych, np. Cd, Pb i Zn (Chłopecka i in., 1996), między pięcioma frakcjami/formami („wymienialną—ilastą”, „węglanową”, „tlenkową—Fe—Mn”, „organiczną i/lub siarczkową” oraz „rezidualną”) wykonuje się metodą sekwencyjnej analizy ekstrakcyjnej (Tessier i in., 1979).

Próbki gleb suszy się w temperaturze pokojowej, a po odrzuceniu liści, igieł i gałązek, rozdrobnia w mechanicznym młynku agatowym, a następnie przesiewa z zachowaniem frakcji poniżej 2,0 mm. Część próbek zostaje kolejno rozdrobniona w młynku ceramicznym do frakcji poniżej 0,18 mm, a uzyskany materiał przeznaczony do analiz chemicznych.

Materiał organiczny umieszcza się w zlewkach teflono-

Tab. 1. Zawartość uranu w gałązkach świerku *Picea mariana* (Miller) BSP i poziomie glebowym Bf w rejonie formacji Athabaska Sandstone, Saskatchewan (Dunn i in., 1992)

Stanowiska świerku	Uran w $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm)	
	gałązki	gleba
1	5	1,9
2	8	2,4
3	20	2,5
4	26	2,0
5	113	1,9
6	226	1,8
7	303	1,8
8	408	1,8
9	486	2,0
10	886	1,9

wych, przepłukuje wodą zdejonizowaną i suszy w temperaturze pokojowej. Czynność tą powtarza się trzy razy. Zdaniem niektórych badaczy nie powinno się w ogóle przepłukiwać próbek organicznych (szczególnie igieł lub liści), ponieważ w trakcie tego procesu usuwa się nie tylko zbędny pył płonny i/lub mineralny oraz pyłki zawierające wysokie koncentracje metali, lecz również łatwo rozpuszczalne związki metali występujące na powierzchniach igieł (liści) lub w ich woskach epikutikularnych. Oznaczenia wielu pierwiastków (As, Au, Ba, Co, Fe, K, Mo, Sb i Zn) w gałązkach i liściach bylicy *Artemisia tridentata* Nutt. oraz korze sosny wydmoowej (lodgepole pine) *Pinus contorta* Dougl. ex Loud wykazały, że płukanie próbek przez jedną godzinę wodą zdejonizowaną w systemie ultradźwiękowym powoduje jedynie spadek zawartości potasu (Dunn i in., 1992).

Następnie badany materiał umieszcza się na sitach płastykowych, przemywa powtórnie wodą zdejonizowaną i suszy wstępnie w temperaturze pokojowej oraz finalnie w suszarce w temperaturze ok. 40°C (przez 24 h). Po wysuszeniu, próbki rozdrabnia się w młynku Fritscha, odsiewa do frakcji poniżej 2,0 mm, a następnie spopiela w piecu elektrycznym w temperaturze 450°C. próbki przeznaczone do oznaczeń lotnych pierwiastków (np. Hg, Cd, As) rozтворя się w zamkniętym systemie mikrofalowym.

Z badanej ilości, 10% próbek wybranych losowo poddaje się rutynowym badaniom kontrolnym, a 5% w odniesieniu do wzorców międzynarodowych.

W przypadku gleb szczególnie newralgicznym punktem, mającym decydujący wpływ na końcową interpretację uzyskanych wyników, jest użycie właściwego i o jak możliwie najniższym stężeniu roztworu trawiącego próbkę (Górecka i in., 1993). Najczęściej próbkę trawi się przy użyciu wody królewskiej. Stosowanie zbyt stężonych kwasów (HF i HClO) powoduje całkowite rozpuszczenie prób-

Tab. 2. Zawartość złota w różnych częściach anatomicznych i morfologicznych pojedynczego drzewa sosny *Pinus banksiana* Lamb. w pobliżu kopalni Rottenstone, Saskatchewan (Dunn i in., 1992)

Części anatomiczne i morfologiczne sosny	Au w $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb)
pień:	
a) wewnętrzna część drewna	15
b) zewnętrzna część drewna	28
c) wewnętrzna warstwa kory	32
d) zewnętrzna warstwa kory	140
gałązka dwuletnia	17
gałązka jednoroczna	24
igły jednoroczne	15

ki, przy czym oznaczone zawartości pierwiastków reprezentują wartość średnią, powstałą z nałożenia się czynników antropogenicznych i naturalnych.

Do oznaczania pierwiastków chemicznych stosuje się szereg nowoczesnych metod, wśród których największe uznanie zdobyła emisyjna spektrometria masowa z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-MS). Do analiz na bardzo małych próbkach, np: rocznych przyrostach w przewierconych rdzeniach pni drzew, wykorzystuje się laserową modyfikację wymienionej metody (LA-ICP-MS) (King, 1995). W niektórych krajach europejskich (np. w Wielkiej Brytanii, krajach skandynawskich) korzysta się powszechnie z fluorescencji rengenowskiej (XRF). Umożliwia ona wykonywanie oznaczeń na próbkach suchych, pomijając tym samym uciążliwą procedurę rozpuszczania. Jednak w porównaniu z ICP-AES lub ICP-MS, charakteryzuje się ona niższą wykrywalnością szeregu pierwiastków śladowych. XRF nadaje się najlepiej do oznaczeń pierwiastków pospolitych (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, itp).

Oznaczenia związków organicznych w próbkach stałych przeprowadza się w ekstraktach dichlorometanowych metodą wzorca zewnętrznego najczęściej przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem spektrometrem masowym (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i fenole) lub z detektorem wychwyty elektronów (polichlorobifenyle i pestycydy chloroorganiczne). WWA, pestycydy i fenole w wodach oznacza się metodą chromatografii cieczowej.

Duże znaczenie, szczególnie w zakresie ustalenia lokalizacji źródła skażeń, posiadają oznaczenia stabilnych izotopów siarki (^{34}S do ^{32}S) (Krouse, 1977, 1978; Case & Krouse, 1980; Herzig i in., 1989; Nriagu & Glooschenko, 1992; Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1997) i ołowiu (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) (Jaakkola i in., 1983; Church, 1993). Ze względu na koszt i szybkość wykonania analizy, szerokie zastosowanie znalazły izotopy siarki. Niekiedy są one jedynymi wskaźnikami w ustalaniu źródła emisji przemysłowych. Dzięki wartościom ^{34}S , a nie określone spektrum pierwiastków śladowych, udało się udowodnić negatywne oddziaływanie dwóch elektrowni węglowych, położonych w Craig i Hayden (Yampa Valley), na obszar Mt. Zirkel Wilderness, Routt Nat'l Forest (NW Kolorado) (Jackson — mat. niepubl.). Oznaczenia stabilnych izotopów siarki wykonuje się na SO przy użyciu spektrometru mas.

W przypadku gleb dokonuje się również oznaczeń zawartości kationów wymiennych (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), uziarnienia, gęstości objętościowej, porowatości, strat prażenia, odczynu pH, kwasowości hydrolytycznej (Hh), TIC, TOC, itp.

W badaniach nad morfologią ziaren mineralnych, obecnością chloroz i/lub nekroz w roślinach, itp, wykorzystuje się mikroskopy optyczne i elektronowe. Zawartość poszczególnych faz mineralnych w glebach i pyłach określa się za pomocą rentgenowskiej analizy dyfraktometrycznej. Rozkład pierwiastków w mikroobszarze wyznacza się metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Skały podłoża bada się metodami petrograficznymi.

Podsumowując, zakres stosowanych analiz geochemicznych (w nawiasach podano pierwiastki lub związki chemiczne o najwyższej wykrywalności dla danej metody) obejmuje (Dunn i in., 1992; Manahan, 1994; King, 1995):

1) emisyjną lub masową spektrometrię atomową z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES lub ICP-MS) (Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Si, Sr, Ti, Y, V, Zr, Zn),

2) atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS) (Al, Ba,

Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Si, Sr, Ti, V, Zn),

3) fluorescencję rengenowską (XRF) (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr),

4) aktywację neutronową (INAA) (pierwiastki ziem rzadkich, As, Au, Ba, Br, Co, Cr, Hf, Ir, La, Na, Os, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Ta, W),

5) klasyczną analizę chemiczną:

metodę wagową (SO, S),

metodę spektrofotometryczną (Fe, Mn, Mo, W, Th, Ti, Zr, kationy wymienne),

metodę kompleksometryczną (Al, Ca, Mg),

metodę fluorymetryczną (U),

metodę z elektrodą jonoselektywną (F),

pomiar pH,

metodę miareczkowania kulometrycznego (C i S),

6) fluorymetrię laserową (U),

7) chromatografię gazową (GC, GC-MS) (węglowodory i PCB),

8) chromatografię cieczową (HPLC) (WWA, fenole i pestycydy w wodach),

9) spektrofotometrię w podczerwieni (IR) (ekstrakty ropochodne),

10) elektroforezę kapilarną (CE) (aniony w wodach),

11) spektrometrię masową (stabilne izotopy siarki i ołowiu).

Oprócz wyżej wymienionych badań, wykonuje się również oznaczenia tempa fotosyntezy (drogą pomiaru przyswajania CO₂), degradacji chlorofilu do feofityny (metodą fotometryczną) oraz zmiany fluorescencji chlorofilu w badanych biowskaźnikach. Wymienione parametry pozwalają ocenić integralność fotosystemów na tle określonych zanieczyszczeń (Arb i in., 1990; USDA ..., 1993).

Do rzadkości należy prowadzenie badań biogeochemicznych w sprzężeniu z bezpośrednimi pomiarami jakości powietrza (Krouse, 1978). Stosowanie przenośnych zautomatyzowanych urządzeń pomiarowych napotyka na szereg trudności natury technicznej. Należy do nich pobranie odpowiedniej ilości próbki (np. pyłów) do oznaczeń laboratoryjnych, co wymaga bezawaryjnej pracy urządzenia przez okres co najmniej dwóch tygodni.

Prezentacja wyników badań

Dla wychwycenia pewnych ogólnych prawidłowości w rozkładzie przestrzennym składników chemicznych stosujemy analizę statystyczną. Pozwala ona na uzyskanie wartości reprezentatywnych dla danej populacji złożonej z dużej ilości danych. W użyciu są metody dla jednej zmiennej (średnia, moda, odchylenie standardowe, itp). Dość popularna jest tu analiza resztowa lub regresji. Powszechnie stosuje się też metody dla wielu zmiennych (analiza podstawowych składników, czynników, itp).

Należy unikać „przesadnej” interpretacji uzyskanych wyników i tak na przykład różnice rzędu 1–2 µg g⁻¹ w zawartościach wielu metali mogą być związane z sumarycznym błędem powstałym na etapach pobierania, przygotowania i analizy próbki, a nie z określonymi procesami biogeochemicznymi.

W przypadku opróbowania w siatce, rozkład przestrzenny poszczególnych składników chemicznych przedstawia się na ogół w formie „warstwicznej” (izolinii o określonych koncentracjach). Taką prezentację wyników zastosowano w atlasach geochemicznych gleb oraz osadów morskich i je-

ziornych opracowanych przez Państwowy Instytut Geologiczny (Lis, 1992; Lenartowicz, 1994; Szczepańska & Uściłowicz, 1994; Lis & Pasieczna, 1995a, b, c; Pasieczna, Siemiątkowski & Lis, 1995). Metoda ta pozwala na uchwycenie anomalii geochemicznych, które mogą być w kolejnym etapie bardziej szczegółowo rozpoznane na drodze zagęszczonego opróbowania (mniejszych rozmiarów oczek siatki).

W USA i w wielu krajach Europy stosowana jest powszechnie metoda „sztangi” i ANOVA (Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1997 i literatura w nich cytowana). Pozwala ona na uzyskanie przy minimalnej liczbie pobranych próbek (rzędu kilkudziesięciu) wyczerpujących informacji odnośnie średnich geometrycznych oraz obserwowanych i oczekiwanych zakresów koncentracji poszczególnych składników chemicznych, jak również ich procentowego rozbitcia na poszczególne poziomy (odległości).

Dotychczasowe doświadczenia wskazują jednak, że najlepszą formą przedstawienia uzyskanych wyników badań jest wykonanie profilów koncentracji poszczególnych składników chemicznych (Y — koncentracja w %, µg g⁻¹ lub µg kg⁻¹, X — głębokość/odległość).

W przypadku roślin, trendy w zmianach koncentracji określonych składników chemicznych w rozpatrywanym przedziale czasowym, rejestruje się najlepiej na pojedynczych egzemplarzach, np. w jednorocznych igłach sosny zwyczajnej pobranych z tego samego drzewa (lub gałęzi) o tej samej porze roku w okresie trzech lub pięciu lat.

Wnioski końcowe

Rekapitulując, do realizacji programu monitoringu skażeń powietrza na podstawie badań biogeochemicznych należałoby:

— wyznaczyć na obszarach strategicznych, charakteryzujących się różnym stopniem skażenia powietrza, reперowych profili glebowych obejmujących kilka podstawowych typów gleb (bielicoziemne, brunatne, płowe, glejbielico-we, itp.),

— opróbować każdy poziom (w miarę możliwości podpoziom) genetyczny gleby oraz skałę macierzystą; w miarę możliwości pobrać próbkę wody ze źródła lub studni,

— sporządzić zdjęcie fitosocjologiczne wytypowanych stanowisk badawczych,

— pobrać z rejonu badań próbki plech porostów *Hypogymnia physodes*, tkanek mchów (jeden z gatunków — *Entodon schreberi*, *Hylocomium splendens* lub *Hypnum cupressiforme*), kory oraz jednorocznych i dwuletnich igieł sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris*,

— dokonać oznaczenia szerokiego spektrum pierwiastków chemicznych (ponad 30), podstawowych grup związków organicznych, składu izotopowego siarki oraz dodatkowo pH w korze sosny oraz pH, TIC, TOC i wielu podstawowych parametrów fizycznych w glebach.

Realizacja powyższego programu umożliwiłaby:

— określenie jaki poziom koncentracji poszczególnych pierwiastków chemicznych lub związków organicznych należy uznać za „naturalny” a jaki za „antropogeniczny”. Podawane w literaturze wartości graniczne budzą często wiele wątpliwości (Heck i in., 1978; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Migaszewski i in., 1996),

— przesłedzenie przemieszczania się pierwiastków chemicznych i związków organicznych w różnych profilach glebowych oraz ich wpływu na wody podziemne; pozwoliłoby to również na zbadanie interakcji geochemicznej w systemie gleba-skała-biowskaźniki roślinne,

— wyznaczenie powinowactwa geochemicznego między poszczególnymi składnikami chemicznymi,
— ocenę zróżnicowanych reakcji biowskaźników i roślin naczyniowych na skażenia atmosferyczne.

Wyznaczone stanowiska badawcze winny stanowić element Państwowego Monitoringu Środowiska. Zakres wymienionych badań byłby powtarzany co 3 lub 5 lat przez ten sam zespół badawczy, przy zachowaniu identycznej metodyki badań.

Autor składa podziękowanie kolegom ze Służby Geologicznej Stanów Zjednoczonych w Denver: dr L. L. Jacksonowi, dr P. J. Lamothe, dr J. G. Crock'owi i dr M. A. Chaffee za dyskusję szczególnie w trakcie prac terenowych w Polsce i USA oraz dostarczenie literatury z zakresu metodyki badań. Autor dziękuje również prof. dr hab. S. Kozłowskiemu za zainspirowanie do napisania niniejszego artykułu, jak również recenzentowi za krytyczne i cenne uwagi.

L i t e r a t u r a

- ARB C. von, MUELLER C., AMMANN K. & BRUNOLD C. 1990 — *New Phytologist*, 115: 431–437.
- BORATYŃSKI J. 1983 — [W:] *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*. Mat. pokonf., J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 157–169.
- CASE J. W. & KROUSE H. R. 1980 — *Oecologia* (Berlin), 44: 248–257.
- CHEŁOPECKA A., BACON J. R., WILSON M. J. & KAY J. 1996 — *J. Environ. Qual.*, 25: 69–79.
- CHURCH S. E. 1993 — *Geochemical and lead-isotope data from stream and lake sediments, and cores from the upper Arkansas River drainage: Effects of mining at Leadville Colorado on heavy-metal concentration in the Arkansas River*. U. S. Geol. Surv. Open-File Report 93–534: 1–61.
- CIEŚLIŃSKI S. & JAWORSKA E. 1986 — *Acta Mycologica*, 22: 3–14.
- DMUCHOWSKI W. & BYTNEROWICZ A. 1995 — *Environ. Pollut.*, 87: 87–104.
- DUNN C. E., ERDMAN J. A., HALL G. & SMITH S. C. 1992 — *Biogeochemical Exploration Simplified. Notes for a short course on methods of biogeochemical and geobotanical prospecting — with emphasis on arid terrains*. U. S. Geol. Survey. Phoenix, Arizona, Feb. 22–23, 1992: 1–187.
- FABISZEWSKI J., BREJ T. & BIELECKI K. 1983 — *Pr. Wr. Tow. Nauk.*, 207: 1–109.
- FAO/UNESCO 1974 — *Soil Map of the World 1, Legend*. UNESCO. Paris.
- FAŁTYNOWICZ W., IZYDOREK I & BUDZBON E. 1991 — *Monogr. Bot.*, 73: 1–52.
- FREEMANTLE M. 1995 — *Chem. Eng. News*, May 1: 10–17.
- GÓRECKA E., HNATYSZAK K. & PASŁAWSKI P. 1993 — *Prz. Geol.*, 42: 719–721.
- GREENE D. M. 1993 — ¹³⁷Cesium uptake in some lichens. Masters Thesis, Humboldt State University. Oct., 1993: 1–91.
- GRODZIŃSKA K. 1980 — *Ochr. Przyr.*, 43: 9–27.
- GRODZIŃSKA K. 1983 — [W:] *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*. Mat. pokonf., J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 67–86.
- HECK W. W., KRUPA S. V., LINZON S. N. 1978 — *Methodology for the Assessment of Air Pollution Effects on Vegetation*. Specialty Conference sponsored by the Air Pollution Control Association. Minneapolis, Minnesota. April 19–21, 1978: 17 rozdz. + indeks.
- HERZIG R., LIEBENDORFER-URECH M., AMMANN K., CUECHEVA M. & LANDOLT W. 1989 — *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 35: 43–57.
- JAKKOLA T., HEINONEN O. J., KEINONEN M., SALMI A. & MIETTINEN J. K. 1983 — *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Physics*, 48: 347–350.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1992 — *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Inc.: 1–365.
- KABATA-PENDIAS A. 1993 — *Appl. Geochem. Suppl. Issue*, 2: 3–9.
- KING T. V. V. 1995 — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 2220: 1–37.
- KISZKA J. 1986 — [W:] *Biometeorology and human and animal organism*. R. J. Wojtusiak (red.). PAN Warszawa: 123–133.
- KOZŁOWSKI S. 1994 — *Droga do ekorozwoju*. PWN: 1–202.
- KROUSE H. R. 1978 — *Nature*, 265: 45–46.
- KROUSE H. R. 1978 — *Sulphur Isotope Abundances in the Environments Surrounding the Teepee Creek Gas Processing Plant, Peace River Region, Alberta, Canada*. Final Report, Alberta Environment Research Proposal RS78-13: 1–58.
- LENARTOWICZ L. 1994 — *Atlas geochemiczny Kielc*, 1 : 50 000. Państw. Inst. Geol. Kielce.
- LIS J. 1992 — *Atlas geochemiczny Warszawy i okolic*, 1 : 100 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995a — *Geochemical Atlas of Poland*, 1 : 2 000 000. Państw. Inst. Geol. Warsaw.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995b — *Atlas geochemiczny Krakowa i okolic*, 1 : 100 000. Wyd. Kart. PAE SA.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995c — *Atlas geochemiczny Górnego Śląska*, 1 : 200 000. Wyd. Kart. PAE SA.
- MANAHAN S. E. 1994 — *Environ. Chem*. CRC Press, Inc.: 1–811.
- MANNINEN S. & HUTTUNEN S. 1995 — *Can. J. For. Res.*, 25: 1559–1569.
- MANNINEN S., HUTTUNEN S. & KONTIO M. 1995a — *Acta Univ. Ouluensis A*, 273: 1–17.
- Manninen S., Huttunen S., RAUTIO P. & PERMKI P. 1995b — *Ibidem*, A, 273: 1–19.
- MANNINEN S., HUTTUNEN S. & TORVELA H. 1991 — *Water, Air, and Soil Pollut.* 59: 153–163.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1996a — *Prz. Geol.*, 44: 564–569.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1996b — *Badania skażeń gleb i roślinności na przykładzie Gór Świętokrzyskich*. VII Konf. Analityka w Służbie Geologii i Ochrony Środowiska. Szelniet, Czerwiec 17–21: 20–21.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1997 — *Wpływ pierwiastków chemicznych i izotopów siarki na środowisko przyrodnicze Gór Świętokrzyskich*. Podsumowanie. Arch. PIG w Kielcach, nr 1436.
- MIGASZEWSKI Z. M. & GAŁUSZKA A. 1997 — *Prz. Geol.*, 45: 403–407.
- MIGASZEWSKI Z. M., DOBIESZYŃSKA Z., GRABIEC-RACZAK E., JANASZ M., KAMIŃSKA B. & SZTUCZYŃSKA A. 1996 — *Ibidem*, 44: 933–935.
- MIGASZEWSKI Z. M. & PASŁAWSKI P. 1996 — *Geol. Quart.*, 40: 575–594.
- MOLSKI B., BYTNEROWICZ A. & DMUCHOWSKI W. 1983 — [W:] *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*. Mat. pokonf., J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 149–156.
- NRIAGU J. O. & GLOOSCHENKO W. A. 1992 — *Environ. Sci. Technol.*, 26: 85–89.
- PASIECZNA A., SIEMIĄTKOWSKI J. & LIS J. 1995 — *Atlas geochemiczny Wałbrzycha i okolic*, 1 : 100 000. Wyd. Kart. PAE SA.
- Praca** zbiorowa, 1989 — *Systematyka Gleb Polski*. Pol. Tow. Glebozn.: 1–149.
- SZCZEPAŃSKA T. & UŚCINOWICZ S. 1994 — *Atlas geochemiczny Południowego Bałtyku* 1 : 500 000. PIG, Warszawa.
- TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. & BISSON M. 1979 — *Anal. Chem.*, 51: 844–850.
- TYLER G., BALSBERG-PAHLSSON A. M., BENGTTSSON G., BAATH E. & TRANVIK L. 1989 — *Water, Air, and Soil Pollut.*, 47: 189.
- USDA Forest Service 1993 — *Lichens as Bioindicators of Air Quality*. General Technical Report RM-224: 1–131.