

Tomasz Staszewski¹, Piotr Kubiesa¹, Małgorzata Malawska²

¹ Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych
ul. Kossutha 6, 40–844 Katowice

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Biologii
ul. Miecznikowa 1, 02–096 Warszawa
stasz@ietu.katowice.pl

Received: 3.11.2011

Reviewed: 10.05.2011

WYKORZYSTANIE SUBSTANCJI ŚLADOWYCH DO OCENY ZAGROŻENIA ŚRODOWISKA W BIESZCZADZKIM PARKU NARODOWYM

The use of trace compounds to assess environmental hazard
in the Bieszczady National Park

Abstract: In the period 2002–2005 in the eastern part of the Bieszczady National Park concentration of phytotoxic gases (sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ozone) and PAHs was measured using passive samplers. Contents of heavy metals and PAHs in spruce needles was also determined. The permissible levels for plants of mean annual sulfur dioxide and nitrogen dioxide concentrations were not exceeded. Ozone is only phytotoxic gas posing threat to the health status of trees. Air and spruce needles analyses showed the presence of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in the Park area. This phenomenon is particularly pronounced in the vicinity of the destructive dry distillation of wood facilities. Concentrations of heavy metals in spruce needles were found to be at a normal level.

Key words: Bieszczady National Park, passive samplers, spruce needles, ozone, PAHs, heavy metals.

Wprowadzenie

Obszar Bieszczadzkiego Parku Narodowego, mimo znacznej odległości od dużych ośrodków przemysłowych i szlaków komunikacyjnych, znajduje się w strefie zagrożeń zanieczyszczeniami powietrza dalekiego zasięgu. Świadczy o tym np. pH opadu atmosferycznego, wynoszące 4,30, czy też wysokie roczne ładunki siarki i azotu docierające do gleb leśnych, wynoszące odpowiednio 21, 34 i 23,66 kg/ha (Staszewski 2004). Dodatkowo na zanieczyszczenie powietrza ma wpływ prowadzona działalność gospodarcza na terenie Parku (gospodarka drzewna, produkcja węgla drzewnego).

Większość wiarygodnych danych na temat zanieczyszczenia atmosfery gazami fitotoksycznymi, metalami ciężkimi, jak i WWA można uzyskać poprzez bezpośrednie zbieranie i analizowanie próbek powietrza. Jednak podejście to posiada pewne zasadnicze ograniczenia. W ten bezpośredni sposób dane można uzyskiwać tylko za pomocą stacji monitoringowych wymagających zasilania w energię elektryczną. Ze względu na brak takich stacji na terenie Bieszczadzkie-

go Parku Narodowego dla oszacowania potencjalnych zagrożeń na tym obszarze dla przyrody i zdrowia ludzi wykorzystano próbniki pasywne i bioindykatory.

Metodyka

W latach 2002–2005 w południowo-wschodniej części parku narodowego prowadzono badania z wykorzystaniem próbników pasywnych i igieł świerka jako bioindykatora (Tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka miejsc prowadzenia badań.

Table 1. Characteristics of the sampling sites.

Miejsce poboru prób <i>Sampling site</i>	Współrzędne geograficzne <i>Coordinates</i>	Charakterystyka miejsca <i>Site characteristics</i>	Rodzaj pomiarów <i>Type of measurements</i>
Muczne (Łokieć)	N: 49°09.136' E: 22°46.311'	obszar torfowisk; produkcja węgla drzewnego <i>peat-bog area; charcoal production</i>	średniomiesięczne stężenia SO ₂ , NO ₂ , O ₃ w powietrzu stężenia WWA w igłach <i>mean concentrations of SO₂, NO₂, O₃ in the air concentrations of WWA in the needles</i>
Wolosate	N: 49°04.481' E: 22°39.297'	obszar torfowisk <i>peat-bog area</i>	stężenia WWA w powietrzu stężenia WWA w igłach <i>concentrations of WWA in the air concentrations of WWA in the needles</i>
Sianki	N: 49°01.312' E: 22°51.556'	stanowisko świerka karpackiego <i>stand of Carpathian spruce</i>	stężenie metali ciężkich w igłach <i>concentration of heavy metals in the needles</i>

W latach 2004–2005 w Siankach mierzono średniomiesięczne stężenia SO₂ i NO₂ za pomocą próbników pasywnych (Gradko Int. Ltd. England) – 3 próbniki, a ozonu za pomocą próbników pasywnych (Ogawa & Co., USA, Inc. Pompano Beach, FL) – 1 próbnik (2 filtry). Próbniki zainstalowano na wysokości 1,5 m, w odległości ok. 250 m od ściany lasu. Próbniki wymieniano co miesiąc. Po zakończeniu ekspozycji, filtry przemywano wodą dejonizowaną i oznaczano stężenie NO₂ w roztworze metodą fotokolorymetryczną (Spekol 11, Jena), a stężenie ozonu i dwutlenku siarki (w postaci siarczanowej) metodą chromatografii jonowej (Dionex DX 100, kolumna Ion-Pac AS4A). Wielkości średniomiesięczne stężeń poszczególnych gazów stanowią średnią z wartości uzyskanych dla poszczególnych próbników.

W Wołosatem, w okresie zimowym (styczeń–marzec) roku 2004, oznaczano stężenia WWA w powietrzu, za pomocą próbników pasywnych własnej konstrukcji. Próbniki te składały się z obudowy ebonitowej, w której umieszczono szkiełko o średnicy 14,5 cm, pokryte silikonem. Po zakończeniu ekspozycji usuwano chloroformem warstwę silikonową wraz z zaadsorbowanymi na niej zanieczyszczeniami, które oznaczano metodą chromatograficzną. Na podstawie uzyskanych wartości wyliczono całkowitą dawkę pochłoniętą w określonym czasie i przeliczono ją na średnie stężenie poszczególnych WWA.

W roku 2002 w Siankach igły świerka pobrano w standardowy sposób, z 7 okółka z sześciu drzew. Analizowano uśrednione próbki bieżącego rocznika igieł. Próbkę dzielono na dwie części. Jedną część próbki (10 g świeżej masy) wykorzystano do określenia ilości metali ciężkich osadzonych na powierzchni igieł, a drugą część wykorzystano do określenia stężenia metali ciężkich w igłach.

Próbkę igieł zanurzonych w chloroformie wytrząsano ręcznie przez 15 sekund (Cape i in. 1989). Roztwór zbierano w naczyniach szklanych, a igły suszono do oznaczenia suchej masy. Roztwór wosków sączono podciśnieniowo przez sączki Sartoriusa. Zatrzymane na sączkach pyły zdeponowane w woskach epikutylarnych, po spaleniu sączków w piecu mikrofalowym MDS 2000, oznaczano na stężenie kadmu i ołowiu metodą ASA, z użyciem kuwety grafitowej (SpectraAA 300 Varian), a stężenie Cu i Zn oznaczano metodą ICP z użyciem nebulizera ultradźwiękowego.

Pozostałe 10 g świeżej masy niemytych igieł, po wysuszeniu i zmieleniu, mineralizowano kwasem azotowym w piecu mikrofalowym (MDS 2000). Stężenia Cd, Pb, Cu i Zn oznaczano jak wyżej.

W roku 2003 w Wołosatem i Muczmem pobrano 40 g igieł świerka bieżącego rocznika do określenia stężenia 17 WWA. Igły analizowano na podstawie procedury własnej, opracowanej w IETU w oparciu o prace Wild'a i Jones'a (1991, 1992). Igły wysuszone w temperaturze do 30°C i rozdrobnione w młynku, ekstrahowano dichlorometanem i oddzielano związki z grupy WWA na florisilu, a następnie analizowano ekstrakt za pomocą techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) przy użyciu detektora fluorescencyjnego HP1050 firmy Hewlett-Packard. Ekstrakty wstrzykiwano na kolumnę chromatograficzną typu BAKERBOND PAH 16-Plus, wypełnioną fazą odwróconą RP C18. Określenie zawartości WWA wykonywano metodą wzorca zewnętrznego przez porównanie powierzchni pików.

W próbach oznaczano: Naftalen (Naft) (2) Acenaften (Ace), Fenantren (Fen) (3), Antracen (Antr) (3), Fluoranten (Fluor) (4), Piren (Pir) (4), Benzo(a)antracen (BaA) (4), Chryzen (Chr) (4), Benzo(k)fluoranten (BkF) (5), Benzo(b)fluoranten (BbF) (5), Benzo(a)piren (BaP) (5), Dibenzo[ah]antracen (DiaA) (5), Indeno[123-cd]piren (IP) (6), Benzo(ghi)perylene (BghiP) (6), Koronen (Koronen) (7).

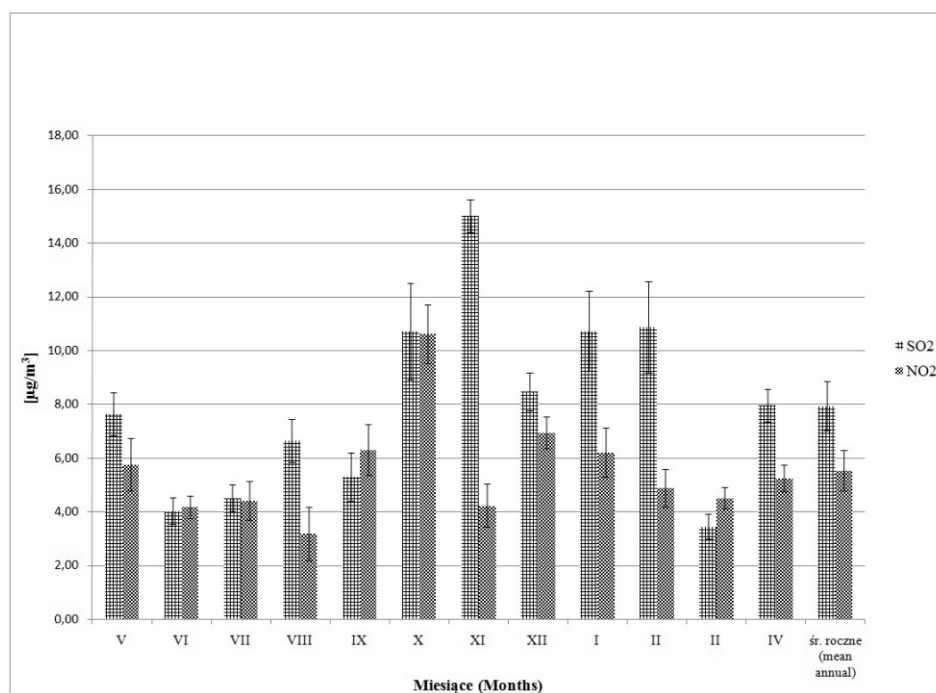
Analizy wykonano w certyfikowanym laboratorium Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (Certyfikat Nr AB 325).

Wyniki i dyskusja

Stężenie SO_2 , NO_2 , O_3 i WWA w powietrzu

Przebieg wielkości średniomiesięcznych stężeń dwutlenku siarki i dwutlenku azotu charakteryzuje się wyraźną prawidłowością. W przypadku obu gazów zdecydowanie wyższe stężenia występują w okresie jesienno-zimowym (Ryc. 1). Średnioroczne stężenia obu gazów: SO_2 – $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i NO_2 – $5,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ są niższe od wartości ich poziomów krytycznych i norm krajowych dla parków narodowych (Ryc. 1, Tab. 2). W Bieszczadzkiem PN w okresie 1998–1999 średnioroczne stężenie SO_2 wynosiło $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a NO_2 $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Staszewski 2004).

W przeciwieństwie do tych zanieczyszczeń gazowych, maksymalne średniomiesięczne stężenia ozonu występują w okresie wiosenno-letnim (Ryc. 2), czego



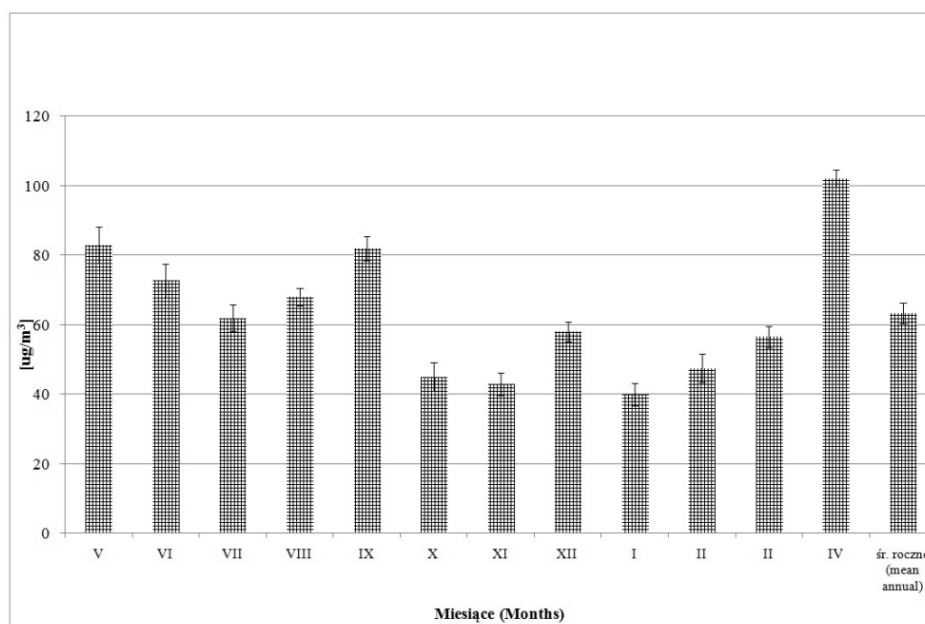
Ryc. 1. Średniomiesięczne i średnioroczne stężenia SO_2 i NO_2 ($\pm\text{SD}$) w okresie 2004–2005 w Bieszczadzkiem PN.

Fig. 1. Mean monthly and annual SO_2 and NO_2 ($\pm\text{SD}$) concentrations in the Bieszczady NP in 2004–2005.

Tabela 2. Zestawienie wartości dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń powietrza na terenie Parków Narodowych (Dz. U. Nr 87 z 2002 roku, poz. 796) i poziomy krytyczne, gazowych zanieczyszczeń powietrza, dla lasów (UN-ECE 1993).

Table 2. Permissible levels of air pollutants for national parks (Official Journal of Laws No. 87 item 796 of 2002) and critical levels (UN-ECE 1993), for forests.

Nazwa substancji <i>Compound</i>	Jednostka <i>Unit</i>	Czas uśredniania <i>Averaging time</i>	Parki Narodowe <i>National Parks</i>	Poziom krytyczny <i>Critical level</i>
Dwutlenek siarki SO ₂	µg/m ³	Rok <i>Year</i>	15	20
Dwutlenek azotu NO ₂	µg/m ³	Rok <i>Year</i>	20	30
Ozon O ₃	[ppb h]	Okres wegetacyjny <i>Growing period</i>	12 000	10 000



Ryc. 2. Średniomiesięczne i średnioroczne stężenia O₃ (±SD) w okresie 2004–2005 w Bieszczadzkiem PN.

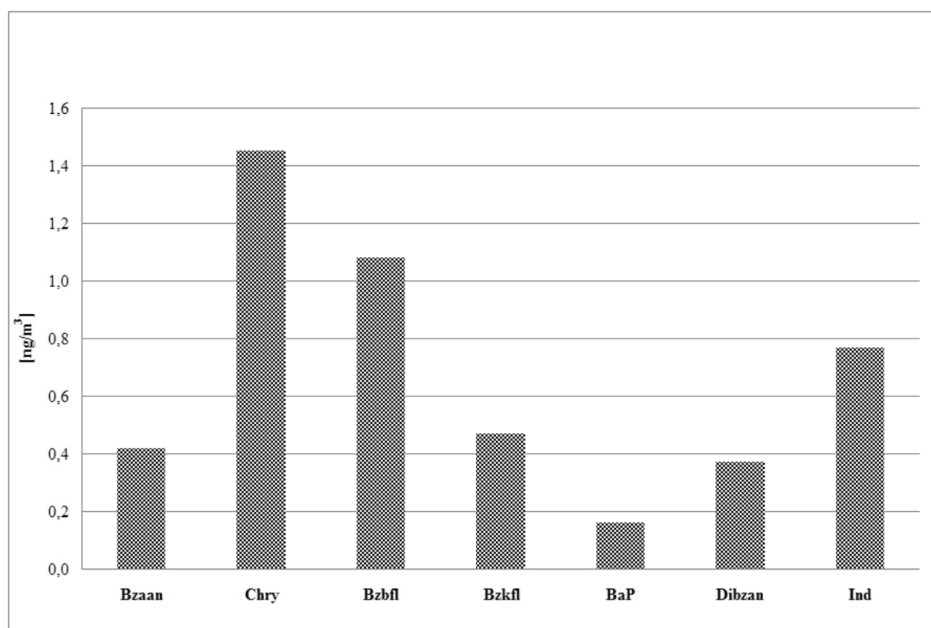
Fig. 2. Mean monthly and annual O₃ concentrations (±SD) in the Bieszczady NP in 2004–2005.

jedną z przyczyn jest wysokie natężenie promieniowania słonecznego, które jest jednym z czynników stymulujących powstawanie ozonu pochodzenia fotochemicznego (Blumthaler i Ambach 1991).

Uzyskane wyniki można przyrównać do wartości rekomendowanej przez WHO, jako dopuszczalnego stężenia ozonu dla roślinności w sezonie wegetacyjnym (100 dni), wynoszącego $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jol i Kielland 1997). Dla tego okresu w Bieszczadzkiem PN stwierdzono stężenie $72,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ryc. 2). W badaniach prowadzonych na terenie parku w latach 1996–1999 przy użyciu próbników pasywnych stwierdzano dla sezonu wegetacyjnego wartości stężeń ozonu przekraczające $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Godzik 2000; Bytnerowicz i in. 2002).

Stosując analogię do wyników badań monitoringowych prowadzonych w Beskidzie Śląskim (Brenna), przy pomocy aparatury automatycznej, gdzie stwierdzono wartość stężenia ozonu w sezonie wegetacyjnym $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy wartości $\text{AOT}_{40} = 10\,300 \text{ ppbh}$, można przypuszczać, że na terenie Bieszczadzkiego PN występują przekroczenia dopuszczalnej dla drzew zakumulowanej dawki ekspozycyjnej ozonu (AOT_{40}) (Tab. 2).

Stwierdzono występowanie kancerogennych WWA w powietrzu w Wołosate (Ryc. 3). Wychwycone na drodze dyfuzji przez próbniki pasywne substancje



Ryc. 3. Średnie stężenia kancerogennych WWA w powietrzu w okresie zimowym w 2004 r. w Bieszczadzkiem PN (Wołosate).

Fig. 3. Mean concentration of carcinogenic PAHs in the air in the Bieszczady NP (Wołosate) in a winter time of 2004.

znajdują się w postaci gazowej lub w formie submikronowych cząsteczek, czyli form łatwo wchłanianych drogą oddechową do organizmu.

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. Nr z 2008 roku, poz. 281) – poziom docelowy substancji w powietrzu ze względu na ochronę zdrowia ludzi do roku 2013, ustalono dla benzo(a)pirenu wartość 1 ng/m³ jako całkowite dopuszczalne stężenie w pyłe zawieszonym PM10 dla okresu rocznego.

Stwierdzone stężenie benzo(a)pirenu w Wołosatem jest znacząco niższe, chociaż stwierdzono dwukrotnie wyższe stężenie w przypadku Dibenzo[ah]antracenu (Dibzan), substancji o jeszcze silniejszym działaniu kancerogennym (Ryc. 3, Tab. 3).

Tabela 3. Związki WWA o charakterze rakotwórczym.

Table 3. Characteristics of carcinogenic PAHs.

Związek (liczba pierścieni) <i>Compound (number of rings)</i>	Zagrożenie rakotwórcze wzgl. BaP (EPA 1997) <i>Carcinogenic hazard vs. BaP (EPA 1997)</i>
Benzo(a)antracen (Bzaan) (4)	10,00%
Chryzen (Chry) (4)	1,00%
Dibenzo[ah]antracen (Dibzan) (5)	109,09%
Benzo(b)fluoranten (Bzbf) (5)	10,00%
Benzo(k)fluoranten (Bzkf) (5)	10,00%
Benzo(a)piren (BaP) (5)	100,00%
Indeno[123-cd]piren (Ind) (6)	10,00%

Występowanie na szeroką skalę WWA w środowisku spowodowane jest głównie ich powstawaniem i wydzielaniem podczas niepełnego spalania węgla, ropy naftowej, benzyny i drewna (oraz plastiku). WWA o ilości pierścieni ≥ 4 są absorbowane w atmosferze na pyłach, a lżejsze WWA mogą występować w atmosferze w postaci wolnej lub związanej z pyłem (Jones i in. 1992).

Jeśli materiał roślinny (nadziemny) zawiera WWA, to ogólnie uważa się, że jest to wynikiem depozycji atmosferycznej (Jones i in. 1989, 1992; Wild i in. 1992). Depozycja WWA na listowiu jest funkcją ich stężenia w powietrzu (Riederer 1990). Liście są więc wygodnym próbnikiem pasywnym dla monitorowania zawartości WWA w powietrzu.

Stężenie WWA w igłach

Stwierdzono znaczące różnicowanie ilościowe i jakościowe pomiędzy WWA zawartymi w igłach świerka z Wołosatego a Muczmem, gdzie igły pobierano przy stanowisku suchej destylacji węgla (Ryc. 4, Tab. 4). Udział związków kancerogennych w całkowitej ilości 17 WWA jest czterokrotnie większy w igłach z Mucznego (Tab. 4). Dla scharakteryzowania zagrożenia związkami kancerogennymi w badanych lokalizacjach wprowadzono indeks „potencjał rakotwórczy”, który opisano wzorem:

$$\text{Potencjał rakotwórczy} = [\Sigma(\text{stężenie WWA rakotwórczego} \times \% \text{ jego własności kancerogennych w stosunku do BaP})]/100$$

Wielkość ta (88,10) jest około 200 razy większa w lokalizacji Muczne (Tab. 4). Można więc przypuszczać, że dopuszczalne stężenie benzo(a)pirenu w powietrzu zostało tam przekroczone. Ma to szczególne znaczenie w odniesieniu do zagrożenia zdrowotnego na stanowiskach pracy.

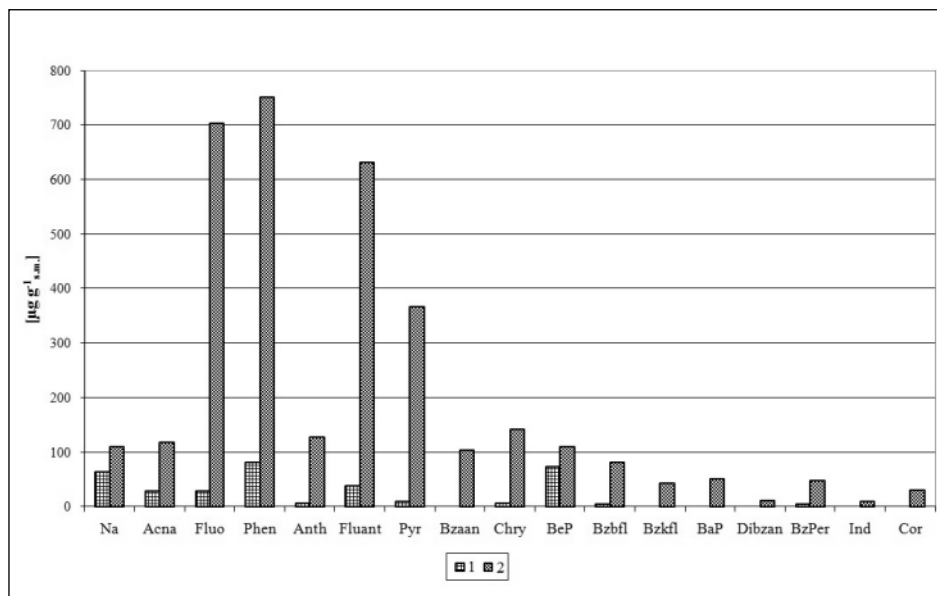
Stężenie metali ciężkich w igłach

Metale ciężkie, emitowane w procesach technologicznych w różnych sektorach gospodarki, mogą być przenoszone na dalekie odległości razem z gazami i aerozolami (Pacyna i in. 1984; Nriagu, Pacyna 1988; Pacyna 1988, 1990). W lasach narażonych na oddziaływanie zanieczyszczeń stwierdzono, że o ilości metali ciężkich (szczególnie ołowiu i kadmu) w roślinach i na ich powierzchni decyduje głównie atmosferyczna depozycja sucha i mokra (Heinrichs, Mayer 1980; Turner i in. 1985; Zöttl 1985; Szarek i Braniewski 1996).

Stwierdzone stężenie Pb w igłach świerka z Sianek mieści się w kategorii minimalnej, a Cd – normalnej, według pięciostopniowej klasyfikacji Arndta i in. (1987). Jako wartości normalnych stężeń w materiale roślinnym dla Cu i Zn przyjmowane są odpowiednio wartości: 2 – 12 mg/kg (Zöttl 1990) i 10–100 mg/kg (Mengel i Kirkby 1982). W obu przypadkach stwierdzone stężenia w igłach świerka mieszczą się w tych zakresach (Tab. 5).

Akumulacja na powierzchni igieł (w woskach epikutylarnych) charakteryzuje aktualną depozycję metali ciężkich do ekosystemu; igły traktowane są więc jako bioindykator kumulujący.

Depozyt metali ciężkich stwierdzany na powierzchni igieł świerka stanowi zaledwie kilka procent całkowitej ich zawartości w igłach (Tab. 5). Świadczy to, że stężenie metali ciężkich w igłach z Bieszczadzkiego PN jest determinowane głównie przez ich depozyt zakumulowany w glebie. Stwierdzone stosunki stężeń metali ciężkich, zdeponowanych na powierzchni igieł, do ich całkowitego stężenia w igłach są względnie niskie, jeśli porównać je z tym wskaźnikiem w innych parkach narodowych, takich jak : Świętokrzyski i Karkonoski, gdzie wartości te są kilkukrotnie wyższe (Staszewski i in. 2002).



Ryc. 4. Zawartość WWA w igłach świerka w Bieszczadzkiem PN w roku 2004.

Fig. 4. Concentration of PAHs in spruce needles in the Bieszczady NP in 2004.

1. Wołosate; 2. Muczne – sucha destylacja drewna (dry wood distillation)

Tabela 4. Procentowy udział poszczególnych klas WWA i związków kancerogennych w całkowitej ilości WWA w igłach świerka w Bieszczadzkiem PN.

Table 4. Percentage contribution of individual PAHs classes and carcinogenic compounds in PAHs pool in spruce needles in the Bieszczady NP.

Lokalizacja <i>Location</i>	Poszczególne klasy WWA [%] <i>Individual PAHs classes [%]</i>				Udział związków kancerogennych w całkowitej ilości 17 WWA [%] <i>Contribution of carcinogenic compounds in pool of 17 PAHs [%]</i>	Potencjał rakotwórczy <i>CP index</i>
	2 i 3 pierścienie <i>2 & 3 rings</i>	4 pierścienie <i>4 rings</i>	5 pierścieni <i>5 rings</i>	6 i 7 pierścieni <i>6 & 7 rings</i>		
Wołosate	60,92	15,39	22,46	1,22	3,05	0,45
Muczne	52,7	36,20	8,59	2,51	12,80	88,10

Tabela 5. Całkowita zawartość metali ciężkich w igłach świerka i na ich powierzchni [mg/kg] oraz ich stosunek [%] w Bieszczadzkim PN.

Table 5. Total concentration of heavy metals in spruce needles and on needles surface and their ratio in the Bieszczady NP.

	Pb	Cd	Cu	Zn
Stężenie całkowite <i>Total concentration</i>	1,49	0,06	4,83	40,57
Stężenie na powierzchni <i>Surface concentration</i>	0,046	0,0046	0,052	0,924
Powierzchnia / całkowite <i>Surface / total</i>	3,14	7,66	1,06	2,28

Wnioski

1. Na terenie Bieszczadzkiego Parku Narodowego ozon jest jedynym gazem fitotoksycznym mogącym oddziaływać negatywnie na roślinność.
2. W Bieszczadzkim Parku Narodowym występuje potencjalne zagrożenie zdrowia kancerogennymi substancjami w otoczeniu stanowisk produkcji węgla drzewnego.
3. Poziomy Pb, Cd, Cu i w igłach świerka z terenu Bieszczadzkiego Parku Narodowego wskazują na brak zagrożenia drzewostanów metalami ciężkimi.

Literatura

- Arndt U., Nobel W., Schweizer B. 1987. Bioindikatoren Moeglichkeiten, Grenzen und neue Erkenntnisse. Ulmer Verlag. Stuttgart.
- Blumthaler M., Ambach W. 1991. Spectral measurements of global and diffuse solar ultraviolet-B radiant exposure and ozone variations. *Photochemistry and Photobiology*, vol. 54: 429–432.
- Bytnerowicz A., Godzik B., Frączek W., Grodzińska K., Krywult M., Badea O., Barančok P., Blum O., Černý M., Godzik S., Maňková B., Manning W., Moravčík P., Musselman R., Oszlányi J., Postelnicu D., Szdziej J., Varšavová M., Zota M. 2002. Distribution of ozone and other pollutants in forests of the Carpathian Mountains in central Europe. *Environ. Pollut.* 116: 3–25.
- Cape J. N., Paterson I. S., Wolfenden J. 1989. Regional Variation in surface properties of Norway spruce and Scots pine needles in relation to forest decline. *Environ. Pollut.* 58: 325–342.
- EPA. 1997. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter (POM). Research Triangle Park, North Carolina. September 1997.
- Godzik B. 2000. The measurement of tropospheric ozone concentrations in southern Poland using the passive samplers and plant bioindicators. *Archiwum Ochrony Środowiska* 26: 7–19.

- Heinrichs H., Mayer R. 1980. The Role of Forest vegetation in the Biogeochemical Cycle of Heavy Metals. *J. Environ. Qual.* Vol. 9 (1): 111–118.
- Jol A., Kielland G. (eds). 1997. Air pollution in Europe 1997. EEA Environmental Monograph No. 4. EEA, Copenhagen.
- Jones K.C., Grimmer G., Jacob J., Johnston A.E. 1989. Changes in polycyclic aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the UK. *Sci. Tot. Environ.* 78: 117–30.
- Jones K.C., Sanders G., Wild S.R., Burnett V.B., Johnston A.E. 1992. Evidence for the decline in PCBs and PAHs in rural UK vegetation and air. *Nature* 356: 137–40.
- Mengel, K., Kirkby E.A. 1982. Principles of plant nutrition, International Potash Institute, Bern, pp. 1–655.
- Nriagu J., Pacyna J. 1988. Quantitative assessment of world wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134–139.
- Pacyna J. 1988. Long-range transport of heavy metals – modelling and measurements, in H. Van Dop (ed.), *Air Pollution Modelling and Its Application*, Plenum Press. New York (USA); pp. 367–380.
- Pacyna J. 1990. Source-receptor relationship for atmospheric trace elements in Europe. W: *Acid Precipitation. Vol 3.* (eds. Lindberg S.E., Page A.L., Norton S.A.). Springer-Verlag, New York: 49–71.
- Pacyna J., Semb A., Hanssen J.E. 1984. Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus. Ser. B.*, 36: 163–178.
- Riederer M. 1990. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity-based model. *Environmental Science and Technology* 24: 829–837.
- Staszewski T. 2004. Reakcja drzewostanów świerkowych na depozycję zanieczyszczeń powietrza. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Śląskiego.
- Staszewski T., Kubiesa P., Łukasik W. 2002. Ocena efektów realizacji Polityki Ekologicznej Państwa w zakresie redukcji emisji metali ciężkich na podstawie ich akumulacji w ekosystemach drzewostanów iglastych ze szczególnym uwzględnieniem terenów specjalnie chronionych – parki narodowe. Raport Instytutu Ekologii Terenów Przemysłowych, Katowice.
- Szarek G., Braniewski S. 1996. Metale ciężkie w opadzie ściółki lasu mieszanego zlewni potoku Ratanica. *Sylvan* 4: 53–61.
- Turner R.S., Johnson A.H., Wang D. 1985. Biogeochemistry of lead in McDonalds Branch Watershed, New Jersey Pine Barrens. *J. Environ. Qual.* 14: 305–314.
- UN–ECE. 1993. Mapping critical levels and loads. Manual 25/93. Umweltbundesamt, Berlin.
- Wild S.R., Jones K.C. 1991. Studies on the polynuclear aromatic hydrocarbon content of carrots (*Daucus Carota*). *Chemosphere* 23: 243–251.
- Wild S.R., Jones K.C. 1992. Polynuclear aromatic hydrocarbon uptake by carrots grown in sludge –amended soil. *J. Environ. Qual.* 21: 217–225.
- Wild S.R., Berrow M.L., McGrath S.P., Jones K.C. 1992. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge. *Environ. Pollut.* 76: 25–32.

Zöttl H. W. 1985. Heavy metal levels and cycling in forest ecosystems. *Experiments* 41: 1104–1113.

Zöttl H. W. 1990. Ernährung und Düngung der Fichte, *Forstw. Cbl.* 109 (2–3): 130–137.

Summary

Area of the Bieszczady National Park, despite a distance from big industrial centers, has been affected by a long distance transport of air pollutants and emissions from local forest activities. In the period 2002–2005 in the eastern part of national park (Sianki, Wołosate and Muczne) passive samplers and spruce needles as a bioindicator were used to assess the level of environmental hazard in the Park. Mean annual concentrations of SO₂ and NO₂ were 7.9 µg/m³ and 5.7 µg/m³, respectively and not exceeded the permissible levels for plants. Mean concentration of O₃ in the period May–July 2004 amounted to 72.5 µg/m³ and was higher than the recommended permissible level of ozone concentration for plants in the growing season – 60 µg/m³. Air and spruce needles analyses showed the presence of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in the Park area. This phenomenon is particularly pronounced in the vicinity of the destructive dry distillation of wood facilities. Concentrations of Pb, Cd, Zn and Cu found in spruce needles are at the level not posing threat to the health status of trees.