

ESTABELECIMENTO DE PROTOCOLOS APROPRIADOS PARA ANÁLISE DAS CASCAS DE ÁRVORE PARA USO NO BIOMONITORAMENTO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Eliane C. Santos^{1,2} e Mitiko Saiki¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - CNEN / SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
mitiko@ipen.br
eliane_csantos@yahoo.com.br

² Instituto de Química – Universidade de São Paulo
Av. Professor Lineu Prestes, 748
05508-000 São Paulo, SP

RESUMO

As cascas de árvore vêm sendo analisadas para uso como biomonitores da poluição atmosférica devido à facilidade de seu uso na monitoração de extensas áreas com baixo custo na amostragem. O objetivo deste trabalho foi estabelecer protocolos adequados para coleta e tratamento das cascas de árvore e análise multielementar pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons (NAA). Para análise, as cascas das espécies Tipuana e Sibipiruna foram limpas e moídas. O procedimento de NAA constitui em irradiar alíquotas de amostras e padrões sintéticos elementares no reator nuclear IEA-R1 seguida de análise por espectrometria de raios gama. A qualidade dos resultados foi avaliada pela análise do material de referência certificado que indicaram boa precisão e exatidão. Os resultados da análise de uma casca em replicata indicaram a homogeneidade da amostra preparada. Nas análises de diferentes camadas das cascas foram verificadas concentrações mais elevadas ou da mesma ordem de grandeza para a maioria dos elementos na camada externa da casca do que na interna. Para ambas as espécies estudadas, as concentrações de Ca e K não indicaram diferenças significativas com o diâmetro do tronco, porém para os demais elementos apresentaram variabilidade. A espécie Tipuana apresentou concentrações mais elevadas para a maioria dos elementos em relação à Sibipiruna. A partir dos resultados obtidos, foi estabelecido um procedimento para o preparo das amostras e de NAA para análise das cascas de árvore para monitoração da poluição atmosférica.

1. INTRODUÇÃO

O estudo sobre poluição do ar é um tema de grande importância uma vez que diversos poluentes atmosféricos orgânicos e inorgânicos causam impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Para avaliar os níveis destes poluentes em áreas urbanas e industriais, biomonitores podem ser auxiliares ao controle convencional, permitindo estabelecer e manter um sistema de monitoramento em larga escala, ou para aplicar modelos de dispersão de poluentes em torno de uma variedade de pontos de estudo [1].

Na grande maioria de experimentos de biomonitoramento têm sido utilizadas plantas inferiores (briófitas, líquens e fungos) e, em menor proporção as epífitas superiores e partes

de plantas vasculares (casca, folhas, brotos) [2]. O uso de cascas de árvores tem sido considerado uma boa alternativa devido à grande disponibilidade de espécies de fácil identificação em amplas regiões geográficas e à facilidade de coleta e tratamento das amostras.

A composição elementar das cascas de árvore é influenciada por diferentes fatores, incluindo deposição seca e úmida de partículas de aerossóis, transporte de poluentes interceptados pela copa e pela captação de elementos via nutrição [3]. Entretanto, é importante ressaltar que o depósito da superfície da casca é uma matriz complexa que não deve ser considerado como simples arquivo cumulativo, mas indica ser uma interessante fonte de informações que visa principalmente medidas recentes da poluição atmosférica [4].

Estudos recentes realizados com cascas de árvores têm mostrado que o enriquecimento de elementos traço específicos e as concentrações de elementos traço são poderosas ferramentas para distinguir diferentes fontes poluidoras. Por exemplo, o ar em torno de refinarias apresenta tipicamente altas concentrações de La e V. O enriquecimento adicional de elementos como Sb e Sn pode ser observado próximo às estradas [5]. Já os elementos V, Cr, Co e Ni estão presentes em emissões veiculares e industriais [6].

A utilização de cascas de árvores no monitoramento da poluição atmosférica continua sendo estudada no que se refere à amostragem das cascas e sua preparação para as análises químicas devido aos diversos fatores que podem afetar sua composição.

Face ao exposto, resolveu-se neste trabalho investigar sobre os parâmetros que podem afetar no acúmulo dos poluentes nas cascas de árvore tais como espécie arbórea, diâmetro dos troncos das árvores, camadas das cascas e também verificar a homogeneidade da amostra preparada para as análises.

O objetivo deste estudo foi estabelecer um protocolo apropriado para a coleta, tratamento e análise das amostras de cascas de árvore pelo método de análise por ativação com nêutrons (NAA).

2. METODOLOGIA

2.1. Coleta de Amostras

As cascas de duas espécies arbóreas Sibipiruna (*Caesalpinia peltophoroides*) e a Tipuana (*Tipuana tipu*) (Benth.) foram coletadas no Campus da Cidade Universitária de São Paulo a uma altura de cerca de 1,5 m em relação ao solo utilizando uma faca de aço inoxidável. O comprimento da circunferência do tronco da árvore foi medido na altura da coleta, bem como foram registradas as coordenadas geográficas do ponto de coleta usando um aparelho para geo-posicionamento por satélite Global Positioning System (GPS). As cascas das árvores foram guardadas em envelopes de papel até o seu tratamento para análises.

2.2. Tratamento das Cascas dos Troncos das Árvores

Para o tratamento das cascas das árvores que se encontravam úmidas foi realizada a secagem prévia a temperatura ambiente. Para análise, as camadas superficiais das cascas foram limpas com uma escova dental com cerdas de nylon e depois raladas usando um ralador de titânio.

Para o estudo dos teores dos elementos em camadas distintas da casca, primeiramente foi ralada uma camada de aproximadamente 1 mm de espessura da superfície externa, em seguida, separadamente, foi ralada mais uma camada com aproximadamente 1 mm de espessura da mesma casca utilizada. Nas demais análises foram obtidas amostras da camada de cerca de 2 mm de espessura a partir da superfície externa da casca. Estas amostras foram peneiradas usando um coador plástico para se obter fragmentos menores, os quais foram, a seguir, submetido à moagem usando o micro moinho vibratório “pulverisette 0” da Fritsch com almofariz de ágata.

2.3. Material de Referência Certificado (MRC)

O material de referência certificado Virginia Tobacco Leaves (CTA-VTL-2), adquirido do Instituto de Tecnologia e Química Nuclear de Warsana, Polônia, foi analisado para verificação da exatidão e precisão dos resultados. Para expressar os resultados da análise deste material na base seca, foi feita a determinação do teor de umidade por meio da secagem do material em uma estufa a 85°C por um período de 48 horas.

2.4. Preparação de Padrões Sintéticos dos Elementos

Os padrões sintéticos elementares foram preparados pipetando-se sobre tiras de papel de filtro Whatman nº40 alíquotas de soluções padrão certificadas da Spex CertiPrep USA previamente diluídas. Foi utilizando o pipetador da marca Biohit Proline, previamente verificado quanto a sua calibração. Após secagem das tiras de papel de filtro a temperatura ambiente em um dessecador, com o auxílio de pinças, estas foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno previamente desmineralizado usando solução de HNO₃ p.a. diluído e água purificada (Milli-Q). As massas dos elementos dos padrões sintéticos utilizados foram as seguintes (em µg): As (1,5000), Br (5,005), Ca (499,65), Co (0,1503), Cr (2,0088), Cs (0,6000), Fe (360,54), K (500,0), La (0,5988), Rb (9,99), Sb (0,60025), Sc (0,0800), Se (7,9985), Zn (36,0396).

2.5. Procedimento para Análise por Ativação com Nêutrons

Cerca de 150 a 180 mg do material de referência ou da amostra da casca de árvore foram pesados em invólucros de polietileno usando a balança analítica da marca Shimadzu com uma precisão de 0,00001 g.

Para irradiação, cada uma das amostras (material de referência ou casca de árvore) e os padrões sintéticos foram envoltos individualmente em folha de alumínio. A seguir, o conjunto de três amostras e os padrões sintéticos foram embrulhados todos juntos em uma nova folha de alumínio e colocado em um dispositivo de alumínio chamado “coelho” para irradiação no

reator nuclear IEA – R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). O tempo de irradiação utilizado foi de 16 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $4,0 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Após um tempo de decaimento de cerca de 3 dias, as amostras e os padrões irradiados foram montados em suportes de aço inoxidável apropriados para as medições das atividades gama induzidas. Estas contagens foram realizadas no detector de Germânio hiperpuro Modelo GC 19020 ligado ao Analisador de Espectro digital DSA 100, ambos da marca Camberra. A resolução do sistema (FWHM) utilizada foi de 1,00 keV para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 1,80 keV para o pico 1332,49 keV do ^{60}Co . Para aquisição dos dados espectrais e seu processamento foi utilizado o software Genie 3.1 da Camberra. Foram realizadas pelo menos três séries de contagens para diferentes tempos de decaimento, sendo a primeira após cerca de 3 dias de decaimento, a segunda após 10 dias e a terceira após 17 dias de decaimento. Os tempos de contagens das amostras variaram de 36000 a 54000 s e dos padrões de 5400 a 7200 s.

Os radioisótopos dos espectros de raios gama foram identificados pela meia-vida e energia dos raios gama. Os radioisótopos utilizados neste trabalho foram ^{76}As , ^{82}Br , ^{47}Ca , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{134}Cs , ^{59}Fe , ^{42}K , ^{140}La , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{75}Se e ^{65}Zn .

As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo aplicando a seguinte relação [7]:

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693(t_{da}-t_{dp})t_{1/2}}] / [A_p \cdot m_a] \quad (1)$$

Onde os índices a e p referem-se à amostra e ao padrão, respectivamente, C = concentração do elemento, m = massa do elemento, A = taxas de contagens, td = tempo de decaimento, t1/2 = meia-vida do radioisótopo. O termo da relação acima descrita $e^{0,693(t_{da}-t_{dp})t_{1/2}}$ permite o cálculo das taxas de contagens da amostra e do padrão para o mesmo tempo de decaimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise do Material de Referência Certificado (MRC)

Os resultados obtidos na análise do MRC Virginia Tobacco Leaves (CTA-VTL-2) mostrados na Tabela 1 indicam uma boa precisão e exatidão, com desvios padrão relativos na faixa de 1,5 a 12,3% e erros relativos entre 0,5 e 13,6%.

3.2. Análise de Cascas de Árvore

3.2.1. Verificação da homogeneidade da amostra de cascas de árvores preparada

A verificação da homogeneidade das amostras de cascas de árvores preparadas foi feita pela análise de uma amostra em replicata. Para isso, quatro alíquotas de uma mesma amostra foram irradiadas juntas e cujos resultados obtidos apresentados na Tabela 2 indicam boa

precisão com intervalo de desvios padrão relativos de 0,9 a 7,4 %. O elemento As apresentou desvio padrão relativo de 18,9 %, devido à sua baixa concentração no material. Além disso, o ^{76}As apresentou baixas taxas de contagem devido à meia-vida relativamente curta deste radioisótopo.

Tabela 1: Concentrações de elementos no material de referência Virginia Tobacco Leaves (CTA - VTL - 2). Resultados em ng g^{-1} a menos que esteja indicado.

Elementos	$X \pm \text{DP}^{\text{a}}$ (n) ^b	DPR ^c , %	ER ^d , %	Valor do certificado [8]
As	887 ± 109 (7)	12,3	8,5	969 ± 72
Br, $\mu\text{g g}^{-1}$	$16,2 \pm 1,5$ (5)	9,0	13,6	$14,3 \pm 1,4$
Ca, %	$3,6 \pm 0,1$ (4)	3,3	0,8	$3,60 \pm 0,15$
Co	418 ± 34 (5)	8,1	2,5	429 ± 26
Cr	2047 ± 210 (6)	10,3	9,4	1870 ± 160
Cs	526 ± 14 (5)	2,7	2,2	515 ± 46
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	1108 ± 36 (6)	3,3	2,3	1083 ± 33
K, $\mu\text{g g}^{-1}$	10506 ± 383 (6)	3,6	2,0	10300 ± 400
La	1016 ± 74 (5)	7,3	0,6	1010 ± 100
Rb, $\mu\text{g g}^{-1}$	$48,4 \pm 1,1$ (6)	2,3	0,5	$48,6 \pm 2,3$
Sb	308 ± 12 (4)	4,1	1,4	312 ± 25
Sc	$309,6 \pm 7,5$ (5)	2,4		268 ^e
Se	183 ± 20 (5)	11,0		188 ^e
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	$44,2 \pm 0,6$ (7)	1,5	2,1	$43,3 \pm 2,1$

a. Média aritmética com desvio padrão; b. número de determinações; c. Desvio Padrão Relativo; d. Erro Relativo; e. valor informativo.

Tabela 2: Concentrações médias de elementos obtidos nas análises de quatro alíquotas de uma amostra. Resultados em ng g^{-1} a menos que esteja indicado.

Elementos	$X \pm \text{DP}^{\text{a}}$	DPR ^b (%)
As	95 ± 18	19
Br, $\mu\text{g g}^{-1}$	$4,0 \pm 0,1$	1,5
Ca, %	$2,40 \pm 0,05$	2,1
Co	299 ± 11	3,8
Cs	$132,9 \pm 5,9$	4,5
Fe	603 ± 17	2,8
K, $\mu\text{g g}^{-1}$	1461 ± 42	2,9
La	1246 ± 53	4,2
Rb, $\mu\text{g g}^{-1}$	$5,4 \pm 0,1$	0,9
Sb	694 ± 16	2,3
Sc	$113,1 \pm 1,9$	1,7
Se	$131,1 \pm 9,7$	7,4
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	$59,4 \pm 1,6$	2,7

a. média e desvio padrão; b. desvio padrão relativo

3.2.3. Concentrações de elementos em camadas distintas das cascas de árvore

Para esta determinação foram obtidas amostras de cascas em duas diferentes camadas. Inicialmente foram obtidas amostras da camada superficial da casca menor que 1 mm, em seguida obtida a amostra para a camada subsequente entre 1 e 2 mm. Os resultados obtidos nas determinações dos elementos em camadas distintas das espécies Tipuana e Sibipiruna estão nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

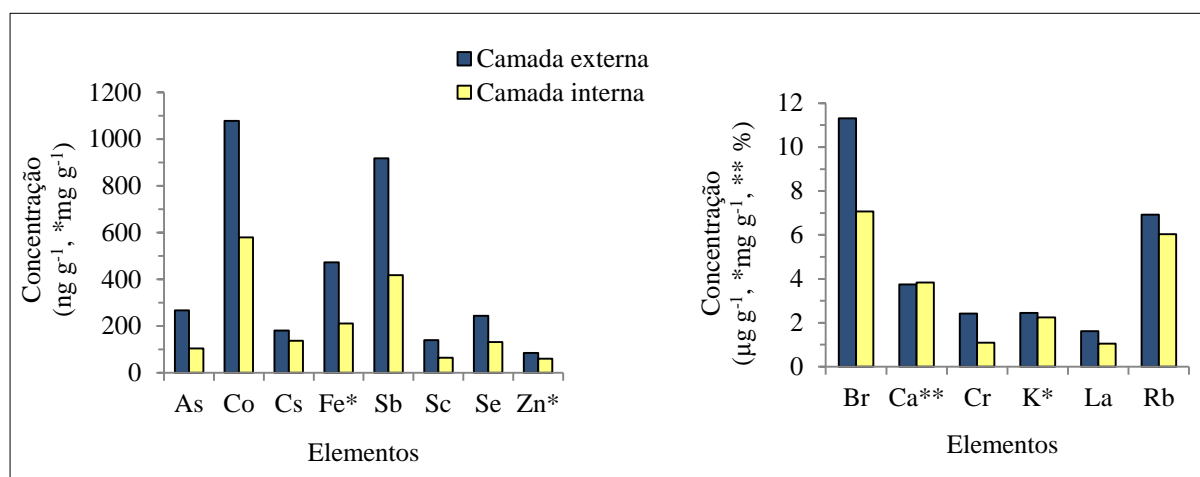


Figura 1: Concentrações de elementos em diferentes camadas na casca da espécie Tipuana.

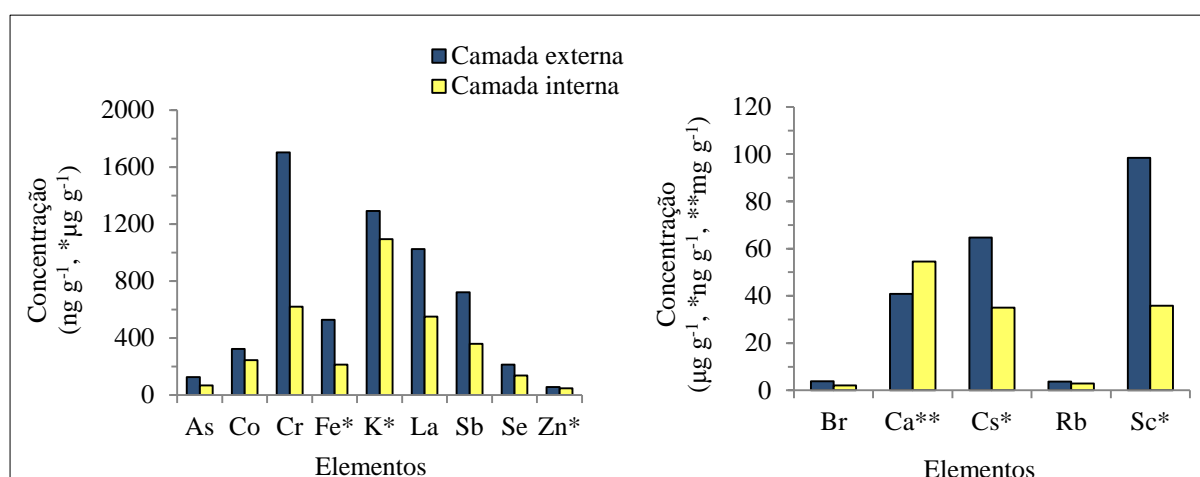


Figura 2: Concentrações de elementos em diferentes camadas na casca da espécie Sibipiruna.

Pode-se verificar nas Figuras 1 e 2 que as concentrações dos elementos As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Rb, Sb, Sc, Se e Zn obtidos para as amostras das camadas superficiais de espessuras menores que 1 mm foram mais elevadas ou da mesma ordem de grandeza do que daquelas da camada mais interna entre 1 e 2 mm. A única exceção foi com o elemento Ca que

apresentou em concentração mais elevada na camada mais interna da Sibipiruna. Na casca da espécie Tipuana, os teores de Ca não apresentaram diferenças entre as camadas da superfície externa e a mais interna. As concentrações mais elevadas dos elementos na camada externa das cascas das árvores de ambas as espécies pode ser devido à maior retenção de elementos provenientes da deposição das partículas suspensas no ar na camada superficial.

3.2.2. Concentrações de elementos em cascas de árvores com troncos de diferentes diâmetros

Os resultados das análises de cascas de árvores de troncos de diferentes diâmetros da espécie Sibipiruna coletadas em um mesmo ponto do Campus da Cidade Universitária são apresentados na Tabela 3. Os elementos Ca e K estão presentes na ordem de percentagens, os elementos Br, Cr, Fe, La, Rb, e Zn estão na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e os elementos As, Co, Cs, Sb, Sc e Se na ordem de ng g^{-1} . Analisando os resultados obtidos com relação aos diâmetros dos troncos de 5 e 12 cm, verifica-se que para As, Br, Ca, Co, Cs, Rb, Se e Zn as concentrações são da mesma ordem de grandeza. Por outro lado para os elementos Cr, Fe, La e Sb, as concentrações destes elementos aumentaram com o aumento do diâmetro. Já para o K, ocorreu uma ligeira diminuição da sua concentração com o aumento do diâmetro do tronco.

Tabela 3: Concentrações dos elementos em duas amostras de casca de árvore Sibipiruna no ponto de amostragem P1. Resultados em ng g^{-1} a menos que esteja indicado.

Elementos	E1, D ^a = 5 cm	E2, D = 12 cm
	C \pm I ^b	C \pm I
As	303,4 \pm 5,7	451,8 \pm 8,0
Br, $\mu\text{g g}^{-1}$	5,65 \pm 0,06	6,33 \pm 0,07
Ca, %	1,77 \pm 0,03	1,35 \pm 0,02
Co	1436 \pm 17	1325 \pm 16
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	6,45 \pm 0,04	9,91 \pm 0,06
Cs	273,6 \pm 5,0	369,0 \pm 5,7
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	2112,5 \pm 9,2	3007 \pm 13
K, %	1,73 \pm 0,01	1,16 \pm 0,01
La, $\mu\text{g g}^{-1}$	3,68 \pm 0,01	4,46 \pm 0,01
Rb, $\mu\text{g g}^{-1}$	33,62 \pm 0,23	28,98 \pm 0,21
Sb	800 \pm 11	1011 \pm 14
Sc	426,4 \pm 1,5	598,2 \pm 2,0
Se	264 \pm 24	349 \pm 15
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	241,00 \pm 0,91	226,15 \pm 0,86

a. Diâmetro do tronco; b. concentração com o valor da incerteza calculada considerando erros nas contagens da amostra e padrão.

Na Tabela 4 estão os resultados obtidos em quatro amostras de cascas da espécie Tipuana coletadas em um mesmo ponto de amostragem, porém de árvores com troncos de diâmetros variando de 3 a 61 cm.

É possível observar que a concentração de Br aumentou com o diâmetro, porém para Rb e K ocorreu uma redução da concentração. O Ca exibiu uma pequena variação da concentração, ou seja, as concentrações obtidas para este elemento são da mesma ordem de grandeza com o aumento do diâmetro. As concentrações de Co, Fe e Sb aumentaram com o aumento do diâmetro de 3 a 11 cm, entretanto para o diâmetro de 20 cm houve uma redução das concentrações, mostrando uma ampla variabilidade das concentrações com o diâmetro do tronco. Para As, Cs e Sc, as concentrações de cada um destes elementos estão dentro da mesma ordem de grandeza.

Tabela 4: Concentrações dos elementos em quatro amostras de casca de árvore da espécie Tipuana de diferentes diâmetros dos troncos. Resultados em ng g^{-1} a menos que esteja indicado.

Elementos	D ^a = 3 cm	D = 11 cm	D = 20 cm	D = 61 cm
	C \pm I ^b	C \pm I	C \pm I	C \pm I
As	124,8 \pm 1,9	208,5 \pm 3,0	128,6 \pm 3,4	139,5 \pm 2,6
Br, $\mu\text{g g}^{-1}$	5,04 \pm 0,03	4,15 \pm 0,02	11,33 \pm 0,05	17,22 \pm 0,12
Ca, %	2,59 \pm 0,04	3,49 \pm 0,06	3,79 \pm 0,06	2,87 \pm 0,05
Co	402,2 \pm 4,5	559,8 \pm 6,0	411,4 \pm 4,5	632,7 \pm 6,8
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,53 \pm 0,02	4,68 \pm 0,03	2,68 \pm 0,02	3,50 \pm 0,02
Cs	185,9 \pm 3,2	135,6 \pm 3,5	74,3 \pm 2,9	139,6 \pm 2,9
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	799,2 \pm 4,0	1117,8 \pm 5,3	799,2 \pm 4,0	934,3 \pm 4,1
K, %	3,46 \pm 0,01	1,67 \pm 0,01	0,886 \pm 0,003	1,34 \pm 0,01
La, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,922 \pm 0,003	2,199 \pm 0,004	1,302 \pm 0,002	1,921 \pm 0,003
Rb, $\mu\text{g g}^{-1}$	10,72 \pm 0,10	6,15 \pm 0,08	2,72 \pm 0,06	4,76 \pm 0,06
Sb	420,3 \pm 6,9	423,2 \pm 7,2	293,3 \pm 5,8	852,8 \pm 10,5
Sc	154,89 \pm 0,53	250,56 \pm 0,80	195,80 \pm 0,64	234,99 \pm 0,71
Se	151 \pm 18	197 \pm 10	209 \pm 10	247 \pm 15
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	50,64 \pm 0,20	58,06 \pm 0,23	50,13 \pm 0,20	64,17 \pm 0,22

a. Diâmetro do tronco; b. concentração com o valor da incerteza calculada considerando erros nas contagens da amostra e padrão

3.2.3. Composição elementar de cascas de espécies arbóreas distintas

Na Figura 3 estão os resultados das cascas de árvore das espécies Sibipiruna e Tipuana com diâmetros dos troncos semelhantes, 7 cm e 6 cm, coletadas em pontos de amostragem próximos.

A casca da Tipuana apresentou concentrações de As, Co, Cr, Fe, La, Sb, Sc e Zn muito mais elevadas que a Sibipiruna, entretanto os elementos Br, Cs, K e Rb apresentaram concentrações ligeiramente mais elevadas para a espécie Sibipiruna.

As altas concentrações dos elementos encontrados na espécie Tipuana provavelmente devem-se à estrutura da casca que é muito mais rugosa do que da espécie Sibipiruna, sendo, portanto, maior a superfície disponível para adsorção de materiais particulados aéreos.

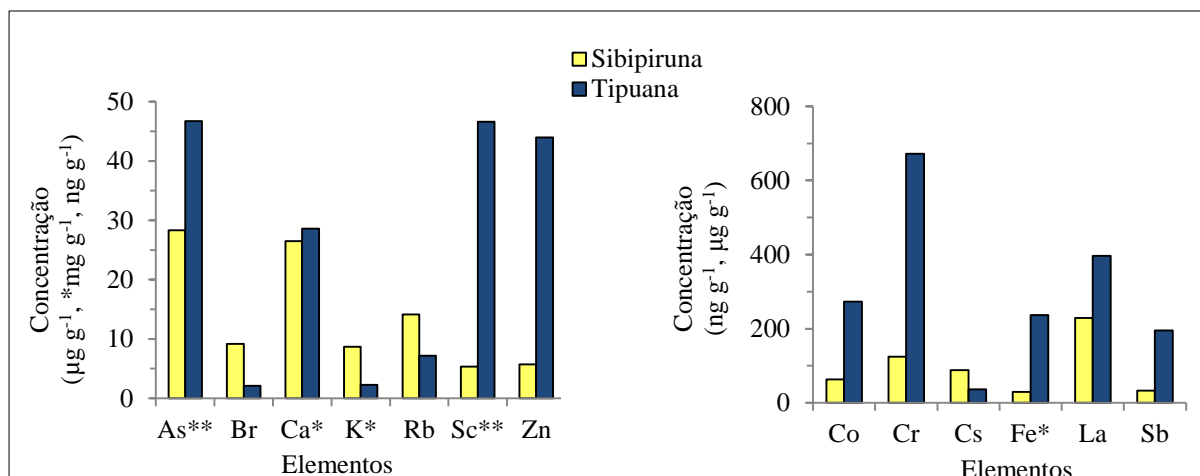


Figura 3: Concentrações de elementos em cascas das espécies Tipuana e Sibipiruna com troncos de diâmetros similares.

4. CONCLUSÕES

Os dados obtidos na análise do material de referência certificado apresentaram boa exatidão e precisão, indicando que o procedimento da NAA estabelecido permite fornecer resultados confiáveis.

A análise de uma amostra em replicata indicou a homogeneidade da amostra preparada com relação aos elementos determinados. O que mostra que o procedimento aplicado no preparo da amostra é satisfatório.

De um modo geral, as cascas de ambas as espécies, Tipuana e Sibipiruna, apresentaram teores de vários elementos mais elevados ou da mesma ordem de grandeza na camada mais externa em relação a camada mais interna da casca devido à maior exposição da superfície externa da casca aos poluentes. A partir destes resultados, foi estabelecido o uso da camada de 2 mm de espessura.

Com relação aos elementos determinados neste trabalho, pode-se concluir que as cascas de árvore apresentaram altas concentrações de Ca e K e para estes dois elementos foi verificada pequena variação em suas concentrações com o diâmetro dos troncos. Para os demais elementos foi verificado que há uma variação das concentrações, dependendo do elemento, com o diâmetro do tronco das árvores.

A determinação das concentrações dos elementos para espécies arbóreas distintas indicou que a espécie Tipuana apresentou concentrações dos elementos muito mais elevadas do que a espécie Sibipiruna para a maioria dos elementos, com exceção dos elementos Br, Cs, K e Rb, podendo-se concluir que o acúmulo de elementos depende da espécie arbórea e portanto há necessidade de se escolher para o biomonitoramento da poluição atmosférica, espécies com a mesma estrutura das cascas.

Pelos resultados deste trabalho, conclui-se a necessidade de se definir os parâmetros como, camada da casca, o diâmetro do tronco ou idade da árvore, espécie arbórea e a obtenção de amostras representativas para uso no estudo do biomonitoramento da poluição atmosférica.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e a CNEN pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS

1. R. Bargagli, “The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples”, *Science of the Total Environment*, **176**, pp.121-128 (1995).
2. A.M.G. Pacheco, M.C. Freitas, M.S. Baptista, M.T.S.D. Vasconcelos, J.P. Cabral, “Elemental levels in tree-bark and epiphytic-lichen transplants at a mixed environment in mainland Portugal, and comparisons with an in situ lichen”, *Environmental Pollution*, **151**, pp. 326-333 (2008).
3. A. N. Berlizov, O. B. Blum, R.H. Filby, I.A. Mallyuk, V.V. Tryshyn, “Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions”, *Science of the Total Environment*, **327**, pp. 693-706 (2007).
4. M. Catinon, S. Ayrault, O. Boudouma, J. Asta, M. Tissut, P. Ravanel, “Atmospheric element deposit on tree barks: The opposite effects of rain and transpiration”, *Ecological Indicators*, **14**, pp. 170-177 (2012).
5. F. Guéguen, P. Stille, M. Millet, “Air quality by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Thine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence”, *Chemosphere*, **85**, pp. 195-202 (2011).
6. F. Guéguen, P. Stille, M.L. Geagea, R. Boutin, “Atmospheric pollution in urban environment by tree bark biomonitoring. Part I: Trace element analysis”, *Chemosphere*, **86**, pp. 1013-1019 (2012).
7. D. De Soete, R. Gilbels, J. Hoste, *Neutron activation analysis*, Wiley-Interscience, New York, United States (1972).
8. INCT. Institute of Nuclear Chemistry and Technology, *Polish certified reference material, Virginia Tobacco Leaves (CTA-VTL-2)*, Poland (1997).