



Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej

mgr inż. Patrycja Mleczek

**„Ocena wpływu ruchu drogowego na zawartość pierwiastków ziem rzadkich
w wybranych gatunkach roślin zielnych”**

“Assessment of the impact of road traffic on the content of rare earth elements in selected herbaceous plants species”

Rozprawa doktorska w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych

w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Doctoral thesis in engineering and technology sciences

in the environmental engineering, mining and energy discipline

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Klaudia Borowiak

Recenzenci:

Prof. ZUT dr hab. Joanna Podlasińska

Prof. PP dr hab. Mariusz Ślachciński

Poznań, 2022 r.

Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład cyklu

P1. Mikołajczak P., Borowiak K., Niedzielski P. 2017. Phytoextraction of rare earth elements in herbaceous plant species growing close to roads. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 14091-14103. DOI: 10.1007/s11356-017-8944-2

70 pkt; IF=2,800

P2. Mleczek, P., Borowiak, K., Budka, A., Niedzielski P. 2018. Relationship between concentration of rare earth elements in soil and their distribution in plants growing near a frequented road. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 23695–23711. DOI: 10.1007/s11356-018-2428-x

70 pkt; IF=2,800

P3. Mleczek, P., Borowiak, K., Budka, A., Szostek, M., Niedzielski, P. 2021. Possible sources of rare earth elements near different classes of road in Poland and their phytoextraction to herbaceous plant species. *Environmental Research* 193: 110580. DOI:10.1016/j.envres.2020.110580

100 pkt; IF=6,498

Spis treści

1.	Wykaz stosowanych skrótów	4
2.	Streszczenie i słowa kluczowe w języku polskim	5
3.	Streszczenie i słowa kluczowe w języku angielskim	6
4.	Wprowadzenie	7
5.	Hipotezy badawcze, cel nadrzędny i cele szczegółowe rozprawy	9
6.	Materiały i metody	10
6.1.	Charakterystyka materiału badawczego	10
6.2.	Opis miejsc oraz pobór materiałów badawczych	10
6.3.	Ekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich z liści	12
6.4.	Ocena natężenia ruchu drogowego	12
6.5.	Analiza fizyko-chemiczna gleb	12
6.6.	Oznaczanie całkowitej zawartości pierwiastków w materiale badawczym	12
6.6.1.	Przygotowanie próbek roślin	12
6.6.2.	Przygotowanie próbek gleby, asfaltu i pyłu drogowego	13
6.6.3.	Oznaczanie zawartości pierwiastków z użyciem ICP OES	13
6.6.4.	Procedura zapewnienia jakości analiz	13
6.7.	Analiza statystyczna wyników i obliczenia	13
7.	Wyniki badań	14
7.1.	Fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich przez wybrane rośliny zielne przy drogach Wielkopolski	14
7.2.	Stężenie pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich dystrybucja przy drodze w Wielkopolsce	17
7.3.	Źródła pierwiastków ziem rzadkich przy drogach Wielkopolski	20
8.	Dyskusja	25
8.1.	Fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich przez wybrane rośliny zielne przy drogach Wielkopolski	25
8.2.	Stężenie pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich dystrybucja przy drodze w Wielkopolsce	26
8.3.	Źródła pierwiastków ziem rzadkich przy drogach Wielkopolski	28
9.	Wybrane wnioski	32
10.	Spis literatury	33

1. Wykaz stosowanych skrótów

BCF – współczynnik biokoncentracji (ang. bioconcentration factor)

BPM – materiał cierny klocka hamulcowego (ang. Brake Pad Material)

EDTA – kwas ecylenodiaminotetraoctowy, kwas wersenowy

HREEs – ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (ang. heavy rare earth elements)

ICP OES – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie

LREEs – lekkie pierwiastki ziem rzadkich (ang. light rare earth elements)

mg kg⁻¹ – miligramy na kilogram

REEs – pierwiastki ziem rzadkich (ang. rare earth elements)

s.m. – sucha masa

TF – współczynnik translokacji (ang. translocation factor)

2. Streszczenie i słowa kluczowe w języku polskim

Głównym celem rozprawy doktorskiej była ocena efektywności fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich (REEs) przez wybrane gatunki roślin zielnych, rosnących przy drogach Wielkopolski. Ze względu na złożoność tego zagadnienia, uwagę skupiono na określeniu udziału lekkich i ciężkich REEs w całkowitej ilości tych pierwiastków akumulowanych przez rośliny, wstępnej ocenie sposobu ich pobierania i dystrybucji wewnątrz rośliny zależnie od gatunku. Badania poszerzono także o określenie potencjalnych źródeł REEs przy drogach oraz ocenę korelacji pomiędzy intensywnością natężenia ruchu drogowego, stężeniem pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich zawartością w roślinach zielnych.

Badania realizowano w oparciu o materiał badawczy zebrany przy wybranych drogach Wielkopolski. Materiał doświadczalny stanowiło 7 gatunków roślin zielnych: *Achillea millefolium* L. (krwawnik pospolity), *Artemisia vulgaris* L. (bylica pospolita), *Cichorium intybus* L. (cykoria podróżnik), *Papaver rhoeas* L. (mak polny), *Taraxacum officinale* F. H. WIGG (mniszek pospolity), *Trifolium repens* L. (koniczyna biała), *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch. Bip. (maruna bezwonna) jak również próbki gleb i pyłu drogowego zebrane przy drogach. W celu określenia potencjalnych źródeł REEs przy drogach, analizie poddane zostały również letnie i zimowe opony samochodowe, okładziny klocków hamulcowych oraz fragmenty asfaltu.

Stwierdzono jednoznacznie, że lekkie REEs mają dominujący udział w całkowitej ilości tych pierwiastków, tak w glebach, jak i w roślinach zielnych. Zmniejszenie efektywności fitoekstrakcji REEs przez badane gatunki roślin było skorelowane ze spadkiem stężenia tych metali w glebie wraz z odległością od krawędzi jezdni. Mniszek pospolity, jako jedyny spośród badanych gatunków roślin, wykazał istotną korelację pomiędzy stężeniem REEs w glebie a ich zawartością w jego biomacie, podczas gdy *A. vulgaris* oraz *P. rhoeas* charakteryzowały się efektywną translokacją REEs do liści. Wskazuje to na użyteczny charakter badań. Spośród badanych REEs, cer oraz neodym były dominującymi lekkimi REEs, natomiast erb w grupie ciężkich REEs. Warto podkreślić, że stwierdzona korelacja pomiędzy natężeniem ruchu drogowego a stężeniem REEs w glebie, wskazała na potencjalne ryzyko transportu tej grupy pierwiastków do roślin i dalszych obszarów od drogi.

Uzyskane wyniki wskazały także, że głównym źródłem REEs związanym z ruchem drogowym było ścieranie asfaltu ze względu na jego masę uwalnianą do środowiska oraz zawartość obecnych w nim pierwiastków. Opony samochodowe, pomimo niższej zawartości REEs, lecz większej masie, uwalniają w trakcie ich ścierania większe ilości REEs, aniżeli okładziny klocków hamulcowych.

Słowa kluczowe: akumulacja metali; asfalt; fitoekstrakcja; natężenie ruchu; okładziny klocków hamulcowych; pierwiastki ziem rzadkich; pył drogowy; rośliny zielne; rośliny wieloletnie; zanieczyszczenie drogowe

3. Streszczenie i słowa kluczowe w języku angielskim

The main goal of the doctoral dissertation was to assess the efficiency of phytoextraction of rare earth elements (REEs) by selected herbaceous plants species growing along the roads of Wielkopolska region. Due to the complexity of this issue, attention was focused on determining the share of light and heavy REEs in the total amount of these elements accumulated by plants. Moreover, a preliminary assessment of the way of their uptake and distribution inside the plant depending on the species was made. The research was also extended to identify potential sources of REEs close to the roads and to determine the correlation between the intensity of road traffic, the concentration of rare earth elements in the soil and their content in herbaceous plants.

Studies were carried out based on research material collected near the selected roads in Wielkopolska region. The experimental material consisted of 7 species of herbaceous plants: *Achillea millefolium* L., *Artemisia vulgaris* L., *Cichorium intybus* L., *Papaver rhoeas* L., *Taraxacum officinale* F. H. WIGG, *Trifolium repens* L., and *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch. Bip., but also soils samples collected near roads and road dust. Due to identifying potential sources of REEs near the roads, summer and winter car tires, brake pad materials and asphalt parts were also analyzed.

It was unequivocally found that light REEs dominate the total amount of these elements, both in soils and in herbaceous plants. The reduction in the efficiency of REEs phytoextraction for the studied plant species was correlated with a decrease in the concentration of these metals in the soil and the distance from the road edge. *Taraxacum officinale* was the only one among the studied plant species to show a significant correlation between the concentration of REEs in the soil and its content in its biomass, while *A. vulgaris* and *P. rhoeas* were characterized by an effective translocation of REEs to leaves, emphasizing the practical characters of studies. Cerium and neodymium were the dominant light REEs among the determined REEs, while erbium was in the heavy REEs group. It is worth emphasizing that the correlation between road traffic and the concentration of REEs in the soil pointed to the potential risk of transporting this group of elements to plants and different areas from the road.

The obtained results also indicated that the primary source of REEs related to road traffic was the abrasion of asphalt due to its mass and the content of elements. Despite the lower content of REEs but greater weight, car tires release more significant amounts of REEs during their abrasion than the brake pad materials.

Key words: metals accumulation; asphalt; phytoextraction; traffic intensity; brake pad materials; rare earth elements; road dust; herbaceous plant species; perennial plants; traffic pollution

4. Wprowadzenie

Degradacja środowiska na skutek działalności antropogenicznej przybrała obecnie niespotykaną jak dotąd dynamikę, co wyraźnie przekłada się na zmiany klimatyczne, pogorszenie naszego zdrowia, a także zwiększenie ryzyka wystąpienia niepożądanych zjawisk. Ze względu na niezwykle istotną rolę gleby w cyklu hydrologicznym oraz obiegu składników pokarmowych, bezpośredniego wpływu, jaki wywiera na wzrost i rozwój fauny i flory, lecz także będąc ostoją różnorodności biologicznej, podlegać powinna zasadom zrównoważonego rozwoju (Erdogan i wsp. 2021; Lal i wsp. 2018). Ten dynamiczny, żywy, ale i zarazem niezwykle złożony element środowiska zapewnia wiele korzyści, będąc podstawą do m.in. produkcji żywności, stąd postępujące zanieczyszczenie jej pestycydami, herbicydami czy toksycznymi pierwiastkami śladowymi, stanowi realny i poważny problem ekologiczny (Dziubanek i wsp. 2015). O ile rozwiązania dotyczące problemu zanieczyszczeń organicznych, szczególnie tych nie posiadających charakteru aromatycznego wydają się być obecnie obiecujące, o tyle niebiodegradowalny charakter pierwiastków śladowych, wciąż przybiera na sile (Briffa i wsp. 2020). Fakt ten wymusza poszukiwanie nowych lub rozwijanie poznanych już stosunkowo dobrze metod rekultywacji terenów zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi.

Jednym z przykładów takich działań jest fitoremediacja, metoda biologiczna wykorzystująca rośliny w celu ekstrakcji pierwiastków z gleby lub roztworów wodnych (fitoekstrakcja, ryzofiltracja), bądź ich unieruchamiania w zanieczyszczonej matrycy środowiskowej (fitostabilizacja) (Yan i wsp. 2020). Stosowanie metod biologicznych, choć posiadających swoje wyraźne ograniczenia, jest obecnie powszechne, ekonomicznie uzasadnione, stanowiąc interesującą alternatywę dla drogich metod technicznych (Misra i Misra 2019). W badaniach nad tą metodą uwagę skupiono przede wszystkim na maksymalizacji procesu pochłaniania pierwiastków przez rośliny (hiperakumulatory), możliwości wykorzystania gatunków szybko rosnących (topola, wierzba, miskant), wykorzystaniu gatunków drzewiastych (dendroremediacja), a także modyfikacji podłoża poprzez dodawanie chelatorów lub też substancji ułatwiających adaptację, przeżywalność oraz rozwój roślin (mikroorganizmy, co-cropping) (Brereton i wsp. 2020; Reeves i wsp. 2018).

Ze względu na niezwykle dynamiczny rozwój nowoczesnych technologii w tym przede wszystkim teleinformatycznych, lecz także rozwinięcie dotychczasowych metod analitycznych, szczególną rolę skupiono na pierwiastkach ziem rzadkich – REEs, obejmujących 17 pierwiastków (Balaram 2019; Sindern 2017). Gambogi (2011) zaproponował powszechny dzisiaj podział REE na 2 zasadnicze grupy, tj. lekkie (LREEs) oraz ciężkie (HREEs) pierwiastki ziem rzadkich. Do pierwszej grupy zaliczamy: lantan (^{57}La), cer (^{58}Ce), prazeodym (^{59}Pr), neodym (^{60}Nd), promet (^{61}Pm), samar (^{62}Sm), europ (^{63}Eu) oraz gadolin (^{64}Gd), podczas gdy do drugiej: skand (^{21}Sc), itr (^{39}Y), terb (^{65}Tb), dyspoz (^{66}Dy), holm (^{67}Ho), erb (^{68}Er), tul (^{69}Tm), iterb (^{70}Yb) oraz lutet (^{71}Lu). Pierwiastki ziem rzadkich stanowią obecnie 17% wszystkich naturalnie występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej (Klinger 2015).

Pojawiające się sukcesywnie w literaturze naukowej dane opisujące zróżnicowaną zawartość tej grupy pierwiastków, wywołały dyskusję dotyczącą ich natury, właściwości, lecz przede wszystkim transportu do środowiska i ryzyka jakie mogą powodować względem zdrowia i życia ludzkiego (Yin i wsp. 2021). Określane często mianem „witamin przemysłowych” wbrew powszechnej opinii, nie należą do rzadkich, a ich stężenia w rozmaitych komponentach środowiska, wykazują istotne zróżnicowanie (Adeel i wsp. 2019; Gambogi 2011; Ramos i wsp. 2016).

Postęp technologiczny połączony z rosnącym zapotrzebowaniem na te pierwiastki wymusza konieczność wprowadzenia nowych metod ich odzysku (Wen i wsp. 2020). Wysoka cena ogranicza zastosowanie metod technicznych, lecz w ostatnich latach wskazuje się na wykorzystanie fitogórnictwa (ang. phytomining) poprzedzonego fitoekstrakcją z wykorzystaniem wyselekcjonowanych gatunków roślin (Novo i wsp. 2017). Wśród nich interesującą i obiecującą grupę stanowią rośliny zielne, powszechnie występujące w środowisku (Antoniadis i wsp. 2021). Cechują się one zwykle niewielkim wzrostem oraz znaczącym nagromadzeniem w przeliczeniu na powierzchnię gleby, w czym upatruje się podobieństwa do wielu poznanych hiperakumulatorów roślinnych. Rośliny te szczególnie powszechnie występują w pasach przydrożnych, gdzie obserwuje się podwyższoną zawartość wielu pierwiastków (Koukoura i wsp. 2007). Z tego powodu zasadnym było określenie efektywności fitoekstrakcji lub fitostabilizacji pierwiastków ziem rzadkich właśnie przez rośliny zielne występujące w bliskim otoczeniu dróg.

W literaturze istnieje wiele danych opisujących fitoekstrakcję metali ciężkich przez rośliny rosnące w pobliżu dróg (Djingova i wsp. 2003; Vince i wsp. 2014; Adelasoye i Ojo 2014), zwłaszcza w odniesieniu do możliwego wpływu na zdrowie ludzi (Zhang i wsp. 2012). Niestety, w przypadku pierwiastków ziem rzadkich dane te są raczej skromne, najprawdopodobniej ze względu na znaczące trudności analityczne związane z analizą tej grupy pierwiastków (Borovička i wsp. 2011). Chociaż obecnie istnieją już odpowiednie narzędzia do analizy ilościowej pierwiastków ziem rzadkich, nasza wiedza o potencjale fitoekstrakcyjnym przez gatunki roślin zielnych względem tych i innych pierwiastków jest wciąż ograniczona (Keane i wsp. 2001; Figueiredo i wsp. 2009; Alvarenga i wsp. 2015).

5. Hipotezy badawcze, cel nadrzędny i cele szczegółowe rozprawy

Hipotezy badawcze:

- ❖ Transport drogowy stanowi istotne źródło pierwiastków ziem rzadkich;
- ❖ Wybrane części samochodowe, asfalt oraz pył drogowy zawierają pierwiastki ziem rzadkich;
- ❖ Rośliny zielne powszechnie występujące przy drogach, zdolne są do efektywnej fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich;
- ❖ Fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich zmniejsza się wraz z odległością od drogi, będąc efektem zmniejszającego się stężenia tych metali w glebie.

Cel nadrzędny rozprawy:

Nadrzędnym celem rozprawy doktorskiej było określenie efektywności fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich przez wybrane gatunki roślin zielnych, rosnących przy drogach Wielkopolski.

Cele szczegółowe rozprawy obejmowały:

1. Określenie udziału lekkich i ciężkich pierwiastków ziem rzadkich w całkowitej ilości tych pierwiastków akumulowanych przez rośliny zielne.
2. Wstępną ocenę sposobu pobierania pierwiastków ziem rzadkich przez rośliny zielne.
3. Określenie potencjalnych źródeł pierwiastków ziem rzadkich przy drogach.
4. Charakterystykę dystrybucji pierwiastków ziem rzadkich w wybranych gatunkach roślin zielnych, zależnie od odległości od drogi.
5. Ocenę korelacji pomiędzy intensywnością natężenia ruchu drogowego, stężeniem pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich zawartością w roślinach zielnych.

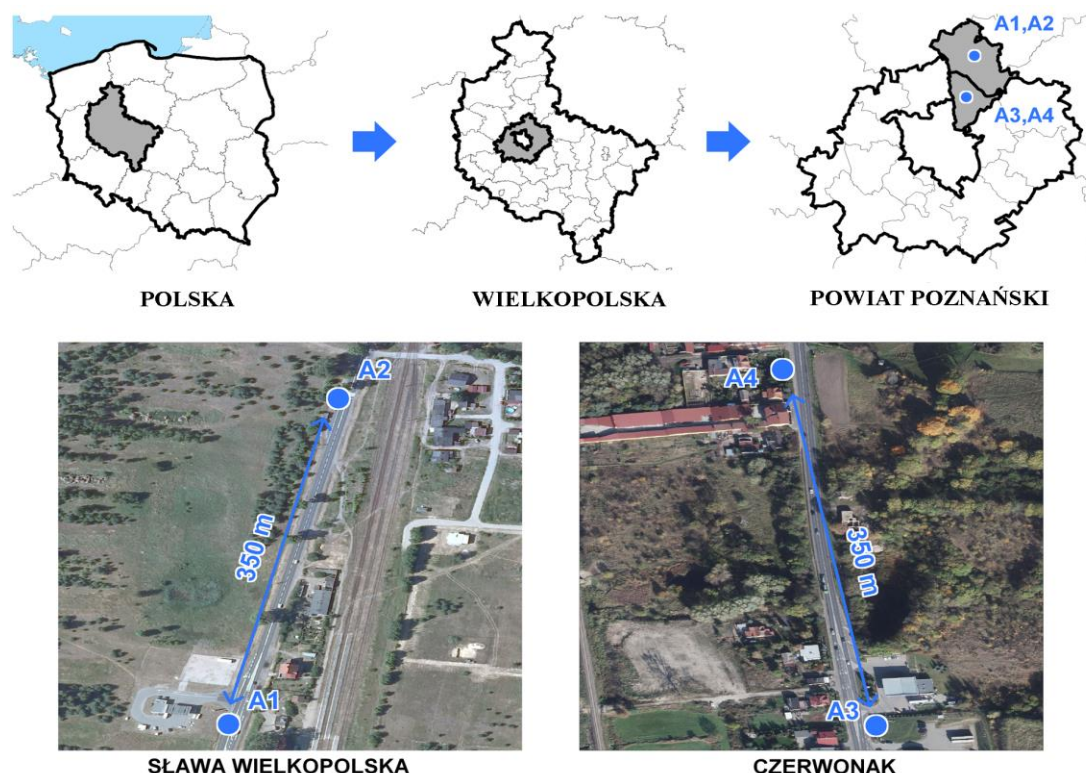
6. Materiały i metody

6.1. Charakterystyka materiału badawczego

Materiał badawczy w ramach przygotowanych manuskryptów publikacji naukowych (P1-P3) stanowiły następujące gatunki roślin: *Achillea millefolium* L. (krwawnik pospolity) – P1, P3; *Artemisia vulgaris* L. (bylica pospolita) – P1, P2, P3; *Cichorium intybus* L. (cykoria podróżnik) – P3; *Papaver rhoeas* L. (mak polny) – P1, P3; *Taraxacum officinale* F. H. WIGG (mniszek pospolity) – P1, P2, P3; *Trifolium repens* L. (koniczyna biała) – P2, P3; oraz *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch. Bip. (maruna bezwonna) – P1, P3. Materiał badawczy stanowiły także próbki gleb (P1, P2, P3), asfaltu (P3), pyłu drogowego (P3) oraz wybranych części samochodowych (opony letnie i zimowe oraz okładziny klocków hamulcowych) (P3).

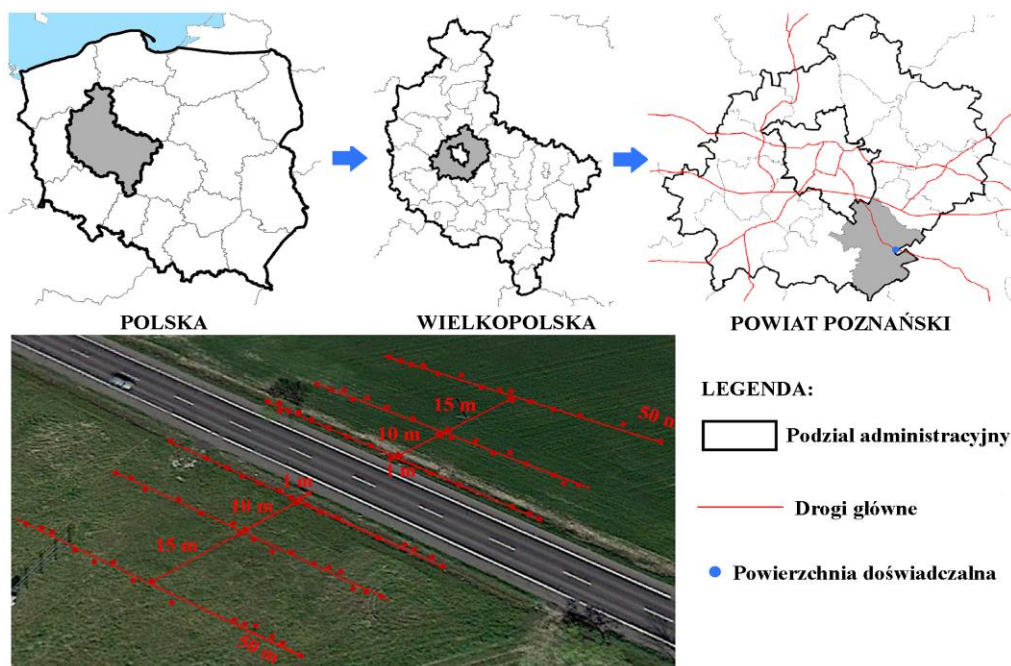
6.2. Opis miejsc oraz pobór materiałów badawczych

W zakresie pracy P1 rośliny, jak również gleby, pobierane były w odległości 1-2 m od krawędzi drogi 196 (Poznań – Wągrowiec) z czterech lokalizacji. Pierwsze dwie (A1 i A2) zlokalizowane były we wsi Sława Wielkopolska, podczas gdy kolejne dwie w Czerwonaku (odpowiednio 31 i 5 km na północ od Poznania). W obu lokalizacjach materiał badawczy pobierany był bezpośrednio przy stacjach benzynowych, jak również w odległości 350 m od nich (Rys. 1.).



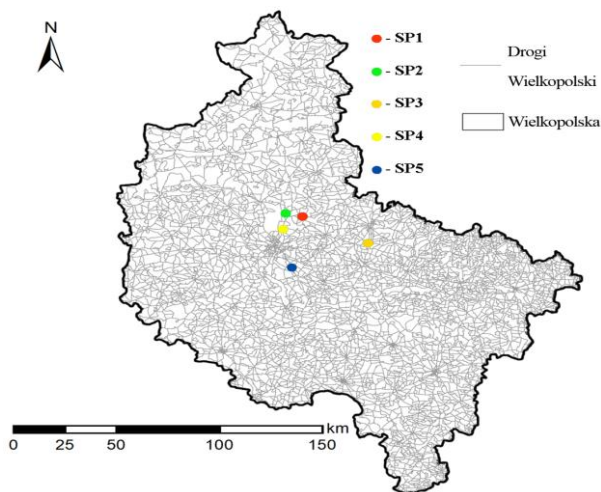
Rys. 1. Położenie powierzchni badawczych – praca P1

Materiał badawczy w ramach pracy P2 pobierany był po obu stronach drogi S11 ($52^{\circ} 14' 40.07''$ N $17^{\circ} 07' 28.02$ E) w odległości 1, 10 i 25 m od krawędzi jezdni (Rys. 2).



Rys. 2. Powierzchnia badawcza wraz z charakterystyką poboru materiału roślinnego i gleb – praca P2

Próbki materiału roślinnego, jak i gleb pobierano w tym samym terminie, w którym pobierano materiał badawczy do pracy P1. W przypadku pracy P3, materiał badawczy w postaci 7 gatunków roślin zielnych oraz gleb pobierano z 5 lokalizacji (SP1-SP5) przy drogach Wielkopolski o zróżnicowanym nasileniu ruchu drogowego (Rys. 3).



Rys. 3. Położenie powierzchni badawczych na terenie Wielkopolski – praca P3

Rośliny pobierano wzdłuż dróg z pasów o długości 50 m i szerokości 1,5 m od krawędzi jezdni, po obu jej stronach. Pył drogowy pobierano trzykrotnie (6–10 maja, 10–14 czerwca oraz 1–5 lipca 2019), każdorazowo po co najmniej 3 dniach bez deszczu. Pył zbierano po obu stronach dróg z powierzchni 50 m² (pasy o długości 50 m i szerokości 1 m). Do analizy wzięto przesuszony pył po jego przesianiu przez sito o średnicy oczek wynoszącej 200 μm (Kiebała i wsp. 2013). Próbki asfaltu pobierano

z każdej powierzchni badawczej tuż przy krawędzi jezdni, celem określenia różnic w zawartości REEs w drogach różnych klas.

W zakresie badań nad zawartością REEs w bieżnikach opon, w 2016 roku zakupiono po 5 kompletów nowych opon zimowych i letnich w najbardziej popularnym wówczas w Europie rozmiarze 205/55/16, które poddano ważeniu. Następnie opony przekazano kierowcom z wysokim przebiegiem rocznym, ustalonym wstępnie na ponad 40 tys. km. Po osiągnięciu kilometrowej wartości granicznej dla bieżnika, opony zostały poddane raz jeszcze ważeniu, a z różnicy określono masę startego bieżnika. Tę samą procedurę zastosowano w przypadku klocków hamulcowych w celu określenia ubytku masy materiału ciernego (BPM) naniesionego fabrycznie na płytkę nośną.

6.3. Ekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich z liści

W ramach pracy P3 dokonano ekstrakcji 100 liści pochodzących z dodatkowych roślin zebranych przy drogach w celu określenia możliwego transportu REEs z gleby właśnie przez liście. Procedura obejmowała 4 etapy obejmujące analizę REEs w liściach niemytych (1), a następnie ekstrahowanych: wodą dejonizowaną (2), bezwodnym roztworem EDTA (3) oraz roztworem acetonu (4).

6.4. Ocena natężenia ruchu drogowego

Liczba poruszających się pojazdów po drogach, przy których pobierany był materiał badawczy, została oszacowana pomiędzy 8 a 11 sierpnia 2015 w ramach pracy P1. Liczenie pojazdów odbywało się pomiędzy godzinami 8.00 a 20.00 na wszystkich powierzchniach badawczych. W ramach pracy P3, pomiary prowadzone były 3-krotnie pomiędzy 6 a 10 maja, 10 a 14 czerwca oraz 1 a 5 sierpnia 2019 roku. Pomiary intensywności natężenia ruchu drogowego zostały wykonane w kolejnych dniach na poszczególnych powierzchniach badawczych.

6.5. Analiza fizyko-chemiczna gleb

Badania gleb obejmowały analizę: odczynu (pH) metodą potencjometryczną, przewodnictwa elektrolitycznego (EC), potencjału redoks, węgla organicznego metodą oksydacyjno-miareczkową Tiurina, całkowitego węgla, azotu i siarki z wykorzystaniem analizatora elementarnego, a także całkowitej zawartości fosforu (P), wapnia (Ca), potasu (K), magnezu (Mg), manganu (Mn), sodu (Na) oraz żelaza (Fe) metodą ICP OES.

6.6. Oznaczanie całkowitej zawartości pierwiastków w materiale badawczym

6.6.1. Przygotowanie próbek roślin

Po przewiezieniu do laboratorium próbki roślin (P1, P2) oczyszczano w celu oddzielenia ewentualnych pyłów i fragmentów gleby oraz przemywano starannie wodą o wysokiej czystości (18 M Ω , Milli-Q, Niemcy). Następnie rośliny podzielono na organy (korzenie, łodyga, liście), suszono w suszarce elektrycznej TC 100 (SalvisLAB, Szwajcaria) w 105 \pm 3 $^{\circ}$ C w ciągu 96 h, a następnie mielono (Cutting Mill SM 200 (Retsch, Niemcy)). Próbki po homogenizacji mineralizowano w systemie

mineralizacji mikrofalowej Mars 5 (CEM, USA). Próbkę o masie 0.3000 ± 0.0001 g umieszczano w teflonowych naczyniach do mineralizacji ciśnieniowej z dodatkiem 7-8 ml stężonego (65%) HNO_3 oraz 1 ml H_2O_2 (Merck, Niemcy). Po mineralizacji próbkę sączone przez sączone bibułowy (Qualitative Filter Papers Grade 595: 4–7 μm (Whatman, UK), przemywany uprzednio około 200 ml wody dejonizowanej. Przed analizą próbki rozcieńczane były do objętości końcowej wynoszącej 50,0 ml. Wszystkie próbki przygotowywane były w trzech powtórzeniach.

6.6.2. Przygotowanie próbek gleby, asfaltu i pyłu drogowego

Próbki suszono w suszarce elektrycznej TC 100 (SalvisLAB, Szwajcaria) w temperaturze $105 \pm 3^\circ\text{C}$ w ciągu 48 h, a następnie mielono z użyciem narzędzi agatowych. Mineralizacja próbek została przeprowadzona z użyciem opisanej powyżej procedury.

6.6.3. Oznaczanie zawartości pierwiastków z użyciem ICP OES

W oznaczeniach zawartości REEs użyto spektrometru indukcyjnie sprzężonej plazmy optycznej spektrometrii emisyjnej ICP OES: Agilent 5100 SVDV (Agilent, USA). Zastosowano następujące parametry pracy spektrometru: równoczesny podgląd aksjalny i radialny (wysokość podglądu 8 mm), moc RF 1200W, przepływ gazu plazmy 12 l min^{-1} , przepływ gazu osłonowego $1,0 \text{ l min}^{-1}$, natężenie przepływu gazu wprowadzanego do rozpylacza $0,7 \text{ l min}^{-1}$. Sygnał mierzony był w ciągu 5 s przy pięciu powtórzeniach.

6.6.4. Procedura zapewnienia jakości analiz

Dla zapewnienia spójności uzyskanych wyników (i pośrednio w celu kontroli ich dokładności) zastosowano analizę certyfikowanego materiału odniesienia (CRM) NCSDC 73349 (CNACIS, Chiny) - gałęzie i liście krzewów. Uzyskano następujące wartości odzysku: Ce 119%, Dy 77%, Eu 77%, Gd 105%, Ho 82%, La 87%, Lu 91%, Nd 110%, Pr 83%, Sm 118%, i Yb 79%. Dla dwóch pierwiastków (Er, Sc) ze względu na brak wartości certyfikowanej zastosowano inny materiał odniesienia CRM 667 osad (IRRM, Belgia). Uzyskano następujące wartości odzysku: Er 105% i Sc 107%. Dla wszystkich analiz CRM wartości odzysku w przedziale 75–125% uznano, jako akceptowalne.

6.7. Analiza statystyczna wyników i obliczenia

Uzyskane wyniki poddano analizom statystycznym z zastosowaniem programu STATISTICA 12.0 (StatSoft, USA) oraz pakietu R. Celem wykazania statystycznie istotnych różnic w zawartości REEs pomiędzy badanymi obiektami, zastosowano jedno- i wieloczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z testem Tukey'a. W celu określenia relacji pomiędzy poszczególnymi zmiennymi, posłużono się analizą składowych głównych (PCA). Zależnie od charakterystyki uzyskanych wyników oraz potrzeby zastosowania określonego narzędzia statystycznego, wykorzystano analizę skupień oraz dendrogramy. Efektywność pobierania pierwiastków przez rośliny szacowana była wartością współczynnika biokoncentracji (BCF), podczas gdy efektywność ich przenoszenia z korzeni do nadziemnych części rośliny, określono wartościami współczynnika translokacji (TF) (Ali i wsp. 2013).

7. Wyniki badań

7.1. Fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich przez wybrane rośliny zielne przy drogach Wielkopolski

Stężenie LREEs w glebach zebranych z powierzchni A3 i A4 było zbliżone, a zarazem istotnie wyższe od stężenia tych pierwiastków w glebach powierzchni A1 i A2. Brak istotnych różnic pomiędzy wszystkim badanymi glebami stwierdzono wyłącznie dla Sm. W przypadku HREEs, zależność ta została również stwierdzona dla wszystkich metali należących do tej grupy za wyjątkiem Dy, charakteryzującego się istotnie wyższą zawartością w glebach powierzchni badawczych A1 i A2 względem A3 i A4. Należy nadmienić, że gleby położone bezpośrednio przy stacjach benzynowych nie charakteryzowały się istotnie wyższą zawartością REEs za wyjątkiem stężenia Lu i Tm w glebach A3 i A4 (tabela 1).

Tabela 1. Stężenie pierwiastków ziem rzadkich [$\text{mg kg}^{-1} \text{ sm}$] w glebach powierzchni badawczych

Wielkość	Sława Wielkopolska		Czerwonak	
	A1*	A2	A3*	A4
LREEs				
Ce	19,3 ^b ±1,6	19,5 ^b ±1,8	25,9 ^a ±0,8	24,2 ^a ±1,3
Eu	0,19 ^{ab} ±0,02	0,15 ^b ±0,01	0,23 ^a ±0,02	0,22 ^a ±0,03
Gd	0,24 ^b ±0,01	0,21 ^b ±0,02	1,91 ^a ±0,06	1,86 ^a ±0,15
La	1,02 ^b ±0,03	0,95 ^b ±0,03	6,75 ^a ±0,23	6,27 ^a ±0,46
Nd	7,31 ^b ±0,07	7,75 ^b ±0,68	14,1 ^a ±0,8	13,4 ^a ±0,4
Pr	1,01 ^b ±0,05	1,06 ^b ±0,13	1,80 ^a ±0,16	1,55 ^a ±0,11
Sm	0,04 ^a ±0,02	0,04 ^a ±0,01	0,03 ^a ±0,02	0,05 ^a ±0,01
HREEs				
Dy	0,90 ^a ±0,02	0,83 ^a ±0,06	0,64 ^b ±0,04	0,65 ^b ±0,02
Er	28,5 ^b ±2,4	30,8 ^b ±1,3	48,1 ^a ±3,0	45,9 ^a ±1,1
Ho	pgo	pgo	0,04 ^a ±0,02	0,04 ^a ±0,01
Lu	0,11 ^c ±0,02	0,12 ^c ±0,01	0,19 ^a ±0,03	0,18 ^b ±0,01
Sc	0,41 ^b ±0,02	0,40 ^b ±0,02	0,94 ^a ±0,04	0,88 ^a ±0,03
Tb	0,11 ^b ±0,02	0,13 ^b ±0,02	0,26 ^a ±0,03	0,27 ^a ±0,02
Tm	0,41 ^c ±0,03	0,45 ^c ±0,02	1,20 ^a ±0,03	1,05 ^b ±0,03
Yb	0,26 ^b ±0,02	0,28 ^b ±0,02	0,38 ^a ±0,02	0,36 ^a ±0,03
Y	1,79 ^b ±0,15	1,93 ^b ±0,05	2,68 ^a ±0,04	2,53 ^a ±0,08

* – powierzchnia przy stacji benzynowej; pgo - poniżej granicy oznaczalności

Wskazano na istotne różnice w zawartości REEs między organami roślin. Najwyższą zawartość stwierdzono w liściach *P. rhoeas* zebranych z obszarów A1 i A2 (odpowiednio $85,3 \pm 8,6$ i $50,6 \pm 6,0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ sm}$), korzeniach *T. inodorum* zebranych z A1 i A3 (odpowiednio $74,4 \pm 1,6$ i $71,7 \pm 5,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ sm}$) oraz liściach *A. millefolium*, *T. inodorum* i *T. officinale* (odpowiednio $38,2 \pm 1,1$, $44,5 \pm 6,4$ i $35,8 \pm 3,7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ sm}$) pobranych z obszaru A4. Wyższą zawartość REEs stwierdzono również w liściach *A. vulgaris* i *P. rhoeas* w porównaniu z ich zawartością w korzeniach i łodygach, niezależnie od obszaru badawczego (tabela 2).

Tabela 2. Średnia zawartość pierwiastków ziem rzadkich [mg kg⁻¹ sm] w organach gatunków roślin pozyskanych z poszczególnych powierzchni badawczych

Gatunek rośliny	Organ rośliny	A1*	A2	A3*	A4
<i>A. millefolium</i>	Korzeń	74,4 ^b ± 1,6	8,89 ^{gh} ± 0,39	27,5 ^{ef} ± 1,5	31,3 ^{bc} ± 1,9
	Pęd	32,7 ^{efg} ± 2,1	12,7 ^{fgh} ± 0,5	29,0 ^{def} ± 1,7	14,7 ^{efgh} ± 2,3
	Liście	44,9 ^{cd} ± 2,1	36,4 ^{bc} ± 2,4	24,4 ^f ± 2,2	38,2 ^{ab} ± 1,1
<i>A. vulgaris</i>	Korzeń	15,9 ^{hi} ± 0,7	10,4 ^{fgh} ± 0,6	11,1 ^g ± 0,6	8,60 ^{gh} ± 0,70
	Pęd	24,7 ^{gh} ± 1,0	12,3 ^{fgh} ± 1,1	11,8 ^g ± 3,8	9,60 ^{fgh} ± 0,90
	Liście	37,1 ^{def} ± 1,1	23,1 ^{de} ± 2,3	35,7 ^{cde} ± 3,6	22,9 ^{cde} ± 3,1
<i>T. inodorum</i>	Korzeń	74,4 ^b ± 1,6	29,6 ^{cd} ± 0,5	71,7 ^a ± 5,1	22,3 ^{de} ± 1,4
	Pęd	32,7 ^{efg} ± 2,1	22,0 ^{de} ± 1,0	24,3 ^f ± 4,2	18,2 ^{ef} ± 0,8
	Liście	44,9 ^{cd} ± 2,1	38,1 ^b ± 3,5	38,5 ^{bcd} ± 1,9	44,5 ^a ± 6,4
<i>P. rhoeas</i>	Korzeń	52,4 ^c ± 1,1	17,6 ^{ef} ± 0,4	46,7 ^b ± 1,2	17,9 ^{ef} ± 1,5
	Pęd	25,3 ^{gh} ± 2,5	33,2 ^{bc} ± 1,5	19,0 ^{fg} ± 1,1	7,20 ^h ± 1,50
	Liście	85,3 ^a ± 8,6	50,6 ^a ± 6,0	44,5 ^{bc} ± 3,7	17,3 ^{efg} ± 1,0
<i>T. officinale</i>	Korzeń	10,0 ⁱ ± 0,6	5,40 ^h ± 0,20	36,9 ^{bcd} ± 0,8	16,5 ^{efg} ± 0,3
	Pęd	27,9 ^{fg} ± 1,2	15,3 ^{efg} ± 0,9	44,6 ^{bc} ± 1,5	29,7 ^{bcd} ± 1,8
	Liście	39,1 ^{de} ± 3,0	22,0 ^{de} ± 1,5	44,0 ^{bc} ± 3,6	35,8 ^{ab} ± 3,7

n=4, wartość średnia ± odchylenie standardowe; takie same litery (a, b, c...) wskazują na brak statystycznie istotnych różnic (p = 0,05) pomiędzy organami w kolumnach zgodnie z testem Tukey'a HSD (ANOVA); * – powierzchnia przy stacji benzynowej

Efektywność fitoekstrakcji REEs (HREEs i LREEs) była zróżnicowana, dlatego dla wszystkich badanych roślin obliczono wartości współczynników biokoncentracji (BCF) i translokacji (TF), aby wykazać, jak efektywne było pobieranie i transport tych pierwiastków przez rośliny (Tabela 3). Wartości BCF przekraczały 1 dla wszystkich roślin zebranych z poszczególnych obszarów, za wyjątkiem roślin zebranych z obszaru A2, A3 i A4 w przypadku REEs, a także: *A. vulgaris* z obszarów A3 i A4 (HREE, BCF = 0,87 i 0,63; LREE, BCF = 0,94 i 0,68), *A. millefolium* z obszaru A3 (HREEs, BCF = 0,98), a także *P. rhoeas* z obszaru A4 (HREEs, BCF = 0,47; LREEs, BCF = 0,52). Z tego powodu uzyskane wyniki wskazały na wyraźną akumulację pierwiastków ziem rzadkich. Co szczególnie interesujące, wartości TF dla większości gatunków roślin (zwłaszcza *A. vulgaris*, *A. millefolium* i *T. officinale*) rosnących na poszczególnych powierzchniach badawczych były wyższe niż 1, co sugeruje efektywne przenoszenie REEs z systemu korzeniowego do liści.

Wartości korelacji pomiędzy stężeniem REEs w glebie a ich zawartością w roślinie wykazały, że dla *T. officinale* (LREEs, HREEs i REEs), *A. millefolium* i *T. inodorum* (HREEs) korelacje były istotnie dodatnie, natomiast dla pozostałych gatunków korelacje ujemne. Warto podkreślić, że istniały wyraźne korelacje pomiędzy sumaryczną liczbą pojazdów poruszających się po drogach przy powierzchniach badawczych a stężeniem REEs, HREEs i LREEs w glebie, co wskazywało na istotną rolę natężenia ruchu w transporcie tych pierwiastków do środowiska (tabela 3).

Pełny opis wyników i obserwacji przedstawiono w manuskrypcie P1:

Mikołajczak P., Borowiak K., Niedzielski P. 2017. Phytoextraction of rare earth elements in herbaceous plant species growing close to roads. Environmental Science and Pollution Research 24: 14091-14103.

Tabela 3. Charakterystyka współczynników biokoncentracji (BAF) i translokacji (TF) z oceną dwóch korelacji pomiędzy: liczbą pojazdów a stężeniem pierwiastków ziem rzadkich w glebie oraz stężeniem tych pierwiastków w glebie a ich zawartością w roślinach, obliczone w oparciu o wszystkie obserwacje dokonane dla wszystkich powierzchni badawczych

Gatunek rośliny	Współczynnik/korelacja	HREEs				LREEs				REEs			
		A1*	A2	A3*	A4	A1*	A2	A3*	A4	A1*	A2	A3*	A4
<i>A. vulgaris</i>	BCF	1,90	1,01	0,87	0,63	2,12	1,19	0,94	0,68	1,00	0,55	0,45	0,33
	TF	1,2	1,0	1,4	1,1	2,5	2,3	3,5	2,9	2,3	2,2	3,2	2,7
	Roślina - gleba	r = -0,245, p = 0,755				r = -0,408, p = 0,539				r = -0,415, p = 0,585			
<i>A. millefolium</i>	BCF	2,39	1,40	0,98	1,02	2,66	1,66	1,05	1,11	1,26	0,76	0,51	0,53
	TF	1,6	1,8	0,5	0,8	4,1	4,5	1,0	1,3	3,7	4,1	1,0	1,2
	Roślina - gleba	r = 0,849, p = 0,151				r = -0,390, p = 0,610				r = -0,270, p = 0,730			
<i>T. inodorum</i>	BCF	2,32	1,72	1,15	1,21	2,49	2,03	1,24	1,32	1,19	0,93	0,60	0,63
	TF	0,1	0,3	0,3	0,3	0,8	1,4	1,3	1,3	0,6	1,3	1,0	1,0
	Roślina - gleba	r = 0,275, p = 0,725				r = -0,612, p = 0,388				r = -0,525, p = 0,475			
<i>P. rhoeas</i>	BCF	3,40	2,40	1,17	0,47	3,79	2,83	1,25	0,52	1,79	1,30	0,60	0,25
	TF	0,3	7,8	0,6	0,3	0,8	1,4	0,5	2,2	1,6	2,9	0,5	2,0
	Roślina - gleba	r = -0,889, p = 0,111				r = -0,056, p = 0,944				r = -0,348, p = 0,652			
<i>T. officinale</i>	BCF	2,06	1,07	1,63	1,26	2,30	1,26	1,75	1,38	1,09	0,58	0,84	0,66
	TF	1,0	1,0	0,5	1,4	4,2	4,3	1,3	2,2	3,9	4,1	1,2	2,2
	Roślina - gleba	r = 0,898, p = 0,102				r = 0,753, p = 0,247				r = 0,774, p = 0,226			
Liczba pojazdów – zawartość pierwiastków w glebie		r = 0,992, p = 0,008				r = 0,996, p = 0,004				r = 0,995, p = 0,005			

7.2. Stężenie pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich dystrybucja przy drodze w Wielkopolsce

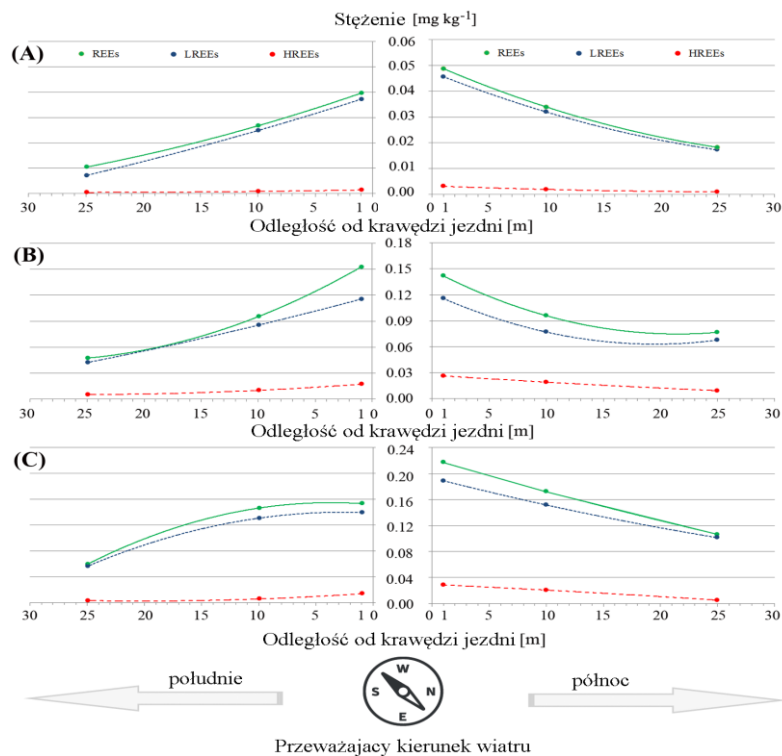
Uzyskane wyniki wskazały na ogólny spadek stężenia większości REEs w glebie wraz z odległością od krawędzi jezdni (istotne różnice we właściwościach mineralnych między próbkami gleby z odległości od 1 do 25 m od drogi). Nie stwierdzono istotnych różnic między wartościami pH i EC w badanych próbkach gleby. Istotne różnice zaobserwowano jedynie w wartościach Eh między glebami pobranymi z odległości 10 i 25 m od krawędzi drogi. Prawdopodobnie było to efektem występujących na tym terenie płytkich zagłębień gruntowych, w których gromadziła się woda deszczowa, a także różnic w granulacji i wilgotności gleby (Tabela 4).

Tabela 4. Stężenie wybranych pierwiastków w próbkach gleby [mg kg^{-1}] pobranych z trzech odległości od krawędzi drogi

Pierwiastek	Jednostka	1 m	10 m	25 m
		LREEs		
Ce		$18,0^a \pm 1,23$	$16,3^a \pm 1,33$	$8,97^b \pm 1,01$
Eu		$0,15^a \pm 0,02$	$0,13^a \pm 0,01$	$0,08^b \pm 0,02$
Gd		$1,54^a \pm 0,15$	$1,31^{ab} \pm 0,17$	$1,11^b \pm 0,09$
La	mg kg^{-1}	$3,86^a \pm 0,28$	$3,35^a \pm 0,29$	$2,66^b \pm 0,13$
Nd		$12,7^a \pm 0,97$	$12,0^a \pm 1,07$	$8,04^b \pm 0,85$
Pr		$0,86^a \pm 0,12$	$0,81^{ab} \pm 0,09$	$0,67^b \pm 0,12$
Sm		$0,03^a \pm 0,01$	$0,03^a \pm 0,01$	$0,01^b \pm 0,00$
HREEs				
Dy		$0,56^a \pm 0,11$	$0,52^{ab} \pm 0,09$	$0,41^b \pm 0,06$
Er		$47,2^a \pm 4,19$	$40,9^{ab} \pm 4,82$	$37,0^b \pm 3,61$
Ho		$0,04^a \pm 0,01$	$0,03^a \pm 0,01$	$0,01^b \pm 0,01$
Lu		$0,15^a \pm 0,03$	$0,13^{ab} \pm 0,02$	$0,09^b \pm 0,02$
Sc	mg kg^{-1}	$0,71^a \pm 0,16$	$0,62^a \pm 0,12$	$0,58^a \pm 0,13$
Tb		$0,23^a \pm 0,04$	$0,18^a \pm 0,02$	$0,13^b \pm 0,01$
Tm		$1,05^a \pm 0,21$	$0,91^a \pm 0,11$	$0,88^a \pm 0,09$
Y		$2,24^a \pm 0,25$	$2,03^{ab} \pm 0,18$	$1,79^b \pm 0,16$
Yb		$0,34^a \pm 0,06$	$0,29^a \pm 0,03$	$0,18^b \pm 0,02$
Ca	%	$0,103^a \pm 0,009$	$0,099^a \pm 0,008$	$0,098^a \pm 0,011$
K	%	$0,116^a \pm 0,017$	$0,105^a \pm 0,011$	$0,078^b \pm 0,009$
Mg	%	$0,105^a \pm 0,029$	$0,113^a \pm 0,015$	$0,102^a \pm 0,018$
Na	%	$0,018^a \pm 0,005$	$0,019^a \pm 0,002$	$0,017^a \pm 0,005$
P	%	$0,039^a \pm 0,010$	$0,042^a \pm 0,008$	$0,039^a \pm 0,004$
S	%	$0,018^a \pm 0,003$	$0,017^a \pm 0,001$	$0,017^a \pm 0,002$
Fe	%	$0,508^a \pm 0,028$	$0,479^a \pm 0,033$	$0,503^a \pm 0,041$
Mn	mg kg^{-1}	$131^a \pm 19$	$125^a \pm 6$	$128^a \pm 9$
pH	----	$6,03^a \pm 0,09$	$6,05^a \pm 0,03$	$6,00^a \pm 0,05$
EC	$\mu\text{S cm}^{-1}$	$608^a \pm 12$	$579^a \pm 27$	$593^a \pm 24$
Eh	mV	$203^{ab} \pm 13$	$185^b \pm 12$	$210^a \pm 7$

n=15, wartość średnia \pm SD; takie same litery (a, b, c...) wskazują na brak statystycznie istotnych różnic ($p = 0,05$) pomiędzy wartościami w rzędach (dla poszczególnych pierwiastków i parametrów gleby) zgodnie z testem Tukey'a HSD (ANOVA)

Rysunek 4 przedstawia rozmieszczenie i zawartość wszystkich trzech grup pierwiastków w gatunkach roślin zielnych rosnących po dwóch stronach drogi. Zależności między fitoekstrakcją LREEs i REEs były prawie takie same dla badanych gatunków roślin zielnych, z wyraźnymi różnicami w stężeniu pierwiastków w roślinach rosnących po północnej i południowej stronie drogi. Dominującym kierunkiem wiatru był kierunek zachodni. W pozostałej części obserwowano wiatry północno-zachodnie i południowo-zachodnie, co może sugerować, że rośliny rosnące po obu stronach drogi powinny charakteryzować się podobnym stężeniem pierwiastków ziem rzadkich w swoich organach.



Rys. 4. Zmiany zawartości [mg kg^{-1} sm] lekkich (LREEs), ciężkich (HREEs) i sumy pierwiastków ziem rzadkich (REEs) w organach roślin zielnych, zależnie od odległości od krawędzi drogi oraz jej strony, z której rośliny były pobierane

W celu wykazania skuteczności fitoekstrakcji REEs, obliczono wartości współczynnika biokoncentracji (BCF) (Tabela 5). Jedynie dla LREE wartości $\text{BCF} > 1$ zostały wykazane dla wszystkich gatunków roślin, niezależnie od odległości od krawędzi jezdni. Odwrotną sytuację odnotowano dla HREEs, podczas gdy w przypadku REEs stwierdzono $\text{BCF} > 1$ dla wszystkich gatunków roślin rosnących w odległości 1 m od drogi (od $\text{BCF} = 1,23$ dla *T. officinale* do $\text{BCF} = 1,01$ dla *A. vulgaris* L.), a także *T. officinale* rosnącej 10 m od drogi ($\text{BCF} = 1,09$). Zaobserwowano również spadek wartości BCF wraz ze wzrostem odległości od drogi dla fitoekstrakcji LREEs, HREEs i REEs przez *A. vulgaris* L., HREEs i REEs przez *T. officinale*, a także HREEs przez *T. repens* L.

Tabela 5. Wartości współczynników biokoncentracji (BCF) obliczone dla lekkich (LREEs), ciężkich (HREEs) oraz sumy pierwiastków ziem rzadkich (REEs) z wartościami współczynnika korelacji (r) pomiędzy stężeniem tych pierwiastków w glebie a ich zawartością w roślinie

Gatunek rośliny	Odległość od drogi	LREEs	HREEs	REEs
<i>A. vulgaris L.</i>	25 m	1,52	0,06	0,56
	10 m	1,65	0,07	0,74
	1 m	2,23	0,13	1,01
	r	0,9338*	0,9672*	0,9780*
<i>T. officinale</i>	25 m	2,63	0,05	0,94
	10 m	2,26	0,22	1,09
	1 m	2,59	0,26	1,23
	r	0,9495	0,9515*	0,9958*
<i>T. repens L.</i>	25 m	2,47	0,18	0,97
	10 m	1,71	0,32	0,91
	1 m	2,20	0,36	1,13
	r	0,7695	0,9711*	0,9311

* - korelacje istotne na poziomie $\alpha=0,05$

W celu określenia efektywności poszczególnych analizowanych gatunków roślin zielnych w fitoekstrakcji LREEs, HREEs i REEs wykonano obliczenia sumy rang. Zgodnie z wynikami tej analizy, efektywność fitoekstrakcji LREEs i REEs we wszystkich badanych roślinach (ich całej biomasy) kształtowała się następująco: *A. vulgaris L.* > *T. officinale* > *T. repens L.* dla roślin rosnących w odległości 1 m. W celu wykazania zależności między stężeniem LREEs, HREEs i REEs w glebie a ich całkowitą zawartością w badanych gatunkach roślin, obliczono wartości współczynników korelacji (Tabela 5). Z wyjątkiem LREEs w całej biomasy *T. repens* ($r = 0,7695$), wszystkie wartości współczynnika r były wyższe od 0,93, co wskazywało, że stężenie tych pierwiastków w glebie odgrywa znaczącą rolę w fitoekstrakcji wszystkich trzech grup pierwiastków przez badane gatunki roślin.

Pełny opis wyników przedstawiono w manuskrypcie P2:

Mleczek, P., Borowiak, K., Budka, A., Niedzielski P. 2018. Relationship between concentration of rare earth elements in soil and their distribution in plants growing near a frequented road. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 23695–23711.

7.3. Źródła pierwiastków ziem rzadkich przy drogach Wielkopolski

Średnia utrata masy bieżnika w badanych oponach po przejechaniu dystansu 80 000 km wynosiła $2,57 \pm 0,08$ kg, a BPM $0,19 \pm 0,02$ kg. Średnia zawartość REEs w bieżniku i BPM wynosiła odpowiednio $7,52 \pm 2,84$ (4,62 - 11,1) i $50,8 \pm 17,7$ (27,8 - 74,3) mg kg⁻¹ (Tabela 6).

Tabela 6. Średnia zawartość lekkich, ciężkich i sumy pierwiastków ziem rzadkich [mg kg⁻¹] w asfalcie, okładzinach klocków hamulcowych oraz oponach (bieżniku) z uwzględnieniem masy pierwiastków [mg] uwalnianych do środowiska

Pierwiastek	Zawartość			Masa uwalniana [mg]	
	Asfalt	Klocki hamulcowe	Opony (bieżnik)	Klocki hamulcowe	Opony (bieżnik)
Ce	10,2 ^a ± 2,99	5,15 ^b ± 2,18	1,73 ^b ± 1,04	0,979 (0,458 - 1,56)	4,45 (1,47 - 7,62)
Eu	0,25 ^a ± 0,10	0,09 ^b ± 0,05	0,03 ^b ± 0,02	0,017 (0,008 - 0,033)	0,073 (0,026 - 0,146)
Gd	3,47 ^b ± 0,64	14,2 ^a ± 5,98	0,29 ^c ± 0,18	2,69 (1,13 - 4,09)	0,733 (0,322 - 1,47)
La	6,04 ^a ± 1,38	1,16 ^b ± 0,45	0,97 ^b ± 0,51	0,219 (0,126 - 0,341)	2,49 (0,923 - 4,46)
Nd	5,35 ^a ± 2,11	6,64 ^a ± 3,85	2,69 ^a ± 2,16	1,26 (0,548 - 2,46)	6,91 (1,22 - 19,2)
Pr	3,05 ^b ± 0,72	12,5 ^a ± 3,90	0,70 ^b ± 0,69	2,38 (1,48 - 3,17)	1,81 (0,271 - 4,31)
Sm	1,59 ^a ± 0,42	0,43 ^b ± 0,13	0,01 ^c ± 0,00	0,081 (0,043 - 0,107)	0,027 (0,026 - 0,031)
LREEs	29,9 ^a ± 5,87	40,1 ^a ± 14,8	6,41 ^b ± 2,49	7,62 (4,07 - 11,1)	16,5 (9,56 - 23,2)
Dy	0,72 ^a ± 0,23	0,55 ^a ± 0,20	0,10 ^b ± 0,03	0,105 (0,068 - 0,164)	0,265 (0,083 - 0,635)
Er	0,53 ^a ± 0,17	0,06 ^b ± 0,03	0,07 ^b ± 0,02	0,012 (0,007 - 0,019)	0,189 (0,080 - 0,347)
Ho	0,40 ^b ± 0,09	3,72 ^a ± 1,45	0,01 ^c ± 0,00	0,708 (0,413 - 1,07)	0,028 (0,026 - 0,039)
Lu	0,40 ^b ± 0,10	2,72 ^a ± 1,06	0,04 ^b ± 0,02	0,516 (0,360 - 0,860)	0,114 (0,026 - 0,288)
Sc	0,98 ^a ± 0,53	0,33 ^b ± 0,10	0,21 ^b ± 0,07	0,062 (0,033 - 0,080)	0,541 (0,081 - 1,54)
Tb	0,56 ^b ± 0,12	2,09 ^a ± 1,14	0,05 ^b ± 0,02	0,397 (0,044 - 0,569)	0,127 (0,026 - 0,319)
Tm	0,33 ^a ± 0,17	0,37 ^a ± 0,10	0,12 ^b ± 0,04	0,070 (0,051 - 0,099)	0,315 (0,198 - 0,419)
Y	3,23 ^a ± 1,66	0,31 ^b ± 0,10	0,46 ^b ± 0,13	0,059 (0,037 - 0,084)	1,18 (0,288 - 2,14)
Yb	0,90 ^a ± 0,41	0,55 ^a ± 0,30	0,03 ^b ± 0,01	0,104 (0,049 - 0,171)	0,085 (0,028 - 0,213)
HREEs	8,06 ^a ± 1,93	10,7 ^a ± 3,35	1,11 ^b ± 0,41	2,03 (1,21 - 2,98)	2,84 (0,920 - 5,40)
REEs	38,0 ^a ± 6,99	50,8 ^a ± 17,7	7,52 ^b ± 2,84	9,66 (5,28 - 14,1)	19,3 (11,9 - 28,6)

Wartość średnia (n=5) ± odchylenie standardowe; takie same litery (a, b, c...) wskazują na brak istotnych różnic ($\alpha=0,05$) pomiędzy średnimi wartościami w rzędach zgodnie z testem Tukey'a HSD (ANOVA)

Wartości te odpowiadają $19,3 \pm 7,45$ (odpowiednio 11,9 - 28,6) i $9,66 \pm 3,62$ (5,28 - 14,1) mg przypadającą na jedną część samochodu, a więc ilość REEs uwalnianych do środowiska. Biorąc pod uwagę fakt, że samochód posiada 4 opony oraz 4 klocki hamulcowe, ale również dwukrotnie mniejszą trwałość klocków hamulcowych względem bieżnika opon, zawartość REEs w oponach samochodowych i BPM wynosiła odpowiednio 77,2 i 76,8 mg na samochód. Przy założeniu średniego dobowego ruchu rocznego pojazdów silnikowych w Polsce w roku 2015 wynoszącego zgodnie z Opczyńskim (2016) 11 178 pojazdów, same opony i BPM dostarczają odpowiednio $0,86 \pm 0,33$ (0,53 - 1,32) oraz $0,86 \pm 0,32$ (0,47 - 1,33) kg REEs, bezpośrednio do środowiska w ciągu 4 lat (80 000 km).

W przypadku asfaltu, dominującą grupą pierwiastków były LREEs (średnia zawartość $29,9 \pm 5,87$ mg kg⁻¹) o najwyższej średniej zawartości Ce, La i Nd (odpowiednio 10,2; 6,04 i 5,35 mg kg⁻¹). Średnia zawartość HREEs w asfalcie wynosiła $8,06 \pm 1,93$ mg kg⁻¹, stanowiąc zaledwie 21% REEs. Dystans 80 000 km przy szerokości styku opony drogowej 0,760 m ($4 \times 0,190$ m) (obliczone dla badanego rozmiaru opon zimowych i letnich - 205/55/16) oraz ubytek warstwy asfaltowej w ciągu 4 lat wynoszący ok. 0,0013 m, daje łącznie 79 040 m³ asfaltu. Jeden metr sześcienny analizowanego asfaltu o masie 2,5 tony, odpowiada 197 600 tonom ścieranego asfaltu. Średnia zawartość REEs w próbkach asfaltu wyniosła $38,0 \pm 6,99$ (26,7 - 46,9) mg kg⁻¹, co odpowiada 7,50 tony REEs transportowanych do środowiska w ciągu 4 lat. Choć cała nawierzchnia drogi nie jest równomiernie ścierana, nawet połowa wartości wskazuje na asfalt, jako istotne źródło REEs w glebach zlokalizowanych wzdłuż dróg.

Zawartość REEs w pyłe drogowym była zróżnicowana w próbkach pobieranych z danej lokalizacji, jak i pochodzących z różnych powierzchni badawczych (Tabela 7). Średnia zawartość REEs w próbkach pyłu drogowego z poszczególnych powierzchni badawczych (od SP1 do SP5) wynosiła odpowiednio: 5,42; 7,83; 8,96; 14,0 i 41,2 mg kg⁻¹, natomiast zakresy zawartości wynosiły odpowiednio: 2,31 - 10,3; 5,36 - 12,5; 7,12 - 13,4; 12,7 - 23,7 i 22,7 - 75,5 mg kg⁻¹. Nieznacznie wyższa średnia zawartość REEs w pyłe drogowym dla powierzchni SP5 (41,2 mg kg⁻¹) była prawdopodobnie efektem największego natężenia ruchu drogowego ($33\,758 \pm 913$ pojazdów). Procentowy średni udział LREEs w REEs dla wymienionych powierzchni badawczych wynosił kolejno: 93,9; 91,6; 91,7; 95,4 i 94,4%, odpowiednio dla zakresów: 77,1 - 89,5; 89,0 - 94,7; 93,0 - 94,7; 89,3 - 92,6 i 89,4 - 93,7%. Uzyskane wyniki wskazały na dominującą zawartość Ce (od 57,3 do 72,3% zawartości REEs) i dużo niższą zawartość La (8,92 - 12,4%), choć nadal wyższą od pozostałych pierwiastków.

Tabela 7. Średnia zawartość i zakres pierwiastków ziem rzadkich [mg kg^{-1}] w pyłe drogowym zebrany z poszczególnych powierzchni badawczych

Pierwiastek	Powierzchnia badawcza				
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
Ce	3,92 ^a (1,65 - 7,76)	5,36 ^a (3,72 - 8,87)	6,12 ^a (4,73 - 9,63)	9,74 ^a (7,38 - 18,0)	29,8 ^a (16,1 - 57,2)
Eu	0,012 ^a (0,011 - 0,015)	0,026 ^a (0,018 - 0,04)	0,038 ^a (0,030 - 0,060)	0,041 ^a (0,052 - 0,056)	0,057 ^a (0,059 - 0,080)
Gd	0,017 ^a (0,007 - 0,033)	0,027 ^a (0,023 - 0,041)	0,067 ^a (0,053 - 0,105)	0,071 ^a (0,116 - 0,070)	0,088 ^a (0,152 - 0,062)
La	0,623 ^a (0,266 - 0,858)	0,955 ^a (0,654 - 1,06)	1,05 ^a (0,961 - 0,945)	1,86 ^a (2,64 - 1,74)	5,52 ^a (3,04 - 7,50)
Nd	0,485 ^a (0,213 - 0,950)	0,741 ^a (0,447 - 1,30)	0,833 ^a (0,667 - 1,30)	1,42 ^a (1,40 - 2,33)	3,13 ^a (1,72 - 5,88)
Pr	0,021 ^b (0,013 - 0,037)	0,037 ^b (0,025 - 0,06)	0,032 ^b (0,025 - 0,050)	0,121 ^{ab} (0,153 - 0,164)	0,184 ^a (0,177 - 0,271)
Sm	0,013 ^a (0,006 - 0,026)	0,030 ^a (0,021 - 0,051)	0,078 ^a (0,062 - 0,122)	0,096 ^a (0,132 - 0,119)	0,128 ^a (0,139 - 0,172)
LREEs	5,09 ^a (2,17 - 9,68)	7,17 ^a (4,91 - 11,4)	8,22 ^a (6,53 - 12,2)	13,4 ^a (11,9 - 22,4)	38,9 ^a (21,4 - 71,2)
Dy	0,017 ^a (0,007 - 0,034)	0,023 ^a (0,020 - 0,036)	0,051 ^a (0,041 - 0,080)	0,066 ^a (0,083 - 0,089)	0,075 ^a (0,079 - 0,103)
Er	0,015 ^a (0,006 - 0,029)	0,022 ^a (0,015 - 0,034)	0,043 ^a (0,034 - 0,063)	0,051 ^a (0,068 - 0,066)	0,062 ^a (0,076 - 0,075)
Ho	0,011 ^a (0,005 - 0,019)	0,027 ^a (0,018 - 0,045)	0,043 ^a (0,034 - 0,067)	0,042 ^a (0,053 - 0,057)	0,055 ^a (0,069 - 0,065)
Lu	0,011 ^a (0,005 - 0,020)	0,013 ^a (0,009 - 0,022)	0,011 ^a (0,009 - 0,017)	0,010 ^a (0,013 - 0,014)	0,014 ^a (0,008 - 0,026)
Sc	0,150 ^a (0,063 - 0,303)	0,419 ^a (0,285 - 0,706)	0,361 ^a (0,290 - 0,564)	0,211 ^a (0,267 - 0,285)	1,80 ^a (0,865 - 3,52)
Tb	0,018 ^a (0,008 - 0,035)	0,022 ^a (0,015 - 0,037)	0,031 ^a (0,025 - 0,049)	0,034 ^a (0,043 - 0,046)	0,048 ^a (0,026 - 0,090)
Tm	0,015 ^a (0,006 - 0,029)	0,017 ^a (0,012 - 0,028)	0,030 ^a (0,024 - 0,047)	0,031 ^a (0,039 - 0,042)	0,034 ^a (0,019 - 0,064)
Y	0,085 ^a (0,036 - 0,167)	0,093 ^a (0,064 - 0,150)	0,127 ^a (0,101 - 0,199)	0,149 ^a (0,188 - 0,202)	0,168 ^a (0,093 - 0,316)
Yb	0,012 ^a (0,005 - 0,023)	0,018 ^a (0,012 - 0,030)	0,043 ^a (0,034 - 0,067)	0,047 ^a (0,059 - 0,064)	0,058 ^a (0,032 - 0,109)
HREEs	0,334 ^a (0,141 - 0,660)	0,654 ^a (0,450 - 1,09)	0,740 ^a (0,591 - 1,15)	0,641 ^a (0,814 - 0,864)	2,31 ^a (1,27 - 4,37)
REEs	5,42 ^a (2,31 - 10,3)	7,83 ^a (5,36 - 12,5)	8,96 ^a (7,12 - 13,4)	14,0 ^a (12,7 - 23,3)	41,2 ^a (22,7 - 75,5)

Wartość średnia (n=3); takie same litery (a, b, c...) wskazują na brak istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami w rzędach zgodnie z testem Tukey'a HSD (ANOVA)

Wartości BCF obliczone dla LREEs i REEs w badanych gatunkach roślin zielnych, niezależnie od ich miejsc zbioru były wyższe niż 1, podczas gdy dla HREEs wyłącznie dla *T. inodorum*. Wskazuje to, że HREEs są efektywnie akumulowane w miejscach, gdzie ich stężenie w glebie jest najwyższe (Tabela 8). Podobną tendencję zaobserwowano dla TF za wyjątkiem HREEs, gdzie $TF > 1$ odnotowano wyłącznie dla *P. rhoeas* i *T. officinale*. Uzyskane wyniki wskazują zatem jednoznacznie, że badane

gatunki roślin rosnące w sąsiedztwie dróg, mogą skutecznie gromadzić i transportować LREEs z gleby do nadziemnych części roślin, a HREEs tylko wtedy, gdy są obecne w glebie w wyższym stężeniu.

Tabela 8. Wartości współczynników biokoncentracji (BCF) i translokacji (TF) obliczonych dla lekkich (LREEs), ciężkich (HREEs) oraz sumy pierwiastków ziem rzadkich (REEs)

Gatunek rośliny	BCF		
	LREEs	HREEs	REEs
<i>A. millefolium</i>	1,5-5,4	0,3-1,0	1,2-2,5
<i>A. vulgaris</i>	1,2-5,0	0,1-1,0	1,0-2,6
<i>C. intybus</i>	1,6-6,1	0,7-3,8	1,4-4,0
<i>P. rhoeas</i>	1,8-5,0	0,2-2,4	1,4-3,0
<i>T. officinale</i>	1,6-5,7	0,3-2,1	1,3-3,1
<i>T. repens</i>	1,2-3,2	0,7-2,3	1,1-3,0
<i>T. inodorum</i>	1,5-8,5	1,7-13,0	1,6-6,8

Gatunek rośliny	TF		
	LREEs	HREEs	REEs
<i>A. millefolium</i>	1,5-2,1	0,2-1,6	1,3-1,7
<i>A. vulgaris</i>	3,0-9,2	0,5-1,6	2,6-8,1
<i>C. intybus</i>	1,7-3,3	0,3-1,0	1,3-2,5
<i>P. rhoeas</i>	1,2-4,1	1,5-3,8	1,3-4,0
<i>T. officinale</i>	1,9-4,1	2,0-6,0	2,1-4,0
<i>T. repens</i>	1,6-5,9	0,6-1,7	1,3-3,8
<i>T. inodorum</i>	1,6-2,8	0,3-1,0	1,1-1,7

W celu określenia w jakim stopniu REEs są transportowane przez liście, dokonano ich analizy po uprzedniej ekstrakcji kolejno: wodą, EDTA oraz acetonem. Pierwiastki ziem rzadkich kumulowały się głównie w korzeniach i łodygach badanych roślin. W zależności od miejsca pobierania próbek 60,6 - 69,2% REEs akumulowały się w korzeniach i łodygach *A. millefolium*. W przypadku pozostałych gatunków wskaźniki kumulacji wynosiły: 39,1 - 51,1% (*A. vulgaris*), 80,6 - 89,9% (*C. intybus*), 66,5 - 80,9% (*P. rhoeas*), 29,6 - 62,3% (*T. officinale*), 50,8 - 76,8% (*T. repens*) i 71,8 - 79,9% (*T. inodorum*). Zgodnie z danymi opisanymi w Tabeli 9, najwyższe zawartości LREEs, HREEs i REEs oznaczono w niemytych liściach. Zawartość tych grup pierwiastków w umytych wodą liściach było wyraźnie niższe niż w przypadku liści niemytych, gdzie znaczna ilość musiała być obecna w pyłe drogowym retencjonowanym na ich powierzchni. Co więcej, zawartość LREEs, HREEs i REEs w liściach po ekstrakcji EDTA i acetonem – pomimo różnic pomiędzy poszczególnymi gatunkami roślin – była zbliżona do obserwowanej w liściach mytych wodą dejonizowaną. Może to sugerować, że niewielkie ilości tych pierwiastków mogły być mechanicznie zatrzymywane na powierzchni liści. Uzyskane wyniki wykazały, że dla większości badanych gatunków roślin zielnych, transport REEs odbywa się głównie poprzez ich system korzeniowy (zwłaszcza *C. intybus*, *P. rhoeas* oraz *T. inodorum*).

Tabela 9. Zawartość lekkich (LREEs), ciężkich (HREEs) i sumy pierwiastków ziem rzadkich (REEs) [mg kg⁻¹] w niemytych oraz mytych liściach z wykorzystaniem różnych związków, wraz z procentowym udziałem tych grup pierwiastków w stosunku do liści niemytych

Gatunek rośliny	Fracja	LREEs		HREEs		REEs	
<i>A. millefolium</i>	L _{niemyte}	37,5	100,0	4,8	100,0	42,4	100,0
	L _{H₂O}	31,9	85,0	4,7	96,3	36,6	86,3
	L _{EDTA}	31,1	83,0	4,4	91,3	35,5	83,9
	L _{aceton}	31,0	82,5	3,9	81,4	34,9	82,4
<i>A. vulgaris</i>	L _{niemyte}	90,6	100,0	21,2	100,0	111,8	100,0
	L _{H₂O}	79,6	87,8	15,2	71,7	94,8	84,8
	L _{EDTA}	79,4	87,6	14,9	70,1	94,3	84,3
	L _{aceton}	78,3	86,5	11,3	53,4	89,7	80,2
<i>C. intybus</i>	L _{niemyte}	80,4	100,0	79,0	100,0	159,3	100,0
	L _{H₂O}	69,8	86,9	59,7	75,6	129,5	81,3
	L _{EDTA}	69,3	86,3	52,3	66,2	121,6	76,3
	L _{aceton}	68,8	85,6	44,7	56,6	113,5	71,2
<i>P. rhoeas</i>	L _{niemyte}	55,1	100,0	16,4	100,0	71,5	100,0
	L _{H₂O}	47,5	86,2	9,6	58,8	57,1	79,9
	L _{EDTA}	47,0	85,3	9,2	56,2	56,2	78,6
	L _{aceton}	45,7	82,9	9,0	55,0	54,7	76,5
<i>T. officinale</i>	L _{niemyte}	68,2	100,0	6,2	100,0	74,4	100,0
	L _{H₂O}	67,7	99,3	6,1	98,7	73,8	99,2
	L _{EDTA}	65,5	96,0	5,8	94,2	71,3	95,9
	L _{aceton}	65,3	95,8	5,8	94,5	71,1	95,6
<i>T. repens</i>	L _{niemyte}	66,9	100,0	36,2	100,0	103,1	100,0
	L _{H₂O}	49,9	74,6	30,8	85,0	80,7	78,3
	L _{EDTA}	49,1	73,5	26,0	71,7	75,1	72,8
	L _{aceton}	48,7	72,9	24,7	68,1	73,4	71,2
<i>T. inodorum</i>	L _{niemyte}	104,1	100,0	149,8	100,0	253,9	100,0
	L _{H₂O}	84,9	81,5	146,0	97,5	230,9	90,9
	L _{EDTA}	84,0	80,7	141,4	94,4	225,5	88,8
	L _{aceton}	83,8	80,5	136,2	90,9	220,0	86,7

L_{niemyte} – liście niemyte zebrane i analizowane wprost; L_{H₂O} – liście myte wodą dejonizowaną; L_{EDTA} – liście myte z wykorzystaniem EDTA; L_{aceton} – liście myte acetonem

Pełny opis wyników przedstawiono w manuskrypcie P3:

Mleczek, P., Borowiak, K., Budka, A., Szostek, M., Niedzielski, P. 2021. Possible sources of rare earth elements near different classes of road in Poland and their phytoextraction to herbaceous plant species. *Environmental Research* 193: 110580.

8. Dyskusja

8.1. Fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich przez wybrane rośliny zielne przy drogach Wielkopolski

Djingova i wsp. (2003) przeanalizowali zawartość Ce, La i Nb w wybranych gatunkach roślin i grzybów zebranych wzdłuż ulic i autostrad w Niemczech. Testowany w pracy *T. officinale* okazał się jednym z najskuteczniejszych w fitoekstrakcji gleby zanieczyszczonej analizowanymi pierwiastkami i metalami ciężkimi, dotyczy to przede wszystkim akumulacji w łodygach i korzeniach (Bini i wsp. 2012), ale także w liściach (Keane i wsp. 2001). Wyższą zdolność tego gatunku w porównaniu do innych roślin np. *A. millefolium* przedstawili Gonçaves i wsp. (2013) w zakresie fitoekstrakcji wybranych pierwiastków ziem rzadkich lub Grzegorzczak i wsp. (2013) dla akumulacji potasu (K), wapnia (Ca) i magnezu (Mg). Obserwowane różnice, które wskazywały na wyższy lub niższy poziom zawartości poszczególnych pierwiastków w *T. officinale* i *A. millefolium* (Radulescu i wsp. 2013), nie mogą wskazywać na rzeczywisty potencjał fitoekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich w organach poszczególnych gatunków roślin.

Potwierdza to wyniki dotyczące zawartości makroelementów przedstawione przez Sętek i wsp. (2010) w odniesieniu do danych Grzegorzczaka i wsp. (2013). Taką samą sytuację dotyczącą zróżnicowanej zawartości As, Cd, Cu, Pb i Zn, w szczególności organów *T. officinale*, przedstawili Bech i wsp. (2016). Dodatkowo autorzy obliczyli wartości TF dla wyżej wymienionych metali /metaloidów, jako będące ogólnie poniżej 2,1, co odzwierciedla wyniki dla wszystkich pierwiastków ziem rzadkich przedstawione w tym artykule. Zawartość HREEs była generalnie podobna lub wyższa w korzeniach niż w liściach, podczas gdy w przypadku LREEs zawartość w liściach była wyższa niż w korzeniach, co potwierdzają wyniki uzyskane przez Durães i wsp. (2014). Sugerowałoby to, że badane gatunki roślin mają ograniczoną zdolność przenoszenia HREEs z systemu korzeniowego do części nadziemnych. Fakt ten potwierdzono dla większości obserwacji za pomocą współczynnika TF w Tabeli 3. Durães i wsp. (2014) wskazali także na różnice w wartościach BCF poszczególnych HREEs i zbliżonych wartościach BCF dla LREEs. Przyczyną przedstawionych różnic była prawdopodobnie wyższa efektywność fitoekstrakcji Nd, Er lub Ce w badanych roślinach, a także różnice w stężeniach REEs w glebach z poszczególnych terenów doświadczalnych. Czynniki środowiskowe mają istotny wpływ na fitoekstrakcję pierwiastków, co potwierdzono w licznych pracach (Zhuang i wsp. 2007). Cao i wsp. (2001) wykazali, że zmiany pH i potencjału redoks (Eh) wpływały na fitoekstrakcję szczególnie Ce, Gd, La i Y. W niniejszych badaniach potwierdzono ten wynik tylko dla wybranych pierwiastków i badanych obszarów, co sugeruje, że fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich jest zależna od wielu innych czynników środowiskowych.

Ghimire (2015) opisała korelację między liczbą pojazdów a stężeniem Cu, Cr, Fe, Ni, Pb i Sn w glebie. Fakt ten może sugerować, że jednym ze źródeł REEs jest właśnie transport samochodowy. Powszechnie wiadomo, że REEs są obecne nie tylko w pojazdach elektrycznych i hybrydowych, ale także w pojazdach tradycyjnych (katalizatory wykonane z Ce, Zr i La) (Lyubomirova i wsp. 2011).

Wzrost ilości tych pierwiastków wykorzystywanych do produkcji nowych pojazdów jest przyczyną wzrostu ich stężenia w glebie, a ostatecznie zawartości w roślinach rosnących przy drogach. Z tego powodu konieczne jest uważne monitorowanie stężenia tych pierwiastków, być może zgodnie z propozycjami Angelone i wsp. (2002), którzy zasugerowali, że stosowanie platyny (Pt) w katalizatorach podlegać powinno ścisłej kontroli.

Degórski i Zawiska (2015) wyraźnie wykazali, że istnieje zależność między natężeniem ruchu a stężeniem Ni, Pb, Cu, Zn Cd i Cr w glebach, co potwierdza istotną rolę tego źródła metali ciężkich w środowisku. Te same obserwacje udokumentowali Aslam i wsp. (2013), którzy stwierdzili zależność między liczbą pojazdów a stężeniem Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, Mn i Zn w glebach Dubaju (Zjednoczone Emiraty Arabskie). Autorzy stwierdzili, że głównym źródłem tych pierwiastków w glebie są pojazdy, co w wielu przypadkach nie odpowiadało danym przedstawionym przez Adedeji i wsp. (2013). Te same obserwacje potwierdziły wyniki uzyskane dla REEs (istotnie wysokie wartości współczynnika korelacji dla liczby pojazdów samochodowych i stężenia REEs w glebie) w przedstawionych badaniach. Uzyskane w ramach badań własnych wyniki wskazały, że głównym źródłem zarówno LREEs, jak i HREEs w glebie w pobliżu dróg jest transport samochodowy. Analiza dwuletnich badań i porównanie uzyskanych wyników wykazały, że rośliny rosnące na tych samych powierzchniach badawczych w ten sam sposób reagują na czynniki środowiskowe (deszcz, właściwości gleby czy natężenie ruchu). Potwierdza to fakt, że te same zależności zaobserwowano między skutecznością fitoekstrakcji REEs w organach badanych gatunków roślin zarówno w 2015, jak i 2016 roku. Jednocześnie wyższy poziom fitoekstrakcji REEs w 2016 roku był spowodowany najprawdopodobniej różnymi warunkami atmosferycznymi - suszą w 2015 roku, wyższą temperaturą, niższymi opadami i nie odbiegającymi zasadniczo od większości warunkami pogodowymi latem 2016 roku z większą liczbą dni deszczowych. Uzyskane wyniki jasno wskazują, że różne zdolności badanych gatunków roślin do fitoekstrakcji REEs są dla nich charakterystyczne i niezależne od warunków panujących w danym roku badawczym.

8.2. Stężenie pierwiastków ziem rzadkich w glebie a ich dystrybucja przy drodze w Wielkopolsce

Carpenter i wsp. (2015) wykazali, że fitoekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich zwiększa się w organach roślin (zwłaszcza w korzeniach) wraz ze wzrostem ich stężenia w glebie, co potwierdził także eksperyment hydroponiczny Saatza i wsp. (2015). Reakcja roślin narażonych na REEs zależy od ich stężenia w glebie, ale też i jej charakterystyki. W rozprawie doktorskiej wskazano również, że REEs gromadziły się głównie w korzeniach, ale także w liściach badanych gatunków roślin, co wskazuje na duży potencjał tych pierwiastków w fitoekstrakcji i translokacji do nadziemnych części roślin (Saatz i wsp. 2015). Rośliną, u której wcześniej wykazano wysoką wydajność fitoekstrakcji REEs była *Zea mays*. Saatza i wsp. (2016) wskazali na aktywowację określonych mechanizmów obronnych, odnotowując niezwykle wysokie stężenie Gd i Y (odpowiednio 3,17 i 8,43 g kg⁻¹) w korzeniach kukurydzy, które uzyskano dzięki gromadzeniu się tych pierwiastków w epidermie, ograniczając tym

samym dostępność REEs do wrażliwych miejsc rośliny i zwiększając zarazem przeżywalność roślin. Charakterystyka chemiczna podłoża i gatunku roślin może modulować jego odpowiedź i fitoekstrakcję REEs (Saatz i wsp. 2015). Przykładem mogą być różnice w obserwacjach poczynionych w ramach dysertacji w stosunku do badań Agnana i wsp. (2014), którzy przeanalizowali liczne gatunki porostów i mchów. Zdolność tych roślin do fitoekstrakcji poszczególnych pierwiastków była następująca: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu. Ta sama zależność między stężeniem pierwiastków (La > Nd > Gd > Er) została opisana przez Wiche i wsp. (2017), którzy przeanalizowali zawartość REEs w *Brassica napus*, *Hordeum vulgare* i *Zea mays*. Wykazali oni, że ilość biodostępnych pierwiastków ziem rzadkich stanowi około 30% ich całkowitego stężenia w glebie, a efektywność fitoekstrakcji tych pierwiastków przez rośliny może być różna, zależnie od charakterystyki podłoża. To mogłoby wyjaśniać różnicę tych obserwacji w stosunku do opisanych w rozprawie doktorskiej, gdzie dla gatunków roślin zielnych efektywność fitoekstrakcji REEs kształtowała się następująco: Nd > Ce > Er > La > pozostałe pierwiastki, z pewnymi wyjątkami, zależnymi od odległości od drogi i gatunku rośliny. Stwierdzone różnice mogą wynikać ze zróżnicowanej biodostępności pierwiastków w glebie w pobliżu uczęszczanej drogi lub całkowitego stężenia pierwiastków w glebach w tym także tych, nie zaliczanych do REEs (Adedeji i wsp. 2013).

Carpenter i wsp. (2015) opisali także zróżnicowaną fitoekstrakcję poszczególnych REEs ze względu na ich stężenie w glebie, np. Nd > Pr > Er lub Pr > Nd > Er dla korzeni *A. syrica* i Nd > Er > Pr lub Nd > Pr > Er dla korzeni *R. sativus*. Wzajemne relacje pomiędzy REEs, a także wpływ innych pierwiastków obecnych w glebie, mogą być czynnikami modulującymi wyższą lub niższą fitoekstrakcję poszczególnych REEs, co może być kolejnym aspektem wpływającym na ich akumulację opisanym m.in. przez Olivaresa i wsp. (2014). Porównując stężenia poszczególnych REEs w glebie i skorupie ziemskiej (EPA 2012), zaobserwowano ogólnie istotnie wyższe stężenia Tm i Y w badanej glebie w pobliżu drogi S11. W przypadku pozostałych REEs, ich stężenie było wielokrotnie niższe niż w skorupie ziemskiej (Wedepohl 1995). Zastosowanie wybranych REEs, takich jak Ce, La lub Nd, w katalizatorach samochodowych stosowanych w celu zwiększenia utleniania zanieczyszczeń, wyjaśnia wysokie stężenie, szczególnie La i Ce w pyłe drogowym (Djingova i wsp. 2003).

Figueiredo i wsp. (2009) badali gleby w 14 parkach publicznych w São Paulo i stwierdzili następującą kolejność stężeń pierwiastków: Ce > La > Nd > Yb = Sm > Tb = Lu = Eu, podczas gdy w glebie badanej w ramach dysertacji (Praca P2), stężenie poszczególnych REEs zmniejszało się następująco: Ce > Nd > La > Yb > Tb = Lu = Eu > Sm. Różnice w stężeniach poszczególnych REEs mogą być związane nie z natężeniem ruchu, ale naturalnym składem geologicznym gleb. Stężenie REEs w glebie różniło się w zależności od odległości od drogi. To sugeruje ważną rolę ruchu drogowego w zanieczyszczaniu gleby. Mimo, że niektórzy autorzy nie stwierdzili istotnej korelacji między stężeniami poszczególnych REEs w glebie a zawartością w roślinach (Tyler 2004), zależność taka została stwierdzona w ramach dysertacji. Prawdopodobnie obserwowane różnice wynikały z ilości biodostępnych form REEs, a także wartości pH i Eh gleb, które istotnie wpływały na fitoekstrakcję

REEs (Cao i wsp. 2000). Tę samą tendencję w odkładaniu się pierwiastków śladowych wykazali Kafoor i Kasra (2014), gdzie stężenie pierwiastków biodostępnych dla roślin zmniejszało się wraz z odległością od drogi. Xinde i wsp. (2000) wskazali na konieczność chemicznego frakcjonowania i analizy regresji wielokrotnej w celu oszacowania biodostępności REEs i wskazania różnic w przyswajalności poszczególnych REEs. W rozprawie analiza biodostępności nie została przeprowadzona, dlatego kluczową rolę odgrywa pH i/lub potencjał redoks (Cao i wsp. 2001) gleby związane z mobilnością (lub nie) pierwiastków, a także przewodnictwem elektrolitycznym, będące wskaźnikiem obecności dodatkowego stresu dla rośliny (zasolenie).

Według Chen i wsp. (2016) *Dicranopteris dichotoma* to roślina dedykowana do oceny migracji REEs, ze względu na wzmoczoną fitoekstrakcję tych pierwiastków. Niskie stężenie REEs w glebie sprzyja wzrostowi roślin, podczas gdy wysokie stężenia mają negatywny wpływ zarówno na wzrost roślin, jak i mogą ograniczać fitoekstrakcję pierwiastków (Zhang i wsp. 2013). Istnieje ograniczona liczba informacji dotyczących wpływu wszystkich 17 REEs na odpowiedź roślin (de Oliveira i wsp. 2015), co uniemożliwia jednoznaczne porównanie potencjału fitoekstrakcji REEs różnych gatunków roślin. Uwaga powinna być skupiona na roślinach obiecujących (np. *Helianthus annuus*) charakteryzujących się wartościami $BCF > 1$ (Kötschau i wsp. 2014). Rośliny badane w niniejszej pracy występują powszechnie w sąsiedztwie dróg. Biomasa (łączna, przypadająca na jednostkę powierzchni) tych roślin jest wielokrotnie wyższa niż wielu innych gatunków roślin rosnących pojedynczo przy drogach. Z tego powodu fitoekstrakcja wielu pierwiastków (w tym REEs) może być efektywna.

Durães i wsp. (2014) nie znaleźli żadnej korelacji między stężeniem pierwiastków ziem rzadkich w ryzosferze i roślinach, co sugeruje, że transport pierwiastków ziem rzadkich ze środowiska do rośliny może zachodzić w inny sposób aniżeli przez system korzeniowy. Z tego powodu opisane w rozprawie doktorskiej zależności między fitoekstrakcją REEs w poszczególnych organach roślin, generalnie zgodne z tymi przedstawionymi przez Durães i wsp. (2014), są charakterystyczne dla analizowanego obszaru. Potwierdzenie tych samych zależności między badanymi gatunkami roślin wymagałoby dalszej analizy w innych ekosystemach. Tym niemniej wysoka skuteczność fitoekstrakcji REEs przez *T. officinale* FH Wigg i *T. repens* L. może być charakterystyczna dla tych gatunków roślin względem innych pierwiastków, co zaprezentowały m.in. Porębska i Ostrowska (1999).

8.3. Źródła pierwiastków ziem rzadkich przy drogach Wielkopolski

Pomimo założenia, że ścieranie opon i klocków hamulcowych (utrata BPM) może być znaczącym źródłem REEs, stwierdzono, że oznaczone w tych materiałach stężenia przyczyniają się jedynie do niewielkiego wzrostu ładunku REEs w środowisku. Odwrotną sytuację zaobserwowano dla asfaltu, nie tylko ze względu na masę ścieranego materiału, lecz także wysoką zawartości REEs. Rojano i wsp. (2019) analizowali asfalt przy użyciu różnych roztworów (HNO_3 i H_2SO_4), a ogólna średnia zawartość REEs wynosiła odpowiednio 249 i 254 mg kg^{-1} , ponad 6-krotnie więcej niż

w badaniach wykonanych w ramach dysertacji. Obserwowane różnice w zawartości REEs w asfalcie związane są z zastosowaną technologią i ewentualnym dodatkiem związków tych pierwiastków jako modyfikatorów asfaltu (Haixiao i wsp. 2013). Niemniej wskazano, że ścieranie asfaltu jest głównym źródłem zanieczyszczenia gleby REEs wzdłuż dróg. Pomimo różnic w ilości dodanych REEs, stosunki ilościowe poszczególnych pierwiastków są zbliżone do pozostałych danych literaturowych (Rojano i wsp. 2019).

Oprócz badanych opon, klocków hamulcowych i asfaltu, także katalizatory są ważnym źródłem zanieczyszczenia gleb przydrożnych REEs. Według Angleone i wsp. (2007), średnia zawartość REEs w katalizatorach ceramicznych i metalicznych wynosi 17 529 i 39 526 mg kg⁻¹. Procentowy udział LREEs w REEs wynosi odpowiednio 99,2 i 99,1%, co może częściowo tłumaczyć wyższe stężenie LREEs w glebie i ostatecznie w organach roślin (procentowy udział LREEs wahał się od 96,9 (*A. vulgaris* z powierzchni badawczej SP1) do 58,3% (*T. inodorum* z SP4). Małe cząstki są emitowane przez katalizatory w ilości kilku ng na każdy kilometr i zazwyczaj zawierają REEs oraz pierwiastki z grupy platynowców (PGEs). Ta wartość wydaje się niewielka, ale gdy zostanie pomnożona przez liczbę samochodów i liczbę przebytych kilometrów dziennie, ilość REEs emitowanych do środowiska nie jest już bez znaczenia. Należy podkreślić, że zgodnie z Arteltem i wsp. (1999), 66% tych cząstek ma wielkość poniżej 10 µm, podczas gdy w 13% średnica jest poniżej 3,1 µm. Tak małe cząstki REEs mogą dostać się do organizmu człowieka i dlatego mogą wiązać się z możliwym zagrożeniem dla zdrowia (Pagano i wsp. 2015). Należy pamiętać, że wpływ ma nie tylko intensywność ruchu drogowego, ale także położenie drogi, na co wskazali uwagę m.in. Neves i wsp. (2018), opisujący wyższe stężenie REEs w glebach uprawnych niż nieuprawianych, co mogło być wynikiem stosowania nawozów. Pewne jest, że obecność REEs w przestrzeni drogowej jest wynikiem zużycia katalizatorów samochodowych, co potwierdzili Angleone i wsp. (2007). Przyjmujemy zwykle, że zróżnicowana zawartość REEs w pyłe drogowym jest najprawdopodobniej wynikiem oddziaływania wszystkich źródeł emisji tych pierwiastków, ale rzeczywisty udział każdego źródła jest niezidentyfikowany i niezwykle trudny do oszacowania. Pewnym jednak jest dalszy wzrost wykorzystania REEs w procesach modyfikacji asfaltów oraz w produkcji części samochodowych (nie tylko katalizatorów, ale także szkła – Ce, Nd czy magnezów – Nd, co może w przyszłości spowodować znaczny wzrost zawartości tych pierwiastków w glebach przydrożnych, jak miało to miejsce w przypadku Cd i Pb (Jankowski i wsp. 2019).

Rola pyłu drogowego wydaje się być szczególnie istotna ze względu na dynamicznie zmieniającą się zawartość REEs w zależności od natężenia ruchu i warunków pogodowych, a także jego zdolność do migracji z powierzchni drogi i osiadania na liściach roślin. Shaltout i wsp. (2013) przeanalizowali liście *Ficus nitida* (2 m nad ziemią) rosnące wewnątrz i poza regionem Wielkiego Kairu. Uzyskane wyniki wykazały, że rozmieszczenie poszczególnych REEs jest wyraźnie zróżnicowane, a wyniki opisane przez autorów w porównaniu z wynikami zawartości REEs w próbkach pyłu pobranych w wielu innych miastach na świecie potwierdziły tę obserwację. Zawartość REEs w pyłe drogowym może być

różna, o czym świadczą m.in. wyniki Sun i wsp. (2013), którzy zbadali zawartość 15 REEs w miejskim pyłe drogowym z przemysłowego miasta Zhuzhou. Zakres oznaczanych zawartości REEs wynosił od 66,1 do 237,4 mg kg⁻¹ ze średnią wartością 115,9 mg kg⁻¹. Wyniki uzyskane w ramach dysertacji wskazują, że najwyższa średnia zawartość oznaczona dla powierzchni badawczej SP5 wynosiła zaledwie 41,2 mg kg⁻¹, co nie musi jednak oznaczać, że obecność REEs w pyłe drogowym ma znaczenie marginalne. Należy pamiętać, że uzyskane wyniki charakteryzują materiał pobrany z nawierzchni drogi po 3 dniach bez opadów. Zakładając, że REEs osadzone na nawierzchni drogi były wcześniej wypłukiwane przez opady deszczu do gleby, wyniki wykazały znaczną dynamikę transportu REEs ze źródeł na nawierzchnię asfaltową i ostatecznie do gleby. Pierwiastki ziem rzadkich są zatem najprawdopodobniej transportowane do gleby tą drogą, a następnie akumulowane przez rośliny w zależności od ich dostępności oraz warunków glebowych.

W ramach badań opisanych w publikacji P3, rośliny nie wykazywały widocznych objawów toksyczności w wyniku obecności REEs w glebie lub zaadsorbowanych na powierzchni liści i zapewne w niewielkim stopniu absorbowanych przez symplast i apoplast do ich wnętrza. Pokrywa się to z danymi literaturowymi, gdzie opisana toksyczność u roślin wystąpiła przede wszystkim podczas ich wzrostu na terenach silnie zanieczyszczonych tymi pierwiastkami (Carpenter i wsp. 2015). Różnorodność w transporcie REEs z gleby do korzeni lub organów nadziemnych jest typowa przy porównywaniu większej liczby gatunków roślin, co szczegółowo opisali Khan i wsp. (2017). Takie samo zróżnicowanie translokacji REEs zaobserwowano w badanych w rozprawie gatunkach roślin zielnych, co sugeruje, że rozmieszczenie REEs wewnątrz rośliny zależy przede wszystkim od gatunku. Obserwowana w niniejszej pracy zróżnicowana korelacja między LREEs a HREEs (np. $r = 0,8970$ dla *C. intybus*, $r = 0,9849$ dla *T. inodorum* i $r = 0,1145$ dla *P. rhoeas*), może potwierdzać tę opinię. Może to również sugerować, że wybrane rośliny zielne, być może głównie ze względu na niewielkie rozmiary lub strukturę systemu korzeniowego, charakteryzują się efektywnym przenoszeniem głównie LREEs z gleby do pędów i/lub liści (Mikołajczak i wsp. 2017). Różnice w wielkości systemów korzeniowych, a zwłaszcza w ilości drobnych korzeni, wyraźnie widoczne głównie pomiędzy wybranymi grupami roślin, a także pomiędzy roślinami należącymi do tej samej grupy, mogą być skorelowane z mniej lub bardziej efektywnym pobieraniem wody, a finalnie transportem pierwiastków do nadziemnych części roślin (Wang i wsp. 2019). Według Hu i wsp. (2004) możliwe interakcje między REEs w roślinach, mogą modulować translokację REEs (Liang i wsp. 2008).

Tyler (2004) zainicjował dyskusję na temat prawdopodobnego mechanizmu transportu REEs z gleby do roślin. Jeśli chodzi o stosunkowo niski poziom akumulacji REEs przez rośliny, większość badań nad transportem tych pierwiastków przeprowadzono na terenach silnie zanieczyszczonych (Khan i wsp. 2017). Możliwy mechanizm transportu REEs przez gatunki roślin zielnych można powiązać z propozycją Pourret i wsp. (2019), którzy sugerowali, że wiązanie tych pierwiastków zachodzi w ryzosferze m.in. poprzez wydzielanie kwasów organicznych o niskiej masie cząsteczkowej (LMWOAs). Możliwą rolę ligandów organicznych w pobieraniu REEs przez rośliny oraz różnice

w procesach kompleksowania w zależności od chemicznych właściwości gleby opisali już wcześniej Wyttenbach i wsp. (1998), którzy przeanalizowali wybrane gatunki roślin drzewiastych. Stąd ta możliwa droga transportu REEs bezpośrednio z gleby poprzez system korzeniowy rośliny, wydaje się również wysoce prawdopodobna dla badanych gatunków roślin zielnych.

Niezależnie od źródła REEs, ich transport do gleby jest zjawiskiem niekorzystnym. Opisane w publikacji P3 wyniki wyraźnie pokazują, że faktyczna zawartość REEs w degradalnych częściach samochodowych, a także w asfalcie, powinna skłaniać do refleksji nad narastającym problemem środowiskowym. Emisja tak znacznych ilości REEs powinna być punktem wyjścia do optymalizacji procesów wzbogacania produktów przemysłowych, nawet kosztem pogorszenia ich właściwości. Procesy te powinny i) ograniczać zużycie REEs względem elementów intensywnie eksploatowanych lub ii) całkowicie je eliminować z tych produktów.

9. Wybrane wnioski

- ❖ Zawartość REEs w asfalcie i okładzinach klocków hamulcowych była zbliżona i wyższa niż w bieżnikach opon;
- ❖ Ścieranie asfaltu jest głównym źródłem REEs związanym z ruchem drogowym;
- ❖ Ze względu na większą masę, opony uwalniają więcej REEs do środowiska aniżeli okładziny hamulcowe;
- ❖ Stwierdzono korelację pomiędzy natężeniem ruchu drogowego a stężeniem REEs w glebie;
- ❖ Spadek efektywności fitoekstrakcji REEs był skorelowany ze spadkiem stężenia tych metali w glebie wraz z odległością od krawędzi jezdni;
- ❖ REEs pobierane są głównie przez system korzeniowy;
- ❖ Istotną korelację pomiędzy stężeniem REEs w glebie a zawartością w roślinie wyznaczono wyłącznie dla *T. officinale*;
- ❖ *A. vulgaris* oraz *P. rhoeas* zdolne były do efektywnego transportu REEs do liści;
- ❖ Stwierdzono efektywne pobieranie LREEs ($BCF > 1$) oraz ograniczone pobieranie HREEs ($BCF < 1$).

10. Spis literatury

- Adedeji, O.H., Olayinka, O.O. i Oyebanji, F.F. (2013). Assessment of Traffic Related Heavy Metals Pollution of Roadside Soils in Emerging Urban Centres in Ijebu-North Area of Ogun State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 17 (4), 509-514.
- Adeel, M., Lee, J.Y., Zain, M., Rizwan M., Nawab, A., Ahmad, M.A., Shafiq, M., Yi, H., Jilani, G., Javed, R., Horton, R., Rui, Y., Tsang, D.C.W. i Xing, B. (2019). Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms. *Environment International*, 127, 785-800.
- Adelasoye, K.A. i Ojo, O.A. (2014). Accumulation of heavy metal pollutants in soil and vegetation and their effects on soil microbial population on roadsides in Ogbomoso, Nigeria. *International Journal of Applied Agricultural and Apicultural Research*, 10 (1-2), 163–170.
- Agnan, Y., Séjalon-Delmas, N. i Probst, A. (2014). Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. *Science of the Total Environment*, 487, 1-12.
- Ali, H., Khan, E. i Sajad, M.A. (2013). Phytoremediation of heavy metals--concepts and applications. *Chemosphere*, 91 (7), 869-881.
- Alvarenga, I.C.A., Boldrin, P.F., Pacheco, F.V., Silva, S.T., Bertolucci, S.K.V. i Pinto, J.E.B.P. (2015). Effects on growth, essential oil content and composition of the volatile fraction of *Achillea millefolium* L. cultivated in hydroponic systems deficient in macro- and microelements. *Scientia Horticulturae*, 197, 329-338.
- Angelone, M., Armiento, G., Cinti, D., Somma, R. i Trocciola, A. (2002). Platinum and heavy metal concentration levels in urban soils of Naples (Italy). *Fresenius Environmental Bulletin*, 11 (8), 432–436.
- Angelone, M., Spaziani, F., Cremisini, C. i Salluzzo, A. (2007). Determination of PGE and REE in urban matrices and fingerprinting of traffic emission contamination. W: G.M., Morrison, S. Rauch, (red.), *Highway and Urban Environment. Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium.* (ss. 271-281), Springer Netherlands.
- Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Stark, H.J., Wennrich, R., Levizou, E., Merbach, I. i Rinklebe, J. (2021). Phytoremediation potential of twelve wild plant species for toxic elements in a contaminated soil. *Environment International*, 146, 106233.
- Artelt, S., Koch, H., Konig, H.P., Levesen, K. i Rosner, G. (1999). Engine dynamometer experiments: platinum emission from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment*, 33 (21), 3559-3567.
- Aslam, J., Khan, S.A. i Khan, S.H. (2013). Heavy metals contamination in roadside soil near different traffic signals in Dubai, United Arab Emirates. *Journal of Saudi Chemical Society*, 17 (3), 315-319.
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10 (4), 1285-1303.
- Bech, J., Roca, N., Tume, P., Ramos-Miras, J., Gil, C. i Boluda, R. (2016). Screening for new accumulator plants in potential hazards elements polluted soil surrounding Peruvian mine tailings. *Catena*, 136, 66–73.

- Bini, C., Wahsha, M., Fontana, S. i Maleci, L. (2012). Effects of heavy metals on morphological characteristics of *Taraxacum officinale* Web growing on mine soils in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 101-108.
- Borovička, J., Kubrová, J., Rohovec, J., Řanda, Z. i Dunn, C.E. (2011). Uranium, thorium and rare earth elements in macrofungi: what are the genuine concentrations? *Biometals*, 24 (5), 837–845.
- Brereton, N.J.B., Gonzalez, E., Desjardins, D., Labrecque, M. i Pitre, F.E. (2020). Co-cropping with three phytoremediation crops influences rhizosphere microbiome community in contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 711, 135067.
- Briffa, J., Sinagra, E. i Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6 (9), e04691.
- Cao, X.D., Chen, Y., Gu, Z.M., Wang, X. i Deng, X. (2001). Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere*, 44 (4), 655–661.
- Cao, X.D., Chen, Y., Gu, Z.M. i Wang, X.R. (2000). Determination of trace rare earth elements in plant and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 76 (4), 295–309.
- Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., Parsons, J.L. i Ellis, D.M. (2015). Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. *PLoS ONE*, 10 (6), e0129936.
- Chen, Z., Chen, Z. i Bai, L. (2016). Rare earth element migration in gullies with different *Dicranopteris dichotoma* covers in the Huangnikeng gully group, Changting County, Southeast China. *Chemosphere* 164, 443–450.
- Degórski, M. i Zawiska, I. (2015). The influence of car traffic on the sanitary state of the soil. *EUROPA XXI*, 28, 139–150.
- Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G. i Markert, B. (2003). Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of the Total Environment*, 308 (1-3), 235–246.
- Durães, N., da Silva, E.F., Bobos, I. i Ávila, P. (2014). Rare Earth Elements fractionation in native vegetation from the Moncorvo iron Mines, NE Portugal. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 376–382.
- Dziubanek, G., Piekut, A., Rusin, M., Baranowska, R. i Hajok, I. (2015). Contamination of food crops grown on soils with elevated heavy metals content. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 118, 183-189.
- EPA 600/R-12/572. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. 2012.

- Erdogan, H.E., Dazzi, C., Montanarella, L., van Liedekerke, M., Vrščaj, B., Krasilnikov, P., Khasankhanova, G. i Vargas, R. (2021). Soil conservation and sustainable development goals (SDGs) achievement in Europe and central Asia: Which role for the European soil partnership? *International Soil Water Conservation Research*, 9 (3), 360-369.
- Figueiredo, A.M.G., Camargo, S.P. i Sígolo, J.B. (2009). Determination of REE in urban park soils from Sao Paulo City for finger print of traffic emission contamination. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 - October 2*.
- Gambogi, J. (2011). Rare earths. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook – 2011*. 60-60.12.
- Ghimire, C.K. (2015). *Assessment of Metals and Organic Contaminants in Roadside Soils and Plants in Greater Victoria, British Columbia, Canada*. Victoria, British Columbia, Canada. Master Thesis.
- Gonçalves, R.D.M.R., Francisconi, L.S. i da Silva, P.S.C. (2013). Rare earth elements determination in medicinal plants by neutron activation analysis. *International Nuclear Atlantic Conference, Recife, PE, Brazil*.
- Grzegorzczak, S., Alberski, J. i Olszewska, M. (2013). Accumulation of potassium, calcium and magnesium by selected species of grassland legumes and herbs. *Journal of Elementology*, 18 (1), 69–78.
- Haixiao, Fu, R., Hu, R., Zhang, S. i Zhang, M. (2013). The new conception of rare earth compounds used as asphalt modifier. W: S.-Y., Chang, S.K., Al Bahar, J. Zhao (red.), *Advances in Civil Engineering and Building Materials*. London, Taylor and Francis Group.
- Hu, Z., Richter, Y., Sparovek, G. i Schnug, E. (2004). Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 27 (1), 183-220.
- Jankowski, K., Malinowska, E., Ciepela, G.A., Jankowska, J., Wiśniewska-Kadżajan, B. i Sosnowski, J. (2019). Lead and Cadmium Content in Grass Growing Near An Expressway. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76 (1), 66-75.
- Kafoor, S. i Kasra, A. (2014). Heavy Metals Concentration in Surface Soils of Some Community Parks of the Erbil City. *Zanco Journal of Pure and Applied Sciences*, 26, 31-38.
- Keane, B., Collier, M.H., Shann, J.R. i Rogstad, S.H. (2001). Metal content of dandelion (*Taraxacum officinale*) leaves in relation to soil contamination and airborne particulate matter. *Science of the Total Environment*, 281 (1-3), 63–78.
- Khan, A.M., Yusoff, I., Abu Bakar, N.K., Abu Bakar, A.F., Alias, Y. i Mispan, M.S. (2017). Accumulation, uptake and bioavailability of rare earth elements (REEs) in soil grown plants from ex-mining area in Perak, Malaysia. *Applied Ecology and Environmental Research*, 15 (3), 117-133.
- Kiebała, A., Koziół, M., Zgłobicki, W. (2013). Cr, Cu, Ni, Pb i Zn w pyłe drogowym na terenie Lublina. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 18, 299-310.
- Klinger, J.M. (2015). A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. *The Extractive Industries and Society*, 2, 572-580.

- Kötschau, A., Büchel, G., Einax, J.W., von Tümpling, W. i Merten, D. (2014). Sunflower (*Helianthus annuus*): phytoextraction capacity for heavy metals on a mining-influenced area in Thuringia, Germany. *Environmental Earth Sciences*, 72, 2023–2031.
- Koukoura, Z., Kyriazopoulos, A. i Karmiris, I. 2007. Herbaceous plant cover establishment on highway road sides. W: A., Stokes, I., Spanos, J.E., Norris, E. Cammeraat (red.) *Eco-and Ground Bio-Engineering: The Use of Vegetation to Improve Slope Stability*. *Developments in Plant and Soil Sciences*. (s 103), Springer, Dordrecht.
- Kumamoto University. (2017). New catalytic converter composite reduces rare Earth element usage. *ScienceDaily*. Pobrano z: www.sciencedaily.com/releases/2017/06/170602112829.htm, dnia (2020, 3, 08).
- Laghlimi, M., Baghdad, B., El Hadi, H. i Bouabdli, A. (2015). Phytoremediation Mechanisms of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. *Open Journal of Ecology*, 5, 375–388.
- Lal, R., Horn, R. i Kosaki, T. (2018). *Soil and Sustainable Development Goals*. Catena-Schweizerbart, Stuttgart.
- Liang, C., Huang, X., Tao, W. i Zhou, Q. (2008). Effect of Rare Earths on Plants under Supplementary Ultraviolet-B Radiation: II. Effect of Cerium on Antioxidant Defense System in Rape Seedlings under Supplementary Ultraviolet-B Radiation. *Journal of Rare Earths*, 24 (3), 364-368.
- Lyubomirova, V., Djingova, R. i van Elteren, J.T. (2011). Fractionation of traffic-emitted Ce, La and Zr in road dusts. *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (6), 1823–1830.
- Mikołajczak, P., Borowiak, K. i Niedzielski, P. (2017). Phytoextraction of rare earth elements in herbaceous plant species growing close to roads. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (16), 14091-14103.
- Misra, S. i Misra, K.G. (2019). *Phytoremediation: An Alternative Tool Towards Clean and Green Environment*. W: Shah, S., V., Venkatramanan, R., Prasad, (red.), *Sustainable Green Technologies For Environmental Management*. Singapore, Springer.
- Neves, V.M., Heidrich, G.M., Hanzel, F.B., Muller, E.I. i Dressler, V.L. (2018). Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemosphere*, 198, 409-416.
- Novo, L.A.B., Castro, P.M.L., Alvarenga, P. i da Silva E.F. (2017). *Phytomining of Rare and Valuable Metals*. W: A., Ansari, S., Gill, R., Gill, G., Lanza, L. Newman (red.), *Phytoremediation*. Springer, Cham.
- Olivares, E., Aguiar, G., Pean, E., Colonnello, G., Benitez, M., Herrera, F. (2014). Rare earth elements related to aluminium in *Rhynchanthera grandiflora* growing in palm swamp communities. *Interciencia*, 39, 32–39.
- de Oliveira, C., Ramos, S.J., Siqueira, J.O., Faquin, V., de Castro, E.M., Amaral, D.C., Techio, V.H., Coelho, L.C., de Silva, P.H.P., Schnug, E. i Guilherme, L.R.G. (2015). Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 136-144.
- Opoczyński, K. 2016. *Synteza wyników GPR 2015 na zamiejskiej sieci dróg krajowych*. Warszawa.
- Pagano, G., Aliberti, F., Guida, M., Oral, R., Siciliano, A., Trifuoggi, M. i Tommasi, F. (2015). Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities. *Environmental Research*, 142, 215-220.

- Porębska, G. i Ostrowska, A. (1999). Heavy metal accumulation in wild plants: implication for phytoremediation. *Polish Journal of Environmental Studies*, 8 (6), 433-442.
- Pourret, O., Lange, B., Martinez, R.E., Wiche, O. i Faucon, M.P. (2019). Relationships Between Soil Chemical Properties and Rare Earth Element Concentrations in the Aboveground Biomass of a Tropical Herbaceous Plant. 2019, hal-03285972.
- Radulescu C, Stih C, Popescu IV, Ionita I, Dulama ID, Chilian A, Bancuta OR, Chelarescu ED, Let D (2013) Assessment of heavy metals level in some perennial medicinal plants by flame atomic absorption spectrometry. *Rom Rep Phys* 65:246–260
- Ramos, S.J., Dinali, G.S., Oliveira, C., Martins, G.C., Moreira, C.G., Siqueira, J.O. i Guilherme, L.R.G. (2016). Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Current Pollution Reports*, 2, 28-50.
- Reeves, R.D., Baker, A.J.M., Jaffre, T., Erskine, P.D., Echevarria, G. i van der Ent, A. (2018). A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. *New Phytologist*, 218, 397-400.
- Rojano, W.J.S., Dos Anjos, T., Duyck, Ch.B. i Saint' Pierre, T.D. (2019). Determination of rare earth elements in environmental samples with high concentrations of barium by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 149, 104026.
- Saatz, J., Vetterlein, D., Mattusch, J., Otto, M. i Daus, B. (2015). The influence of gadolinium and yttrium on biomass production and nutrient balance of maize plants. *Environmental Pollution*, 204, 32–38.
- Saatz, J., Stryhanyuk, H., Vetterlein, D., Musat, N., Otto, M., Reemtsma, T., Richnow, H.H., Daus, B. (2016). Location and speciation of gadolinium and yttrium in roots of *Zea mays* by LA-ICP-MS and ToF-SIMS. *Environmental Pollution*, 216, 245–252
- Shaltout, A.A., Khoder, M.I., El-Abssawy, A.A., Hassan, S.K. i Borges, D.L.G. (2013). Determination of rare earth elements in dust deposited on the tree leaves from Greater Cairo using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 178, 197-201.
- Sindern, S. (2017). Analysis of Rare Earth Elements in Rock and Mineral Samples by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Physical Sciences Reviews*, 2 (2), 20160066.
- Sun, G., Li, Z., Liu, T., Chen, J., Wu, T. i Feng, X. (2017). Rare earth elements in street dust and associated health risk in a municipal industrial base of central China. *Environmental Geochemistry and Health*, 39 (6), 1469-1486.
- Ștef, D.S., Gergen, I., Ștef, L., Hărmănescu, M., Pop, C., Drugă, M., Bujancă, G., Popa, M. (2010) Determination of the macro elements content of some medicinal herbs. *Animal Science and Biotechnologies*, 43, 122–126.
- Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267, 191–206.
- Vince, T., Szabó, G., Csoma, Z., Sándor, G. i Szabó, S. (2014). The spatial distribution pattern of heavy metal concentrations in urban soils - a study of anthropogenic effects in Berehove, Ukraine. *Central European Journal of Geosciences*, 6 (3), 330–343.
- Wang, H., Wang, Z. i Dong, X. (2019). Anatomical structures of fine roots of 91 vascular plant species from four groups in a temperate forest in Northeast China. *PLoS ONE*, 14 (5), e0215126.

- Wedepohl, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 59 (7), 741-752.
- Wen, Z., Zhou, C., Pan, J., Cao, S., Hu, T., Ji, W. i Nie, T. (2020). Recovery of rare-earth elements from coal fly ash via enhanced leaching. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. (w druku)
- Wiche, O., Tischler, D., Fauser, C., Lodemann, J., i Heilmeyer, H. (2017). Effects of citric acid and the siderophore desferrioxamine B (DFO-B) on the mobility of germanium and rare earth elements in soil and uptake in *Phalaris arundinacea*. *International Journal of Phytoremediation*, 19 (8), 746-754.
- Wayttenbach, A., Furrer, V., Schlegli, P. i Tobler, L. (1998). Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil*, 199, 267-273.
- Xinde, C., Xiaorong, W. i Guiwen, Z. (2000). Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere*, 40 (1), 23-28.
- Yan, A., Wang, Y., Tan, S.N., Yusof, M.L.M., Ghosh, S. i Chen, Z. (2020). Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land. *Frontiers in Plant Science*, 11, 359.
- Yin, X., Martineau, C., Demers, I., Basiliko, N. i Fenton, N.J. (2021). The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada. *Environmental Reviews*, 29 (4), 354-377.
- Zhang, C., Li, Q., Zhang, M., Zhang, N. i Li, M. (2013). Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 3 (1), 20–24.
- Zhang, F., Yan, X., Zeng, C., Zhang, M., Shrestha, S., Devkota, L.P. i Yao, T. (2012). Influence of Traffic Activity on Heavy Metal Concentrations of Roadside Farmland Soil in Mountainous Areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9 (5), 1715–1731.
- Zhang, S.R., Li, L., Xu, X.X., Li, T., Gong, G.S., Deng, O.P. i Pu, Y.L. (2015). Lanthanum tolerance and accumulation characteristics of two Eucalyptus species. *Ecological Engineering*, 77, 114–118.
- Zhuang, P., Yang, Q.W., Wang, H.B. i Shu, W.S. (2007). Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184, 235–242.