

SKŁAD CHEMICZNY IGIEŁ SOSNY ZWYCZAJNEJ *PINUS SYLVESTRIS* L. W REGIONIE ŚWIĘTOKRZYSKIM

Chemistry of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles in the Holy Cross Mountains region (south-central Poland)

Zdzisław M. MIGASZEWSKI

Summary. The paper presents results of studies on basic concentrations of major and trace elements (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti i Zn), sulphur stable isotopes and organic compounds in *Pinus sylvestris* L. needles of different age (1993, 1994 and 1995) from Holy Cross Mountain National Park versus the remaining part of the Holy Cross Mts. The content of sulphur and manganese is a concern in some parts of the region. The three-year old pine needles contained higher concentrations of Al, Ba, Ca, Fe, Hg, Mn, Na, Sr, Ti, and somewhat Pb and Zn in comparison to those in the one-year old pine needles; in turn, the latter showed a distinct increase of Cu, Mg, Ni, P, and partly K. The spatial distribution pattern of elements and sulphur isotopes based on ANOVA has been given. A comparison in elemental and isotopic composition of the three-year old pine needles and the bark has also been made. This unique investigation is ongoing and includes other media, i.e., soils, lichens, spring waters and industrial material (stack dust, coal, coke, limestone) derived from local facilities.

Key words: pine needles, elements, sulphur isotopes, organics, spatial distribution, the Holy Cross Mts

Doc. dr hab. Zdzisław M. Migaszewski, Oddział Świętokrzyski Państwowego Instytutu Geologicznego, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce

WSTĘP

Sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.) należy do najważniejszych drzew leśnych w Polsce. Lasy z jej udziałem zajmują około 70% powierzchni leśnej [3]. Naturalne stanowiska sosny spotyka się w całym kraju, z wyjątkiem najwyższych partii gór. Zdaniem Przybylskiego [24] *Pinus sylvestris* nie nadaje się do badań bioindykacyjnych z uwagi na duże zróżnicowanie jej odporności na skażenia atmosferyczne. Inni badacze [m.in. 8, 23] twierdzą z kolei, że omawiany gatunek sosny jest dobrym wskaźnikiem zanieczyszczeń powietrza. Mimo pewnych zastrzeżeń, sosna zwyczajna jest często przedmiotem badań bioindykacyjnych w Polsce [4, 8, 23] oraz w wielu krajach Europy środkowej i północnej, a szczególnie w Finlandii [12–16].

Sosna zwyczajna, podobnie jak inne gatunki drzew, absorbuje z gleby i powietrza szereg składników chemicznych niezbędnych dla podtrzymania procesów życiowych. Wśród nich szczególnie szkodliwe, w przypadku podwyższonych koncentracji, są związki siarki. Do najbardziej toksycznych należą składniki gazowe, tj. SO₂, lokalnie HS i aerozol SO₂, w mniejszym zaś stopniu rozpuszczalne siarczany obecne w glebie. Najłatwiej przyswajalny jest SO₂, który wraz z CO i innymi gazami szybko przenika przez szparki, zwłaszcza w okresach wzmożonej fotosyntezy. Wymieniony związek reaguje z wodą zawartą w cytoplazmie komórek igieł dając HSO₃, który z kolei ulega redukcji lub utlenieniu (wzrost zakwaszenia). Siarka wykorzystywana jest w budowie aminokwasów, a jej nadmiar prowadzi do powstania chloroz i ne-

kroz aparatów szparkowych i zakończeń igieł. „Kwaśne” deszcze wydają się odgrywać mniejszą rolę w procesie degradacji igieł sosny, z uwagi na fakt, że każdy kolejny opad splukuje z drzew wszelkie pozostałości w postaci nalotów i skoncentrowanych roztworów pozostawionych z poprzedniego opadu. Znaczenie „kwaśnych deszczów” rośnie jednak na obszarach położonych z dala od ośrodków miejsko-przemysłowych. Odporność *P. sylvestris* na SO zależy od szeregu czynników klimatycznych (kierunku wiatru, wilgotności powietrza, temperatury, ilości światła) i glebowych (rodzaju i wilgotności gleby, zawartości rozpuszczalnych siarczanów). Zdaniem Bella [2] średnia roczna koncentracja SO w powietrzu nie powinna przekraczać 20 g m^{-3} , a w przypadku obszarów borealnych, charakteryzujących się skrajnie niekorzystnymi warunkami klimatycznymi i glebowymi – 15 g m^{-3} . W tym przypadku surowy klimat (zwłaszcza w okresach kiedy szparki nie są zamknięte) i gleby ubogie w składniki odżywcze (bielice) mogą obniżyć odporność drzew szpilkowych na depozycję siarki. W Finlandii uszkodzenia igieł sosny zarejestrowano już przy rocznych koncentracjach SO nie przekraczających 5 g m^{-3} [16]. Szczególnie groźne są tu jednak wysokie dobowe emisje SO, prowadzące do szybkiej akumulacji kwasu siarkawego (SO-S). Jest on 30 razy bardziej toksyczny dla procesów metabolicznych niż kwas siarkowy (SO-S). Badania eksperymentalne Costonisa [6] ujawniły powstanie widocznych uszkodzeń igieł sosny wejmutki (*Pinus strobus*), poddanych jednogodzinnej ekspozycji w atmosferze zawierającej do 130 g m^{-3} SO.

W ostatnich latach zaczęto zwracać uwagę na inne składniki gazowe (tlenki azotu i ozon, lokalnie fluorowodór, amoniak i lotne węglowodory aromatyczne). Duży niepokój budzą tu tlenki azotu, których rola zaczyna wzrastać w miarę spadku emisji SO. Mimo obniżenia w minioniej dekadzie proporcji SO/tlenki azotu z 2:1 do 1:1 nie stwierdzono zmiany w pH „kwaśnych deszczów” na obszarze Europy [9].

Metale, z wyjątkiem aluminium, wydają się nie wywierać negatywnego wpływu na przebieg procesów metabolicznych w igłach sosny [3]

Do określenia stopnia zanieczyszczeń atmosferycznych wykorzystuje się najczęściej igły sosny zwyczajnej oznaczając w nich zawartości głównie siarki, fluorków, metali ciężkich i niekiedy azotu [4, 13–22]. Wymienione badania prowadzi się równolegle na kilku gatunkach roślin, najczęściej w parze z najpopularniejszym bioindykatorem – porostami [17–21]. W tym ostatnim przypadku wykazano, że igły *Pinus sylvestris* lepiej rejestrują koncentracje SOw powietrzu niż porosty z gatunku *Hypogymnia physodes*. Z kolei porost jest lepszym bioindykatorem całkowitej depozycji siarki [14].

Ważną rolę w określaniu źródła pochodzenia siarki w igłach sosny zwyczajnej odgrywają oznaczenia jej składu izotopowego. W przypadku obecności jednego lub dwóch źródeł emisji zanieczyszczeń SO, niskiego tła regionalnego zawartości siarki oraz braku większych koncentracji siarczków lub siarczanów w glebie, wartość ^{34}S może stanowić swoisty „fingerprint” danego zakładu przemysłowego. Oznaczenia stabilnych izotopów siarki wykazały, że igły sosny w porównaniu z porostami rejestrują w większym stopniu skład izotopowy gleby niż powietrza. Z kolei kora sosny wykazuje tendencję do akumulowania siarki pochodzącej z siarczanów, wchodzących w skład wód deszczowych i cząstek stałych [11].

Obszar Gór Świętokrzyskich cechuje się znacznym zróżnicowaniem typów zbiorowisk leśnych i jednocześnie dość dużą degradacją środowiska naturalnego. Stanowiska sosny *Pinus sylvestris* nie występują równomiernie na całym badanym obszarze i charakteryzują się zróżnicowanym wiekiem – od kilkuletnich upraw na gruntach porolnych aż po sędziwe drzewostany. Największe skupienia sosny występują głównie w południowej i środkowej części regionu świętokrzyskiego. Na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego dominuje zdecydowanie jodła *Abies alba* Mill. oraz buk *Fagus sylvatica* L. Sosna występuje sporadycznie, głównie w północnych, najniższych partiach Parku (szczególnie na terenie Czarnego Lasu oraz wydzielonej enklawy parku – Lasu Serwis), położonych poza głównym grzbieciem Łysogór. Starsze drzewostany szpilkowe, a szczególnie

jodła, zamierają, choć obecne obserwacje wydają się wskazywać na zahamowanie tego procesu. W przypadku sosny zwyczajnej notuje się obecność tylko trzy – sporadycznie czteroletniego garnituru igieł, zamiast pięcio-, sześćo – lub siedmioletniego, charakterystycznego dla środowisk o nieskażonym powietrzu atmosferycznym.

Celem wykonanych badań było wyznaczenie bazowej koncentracji i rozkładu przestrzennego pierwiastków śladowych i niektórych pospolitych oraz izotopów siarki, jak również uchwycenie zmian w rozkładzie powyższych składników w trzyletnich (1993), dwuletnich (1994) i jednorocznych (1995) igłach sosny na obszarze Gór Świętokrzyskich. Niniejsze opracowanie przedstawia również wyniki oznaczeń grup związków organicznych obejmujących wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), fenole, polichlorobifenyle (PCB) i pestycydy chloroorganiczne [19]. Czytelników zainteresowanych metodyką badań sosny zwyczajnej autor odsyła do cytowanego w tekście artykułu przeglądowego [20].

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

WYTYPOWANIE STANOWISK BADAWCZYCH

Schemat pobierania prób oparto na tzw. pięcio – i czteropoziomowej (odpowiednio dla całego obszaru Gór Świętokrzyskich – GŚ oraz Świętokrzyskiego Parku Narodowego – ŚPN), niewyważonej, gniazdowej analizie wariancji (five – and four-level, unbalanced, nested, analysis of variance – ANOVA) [1]. Stanowiska badawcze (Ryc. 1B, C) wyznaczono przez odpowiednie ustawienie „sztangi” (barbel), na pierwszym z wymienionych obszarów o dłuższej osi (około 42,3 km) przebiegającej w kierunku ENE-WSW w przybliżeniu równoległym do ogólnego kierunku Gór Świętokrzyskich. Następnie, dwie średnie osie – zachodnia i wschodnia (około 20,5 km) i kolejno cztery krótkie osie – dwie północne i dwie południowe (po 6,2 km każda) były obracane w ten sposób aby wyznaczyć właściwe stanowiska badawcze wśród obszarów leśnych. Ogółem wyznaczono tu 7 takich stanowisk (A, B, C, D, E, F, G), a w obrębie

każdego (z wyjątkiem E) dwa punkty pobierania prób, oddalone od siebie o około 100–1500 m (np.: A1-A2). Analogiczną procedurę zastosowano również dla Świętokrzyskiego Parku Narodowego, gdzie układ osi był podobny, choć ich długości odmienne – odpowiednio 11,5, 4,1 i 2,0 km. Ogółem wytypowano tu również 7 stanowisk badawczych (I, II, III, IV, V, VI, VII). Z uwagi na sporadyczne wystąpienia sosny ograniczono się do pobrania tylko jednej próbki z każdego stanowiska. W przypadku stanowiska badawczego na Łysicy (IV), próbki sosny pobrano z miejsca oddalonego około 2 km w kierunku SE od pierwotnie założonego.

Na dziewięciu stanowiskach (C, F, G, I, II, IV-VII) zbadano równoległe próbki igieł i kory sosny. Dodatkowo w pięciu próbkach (stanowiska A, C i V) oznaczono zawartości grup związków organicznych [19].

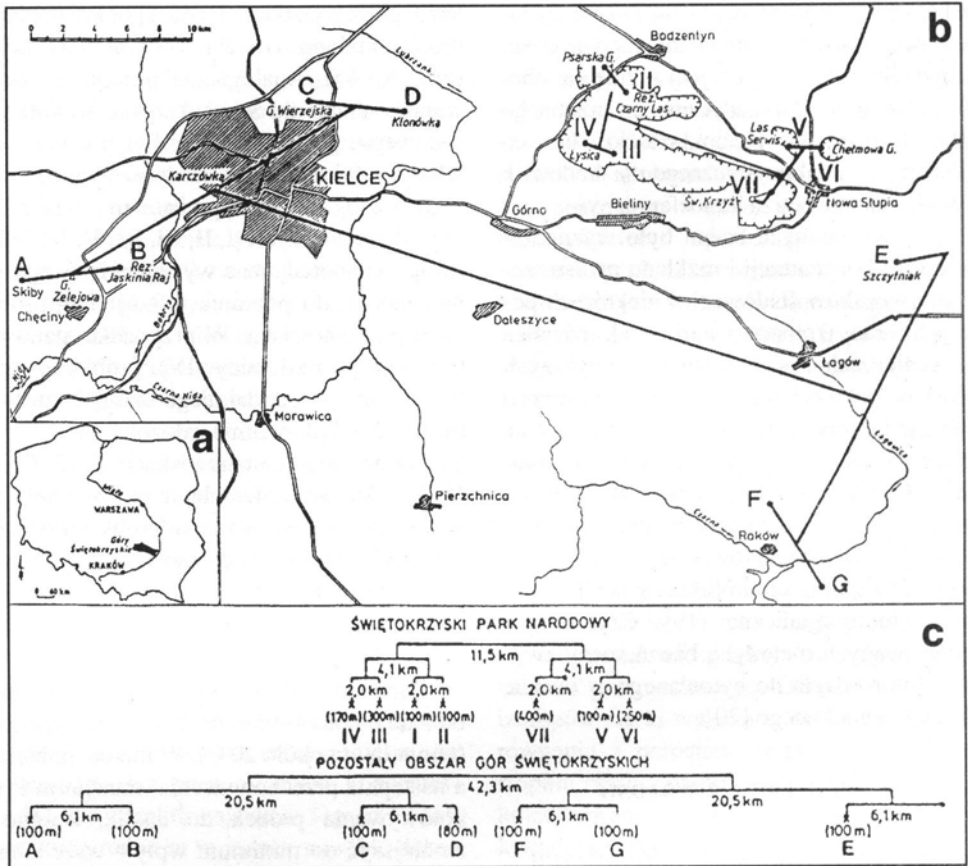
POBIERANIE PRÓBEK IGIEŁ SOSNY

Pobieranie prób przeprowadzono w dniach od 3 do 6 lipca 1995 r, przy słonecznej pogodzie (temperatura około 20 C). W trakcie pobierania, a następnie przechowywania, transportu i przygotowywania próbek do analiz, starano się zmniejszyć do minimum wpływ wszelkich zanieczyszczeń zewnętrznych. próbki po uprzednim wysuszeniu (celem uniknięcia rozwoju grzybów) były przechowywane w woreczkach papierowych. W przypadku próbek wytypowanych do oznaczeń związków organicznych starano się unikać kontaktu z przedmiotami wykonanymi z mas plastycznych.

Próbki igieł sosny – trzyletnie (1993), dwuletnie (1994) i jednoroczne (1995) – pobierano w ilości około 50–100 g, najczęściej z 4–5 drzew różnego wieku (od kilku – do 30-letnich) rosnących obok siebie, z wysokości od 1,0 do 10,0 m, zależnie od stanowiska. Dla określenia różnicy w składzie chemicznym i izotopowym igieł w wymienionych przedziałach wiekowych, pobierano również próbki z pojedynczych drzew (punkty C/1, G/1 i I/1).

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK ORAZ PROCEDURA ANALITYCZNA

Igły sosny zostały umieszczone w zlewkach,



Ryc. 1. Góry Świętokrzyskie i Świętokrzyski Park Narodowy wraz z lokalizacją stanowisk badawczych (a) i rozkładem gniazdowym (b i c). Objasnienia dla b i c: I-VII i A-G - stanowiska badawcze w Świętokrzyskim Parku Narodowym i odpowiednio na pozostałym obszarze Gór Świętokrzyskich.

Fig. 1. The Holy Cross Mts and Holy Cross Mountain National Park with investigation sites (a) and barbel cluster and nested design (b and c). Explanations for b and c: I through VII and A through G - investigation sites in Holy Cross Mountain National Park and the remaining Holy Cross Mountain area.

trzykrotnie przepłukane wodą zdejonizowaną i wstępnie wysuszone w temperaturze pokojowej. Po dokładnym wysuszeniu w suszarce w temperaturze około 40C (przez 24 godziny), próbki zostały rozdrobnione w młynku Fritscha, odsiane do frakcji poniżej 2,0 mm, a następnie spopielone w piecu elektrycznym w temperaturze 450C. W przypadku oznaczeń lotnych pierwiastków (np: As, Hg, Zn, itp) igły nie były spopielane, lecz roztworzone w zamkniętym systemie mikrofalowym firmy CEM. Uzyskany popiół roztworzano w wodzie królewskiej, następnie

odparowano, a suchą pozostałość rozpuszczono w stężonym HCl. Po odsączeniu roztwór poddano stosownej procedurze analitycznej.

Przygotowanie próbek do poszczególnych oznaczeń, jak również samą procedurę analityczną, oparto na normach amerykańskich, stosowanych przez U. S. Geological Survey oraz National Institute for Standards and Technology.

Pobrane próbki zostały przebadane na zawartość 28 pierwiastków (Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P,

Pb, S, Sc, Si, Sr, Ti, V, Y, Zn i Zr). Stosowano metodę ICP-AES przy użyciu spektrometru do emisji atomowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (Jobin-Yvon model JY 70 PLUS), oraz FAAS (spektrometr PU 100 X firmy UNICAM). Zawartość siarki była wybiórczo sprawdzana techniką kulometryczną. Arsen oznaczono metodą ICP-AES lub generacji wodorków (HGA-AS), natomiast rtęć odpowiednio metodą zimnych par (CVAAS) za pomocą spektrometru firmy Perkin-Elmer 4100 ZL z przystawką przepływową FIAS 100. Zawartość uranu określono metodą fluorometrii laserowej na analizatorze UA-3 firmy Scintrex (Kanada). Oznaczenia stabilnych izotopów siarki zostały wykonane na SO przy użyciu zmodyfikowanego spektrometru mas MI-1305. Siarka w badanych próbkach została wytrącona w postaci BaSO₄, z którego uzyskano SO według procedury opisanej przez Hałasa i Wołacewicza [10].

Oznaczenia WWA i fenoli przeprowadzono w ekstraktach dichlorometanowych metodą wzorca zewnętrznego przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem spektrometrem masowym GC/MSD (5890II/5971) firmy Hewlett-Packard, natomiast polichlorobifenyli i pestycydów chloroorganicznych metodą wzorca zewnętrznego przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów GC/ECD (5890II) firmy Hewlett-Packard.

STATYSTYCZNE OPRACOWANIE WYNIKÓW

Średnie geometryczne, obserwowane i oczekiwane zakresy koncentracji oraz zmienności w zawartości oznaczonych pierwiastków chemicznych (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti i Zn) oraz składu izotopowego siarki w igłach sosny z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego, na tle całego obszaru Gór Świętokrzyskich, zostały przedstawione w Tabelach 1–3. W tabelach nie podano tych pierwiastków, które występują na ogół poniżej granicy wykrywania: As (<3 ppm), Be (<0,5 ppm), Co (<1 ppm), Cr (<1 ppm), Li (<1 ppm), Sc (<0,3 ppm), V (<1 ppm), U (<0,05 ppm), Y (<0,5 ppm) i Zr (<0,5 ppm). Dla pozostałych pierwiastków przedstawiono stosunki detekcji $m:n$ (m = liczba próbek z zarejestrowa-

ną zawartością danego pierwiastka, n = całkowita liczba próbek). W przypadku gdy ilość próbek zawierających pierwiastek poniżej granicy oznaczalności stanowiła powyżej 20% ich całkowitej ilości, wówczas ograniczono się tylko do statystyki sumarycznej (średniej geometrycznej – ŚG, odchylenia geometrycznego – OG oraz zakresu obserwowanego i na poziomie ufności 0,05. Zakres oczekiwany jest przedziałem koncentracji pierwiastków wyznaczonym przez wzór $\frac{\text{ŚG}}{\text{OG}^2}$ do ŚGOG^2 .

Zmienność w zawartości poszczególnych pierwiastków śladowych oraz składu izotopowego siarki w igłach sosny została określona na podstawie czteropoziomowej (Świętokrzyski Park Narodowy) i pięciopoziomowej (pozostały obszar Gór Świętokrzyskich), niewyważonej, gniazdowej analizy wariancji (ANOVA). Została ona poprzedzona sprowadzeniem oznaczeń do wspólnego logarytmu o podstawie dziesiętnej. Obejmowała ona obliczenie całkowitej wariancji wraz z jej procentowym rozbięciem między poszczególne odległości (poziomy). W przypadku pięciopoziomowej ANOVA, pierwsze trzy poziomy były związane z różnicami występującymi między kolejnymi badanymi stanowiskami (Ryc.1C). Poziom czwarty odzwierciedlał różnice między dwoma punktami pobierania prób w obrębie pojedynczego stanowiska badawczego, natomiast poziomy piąty odpowiadał zmienności chemicznej (błąd przygotowania chemicznego próbki oraz błąd pomiaru) między dwiema analizami tej samej próbki i wahał się dla poszczególnych pierwiastków od 0,8 do 9,0% bezwzględnej wartości oznaczenia.

WYNIKI

Na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego większość pierwiastków (i odpowiednio izotopów siarki) wykazuje największą zmienność koncentracji na poziomie 3 (2,0 km). Wyjątek stanowią Cu, Si i ³⁴S, które w igłach trzyletnich (1993) ujawniają największą zmienność na poziomie 1 (11,5 km), oraz odpowiednio Mn i Zn na poziomie 2 (4,1 km). Na uwagę zasługują koncentracja miedzi w igłach trzyletnich (1993) i jednorocznych (1995), której najwię-

Tabela 1. Skład chemiczny trzyletnich (1993) igieł sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego na tle pozostałego obszaru Gór Świętokrzyskich (w nawiasach).Table 1. Chemical composition of three-year (1993) Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles in Holy Cross Mountain National Park versus the remaining Holy Cross Mts (in parentheses).

Pierwiastek- element	Stosunek detekcji Detection ratio m : n	Statystyka sumaryczna Summary statistics				Analiza wariancyjna Analysis of variance					
		Średnia geom. Geom. mean	Odchylenie geom. Geom. deviation	Obserwowany zakres Observed range	Przewidywany zakres (95%) Expected range 95%	Całkowita wariancja log. Total log ₁₀ variance	Poziomy Levels				
						1	2	3	4	5	
Al (%)	7:7 (13:13)	0,029 (0,029)	1,34 (1,84)	0,019–0,049 (0,013–0,078)	0,016–0,052 (0,009–0,098)	0,0163 (0,0696)	0 (50)	0 (32*)	100 (0)	– (18)	<1 (<1)
B (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	19 (15)	1,24 (1,29)	13–26 (11–22)	12–29 (9–25)	0,0087 (0,0122)	0 (28)	0 (9)	93 (0)	– (58)	7 (5)
Ba (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	5 (5)	1,53 (1,91)	2–16 (2–15)	2–12 (1–17)	0,0345 (0,0791)	0 (47)	0 (16)	98 (0)	– (37)	2 (1)
Ca (%)	7:7 (13:13)	0,56 (0,68)	1,40 (1,32)	0,31–1,02 (0,46–1,01)	0,28–1,09 (0,39–1,19)	0,0215 (0,0143)	7 (44)	0 (2)	93 (0)	– (54)	<1 (<1)
Cd (ppm)	4:7 (2:13)	0,5 (0,4)	1,50 (1,48)	<0,5–1,0 (<0,5–1,1)	0,2–1,2 (0,2–0,9)	0,0311 (0,0294)					
Cu (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	4 (4)	1,22 (1,25)	3–6 (3–5)	2–5 (2–6)	0,0075 (0,0093)	87* (30*)	0 (0)	10 (51*)	– (16)	3 (2)
Fe (%)	7:7 (13:13)	0,014 (0,010)	1,21 (1,33)	0,010–0,018 (0,009–0,026)	0,009–0,020 (0,008–0,026)	0,0068 (0,0154)	0 (32)	0 (0)	96 (30)	– (37)	4 (2)
Hg (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	0,044 (0,042)	1,26 (1,28)	0,033–0,059 (0,029–0,07)	0,028–0,070 (0,026–0,069)	0,0102 (0,0115)	37 (9)	0 (0)	57 (31)	– (55)	5 (5)
K (%)	7:7 (13:13)	0,42 (0,41)	1,18 (1,23)	0,33–0,54 (0,31–0,58)	0,30–0,59 (0,28–0,62)	0,0054 (0,0078)	33 (0)	0 (0)	67 (69*)	– (30)	1 (1)
Mg (%)	7:7 (13:13)	0,065 (0,063)	1,46 (1,65)	0,034–0,102 (0,036–0,171)	0,030–0,138 (0,023–0,172)	0,0271 (0,0468)	28 (17)	0 (43)	72 (9)	– (31)	<1 (<1)
Mn (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	1099 (462)	1,43 (6,96)	539–1554 (12–2682)	535–2258 (10–22380)	0,0244 (0,7097)	0 (0)	72 (93*)	28 (0)	– (7)	<1 (<1)
Na (%)	4:7 (10:13)	0,007 (0,008)	2,24 (2,06)	<0,005–0,028 (<0,005–0,042)	0,001–0,034 (0,002–0,036)	0,1223 (0,0989)	(56)	(0)	(13)	(31)	(<1)
Ni (μgg ⁻¹)	5:7 (5:13)	1 (1)	1,67 (1,50)	1–2 (<1–3)	0–4 (0–2)	0,0494 (0,0312)					
P (%)	7:7 (13:13)	0,103 (0,101)	1,13 (1,16)	0,090–0,127 (0,080–0,128)	0,080–0,131 (0,076–0,136)	0,0028 (0,0040)	0 (18)	0 (0)	99 (38)	– (39)	1 (1)
Pb (μgg ⁻¹)	5:7 (13:13)	3 (6)	1,52 (1,71)	<3–7 (3–13)	1–8 (2–17)	0,0335 (0,0541)	(66*)	(0)	(13)	(20)	(<1)
S (‰)	7:7 (13:13)	0,066 (0,060)	1,31 (1,34)	0,047–0,113 (0,041–0,111)	0,038–0,114 (0,034–0,109)	0,0139 (0,0163)	2 (0)	0 (41)	98 (37)	– (22)	<1 (<1)
δ ³⁴ S (%)	7:7 (13:13)	4,0 (3,2)	1,36 (1,98)	2,6–7,0 (0,7–6,6)	2,2–7,4 (0,8–12,6)	0,0182 (0,0879)	66 (0)	0 (69)	34 (8)	– (24)	<1 (<1)
Si (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	6 (5)	1,61 (1,54)	2–12 (3–9)	2–16 (2–12)	0,0430 (0,0350)	64 (21)	0 (0)	36 (26)	– (53)	? (?)
Sr (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	7 (6)	1,63 (1,63)	4–17 (3–16)	3–19 (2–16)	0,0447 (0,0450)	0 (28)	5 (13)	95 (0)	– (59)	<1 (<1)
Ti (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	4 (4)	1,32 (1,45)	2–5 (2–7)	2–6 (2–8)	0,0143 (0,0263)	4 (66)	0 (0)	95 (0)	– (34)	1 (1)
Zn (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	64 (65)	1,43 (1,35)	44–120 (47–105)	31–132 (36–117)	0,0246 (0,0167)	0 (57)	65 (8)	35 (2)	– (33)	<1 (<1)

* istotna na poziomie ufności 0,05 (significant at 0.05 probability level)

m : n = liczba próbek z zarejestrowaną zawartością danego pierwiastka do całkowitej ilości próbek (number of samples in which the element was found in measurable concentration relative to the number of samples analyzed)

Tabela 2. Skład chemiczny dwuletnich (1994) igieł sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego na te pozostałego obszaru Gór Świętokrzyskich (w nawiasach).Table 2. Chemical composition of two-year (1994) Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles in Holy Cross Mountain National Park versus the remaining Holy Cross Mts.

Pierwiastek Element	Stosunek detekcji Detection ratio m : n	Statystyka sumaryczna (Summary statistics)				Analiza wariancyjna (Analysis of variance)					
		Średnia geom. Geom. mean	Odchyle- nie geom. Geom. deviation	Obserwowany zakres Observed range	Przewidywany zakres (95%) Expected range 95%	Całkowita wariancja log. Total log ₁₀ variance	Poziomy Levels				
							1	2	3	4	5
Al (%)	7:7 (13:13)	0,030 (0,029)	1,38 (1,87)	0,021–0,047 (0,009–0,073)	0,016–0,057 (0,008–0,102)	0,0199 (0,0740)	12 (21)	0 (61*)	88 (0)	– (17)	<1 (<1)
B (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	19 (16)	1,16 (1,40)	16–24 (8–26)	14–25 (8–31)	0,0042 (0,0215)	0 (5)	65 (0)	20 (58)	– (34)	15 (3)
Ba (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	4 (3)	1,59 (2,33)	1–12 (1–16)	1–9 (1–19)	0,0409 (0,1356)	26 (46)	7 (0)	65 (13)	– (40)	2 (1)
Ca (%)	7:7 (13:13)	0,47 (0,49)	1,53 (1,29)	0,24–0,84 (0,32–0,71)	0,20–1,09 (0,29–0,82)	0,0337 (0,0124)	1 (24)	0 (0)	99 (33)	– (41)	<1 (<1)
Cd (μg g ⁻¹)	4:7 (4:13)	0,5 (0,4)	1,52 (1,25)	<0,5–1,1 (<0,5–0,6)	0,2–1,2 (0,3–0,6)	0,0329 (0,0093)					
Cu (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	4 (4)	1,15 (1,19)	3–4 (3–6)	3–5 (3–6)	0,0037 (0,0060)	0 (0)	0 (11)	94 (43)	– (42)	6 (4)
Fe (%)	7:7 (13:13)	0,012 (0,010)	1,40 (1,45)	0,007–0,021 (0,008–0,029)	0,006–0,023 (0,006–0,028)	0,0210 (0,0264)	0 (43)	0 (0)	99 (13)	– (43)	1 (1)
Hg (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	0,032 (0,032)	1,33 (1,25)	0,021–0,042 (0,021–0,051)	0,018–0,056 (0,020–0,050)	0,0149 (0,0092)	34 (21)	0 (0)	62 (27)	– (46)	4 (6)
K (%)	7:7 (13:13)	0,45 (0,50)	1,19 (1,17)	0,32–0,57 (0,40–0,62)	0,32–0,64 (0,40–0,68)	0,0058 (0,0044)	22 (13)	0 (7)	78 (13)	– (66)	1 (1)
Mg (%)	7:7 (13:13)	0,069 (0,068)	1,40 (1,50)	0,040–0,103 (0,035–0,144)	0,035–0,134 (0,030–0,152)	0,0209 (0,0309)	33* (13)	0 (48)	67 (14)	– (24)	<1 (<1)
Mn (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	968 (416)	1,53 (4,37)	497–2053 (32–1629)	415–2260 (22–7938)	0,0339 (0,4097)	0 (0)	34 (93*)	66 (0)	– (6)	0 (<1)
Na (%)	3:7 (7:13)	0,006 (0,005)	2,33 (1,50)	0,005–0,034 (<0,005–0,013)	0,001–0,031 (0,002–0,011)	0,1343 (0,0309)					
Ni (μg g ⁻¹)	6:7 (6:13)	2 (1)	1,67 (2,20)	<1–4 (<1–6)	1–5 (0–7)	0,0492 (0,1173)	0	21	79	–	<1
P (%)	7:7 (13:13)	0,108 (0,117)	1,17 (1,20)	0,089–0,140 (0,086–0,155)	0,078–0,149 (0,082–0,167)	0,0049 (0,0060)	0 (0)	0 (41)	99 (23)	– (36)	1 (1)
Pb (μg g ⁻¹)	4:7 (12:13)	3 (5)	1,57 (1,69)	<3–6 (<3–15)	1–8 (2–15)	0,0382 (0,0518)	(64)	(0)	(1)	(35)	(<1)
S (%)	7:7 (13:13)	0,067 (0,064)	1,23 (1,39)	0,049–0,098 (0,037–0,122)	0,044–0,101 (0,033–0,124)	0,0081 (0,0207)	0 (0)	3 (63)	97 (29*)	– (8)	<1 (<1)
δ ³⁴ S (‰)	7:7 (12:12)	4,4 (4,1)	1,30 (1,59)	2,3–6,9 (1,7–7,3)	2,6–7,4 (1,6–10,3)	0,0127 (0,0406)	35 (0)	0 (92*)	65 (2)	– (6)	<1 (<1)
Si (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	8 (5)	1,88 (2,44)	3–17 (2–31)	2–27 (1–30)	0,0746 (0,1498)	14 (32)	4 (0)	81 (0)	– (68)	? (?)
Sr (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	5 (4)	2 (1,75)	2–14 (2–11)	1–21 (1–13)	0,087623 (0,0593)	0 (37)	0 (0)	100 (11)	– (51)	<1 (<1)
Ti (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	3 (3)	1,55 (1,64)	2–7 (1–7)	1–7 (1–9)	0,0365 (0,0460)	10 (61*)	0 (0)	90 (5)	– (33)	<1 (<1)
Zn (μg g ⁻¹)	7:7 (13:13)	58 (57)	1,42 (1,28)	41–99 (33–79)	29–117 (35–93)	0,0233 (0,0113)	0 (51)	61 (20)	38 (0)	– (28)	<1 (1)

* istotna na poziomie ufności 0,05 (significant at 0.05 probability level)

m : n = liczba próbek z zarejestrowaną zawartością danego pierwiastka do całkowitej ilości próbek (number of samples in which the element was found in measurable concentration relative to the number of samples analyzed)

Tabela 3. Skład chemiczny jednorocznych (1995) igieł sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego na tle pozostałego obszaru Gór Świętokrzyskich (w nawiasach).

Table 3. Chemical composition of one-year (1995) Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles in Holy Cross Mountain National Park versus the remaining Holy Cross Mts (in parentheses).

Pierwiastek Element	Stosunek detekcji Detection ratio m : n	Statystyka sumaryczna (Summary statistics)				Analiza wariancyjna (Analysis of variance)					
		Średnia geom. Geom. mean	Odchylenie geom. Geom. deviation	Obserwowany zakres Observed range	Przewidywany zakres (95%) Expected range 95%	Całkowita wariancja log. Total log ₁₀ variance	Poziomy Levels				
							1	2	3	4	5
Al (%)	7:7 (13:13)	0,018 (0,010)	1,40 (3,49)	0,011–0,029 (0,001–0,032)	0,009–0,035 (0,001–0,118)	0,0218 (0,2947)	0 (6)	0 (90*)	100 (0)	– (4)	<1 (<1)
B (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	19 (16)	1,30 (1,23)	12–26 (12–23)	11–31 (11–24)	0,0129 (0,0079)	0 (22)	38 (0)	57 (0)	– (70)	5 (8)
Ba (μgg ⁻¹)	4:7 (7:13)	1 (1)	1,98 (1,98)	<1–3 (<1–5)	0–6 (0–5)	0,0882 (0,0884)					
Ca (%)	7:7 (13:13)	0,20 (0,20)	1,29 (1,21)	0,13–0,26 (0,14–0,27)	0,12–0,34 (0,14–0,30)	0,0122 (0,0072)	36 (10)	0 (11)	64 (0)	– (77)	<1 (1)
Cd (μgg ⁻¹)	4:7 (1:13)	0,5 (0,4)	1,40 (1,21)	<0,5–0,8 (<0,5–0,7)	0,3–1,0 (0,3–0,5)	0,0212 (0,0070)					
Cu (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	7 (6)	1,24 (1,18)	5–9 (5–9)	5–11 (5–9)	0,0090 (0,0053)	75* (62)	0 (0)	22 (6)	– (28)	2 (4)
Fe (%)	3:7 (3:13)	0,004 (0,004)	1,26 (1,14)	<0,005–0,006 (<0,005–0,005)	0,003–0,007 (0,003–0,005)	0,0101 (0,0034)					
Hg (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	0,013 (0,011)	1,31 (1,23)	0,009–0,019 (0,010–0,018)	0,008–0,022 (0,010–0,017)	0,0140 (0,0079)	0 (32)	10 (0)	86 (0)	– (61)	4 (7)
K (%)	7:7 (13:13)	0,86 (0,83)	1,15 (1,15)	0,71–1,04 (0,69–1,05)	0,65–1,14 (0,63–1,10)	0,0037 (0,0037)	0 (21)	35 (1)	63 (0)	– (77)	1 (1)
Mg (%)	7:7 (13:13)	0,080 (0,089)	1,11 (1,23)	0,071–0,095 (0,063–0,136)	0,065–0,100 (0,059–0,136)	0,0022 (0,0083)	20 (0)	39 (56)	37 (27)	– (16)	3 (1)
Mn (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	391 (215)	1,82 (3,49)	110–671 (28–765)	118–1292 (18–2616)	0,0674 (0,2946)	0 (0)	82 (94*)	18 (2)	– (4)	<1 (<1)
Ni (μgg ⁻¹)	7:7 (9:13)	6 (3)	1,35 (2,88)	4–9 (<1–12)	3–11 (0–23)	0,0169 (0,2108)	0 (0)	98* (0)	2 (0)		<1 (<1)
P (%)	7:7 (13:13)	0,191 (0,191)	1,08 (1,17)	0,171–0,214 (0,145–0,235)	0,163–0,224 (0,139–0,262)	0,0012 (0,0047)	0 (49)	72 (0)	25 (11)	– (39)	3 (1)
S (%)	7:7 (13:13)	0,074 (0,068)	1,21 (1,27)	0,059–0,107 (0,050–0,114)	0,051–0,108 (0,042–0,111)	0,0067 (0,0110)	14 (0)	0 (0)	86 (70*)	– (30)	<1 (<1)
δ ³⁴ S (‰)	7:7 (13:13)	4,7 (4,1)	1,35 (1,55)	2,6–6,3 (1,3–7,3)	2,5–8,5 (1,7–9,9)	0,0172 (0,0361)	0 (39)	48 (0)	52 (0)	– (61)	<1 (<1)
Si (μgg ⁻¹)	7:7 (12:13)	4 (5)	1,99 (2,06)	2–12 (<1–11)	1–16 (1–19)	0,0899 (0,0983)	6 (15)	0 (14)	94 (0)	– (71)	? (?)
Sr (μgg ⁻¹)	4:7 (9:13)	2 (1)	2 (1,77)	1–7 (1–4)	0–9 (0–4)	0,125524 (0,0618)					
Zn (μgg ⁻¹)	7:7 (13:13)	46 (43)	1,20 (1,18)	35–72 (35–58)	32–66 (31–60)	0,0061 (0,0051)	0 (15)	0 (19)	99 (0)	– (65)	1 (1)

* istotnym na poziomie ufności 0,05 (significant at 0.05 probability level)

m : n = liczba próbek z zarejestrowaną zawartością danego pierwiastka do całkowitej ilości próbek (number of samples in which the element was found in measurable concentration relative to the number of samples analyzed)

ksze zróżnicowanie zaznacza się na stanowiskach w odległości 11,5 km, natomiast w igłach dwuletnich (1994) odpowiednio 2,0 km.

Na pozostałym obszarze Gór Świętokrzyskich obraz zmienności koncentracji poszczególnych pierwiastków jest bardziej złożony. Dla trzech przedziałów wiekowych igieł sosny największe znaczenie posiadają kolejno poziomy 4 (0,1 do 0,4 km), 1 (42,3 km) i 3 (20,5 km). Wyjątek stanowią Mn i ^{34}S , w mniejszym stopniu Al, Mg i S, których największe zróżnicowanie koncentracji występuje w igłach trzyletnich (1993) głównie na poziomie 2 (6,2 km).

Nie stwierdzono wyraźnej różnicy w zawartości pierwiastków i izotopów siarki w igłach sosny pochodzącej z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego i pozostałego obszaru Gór Świętokrzyskich. Wyjątek stanowi mangan, którego koncentracja w igłach sosny wszystkich przedziałów wiekowych jest dwukrotnie wyższa w pierwszym z wymienionych obszarów.

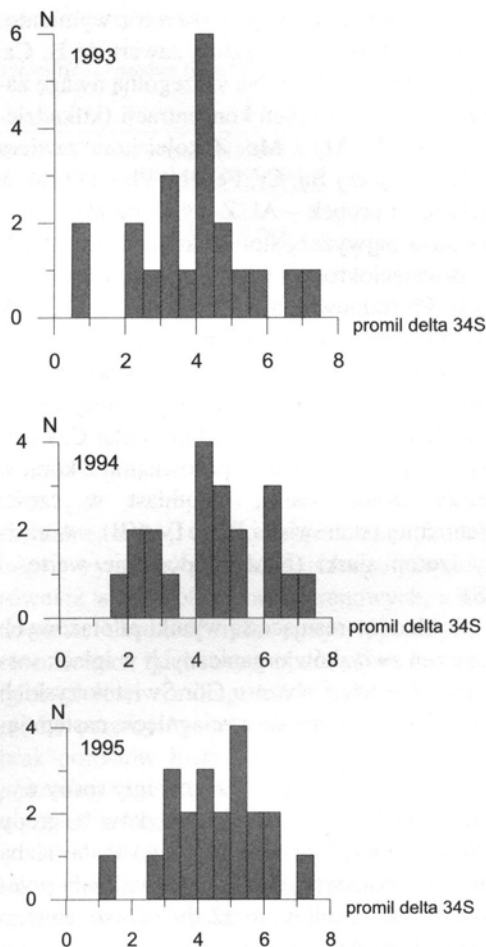
Zawartości pierwiastków chemicznych w igłach sosny pobranych z pojedynczych drzew, podobnie jak przedstawione w Tabelach 1–3 średnie geometryczne (z wyjątkiem S i Zn), wykazują pewną tendencję. Coraz to młodsze roczniki igieł sosny wykazywały:

a) spadek: Al (bez zmian w przedziale wiekowym 1993–1994), Ba, Ca, Fe, Hg, Mn, Na, Sr, Ti i częściowo Pb i Zn,

b) wzrost: Cu (bez zmian w przedziale wiekowym 1993–1994), Mg, Ni, P i częściowo K,

c) względnie stały w całym badanym przedziale czasowym: B, Cd, S i ^{34}S (Ryc.2)

Podwyższona zawartość wielu metali w igłach starszych (szczególnie Ba, Ca, Fe, Hg, Mn, Na, Sr, Ti) znajduje wytłumaczenie w dłuższym czasie przyswajania wymienionych składników. Wzrost koncentracji szczególnie Ni (sześciokrotnie w SPN), Cu, K, P (prawie dwukrotny) i Mg może wiązać ze zmianą składu chemicznego pyłów docierających do obszaru badań. Nie należy jednak wykluczyć tu wpływu innych czynników, na przykład: reakcji fizjologicznej sosny na określone pierwiastki w warunkach zróżnicowanego skażenia powietrza i gleby. Wyższa zawartość siarki w najmłodszych igłach sosny z niektórych stanowisk badawczych wią-



Ryc. 2. Rozkład $\delta^{34}\text{S}$ (delta 34S) w trzyletnich (1993), dwuletnich (1994) i jednorocznych (1995) igłach sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*) z obszaru Gór Świętokrzyskich.

Fig. 2 The $\delta^{34}\text{S}$ distribution pattern (delta 34S) in three-, two and one-year Scots pine (*Pinus sylvestris*) needles from the Holy Cross Mts.

że się przypuszczalnie z mniejszymi uszkodzeniami ich komórek, co umożliwiła podwyższoną absorpcję SO_2 atmosfery [16]. Obserwowane w pojedynczych przypadkach wzbogacenie tych igieł w cięższy izotop siarki świadczy prawdopodobnie o bardziej intensywnym procesie usuwania tego pierwiastka w postaci lżejszego izotopowo siarkowodoru [5]. Zagadnienie to wymaga jednak dalszych szczegółowych badań.

Wyniki równoległych oznaczeń chemicznych igieł sosny trzech przedziałów wiekowych

oraz kory wykazały w pierwszych z wymienionych wyraźnie podwyższoną zawartość B, Ca, K, Mg, Mn, P, S i Zn. Na szczególną uwagę zasługuje wysoki stopień koncentracji (kilkadziesiąt razy!) K, Mg i Mn. Z kolei kora zawiera znacznie więcej Ba, Cr, Fe, Hg, Pb i Ti oraz w większości próbek – Al. Z wymienionych pierwiastków najwyższy stopień koncentracji (średnio dziesięciokrotny) w stosunku do igieł sosny ma tu Pb (odpowiednio 82 i 7 gg^{-1} w C/2). W rozkładzie przestrzennym zaznacza się wyraźna bimodalność składu izotopowego siarki w obu wymienionych mediach. W zachodniej części regionu świętokrzyskiego (stanowiska C, I i II) igły sosny są bogatsze, w porównaniu z korą, w lżejszy izotop siarki, natomiast w części wschodniej (stanowiska F, G, IV-VII) – w cięższy izotop siarki (bardziej dodatnie wartości ^{34}S).

Bardzo interesujące są wyniki pilotażowych oznaczeń związków organicznych w igłach sosny *P. sylvestris* z obszaru Gór Świętokrzyskich [19]. Pozwalają one na wyciągnięcie następujących wniosków:

a) W większości przypadków igły sosny wykazują spadek zawartości związków z grupy WWA w miarę starzenia się. Zbyt mała liczba stanowisk badawczych (3) uniemożliwiła przeprowadzenie analizy rozkładu przestrzennego badanych związków.

b) Większość związków z grupy fenoli występuje poniżej granicy wykrywania. Jedyne w tym względzie wyjątek stanowi 4-nitrofenol, którego zawartość waha się od 15,28 do 73,48 g kg^{-1} (ppb), znacznie przekraczając poziom wykrywania (3,50 g kg^{-1}). Nie zaobserwowano różnic zawartości w zależności od wieku igieł.

c) Podobne zależności jak w przypadku grupy fenoli stwierdzono wśród związków z grupy PCB, gdzie granicę wykrywania ($<0,50 \text{ g kg}^{-1}$) przekroczył zdecydowanie PCB 153 (do 1080,65 g kg^{-1}).

d) Zawartość związków z grupy pestycydów chloroorganicznych nie wykazuje żadnego związku z wiekiem igieł i jest związana prawdopodobnie ze stosowaniem w różnych latach określonych środków chemicznych w rolnictwie. Największą częstotliwość występowania

wykazują szczególnie dwa związki – BHC i 4,4'-DDE.

Dotychczas nie wykonano badań nad wpływem wymienionych związków organicznych na fizjologię roślin i zwierząt. Jest bardzo prawdopodobne, że część związków z grupy WWA, PCB i fenoli zawarta w igłach sosny nie jest pochodzenia antropogenicznego, lecz reprezentuje produkty przemian metabolicznych. Powyższy wniosek wydaje się potwierdzać brak fenoli w glebach i porostach w zestawieniu z ich zawartością w igłach sosny.

DYSKUSJA

Badania biogeochemiczne igieł sosny są prowadzone na obszarze Europy i Ameryki Północnej w różnych siedliskach, porach roku, często z zastosowaniem odmiennych technik pobierania i przygotowania próbek oraz metod analitycznych. Zróżnicowana jest też liczba oznaczanych pierwiastków, a do wyjątków należą analizy izotopowe siarki. Z tego też względu wszelkie porównania i wynikające z tego wnioski, szczególnie w przypadku obszarów od siebie odległych, mogą budzić pewne wątpliwości. Tym niemniej można stwierdzić, że koncentracje siarki i metali ciężkich (Cu, Fe, Ni, Pb i Zn) w igłach sosny *Pinus sylvestris* z Gór Świętokrzyskich były bardzo zbliżone do wartości podawanych z obszaru wschodniej Finlandii oraz Norwegii (Tabela 4).

Na uwagę zasługują tu szczególnie zawartości siarki, które w jednorocznych (1995) igłach sosny badanego regionu (0,037–0,122%) były prawie takie same jak w fińskiej Laponii (0,057–0,115%) [15]. Dla porównania zawartość siarki w igłach sosny omawianego gatunku wahała się w rejonie elektrowni Adamów koło Turku od 0,068 do 0,197% [4]. Dmuchowski i Bytnerowicz [8] przyjmują wartość 0,06% jako „normalną” koncentrację siarki w *P. sylvestris*.

W rejonie świętokrzyskim wartość 0,100% siarki została przekroczona w igłach sosny tylko w obrębie dwóch stanowisk: w rejonie jaskini Raj (0,122%) i na Świętym Krzyżu (0,113%). Brak analiz chemicznych igieł sosny z pojedynczych drzew na Łysicy (612 m npm), uniemożli-

Tabela 4. Zestawienie zawartości siarki i metali ciężkich w igłach sosny (*Pinus sylvestris* L.) z całego obszaru Gór Świętokrzyskich i ze wschodniej Finlandii [fide S. Manninen].Table 4. Content of sulfur and heavy metals in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles from the whole area of the Holy Cross Mts versus eastern Finland [fide S. Manninen].

Pierwiastek (Element)	ŚPN+GŚ (1993–1994* (HCMNP+Holy Cross Mts)	Finlandia (1986–1987) Finland (1986–1987)
Cu (μgg^{-1}) Fe (%)	3 – 9 <0,005 – 0,029	0 – 12,5 0,004 – 0,048
Ni (μgg^{-1}) Pb (μgg^{-1}) S (%) Zn (μgg^{-1})	<1 – 12 <3 – 15 0,037 – 0,122 33 – 105	0 – 15 6 – 20 0,073 – 0,116** 17 – 73

* trzy przedziały wiekowe (three age classes)

** 1992–1993

wił bioindykacyjną ocenę stopnia skażenia związkami siarki w tym rejonie.

Średnie roczne (1994) stężenie SO_w powietrza na Świętym Krzyżu wynosiło 32 gm^{-3} [25]. Na uwagę zasługują tu bardzo wysokie dobowe koncentracje SO osiągające w maju i grudniu odpowiednio 277 i 532 gm^{-3} . Szczególny niepokój budzą wysokie emisje majowe, mające miejsce w okresie wzmożonej fotosyntezy roślin. Obecność podwyższonych koncentracji tlenków azotu (do 231 gm^{-3} w grudniu) i ozonu (do 489 gm^{-3} w sierpniu) w powietrzu wskazuje na możliwość synergicznego współdziałania wymienionych składników gazowych w procesie degradacji igieł sosny. O skażeniu powietrza w rejonie Świętego Krzyża świadczy również obecność nielicznych stanowisk sosny zwyczajnej i porostów listkowatych.

Podwyższoną koncentrację siarki, jak również metali ciężkich, będącą następstwem skażeń atmosferycznych, stwierdzono również w najwyższym poziomie glebowym (A1) na całym badanym obszarze, a szczególnie w jego najbardziej wyniesionych partiach [21]. Źródło tych pierwiastków jest wspólne i pochodzi głównie z emisji przemysłowych, w niewielkim zaś stopniu z podłoża skalnego. Wniosek ten potwierdza również zbliżony skład izotopowy siarki (około 3–5‰) w glebach, roślinności, wodach ze źródeł, deszczu i pyłach przemysłowych na obszarze Gór Świętokrzyskich; często różni się on zdecydowanie od składu izotopowego podłoża

skalnego [21]. O decydującej roli wymienionego czynnika antropogenicznego świadczą również wyniki obserwacji terenowych, a mianowicie, obecność tylko trzy-, sporadycznie czteroletnich igieł sosny, obumarłych szczytów igieł (około 1 cm długości), grzybów i nalotów pyłów przemysłowych na igłach, jak również brak porostów listkowatych (np: *Hypogymnia physodes*) na wielu stanowiskach, szczególnie w obrębie Pasma Głównego.

Na rozkład przestrzenny pierwiastków chemicznych i izotopów siarki w igłach sosny zwyczajnej wpływa wiele czynników, do których w przypadku Gór Świętokrzyskich należy przede wszystkim zaliczyć: morfologię terenu, warunki klimatyczne (kierunki wiatrów, opady atmosferyczne i temperatury), skład chemiczny i izotopowy gleby oraz pyłów przemysłowych, jak również zróżnicowana zdolność wiązania różnych związków chemicznych przez poszczególne osobniki. Nie bez znaczenia pozostaje tu również różny stopień rozpuszczalności wychwytywanych związków chemicznych. Na wynik oznaczeń wpływa też wiek osobników (młode drzewa wykazują zwiększoną zdolność przyswajania pierwiastków) oraz wysokość, z której pobrano igły.

W przypadku kilku pierwiastków rysuje się wyraźne zróżnicowanie w ich rozkładzie przestrzennym. Dotyczy to szczególnie manganu, którego najwyższe koncentracje występują w NE (do 2248 g g^{-1}) i SE (do 2680 g g^{-1}) części

regionu. Pierwsza związana jest wyraźnie z emisją pyłów przemysłowych z huty w Ostrowcu Świętokrzyskim, w których zawartość omawianego pierwiastka dochodzi do 4,7% (!), natomiast druga przypuszczalnie również z Huty im. T. Sendzimira w Krakowie. Podobny rozkład, choć mniej wyraźny, notuje się również w przypadku niklu.

Występowanie takich pierwiastków, jak Ba, Cd, Pb, S i Zn, wskazuje na istnienie wielu potencjalnych źródeł, w tym również ponadregionalnego tła pochodzącego z Okręgu Śląsko-Krakowskiego (Pb, S i częściowo Cu). Przenoszeniu zanieczyszczeń z tego okręgu przemysłowego sprzyjają wiatry – na obszarze Gór Świętokrzyskich dominują zdecydowanie wiatry z sektora zachodniego [26, materiały niepublikowane z muzeum na Świętym Krzyżu]. Podwyższone koncentracje Cd i Zn, notowane w igłach sosny na Świętym Krzyżu, mogą być wypadkową zanieczyszczeń z Huty w Ostrowcu Świętokrzyskim oraz z sektora zachodniego.

PODSUMOWANIE

Badania geochemiczne środowiska naturalnego obejmują rozpoznanie wzajemnych relacji czasoprzestrzennych między działalnością życiową organizmów (biosferą) a procesami fizycznymi i chemicznymi zachodzącymi w litosferze, hydrosferze, pedosferze i atmosferze. Zdaniem autora, w zakres oznaczeń chemicznych i izotopowych powinny wchodzić nie tylko bioindykatory (igły sosny, porosty i mchy), lecz również gleby, podłoże skalne oraz wody powierzchniowe i ze źródeł. Uzyskane tą drogą wyniki dają relatywnie najpełniejszą ocenę stopnia degradacji środowiska naturalnego na danym obszarze. Należy przy tym zwracać uwagę na obecność silnie toksycznych pierwiastków (As, Cd, Cr, Hg, Pb i Tl), które prowadzą do uszkodzeń struktury DNA i zaburzeń enzymatycznych w komórkach organizmów, a w konsekwencji do wymierania szeregu gatunków. W takim ujęciu badania bioindykacyjne sosny zwyczajnej, mimo wpływu szeregu czynników naturalnych i związanych z nimi ograniczeń w zakresie interpretacji wyników, odgrywają kluczową rolę w ocenie stopnia skażenia powietrza atmosferycznego i jego wpływu na różne elementy środowiska przyrodniczego.

rycznego i jego wpływu na różne elementy środowiska przyrodniczego.

PODZIĘKOWANIE

Autor dziękuje prof. dr hab. Stanisławowi Cieslińskiemu z Instytutu Biologii WSP w Kielcach za przejrzenie maszynopisu i dyskusję oraz dr Sirku Manninen z Department of Botany of Oulu University (Finlandia) i dr Larry'emu L. Jacksonowi z U.S. Geological Survey, Denver, Colorado za nadesłane materiały i cenne uwagi. Analizy chemiczne wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie pod kierunkiem dr Piotra Paślawskiego, natomiast izotopowe w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie (prof. dr hab. Stanisław Hałas i dr Janina Szaran), którym to osobom autor składa szczególnie podziękowanie. Badania igieł sosny wchodzą w skład dwóch projektów finansowanych przez U.S.-Poland Maria Curie-Skłodowska Joint Fund II (No. MOS/USGS-94-209) oraz Państwowego Instytutu Geologicznego (nr 6.20.1520.00.0).

LITERATURA

- [1] ANDERSON R. L., BANCROFT T. A. 1952. *Statistical Theory in Research*. McGraw-Hill Book Co., Inc. New York-Toronto-London, ss. 399.
- [2] BELL J. N. B. 1992. A reassessment of critical levels for SO₂. W: M.R. ASHMORE, R. B. WILSON (red.), *Critical Levels for Air Pollutants in Europe. UNECE Workshop on critical levels*. Background papers, Egham, UK.
- [3] BIAŁOBOK S., BORATYŃSKI J., BUGAŁA W. (red.) 1993. *Biologia sosny zwyczajnej*. Instytut Dendrologii Polskiej Akademii Nauk. Sorus. Poznań-Kórnik: 1-624.
- [4] BORATYŃSKI J. 1983. Bioindykacja skażenia związkami siarki okolic elektrowni węglowej „Adamów” koło Turku. W: J. FABISZEWSKI (red.), *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*. Mat. pokonfer. Wyd. PAN: 157-169.
- [5] CASE J. W., KROUSE H. R. 1980. Variations in sulphur content and stable sulphur isotope composition in vegetation near an SO₂ source at Fox Creek, Alberta, Canada. *Oecologia* (Berlin) **44**: 248-257.
- [6] COSTONIS A. C. 1970. Acute foliar injury of eastern white pine induced by sulphur dioxide and ozone. *Phytopathology* **60**: 994-999.
- [7] CROCK J. G., SEVERSON R. C., GOUGH L. P. 1992. Determining Baselines and Variability of Elements in Plants and Soils Near The Kenai National Wildlife Refuge, Alaska. *Water, Air, and Soil Pollution* **63**: 253-271.
- [8] DMUCHOWSKI W., BYTNEROWICZ A. 1995. Monitoring

- environmental pollution in Poland by chemical analyses of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Environ. Pollut.* **87**: 87–104.
- [9] FREEMANTLE M. 1995. The Acid Test For Europe. *Chemical & Engineering News* (May 1): 10–17.
- [10] HAŁAS S., WOŁACEWICZ W. P. 1981. Direct Extraction of Sulfur Dioxide from Sulfates for Isotopic Analysis. *Anal. Chem.* **53**: 686–689.
- [11] KROUSE H. R. 1977. Sulphur isotope abundance elucidates uptake of atmospheric sulphur emissions by vegetation. *Nature* **265**: 6–45.
- [12] MANNINEN S. 1988. Causes of tree damage near a sulphide ore mine: A case study. Proceedings of the USSR/SF Symposium on Air Pollution and its Effects on Vegetation (Yalta, USSR, 2–7 October, 1988): 1–6.
- [13] MANNINEN S. 1988. Assessing the critical level of SO₂ for Scots pine (*Pinus sylvestris* L) in northern Europe on the basis of needle sulphur fractions, sulfur/nitrogen ratios and needle damage. *Acta Univ. Ouluensis A* **273**: 1–47.
- [14] MANNINEN S., HUTTUNEN S. 1995. Scots pine needles as bioindicators of sulphur deposition. *Can. J. For. Res.* **25**: 1559–1569.
- [15] MANNINEN S., HUTTUNEN S., KONTIO M. 1995. Accumulation of sulphur in Scots pine needles in the Subarctic. *Acta Univ. Ouluensis A* **273 III**: 1–17.
- [16] MANNINEN S., HUTTUNEN S., TORVELA H. 1991. Needles and lichen sulphur analyses on two industrial gradients. *Water, Air, and Soil Pollution* **59**: 153–163.
- [17] MIGASZEWSKI Z. M. 1996. Rola porostów w badaniach skażeń atmosferycznych. *Prz. Geol.* **6**: 564–569.
- [18] MIGASZEWSKI Z. M. 1996. Porosty – bioindykatory skażeń atmosferycznych. *Pos. Nauk. PIG* **53**: 97–100.
- [19] MIGASZEWSKI Z. M., DOBIESZYŃSKA Z., GRABIEC-RA-
CZAK E., JANASZ M., KAMIŃSKA B., SZTUCZYŃSKA B. 1996. Wstępne wyniki oznaczeń związków organicznych w glebach, igłach sosny i porostach z obszaru Gór Świętokrzyskich (komunikat). *Prz. Geol.* **9**: 933–935.
- [20] MIGASZEWSKI Z. M., GAŁUSZKA A. 1997. Wykorzystanie sosny do badań bioindykacyjnych. *Prz. Geol.* **4**: 403–407.
- [21] MIGASZEWSKI Z. M., PASŁAWSKI P. 1996. Trace element and sulfur stable ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains, Poland. *Geol. Quart.* **40** (4): 575–594.
- [22] MIGASZEWSKI Z. M., PASŁAWSKI P., HAŁAS S., DURAKIEWICZ T. 1995. Wpływ pierwiastków śladowych i izotopów siarki na środowisko naturalne Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.* **6**: 472–477.
- [23] MOŁSKI B., BYTNEROWICZ A., DMUCHOWSKI W. 1983. Analiza chemiczna igieł sosny zwyczajnej jako metoda oceny zanieczyszczenia środowiska w Polsce. W: J. FABISZEWSKI (red.) *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*. Mat. pokonfer. Wyd. PAN: 149–156.
- [24] PRZYBYLSKI T. 1983. Możliwości wykorzystania sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) jako bioindykatora skażeń środowiska. W: J. FABISZEWSKI (red.) *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych*. Mat. pokonfer. Wyd. PAN: 143–148.
- [25] RAPORT 1995. O stanie środowiska naturalnego w województwie kieleckim w 1994 roku. Stan czystości powietrza. W.I.O.Ś. w Kielcach: 40–58.
- [26] ŻARNOWIECKI G. 1993. Warunki aerometryczne Kielc i ich związek ze stanem zanieczyszczeń powietrza. *Studia Kieleckie* **2/78**: 7–23.