

Wykorzystanie sosny do badań bioindykacyjnych

Zdzisław M. Migaszewski*, Agnieszka Gałuszka**

The use of pine in bioindication study

Summary. This report presents an outline of the extent and ecology of Scots pine (*Pinus sylvestris*), and its use as a bioindicator in biogeochemical investigation. This report also summarizes the results of investigation performed on one-year (1995), two-year (1994) and three-year (1993) *P. sylvestris* pine needles from the Holy Cross Mts (south-central Poland). Both the individual tree branches and the geometric mean values showed an increase of Cu, Mg, Ni, P, and somewhat K, as well as a decrease of Al, Ba, Ca, Fe, Hg, Mn, Na, Sr, Ti, and somewhat Pb and Zn going from 1993 through 1995 pine needles. Chemical and sulfur isotope determinations of pine needles relative to pine bark from the same trees indicated that the former contained more B, Ca, K, Mg, Mn, P, S and Zn. The high content (over ten times) of K, Mg and Mn should be stressed here. In turn, the bark showed more Ba, Cr, Fe, Hg, Pb and Ti, as well as in major samples Al. Of the aforementioned elements, Pb revealed the highest concentration ratio (close to 10). The chemical analyses of soils indicated the raised content of many elements, especially Cd, Hg, Mn, Pb and S, in uppermost horizon (A₁). Of these elements, mercury reaching 0.704 ppm, lead 466 pm, and sulfur 0.231% are a concern. The most contaminated site is Łysica, the tallest mountain of the region. The geometric mean values of a large number of elements, especially Hg and S, were higher in the Holy Cross Mts than those in Poland, and even the highly industrialized Upper Silesian region. Sulfur as well as major and trace elements are derived primarily from atmospheric emissions, which is evidenced by a relatively similar distribution pattern of the $\delta^{34}\text{S}$ in pine needles, topsoil (horizon A₁) and local industrial material, i.e., stack dust, coal and coke. The investigation is ongoing and includes, aside from pine needles, such media as topsoil, lower soil, bedrock, lichens, spring waters, stack dust, feedstock and fuel.

Igły sosny należą, obok porostów (Migaszewski, 1996a) i mchów (Grodzińska, 1983), do najważniejszych bioindykatorów skażeń atmosferycznych. W Europie, w tym również w Polsce, do badań bioindykacyjnych wykorzystuje się często igły najbardziej rozprzestrzenionego gatunku — sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris*. Zdecydowana większość badaczy (m.in.: Boratyński, 1983; Molski i in., 1983; Manninen, 1988; Manninen i in., 1991, 1995a, b) uważa wymieniony gatunek za dobry biowskaźnik zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Podstawową rolę, decydującą o przydatności sosny *P. sylvestris* do tego rodzaju badań, odgrywają takie czynniki jak: jej szeroki zasięg geograficzny, występowanie w różnorodnych siedliskach, obecność rocznych przyrostów igieł (sporadycznie aż do garnituru siedmioletniego) umożliwiających w sprzyjających warunkach precyzyjną rejestrację koncentracji pierwiastków chemicznych w różnych przedziałach wiekowych, łatwość przyswajania różnych składników, a szczególnie siarki i metali ciężkich, pochodzących z emisji atmosferycznych. Odosobnione stanowisko zajmuje Przybylski (1983), który neguje znaczenie wymienionej sosny jako bioindykatora, ze względu na jej duże zróżnicowanie wewnątrzgatunkowe.

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

**Wydział Filozofii, Katolicki Uniwersytet Lubelski, al. Raławickie 14, 20-031 Lublin

Oprócz *P. sylvestris* i jej kory (Grodzińska, 1983; Cieślińska & Jaworska, 1986) w badaniach skażeń atmosferycznych używa się również innych gatunków drzew szpilkowych, np: świerku pospolitego (*Picea excelsa*) (Manninen, 1988), świerku białego (*Picea glauca*) (Crock i in., 1992), świerku sitkajskiego (*Picea sitchensis*) (Sheppard i in., 1994).

Niniejszy artykuł przedstawia w zarysie węzłowe zagadnienia związane z występowaniem i ekologią sosny zwyczajnej, analityką stosowaną w biomonitoringu oraz wyniki badań biogeochemicznych prowadzonych obecnie na obszarze Gór Świętokrzyskich (Migaszewski, 1996a, b; Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski i in., 1995, 1996).

Występowanie i ekologia sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris*

Rodzaj sosna (*Pinus*) reprezentuje rodzinę sosnowatych (*Pinaceae*) i rząd szpilkowców (*Coniferales*). Obejmuje on ok. 80 gatunków, z czego większość porasta strefę umiarkowaną szerokości geograficznej północnej. Ze względu na małe wymagania siedliskowe zasięg występowania sosny jest szeroki. Rośnie ona na różnych typach gleb i skał, jednak optymalne warunki rozwoju znajduje na glebach piaszczystych o podłożu gliniastym lub marglistym. Sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris*) jest przedstawicielem gatunków typowo eurosberyjskich. Ma ona największy wśród gatunków rodzaju *Pinus* zasięg, występując od ok. 8° długości geograficznej zachodniej (Hiszpania) do 141° wschodniej (Wschodnia Syberia).

Najbardziej na północ i południe wysuniętymi punktami zasięgu sosny zwyczajnej są 72°20' (Norwegia) oraz odpowiednio 37° (góry Sierra Nevada w Hiszpanii) szerokości geograficznej północnej. Nie spotyka się jej prawie wcale w najbardziej wysuniętych na zachód i południe częściach kontynentu (Białobok i in., 1993).

W Polsce sosna zwyczajna stanowi około 70% powierzchni drzewostanów. Spotyka się ją na całym obszarze z wyjątkiem Bieszczadów. W górach występuje ona w specyficznych siedliskach — na podłożu skalistym lub torfowiskach. Rosnąca w zwarciu, dochodzi do górnej granicy lasu (do 600 m npm).

P. sylvestris należy do gatunków wymagających dużo światła; jej wysokość dochodzi do 48 m. Oprócz wymienionej, w Polsce występują również inne gatunki sosny: górską — kosodrzewina (*Pinus mugo*), limba (*Pinus cembra*) oraz pochodzenia obcego — smołowa (*Pinus rigida*) i wejmutka (*Pinus strobus*) (Tomanek, 1980). Kosodrzewina rośnie w Sudetach i Karpatach powyżej granicy lasu. Ma ona postać krzewiastą o pokładającej koronie. Ze względu na działanie antyerozyjne i ochronę krajobrazu została ona objęta ochroną ustawową. Limba występuje w małych skupieniach w Tatrach i jako ginąca jest pod ochroną. Sosny wejmutka i smołowa pochodzące z Ameryki Północnej, występują na obszarze całego kraju, często w parkach, rzadziej w lasach.

Sosna zwyczajna żyje do 350, niekiedy nawet do 500 lat, ustępując jednak w tym względzie sosnie ościstej (*Pinus aristata*) z gór Kalifornii, osiągnącej rekordowy wiek 4900 lat. *P. sylvestris* tworzy sztuczne drzewostany i zespoły zbliżone do naturalnych, takie jak: bory sosnowe (bór chrobotkowy — *Cladonio-Pinetum*, bór brusznicy — *Peucedano-Pinetum*, bór czernicy — *Vaccinio myrtilli-Pinetum*, bór bagienny — *Vaccinio uliginosi-Pinetum*), a także wchodzi w skład grądów, buczyn, świetlistej dąbrowy oraz lasów bagiennych klasy *Alnetea glutinosae* (Kędzińska & Chojnacki, 1952).

Sosna zwyczajna jest drzewem acydofilnym. Dotychczasowe badania wskazują na mniejszą, w porównaniu z innymi drzewami szpilkowymi, tolerancję omawianego gatunku na skażenia środowiska naturalnego. Podwyższona zawartość SO₂ i aerozolu SO₄⁻² w powie-

trzu atmosferycznym jest bardziej niekorzystna niż wpływ „kwaśnych” deszczów, z uwagi na łatwość przenikania tych składników przez szparki igieł (Wulff & Kärenlampi, 1993). Z kolei „kwaśne” deszcze odgrywają dużą rolę na obszarach o zdecydowanej przewadze opadów, położonych z dala od potencjalnych źródeł zanieczyszczeń (Fowler, 1980). Stwierdzono również, że „kwaśne” mgły o pH 2,5 powodują wzrost koncentracji siarki w igłach sosny z danego roku (Sheppard i in., 1994). Duże znaczenie ma też rodzaj absorbowanego związku siarki. Siarczyny ($\text{SO}_3\text{-S}$), uwalniające protony w trakcie utleniania, są ok. 30 razy bardziej toksyczne dla procesów metabolizmu od siarczanów ($\text{SO}_4\text{-S}$). Siarczyny tworzą się szczególnie przy krótkotrwałych emisjach wysokich koncentracji SO_2 (Thomas, 1951). Zredukowana siarka jest przyswajana przez proteiny, a jej nadmiar (podobnie jak ozonu i fluorowodoru) prowadzi do powstania chloroz i/lub nekroz aparatów szparkowych.

Według IUFRO (cyt. z Białoboka i in., 1993) średnie roczne stężenie SO_2 w wysokości $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ($25 \mu\text{g m}^{-3}$ dla stref borealnych) stanowi dopuszczalną granicę szkodliwości dla drzew. Zdaniem Bella (1992) granica ta powinna być obniżona, ponieważ uszkodzenia igieł sosny mają już miejsce przy średniej rocznej koncentracji SO_2 ok. $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ($15 \mu\text{g m}^{-3}$ na obszarach północnej Europy). Szczególną rolę odgrywa tu jednak wielkość dobowych koncentracji SO_2 (Lange i in., 1989). Przykładem tych ostatnich są wyniki badań przeprowadzonych w rejonie rafinerii Neste (na E od Helsinek), gdzie mimo wyraźnego spadku emisji SO_2 w okresie od 1984 do 1989 stwierdzono zbliżoną zawartość siarki w igłach sosny z 1989 i 1988 r. w porównaniu z 1985 i 1984 r. (Manninen & Huttunen, 1995). Przyczynę tego zjawiska należy upatrywać w utrzymywaniu się stałych emisji SO_2 w miesiącach letnich (w lipcu i sierpniu). Świadczy to również o tym, że w okresach wzmożonej fotosyntezy młodsze igły absorbują SO_2 bardziej efektywnie niż starsze (Krouse, 1977). Badania młodych igieł sosny wejmutki (*P. strobus*) poddanych działaniu powietrza zawierającego do $130 \mu\text{g m}^{-3}$ SO_2 wykazały obecność znacznych uszkodzeń igieł już po ich godzinnej ekspozycji (Costonis, 1970).

W ostatnich latach zaczęto zwracać uwagę na możliwość synergicznego współdziałania SO_2 , tlenków azotu, ozonu, fluorowodoru i amoniaku w procesie degradacji szeregu bioindykatorów, w tym również igieł sosny. Największy niepokój budzą tu tlenki azotu (Freemantle, 1995).

Zawartość siarki w igłach sosny zależy także od koncentracji siarczanów w glebie, przy czym również w omawianym przypadku igły najmłodsze absorbują więcej SO_2 niż starsze (Sheppard i in., 1994). Drzewa rosnące na słabo zmineralizowanej glebie akumulują siarkę bardziej efektywnie niż odpowiednio na glebach urodzajnych (Dmuchowski & Molski, 1985).

Wiele czynników środowiskowych, determinujących rodzaj siedliska, takich jak: światło, temperatura, wilgotność powietrza i typ gleby oraz obecność składników odżywczych w glebie, mogą modyfikować wielkość szparek w igłach i przebieg fotosyntezy, a tym samym wpływać na stopień przyswajania składników gazowych. Skrajnym przykładem siedlisk o niekorzystnych warunkach glebowych (bielice) i klimatycznych (niskie temperatury) oraz krótkim okresie wegetacyjnym są obszary północnej Europy. Silnie przerzedzone lasy oraz wąskie korony drzew sprzyjają silnemu oddziaływaniu SO_2 i pyłów siarczanowych. Badania wykazały, że koncentracje SO_2 nawet poniżej $5 \mu\text{g m}^{-3}$ powodują powstanie w takich warunkach chloroz i/lub nekroz zakończeń igieł i aparatów szparkowych (Manninen & Huttunen, 1995). Stopień degradacji igieł zależy również od wieku drzew. Stwierdzono wyjątkową tolerancję siewek sosny zwyczajnej (w przeciwieństwie do starych drzew) w stosunku do SO_2 i kwaśnych deszczów (Saastomoinen & Holopainen, 1989).

Niewielkie domieszki SO_2 (w sprzyjających warunkach nawet do $30 \mu\text{g m}^{-3}$!) wydają się mieć dodatni wpływ na wzrost tempa procesu fotosyntezy (Katainen i in., 1987).

Ważną rolę w określaniu źródła pochodzenia siarki w igłach sosny zwyczajnej odgrywają oznaczenia jej składu izotopowego. Na uwagę zasługują tu badania izotopowe przeprowadzone przez Krouse (1977) w Alberta, Kanada. Wykazały one, że średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ w igłach

sosny wynosiła tu ok. 10‰, co wiązało się z absorpcją siarki głównie z gleby. Z kolei porosty z rodzaju *Usnea* były wzbogacone w cięższy izotop siarki ($\delta^{34}\text{S} = \text{ok. } 20\text{‰}$), podobnie jak związki siarki (głównie SO_2) emitowane do atmosfery z pobliskiego zakładu produkcji gazu ziemnego.

Nie stwierdzono dotąd negatywnego oddziaływania metali ciężkich na rozwój sosny (Folkeson & Andersson-Bringmark, 1988). Zaobserwowano natomiast ujemny wpływ Al zawartego w glebie (uwalnianego szczególnie przy zwiększonym jej zakwaszeniu) na wzrost siewek sosny (Arovaara & Ilvesniemi, 1990).

Metodyka badań bioindykacyjnych sosny

W badaniach regionalnych, mających na celu określenie przestrzennego i czasowego rozkładu zawartości pierwiastków chemicznych i izotopów siarki, punkty opróbowania wyznacza się najczęściej w oparciu o siatkę o dowolnych rozmiarach oczek lub w przypadku ograniczonej ilości próbek o metodę „sztangi” („barbell”) (m. in. Crock i in., 1992; Migaszewski i in., 1995; Migaszewski & Paślawski, 1996). Przy określaniu wpływu konkretnego zakładu przemysłowego na środowisko naturalne, pobiera się próbki wzdłuż transektów (Manninen i in., 1995), niekiedy z geometrycznym rozstawem punktów.

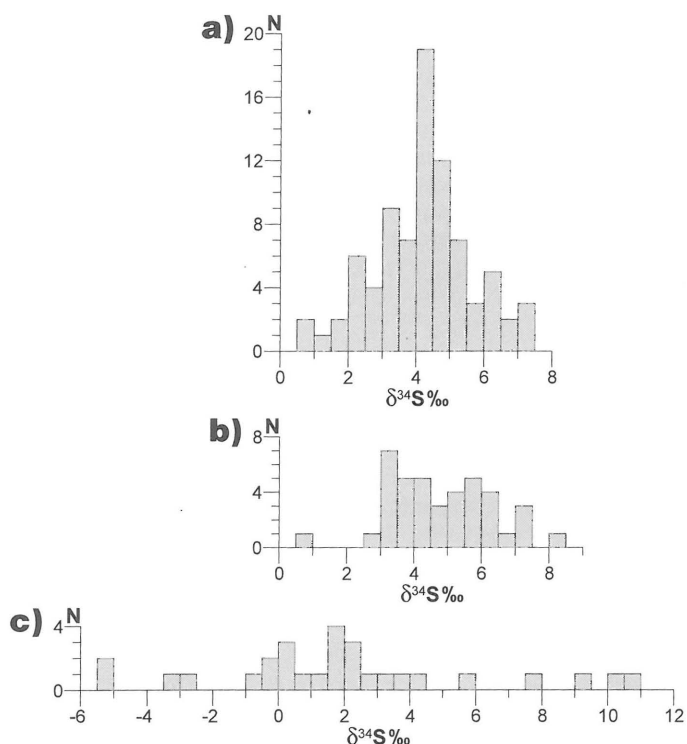
Każde stanowisko badawcze winno być pokryte zdjęciem fitosocjologicznym, aktualizowanym, w przypadku wieloletniego biomonitoringu, co 5 lat. Obserwacje terenowe powinny również zawierać ocenę siedliska sosny, wieku i rodzaju drzewostanu, wszelkich zmian zachodzących w igłach (nekrozy, chlorozy), obecności grzybów, wszelkiego typu nalotów, itp.

Według Huttunen i in. (1985) do badań bioindykacyjnych najlepiej nadają się igły jednoroczne i dwuletnie. Starsze igły, szczególnie z obszarów zurbanizowanych, są często uszkodzone, a zawartości siarki (i przypuszczalnie także innych pierwiastków chemicznych) nie można odnosić do jakości powietrza atmosferycznego.

Próbki pobiera się w ilości około 25–50 g, na ogół z kilku równowiekowych drzew, w miarę możliwości z ich najwyższych partii. W trakcie pobierania, a następnie przechowywania, transportu i przygotowywania próbek do analiz chemicznych i izotopowych, należy zmniejszyć do minimum wpływ wszelkich zanieczyszczeń zewnętrznych. Wiąże się to z faktem, że większość oznaczanych składników występuje w ilościach rzędu $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm) lub nawet $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb).

Widoczne chlorozy i/lub nekrozy igieł sosny ocenia się przy użyciu mikroskopu optycznego. Z kolei mikromorfologię powierzchni i stopień jej degradacji bada się w obrazie mikroskopu elektronowego. Rozkład poszczególnych pierwiastków (szczególnie siarki — Manninen i in., 1995b) wzdłuż wyznaczonych mikroprofilu określa się przy użyciu mikroanalizatora (mikrosondy) elektronowej. Identyfikacji faz mineralnych, wchodzących w skład deponowanych pyłów, wykonuje się metodą dyfraktometrii rentgenowskiej.

Podstawowe znaczenie w badaniach bioindykacyjnych odgrywają jednak analizy składu chemicznego igieł i kory sosny. Większość pierwiastków śladowych oznacza się metodą emisji atomowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES lub ICP-MS) oraz płomieniowej atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (FA-AS). Pierwiastki śladowe o wyjątkowo niskich koncentracjach, a szczególnie lantanowce, oznacza się na drodze neutronowej analizy aktywacyjnej. W niektórych krajach (szczególnie w Wielkiej Brytanii, Niemczech i krajach skandynawskich) rozpowszechniona jest również metoda fluorescencji rentgenowskiej (X-ray fluorescence). Mimo, że jest ona mniej dokładna w oznaczaniu zawartości szeregu pierwiastków śladowych, pozwala jednak na wykonanie analiz na próbkach suchych, pomijając w ten sposób całą procedurę związaną



Ryc. 1. Rozkład wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w: a — igłach sosny *Pinus sylvestris* (przyrosty z 1993, 1994, 1995), b — najwyższym poziomie glebowym (A1), c — lokalnym materiale przemysłowym (pyłach kominowych, węgla i koksie)

Fig. 1. The distribution pattern of the $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$, a — 1993, 1994, 1995 *Pinus sylvestris* pine needles, b — topsoil (horizon A1), c — local industrial material (stack dust, coal and coke)

z ich rozpuszczaniem. Zawartość siarki sprawdza się wybiórczo techniką kulometryczną. Arsen oznacza się metodą ICP lub generacji wodorków (HGAAS), natomiast rtęć odpowiednio metodą zimnych par (CVAAS). Zawartość uranu określa się techniką fluorometrii laserowej (LF).

Oznaczenia stabilnych izotopów siarki wykonuje się na SO_2 przy użyciu spektrometru mas. Siarkę w badanych próbkach wytrąca się w postaci BaSO_4 , z którego uzyskuje się SO_2 według procedury opisanej przez Hałasa i Wołązewicza (1981).

Badania związków organicznych wykonuje się metodą chromatografii gazowej (Migaszewski i in., 1996).

Równoległe z monitoringiem gleb i roślinności, prowadzi się często oznaczenia składu chemicznego i izotopowego gazów i pyłów, występujących w powietrzu atmosferycznym. Zawartości wymienionych składników rejestruje się w stacjonarnych stacjach monitoringu powietrza przy pomocy zautomatyzowanych urządzeń pomiarowych. W badaniach regionalnych, do pobierania gazów i cząstek stałych przeznaczonych do szczegółowych analiz, używa się przenośnych próbników automatycznych. Każde stanowisko badawcze posiada co najmniej cztery takie urządzenia, otwierające się przy określonym kierunku wiatru (np. N, E, S, W). Zainstalowane w próbnikach chronometry pozwalają jednocześnie określić czas trwania emisji (Krouse, 1978).

Badania biogeochemiczne igieł sosny *P. sylvestris* są prowadzone na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego (ŚPN) na tle całego obszaru Gór Świętokrzyskich (GŚ). Stanowiska badawcze (po 7 w każdym z wymienionych obszarów) zostały wyznaczone w oparciu o metodę „sztangi” (Migaszewski i in., 1995), a uzyskane wyniki (ICP-AES, FAAS, HGAAS, CVAAS, LF i izotopowe) poddano niewyważonej

gniazdowej analizie wariancji (ANOVA) (Anderson Bancroft in., 1952). Dodatkowo dla każdego stanowiska wykonano zdjęcie fitosocjologiczne. Na terenie ŚPN brak jest większych skupień sosny zwyczajnej; dominują tu jodła *Abies alba* i buk *Fagus sylvatica*. Z tego też względu w obrębie każdego stanowiska wyznaczono tylko jeden punkt opróbowania. Z kolei na pozostałym obszarze (GŚ), z uwagi na większe rozprzestrzenienie omawianej sosny, poszczególne stanowiska obejmowały po dwa punkty opróbowania (północne i południowe). Oznaczenia chemiczne i izotopowe wykonywano na przyrostach jednorocznych (1995), dwu- (1994) i trzyletnich (1993).

Wyniki badań igieł sosny *Pinus sylvestris* i gleb w regionie świętokrzyskim

Siarka. Zawartość siarki w igłach sosny *P. sylvestris* z całego obszaru Gór Świętokrzyskich wahała się od 0,037 do 0,122% i była prawie taka sama jak w fińskiej Laponii (0,057–0,115%). Średnie geometryczne koncentracje siarki dla wszystkich przedziałów wiekowych igieł sosny w Górach Świętokrzyskich (0,060–0,074%), niewiele odbiegały od odpowiednich w Puszczy Białowieskiej (0,04–0,07%), stanowiącej pewien poziom odniesienia dla tego typu badań w Polsce (Molski i in., 1983). Dla porównania zawartość siarki w igłach sosny omawianego gatunku z rejonu elektrowni Adamów koło Turku wahała się od 0,068 do 0,197% (Boratyński, 1983). Niektórzy badacze przyjmują wartość 0,06% jako „normalną” koncentrację siarki w gatunku *P. sylvestris* (Dmchowowski & Bytnerowicz, 1995).

Należy tu podkreślić, że w regionie świętokrzyskim próg 0,100% zawartości siarki został przekroczony w igłach sosny tylko w obrębie dwóch stanowisk badawczych***, to jest w rejonie jaskini Raj oraz na Świętym Krzyżu. W rejonie pierwszego stanowiska koncentracja siarki wynosiła 0,075–0,122% (igły z 1993 r. i 1994 r.), co wiązało się z bezpośrednim sąsiedztwem cementowni Nowiny, z której tylko emitowane pyły zawierały w latach 1994–1995 od 0,51 do 0,66% (okresowo nawet do 7,06%!) siarki. Z kolei igły z 1993 r. i 1994 r., pobrane z sosny rosnącej na gołoborzu na Świętym Krzyżu, wykazywały odpowiednio 0,098–0,113% siarki, co było spowodowane głównie oddziaływaniem huty w Ostrowcu Świętokrzyskim. Pyły emitowane z pieców i ciepłowni huty zawierały w analogicznym okresie od 0,47 do 0,86% siarki. Należy podkreślić, że średnie roczne (1994) stężenie SO_2 w powietrzu na Świętym Krzyżu wynosiło $32 \mu\text{g m}^{-3}$ (Raport..., 1995). Szczególny niepokój budzą tu jednak maksymalne dobowe koncentracje SO_2 , które w grudniu 1994 r. dochodziły do $532 \mu\text{g m}^{-3}$. W okresie wzmożonej wegetacji (maj) wartości te osiągały $277 \mu\text{g m}^{-3}$.

Wyższa zawartość siarki w najmłodszych (1995) igłach sosny z niektórych stanowisk badawczych może wiązać się z mniejszymi uszkodzeniami ich komórek, co umożliwia podwyższoną absorpcję SO_2 z atmosfery (Manninen i in., 1991). Podobnie, wzbogacenie w niektórych przypadkach młodszych igieł sosny w cięższy izotop siarki może jednocześnie świadczyć o procesie usuwania tego pierwiastka w postaci lżejszego izotopowo siarkowodoru (Case & Krouse, 1980). Zagadnienie to wymaga jednak dalszych szczegółowych badań.

Igły sosny wykazują podwyższoną koncentrację siarki w

***Brak analiz chemicznych igieł sosny z pojedynczych drzew na Łysicy, uniemożliwia bioindykacyjną ocenę stopnia skażenia związkami siarki w tym rejonie.

porównaniu z korą sosny. W rozkładzie przestrzennym za-
znacza się wyraźna bimodalność składu izotopowego siarki.
W zachodniej części regionu świętokrzyskiego (Góra Wie-
rzejska, Góra Psarska i Czarny Las) igły sosny są wzboga-
cone w porównaniu z korą w lżejszy izotop siarki, natomiast
w części wschodniej (rejon Rakowa, Łysicy, Lasu Serwis,
Chełmowej i Świętego Krzyża) odpowiednio w cięższy
izotop siarki (bardziej dodatnie wartości $\delta^{34}\text{S}$).

Badania geochemiczne gleb wykazały podwyższoną kon-
centrację siarki (i niższe pH) zarówno w najbardziej wyniesionych
partiach Gór Świętokrzyskich, jak również w najwyższym pozi-
omie glebowym (A_1) na całym badanym obszarze (Migaszewski i
in., 1995; Migaszewski & Paślawski, 1996). Współczynnik wzboga-
cenia siarki w wymienionym poziomie w porównaniu z pozi-
omami podścielającymi dochodził do 14 (0,231/0,016% — na
szczyte Łysicy). Obok najwyższej koncentracji siarki w regionie,
zarejestrowano tu również najniższą wartość pH (3,1). Średnia
geometryczna zawartość siarki jest na obszarze Świętokrzyskiego
Parku Narodowego) pięciokrotnie wyższa niż na obszarze Górnego
Śląska (Lis & Pasieczna, 1995). Pochodzenie antropogeniczne siarki
potwierdzają wyniki oznaczeń izotopowych. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ w naj-
wyższym poziomie glebowym, szczególnie w miejscach o wyso-
kiej akumulacji siarki, odbiegały zdecydowanie od wartości $\delta^{34}\text{S}$ w
podłożu (Migaszewski & Paślawski, 1996).

Metale. Nie stwierdzono wyraźnego zróżnicowania w
zawartości pierwiastków śladowych w igłach sosny pocho-
dzącej z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego i po-
zostałego obszaru Gór Świętokrzyskich. Wyjątek stanowi
mangan, którego koncentracja w igłach sosny wszystkich
przedziałów wiekowych była dwukrotnie wyższa w pier-
wszym z wymienionych obszarów.

Interesująco przedstawia się porównanie wyników oz-
naczeń chemicznych i izotopowych próbek pobranych z
północnych i południowych punktów opróbowania w obrę-
bie poszczególnych stanowisk badawczych. W punktach
północnych występowały podwyższone zawartości Hg i Cd
oraz na znacznym obszarze (z wyjątkiem SE części Gór
Świętokrzyskich) Mn, natomiast w południowych odpowie-
dnie Pb i zarazem bardziej dodatnie wartości $\delta^{34}\text{S}$.

W okresie od 1993 r. do połowy 1995 r. zanotowano w
badanych igłach sosny:

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

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

Trend ten zarejestrowano zarówno w obrębie pojedyn-
czych gałęzi, jak również w przypadku średnich geometry-
cznych dla wszystkich stanowisk badawczych.

Podwyższona zawartość wielu pierwiastków (Al, Ba,
Ca, Fe, Hg, Mn, Na, Sr, Ti i częściowo Pb i Zn) w igłach
starszych znajduje wytłumaczenie w dłuższym okresie przy-
swajania wymienionych składników. Wzrost koncentracji
szczególnie Ni (sześciokrotny w ŚPN), Cu, K, P (prawie
dwukrotny) i Mg w igłach najmłodszych wiąże się przypu-
szczalnie ze zmianą składu chemicznego pyłów docierają-
cych do obszaru badań. Nie należy jednak wykluczyć tu
wpływu innych czynników, jak na przykład reakcji fizjolo-
gicznej sosny na określone pierwiastki.

W igłach sosny wszystkich przedziałów wiekowych
zanotowano w stosunku do kory wyraźnie podwyższoną
zawartość B, Ca, K, Mg, Mn, P i Zn. Zwraca uwagę wyjąt-
kowo wysoki stopień koncentracji (kilkadziesiąt razy!) K,
Mg i Mn. Z kolei kora zawierała znacznie więcej Ba, Cr, Fe,
Hg, Pb i Ti oraz w większości próbek — Al. Z wymienio-
nych pierwiastków najwyższy stopień koncentracji (średnio

dziesięciokrotny) w stosunku do igieł sosny ujawniał tu Pb.

Koncentracje metali ciężkich (Cu, Fe, Ni, Pb i Zn) w
igłach sosny *P. sylvestris* z Gór Świętokrzyskich były bar-
dzo zbliżone do analogicznych z obszaru wschodniej Fin-
landii oraz Norwegii (Manninen, 1988).

Badania geochemiczne gleb ujawniły podwyższoną
zawartość większości pierwiastków chemicznych, a szcze-
gólnie Fe, Hg i Mn, w najbardziej wyniesionych partiach
Gór Świętokrzyskich. Najwyższy poziom glebowy (A_1) wy-
kazywał wzbogacenie w As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg,
Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sr i Zn. Z wymienionych pierwiastków
szczególnie wysoką koncentrację wykazywały Hg (do 0,704
ppm) i Pb (do 466 ppm). Z wyjątkiem Cd i Zn, średnie
geometryczne zawartości (szczególnie Hg) były wyższe na
terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego niż na obsza-
rze Górnego Śląska (Lis & Pasieczna, 1995).

Związki organiczne. Wyniki wstępnych oznaczeń
związków organicznych w igłach sosny *P. sylvestris* z ob-
szaru Gór Świętokrzyskich nie są jednoznaczne (Migasze-
wski i in., 1996). Najmniej wątpliwości wydaje się budzić
spadek zawartości związków z grupy WWA w coraz to
młodszych igłach. Na obecnym etapie badań trudno jest
ustalić, które związki organiczne są pochodzenia antropoge-
nicznego, a które reprezentują produkty przemian metabo-
licznych. Wpływ tych ostatnich procesów wydaje się
potwierdzać obecność fenoli w igłach sosny z niektórych stano-
wisk badawczych, przy ich jednoczesnym braku w najwyższym
poziomie glebowym (A_1) i porostach *H. physodes*.

Wnioski końcowe

Na badanym obszarze o zawartości i rozkładzie prze-
strzennym pierwiastków chemicznych i izotopów siarki w
igłach sosny decyduje szereg czynników, do których zda-
niem autorów, należy przede wszystkim zaliczyć: morfologię
terenu, warunki klimatyczne („róże” wiatrów, opady
atmosferyczne, wilgotność powietrza i temperatury), skład
chemiczny i izotopowy gleby oraz pyłów przemysłowych.
Z tymi ostatnimi wiąże się również stopień rozpuszczalności
przyswajanych związków chemicznych (siarczanów, siar-
czków, tlenków, węglowodorów, itp.).

Uwzględniając wszystkie wymienione czynniki, jak rów-
nież wyniki dotychczasowych analiz chemicznych i izotopo-
wych gleb, porostów oraz pyłów i paliw z potencjalnych
zakładów przemysłowych regionu (Migaszewski i in., 1995;
Migaszewski, 1996a, b; Migaszewski & Paślawski, 1996),
należy podkreślić decydujący wpływ skażeń atmosferycznych
na rozkład wielu pierwiastków, szczególnie siarki i metali
ciężkich. Powyższy wniosek potwierdza zbliżony rozkład izo-
topowy siarki w igłach sosny, w najwyższym poziomie glebo-
wym (A_1) i w materiale przemysłowym (pyłach, węglu i
koksie) pochodzącym z najważniejszych zakładów przemysło-
wych regionu. W tym ostatnim stwierdza się niewielkie prze-
suniecie $\delta^{34}\text{S}$ w kierunku wartości bardziej ujemnych (ryc. 1).
Wpływ skażeń atmosferycznych na rozkład siarki i metali w
glebie podkreśla również zróżnicowany skład izotopowy siarki
między najwyższym poziomem glebowym a jego podłożem. O
roli czynnika antropogenicznego świadczą także wyniki obser-
wacji terenowych, a mianowicie, obecność tylko trzy-, sporady-
czne czteroletnich igieł sosny, obumarłych zakończeń igieł (do
1 cm długości), grzybów i nalotów pyłów przemysłowych
(szczególnie na Górze Chełmowej), jak również brak porostów
listkowatych (np: *H. physodes*) w wielu stanowiskach w obrę-
bie Pasma Głównego, itp.

Interpretacja wyników badań biogeochemicznych igieł sosny i innych bioindykatorów jest o wiele trudniejsza niż w przypadku gleby czy skał, z uwagi na niezwykle wysoką i zmienną dynamikę obiegu pierwiastków chemicznych, izotopów (m. in. siarki i azotu) oraz związków organicznych. Brak również kompleksowych badań podstawowych w zakresie wpływu fizjologii sosny na wymieniony proces. Sosna jest tym specyficznym mikrośrodowiskiem, w którym krążą się dwa podstawowe cykle tego obiegu, a mianowicie skała–gleba–sosna oraz powietrze atmosferyczne–sosna. Procesy oddychania i metaboliczne, które zachodzą w samej sośnie, uruchamiają w różnym stopniu poszczególne pierwiastki chemiczne. Należy podkreślić, że wymienione procesy przebiegają w układzie otwartym, przy czym szereg pierwiastków wraca do gleby, a częściowo również do atmosfery. Ten naturalny obieg zakłóca działalność gospodarcza człowieka, który wprowadza do środowiska naturalnego szereg składników (siarkę, metale ciężkie i lotne węglowodory, itp), pochodzących z zakładów przemysłowych i palenisk domowych.

Autorzy składają podziękowanie prof. dr hab. Stanisławowi Cieślińskiemu z Instytutu Biologii WSP w Kielcach za stymulującą dyskusję oraz dr Sirkku 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 PIG 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). Badania igieł sosny wchodzą w skład dwóch projektów finansowanych przez U.S.-Poland M. Curie-Skłodowska Joint Fund II (No. MOS/USGS-94-209) oraz Państwowy Instytut Geologiczny (nr 6.20.1520.00.0).

L i t e r a t u r a

- ANDERSON R.L. & BANCROFT T.A. 1952 — Statistical Theory in Research. McGraw-Hill Book Co., Inc. New York-Toronto-London: 1–399.
- AROVARA H. & ILVESNIEMI H. 1990 — Scand. J. For. Res., 5: 49–59.
- BELL J.N.B. 1992 — A Reassessment of Critical Levels for SO₂. [W:] UNECE workshop on Critical Levels. Background papers. Egham, UK 23–26 March 1992.
- BIAŁOBOK S., BORATYŃSKI A. & BUGAŁA W. 1993 — Biologia sosny zwyczajnej. PAN Inst. Dendrol. Sorus. Poznań-Kórnik: 1–624.
- BORATYŃSKI J. 1983 — [W:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych. Mat. pokonferencyjne, J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 157–169.
- CASE J.W. & KROUSE H.R. 1980 — Oecologia (Berlin), 44: 248–257.
- CIEŚLIŃSKI S. & JAWORSKA E. 1986 — Acta Mycologica, 22: 3–14.
- COSTONIS A.C. 1970 — Phytopathology, 60: 717–720.
- CROCK J.G., SEVERSON R.C. & GOUGH L.P. 1992 — Water, Air, and Soil Pollut., 63: 253–271.
- DMUCHOWSKI W. & BYTNEROWICZ A. 1995 — Environm. Pollut., 87: 87–104.
- DMUCHOWSKI W. & MOLSKI B. 1985 — Proceedings of the IUFRO S 2.09. Air Pollution Symposium, XIII Intern. Meeting of Specialists on Air Pollution Damages in Forests. Most (Czechoslovakia), 27 Aug.–1 Sept., 1984: 372–377.
- FOLKESON L. & ANDERSSON-BRINGMARK E. 1988 — Can. J. Bot., 66: 417–428.
- FOWLER D. 1980 — [W:] Hutchinson T.C. Havas M. (eds) Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems. Plenum Press, New York: 9–27.
- FREEMANTLE M. 1995 — Chemical Engineering News, 1: 10–17.
- GRODZIŃSKA K. 1983 — [W:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych. Mat. pokonferencyjne, J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 67–86.
- HAŁAS S. & WOŁĄCEWICZ W.P. 1981 — Anal. Chem., 53: 686–689.
- HUTTUNEN S., LAINE K. & TORVELA H. 1985 — Ann. Bot. Fenn., 22: 343–359.
- KATAINEN H.S., MÄKINEN E., JOKINEN J., KARJALAINEN R. & KELLOMÄKI S. 1987 — Environm. Pollut., 46: 241–251.
- KĘDZIERSKA Z. & CHOJNACKI W. 1952 — Sosna. Państw. Wyd. Roln. i Leśne: 1–120.
- KROUSE H.R. 1977 — Nature, 265: 6–45.
- KROUSE H.R. 1978 — Final Report. Alberta Environment Research Proposal RS78-13: 1–58.
- LANG E.O.L., HEBER U., SCHULZE E.D. & ZIEGLER H. 1989 — [W:] Schulze E.D., Lange O.L. Oren D. (eds) Forest Decline and Air Pollution. Springer-Verlag, Berlin Ecological Studies, 77: 238–273.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 — Geochemical Atlas of the Upper Silesia, 1 : 200 000. Wyd. Kart. PAE SA Warsaw.
- MANNINEN S. 1988 — Proceedings of the USSR/SF Symposium on Air Pollution and its Effects on Vegetation (Yalta, USSR, 2–7 October, 1988): 1–6.
- MANNINEN S. & HUTTUNEN S. 1995 — Can. J. For. Res., 25: 1559–1569.
- MANNINEN S., HUTTUNEN S. & KONTIO M. 1995a — Acta Univ. Ouluensis, A 273 III: 1–17.
- MANNINEN S., HUTTUNEN S., RAUTIO P. & PERMKI P. 1995b — Acta Univ. Ouluensis, A 273 IV: 1–19.
- MANNINEN S., HUTTUNEN S. & TORVELA H. 1991 — Water, Air, and Soil Pollution, 59: 153–163.
- MIGASZEWSKI Z.M. 1996a — Prz. Geol., 44: 564–569.
- MIGASZEWSKI Z.M. 1996b — VII Konferencja Analityka w służbie geologii i ochrony środowiska. Szelment, 17–21.06: 20–21.
- MIGASZEWSKI Z.M., DOBIESZYŃSKA Z., GRABIEC-RACZAK E., JANASZ M., KAMIŃSKA B. & SZTUCZYŃSKA B. 1996 — Prz. Geol., 44: 933–935.
- MIGASZEWSKI Z.M. & PAŚLAWSKI P. 1996 — Geol. Quart., 40: 575–594.
- MIGASZEWSKI Z.M., PAŚLAWSKI P., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1995 — Prz. Geol., 43: 472–477.
- MOLSKI B., BYTNEROWICZ A. & DMUCHOWSKI W. 1983 — [W:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych. Mat. pokonferencyjne, J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 149–156.
- OLEKSYN J. & BIAŁOBOK S. 1986 — Environm. Pollut., 40: 287–302.
- PRZYBYLSKI T. 1983 — [W:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych. Mat. pokonferencyjne, J. Fabiszewski (red.). Wyd. PAN: 143–148.
- Raport** o stanie środowiska naturalnego w województwie kieleckim w 1994 r. Stan czystości powietrza 1995 — WIOŚ, Kielce: 40–58.
- SAASTOMOINEN T. & HOLOPAINEN T. 1989 — Scand. J. For. Res., 4: 273–283.
- SHEPPARD L.J., LEITH E.D. & CAPE N.J. 1994 — Environm. Pollut., 85: 229–238.
- WULFF A. & KÄRENLAMPI L. 1993 — Scand. J. For. Res., 8: 498–509.
- THOMAS M.D. 1951 — Ann. Rev. Plant Physiol. 2: 293–322.
- TOMANEK J. 1980 — Botanika leśna. Państw. Wyd. Rol.