

Zapis współczesnych zmian klimatu oraz emisji CO₂ w zmianach składu izotopowego węgla ($\delta^{13}\text{C}$) w glukozie i α -celulozie z rocznych przyrostów sosny

Barbara Sensuła, Anna Pazdur

Abstrakt. Badania dendrochronologiczne oraz analizy własności fizyko-chemicznych rocznych przyrostów drzew są źródłem informacji na temat ekosystemu w jakim rosło drzewo. W artykule przedstawiono wyniki badań składu izotopów stabilnych węgla w glukozie i α -celulozie otrzymanych z rocznych przyrostów sosny (*Pinus sylvestris* L.) z lat 1940-2000. Obszar badań stanowiła Puszcza Niepołomska. Zmiany czynników klimatycznych mają istotny wpływ na frakcjonowanie izotopowe węgla w obydwóch sacharydach. Zarówno temperatura powietrza, opady i usłonecznienie jak również zmiana koncentracji CO₂ w atmosferze wpływają kompleksowo na zmiany składu izotopowego drewna. Powszechnie analizie poddawana jest α -celuloza wyekstrahowana z rocznych przyrostów drzew. Wyniki eksperymentów potwierdzają, słuszność postawionej hipotezy, że również w składzie izotopowym węgla glukozy zapis zmian klimatu oraz efektu antropogenicznego jest widoczny. Analiza delt izotopowych pod kątem zmian klimatycznych, w oparciu o metodę bootstrap pokazuje, które czynniki klimatyczne mają najbardziej istotny wpływ na skład izotopowy węgla sacharydów.

Słowa kluczowe: izotopy stabilne, roczne przyrosty drzew, zmiany klimatu, glukoza, celuloza, spektrometria masowa

Abstract. The tree-ring chronologies, wood components and their physical and chemical properties provide information about the ecosystem in which the tree grew. We present the results of the isotope ratio mass spectrometric analysis of α -cellulose and glucose derived annual pine tree-rings. The conifers investigated in this study grew in the Niepołomsice Forest in Poland, and the annual rings covered the time span from 1940 to 2000 AD. Temperature, precipitation, sunshine duration and CO₂ emission significantly influence the ratio of carbon stable isotopes in glucose and cellulose. The experiments confirm that glucose is a bioindicator and the record of climate change and anthropogenic effects has influence on its carbon isotopic composition. The statistical analysis (bootstrap methods) was used to find out the stability and significance of the impact of the climate factors on variation of stable isotope composition of sacharides.

Keywords: stable isotopes, tree rings, climate changes, glucose, cellulose, mass spectrometry

Wstęp

Już na początku XV wieku Leonardo da Vinci zauważył, że istnieje związek pomiędzy szerokością rocznych przyrostów drzew i opadami. Jednak dopiero na początku XX wieku rozpoczęto systematyczne badanie szerokości słoï budując pierwsze chronologie (Douglass 1928). Traktując roczne przyrosty drzew jako archiwa danych o zmianach środowiska, w którym wzrastało drzewo,

uczeni różnych dziedzin próbowali znaleźć odpowiedź, w jaki sposób drzewo reaguje na zmiany klimatu i działalność człowieka (Martinelli 2003; McCarroll et al. 2003; Schweingruber 1996; Ehrelinger et al. 1993). Możliwość badań zmian składu izotopów w rocznych przyrostach drzew z wykorzystaniem metod spektrometrycznych pozwala na analizę frakcjonowania izotopów w procesach fizjologicznych rośliny oraz jej reakcji na zmianę czynników środowiskowych. Pomiar szerokości rocznych przyrostów przeprowadzane w różnych laboratoriach potwierdzały, że metoda dendrochronologiczna nie jest wystarczająca do rekonstrukcji zmian zachodzących w środowisku, gdy mamy do czynienia ze złożonym kompleksem czynników wpływających na wzrost drzew. W takich sytuacjach pomocna jest znajomość innych mierzalnych wielkości, jakimi są np. zmiany stosunków izotopów stabilnych w poszczególnych słojach.

Izotopy są to odmiany tego samego pierwiastka chemicznego różniące się liczbą neutronów w jądrze, a więc różniące się między sobą masą atomową. Względna zawartość izotopów danego pierwiastka można wyrażać poprzez wielkość nazywaną δ („delta”), zdefiniowaną jako względną różnicę pomiędzy stosunkiem izotopowym w próbce i we wzorcu (Mook 2000), wyrażaną w promilach:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{próbki}}}{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{wzorca}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

Spośród trzech naturalnych izotopów węgla, dwa są stabilne (^{12}C , ^{13}C), a jeden radioaktywny (^{14}C) o czasie połowicznego zaniku 5730 lat. Występują one odpowiednio często we wszechświecie ^{12}C - 98,892%; ^{13}C - 1,108%, ^{14}C - występuje w śladowych ilościach. Dodatnia wartość δ wskazuje, że skład izotopowy badanej próbki jest wzbogacony w cięższy izotop w stosunku do wzorca, natomiast ujemna wartość δ mówi o tym, że zawartość cięższego izotopu w próbce, w stosunku do wzorca, jest niższa.

Pierwsze prace z zakresu zmian składu izotopowego w przyrodzie przeprowadzono w połowie ubiegłego wieku w przypadku wodoru (Urey 1947), węgla (Craig 1954) i tlenu (Epstein et al. 1951). Przełomowe znaczenie w rozwoju badań dotyczących zmienności koncentracji izotopów stabilnych miało zastosowanie techniki spektrometrii masowej w połowie ubiegłego wieku (Nier 1940).

Rozwój spektrometrii masowej pozwala na wyznaczanie zmienności składu izotopowego w różnych elementach ekosystemu, dla potrzeb wielu dziedzin nauki. Frakcjonowanie izotopowe jest efektem zróżnicowania szybkości reakcji chemicznych np. enzymatycznych, rozpuszczania czy wytrącania z roztworu, procesów transportu np. dyfuzji jak również zmian stanu skupienia. Różnice szybkości przebiegu reakcji dla molekuł o różnym składzie izotopowym wynikają z różnicy ich mas. W przypadku pierwiastków lekkich występują duże względne różnice mas ich izotopów, w związku z tym rozdzielanie izotopowe jest najbardziej widoczne dla tej grupy pierwiastków. Model zaproponowany przez Farquhara i in. (1993) opisuje zmianę początkowego składu izotopowego CO_2 pobieranego przez liście drzew z atmosfery i poddawanego frakcjonowaniu podczas wielu reakcji towarzyszących fotosyntezie.

Pierwsze badania izotopowe zostały przeprowadzone z wykorzystaniem całego materiału rocznego przyrostu. Jednak od 1970 roku do analiz izotopowych wykorzystuje się α -celulozę, która jest

najważniejszym polimerem strukturalnym roślin i stanowi 35-50% masy drewna. Inne składniki drewna to hemiceluloza i lignina stanowiące po około 20-30% drewna, żywica i tłuszcze- około 4-5% (w przypadku drzew iglastych) oraz garbniki, barwniki, związki azotowe i substancje mineralne. Celuloza $[C_6H_{10}O_5]_n$ jest liniowym homopolimerem zbudowanym z cząsteczek glukozy ($C_6H_{12}O_6$). Cząsteczki glukozy, powstające podczas fotosyntezy połączone są wiązaniami β - 1,4, czyli pomiędzy pierwszym i czwartym atomem węgla. Tak więc, każda z reszt glukozy w łańcuchu polimeru obrócona jest względem sąsiedniej o 180° . Równoległe łańcuchy polimerowe tworzą fibryle, które zapewniają ścianie komórkowej dużą wytrzymałość na odkształcenia (Green 1963; Fan 1987; Tcherkez et al. 2004).

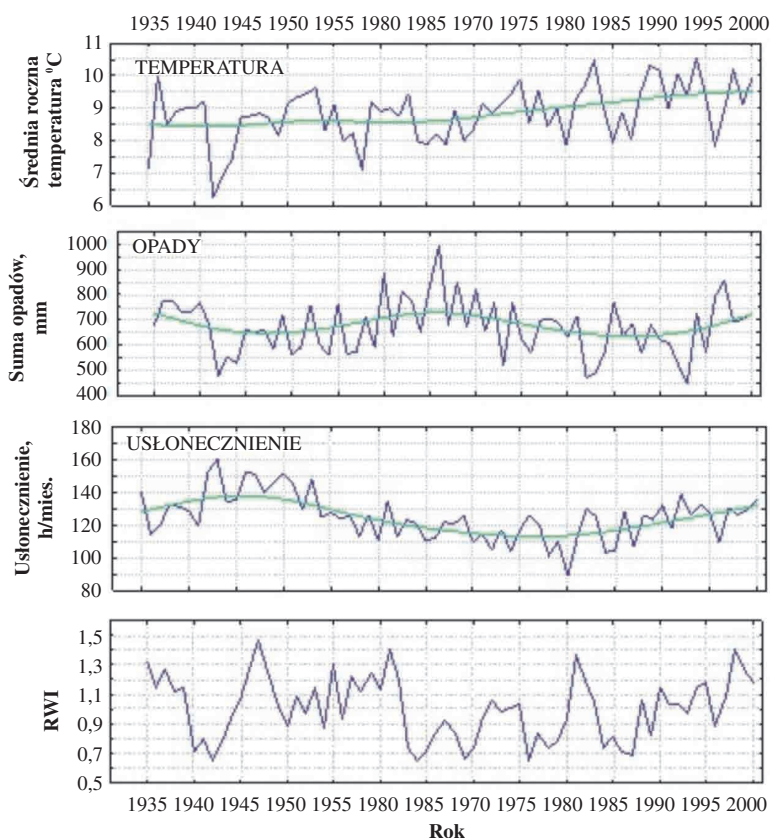
Wykorzystanie nowoczesnych metod spektrometrycznych pozwala na wyznaczenie zmian składu izotopów stabilnych oraz związków organicznych w rocznych przyrostach drzew. Dzięki temu możliwa jest analiza zmian klimatu i efektów antropogenicznych z roczną rozdzielczością (Krapiec et al. 1998; Pazdur et al. 2007; Szczepanek et al. 2006; Sensuła et al. 2006). W wielu obecnie laboratoriach izotopowych na świecie, do analizy składu izotopów stabilnych metodą spektrometrii mas wykorzystuje się składnik drzewa zwany α -celulozą, który ekstrahuje się najczęściej z rocznych przyrostów sosny, lub letnich przyrostów dębu, w przypadku strefy klimatu umiarkowanego. Jak dotychczas, tego typu badania prowadzone były jedynie w całym drewnie i α -celulozie.

Badania i pomiar składu izotopów stabilnych w glukozie mają charakter nowatorski i uzupełniają w stosunku do badań prowadzonych w różnych laboratoriach na całym świecie. Znajdują zastosowanie w interpretacjach klimatycznych jak również w oszacowaniu składowej emisyjnej dwutlenku węgla do atmosfery (Sensuła 2009, 2011a,b; Pazdur et al 2007). W α -celulozie, która stanowi liniowy polimer glukozy, zapis przebiegu fotosyntezy jest bardziej czytelny niż w całkowitym drewnie (Loader, Switsur 1996). Można spodziewać się więc, że również w składniku, który stanowi glukoza, zapis ten będzie widoczny. Jakkolwiek uzyskiwanie glukozy zarówno na drodze hydrolizy enzymatycznej, jak i kwasowej jest bardziej kłopotliwe niż ekstrakcja α -celulozy, warto podjąć próbę badania składu izotopowego tego właśnie składnika drewna. Interpretacja powiązań sygnałów izotopowych w α -celulozie z danymi meteorologicznymi (klimatycznymi) oraz antropogenicznymi nastęrcza bowiem ciągle sporo trudności. Jak dotychczas, tego typu badania nie zostały opisane w publikacjach zagranicznych i krajowych.

Cykl geochemiczny węgla, a więc cykl biochemiczny i mineralny, przyczynia się do zróżnicowania składu izotopowego węgla występującego w zewnętrznych geosferach (Hałas 1980). Obieg biochemiczny, który przebiega dużo szybciej, prowadzi do wzbogacenia w lżejszy izotop węgla (^{12}C) zawartego w biosferze, natomiast obieg mineralny, prowadzi do wzbogacenia w cięższy izotop (^{13}C) węgla węglanowego. Warunki lokalne oraz inne czynniki mogą mieć wpływ na zmiany składu izotopowego w obrębie danego środowiska (Craig 1954). Badania składu izotopowego ropy naftowej i węgla kamiennego przeprowadzone przez Craiga (1954) pokazały również, że ropa naftowa jest wzbogacona w lżejszy izotop w stosunku do węgla kamiennego. W związku z rosnącą emisją węgla do atmosfery, również frakcjonowanie izotopowe zachodzące podczas spalania paliw kopalnych ma wpływ na skład izotopowy węgla w atmosferze. Różny udział węgla pochodzącego ze spalania różnych paliw kopalnych powoduje, że skład izotopowy węgla uwalnianego do atmosfery nie jest wielkością stałą, zawiera się w przedziale od -30 do -20‰ VPDB (McCarroll et al. 2003). Obecnie $\delta^{13}C$ w powietrzu wynosi około -8‰, a zubożenie w ^{13}C w stosunku do ^{12}C w powietrzu jest wynikiem rozwoju przemysłu, spalania paliw kopalnych i wycinania lasów (McCarroll et al 2009). Skład izotopowy węgla w atmosferze jest skorelowany z emisją ze spalania paliw kopalnych (Keeling 1958; Pazdur et al 2007). Od roku 1751 około 321 miliardów ton węgla zostało uwolnionych do atmosfery w drodze spalania paliw kopalnych i produkcji cementu. Połowa całkowitej emisji przypada na okres po 1970 roku.

Material i metody

Obszar badawczy stanowiła Puszcza Niepołomska, położona w południowej części Polski w pobliżu Huty Sędzimir i aglomeracji krakowskiej (49°59' - 50°07'N; 20°13' - 20°28'E, 184 - 212 m n.p.m). Analiza czynników klimatycznych (Sensuła 2009) pozwoliła na zaobserwowanie sezonowości zmian temperatury, opadów i usłonecznienia. Najcieplejsze miesiące w roku to czerwiec, lipiec i sierpień, najzimniejsze - listopad, grudzień, styczeń i luty, kiedy również ustaje aktywność kambium. Od czerwca do września występuje najwięcej opadów, a w okresie od listopada do marca najmniej. Średnia liczba godzin słonecznych wzrasta w pierwszej połowie roku, osiągając maksimum w lipcu, po czym w kolejnych miesiącach zaczyna maleć. Okres wegetacji, a zatem wzrost aktywności kambium przypada na miesiące, w których wzrasta znacząco zarówno temperatura, opady, jak i usłonecznienie, a wraz z ochłodzeniem, zmniejszającą się sumą opadów i liczbą godzin słonecznych w miesiącu maleje również aktywność kambium. W okresie 1935-2000 różnica pomiędzy najwyższą i najniższą średnią roczną temperaturą wynosiła ponad 3°C, a wzrost średniej rocznej temperatury powietrza dla całego okresu wyniósł prawie 1°C (ryc. 1).



Ryc. 1. Zmiany średniej rocznej temperatury powietrza, sum opadów, usłonecznienia oraz indeksy rocznych przyrostów (RWI) sosny z Puszczy Niepołomskiej

Fig. 1. Changes of annual mean temperature, total annual precipitation, monthly hours of sunshine, and tree rings width index (RWI) of Scots pine from Niepołomska Forest

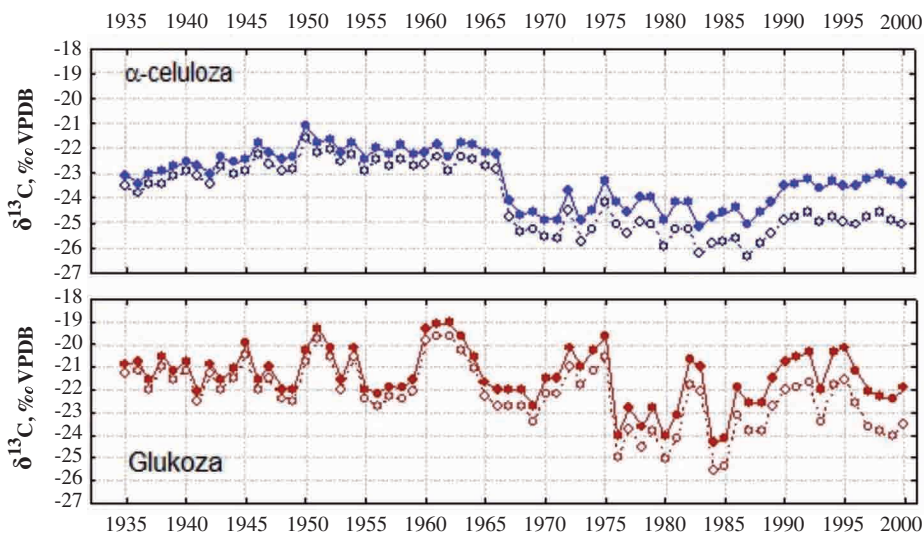
W 2003 roku, dla potrzeb realizacji projektu ISONET, zostały pobrane wyrzynki ze ściętych drzew oraz wywierty z sosen rosnących na obszarze Puszczy Niepołomickiej (Szczepanek et al. 2006). Następnie wybrano do badań izotopowych po jednym wywiercie sekwencji rocznych przyrostów z czterech różnych drzew reprezentatywnych dla badanego ekosystemu. Pionierskie badania produktów hydrolizy enzymatycznej α -celulozy ekstrahowanej z rocznych przyrostów drzew zostały przeprowadzone w Laboratorium Spektrometrii Mas Wydziału Chemicznego the University of Warwick (Sensuła et al. 2009b, 2011a). Wyniki przeprowadzonych eksperymentów pokazały, że reakcje enzymatyczne zachodzą z różną prędkością dla próbek drewna pochodzących z sekwencji rocznych przyrostów drzew, co może być uwarunkowane fizjologią roślin lub warunkami lokalnego środowiska. Ze względu na bardzo małą ilość glukozy uzyskaną w wyniku reakcji enzymatycznej wykonanie analizy składu izotopowego stało się niemożliwe. Dlatego zastosowano hydrolizę kwasową - metoda ta jest mniej czasochłonna, bardziej wydajna, a procedura prostsza. Hydroliza kwasowa, podobnie jak i analiza chromatograficzna została wykonana w laboratorium Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS) w Grenoble. Zarówno w α -celulozie, jak i glukozie, uzyskanej w reakcji hydrolizy kwasowej, zostały wyznaczone względne zawartości lekkich izotopów stabilnych węgla i tlenu, za pomocą systemu ISOPRIME (EA-IR-MS) zawierającego analizator elementarny i spektrometr masowy, znajdującego się w ZZR (Sensuła 2009, Sensuła et al. 201a, b).

Jednym z nurtów badań zajmujących się zmianami środowiska na przestrzeni ostatnich lat i minionych wieków jest znalezienie odpowiedzi, na pytania dotyczące następujących kwestii: (1) które czynniki środowiskowe znajdują swoje odzwierciedlenie w zmianach różnych wielkości charakteryzujących roczny przyrost drzewa, (2) w jakich składnikach drewna widoczne są korelacje z czynnikami środowiskowymi, (3) w jaki sposób zmieniały się czynniki klimatyczne i jaki miały one wpływ na ekosystem oraz (4) jaki wpływ na zmiany klimatu ma efekt antropogeniczny.

Na kształtowanie się rocznego przyrostu w różnym stopniu może wpływać temperatura powietrza (T), suma opadów (P) oraz usłonecznienie (S), czyli liczba godzin słonecznych w miesiącu. Analiza zmian wpływu czynników klimatycznych na roczne przyrosty drzew rozważana jest dla okresu od początku okresu wegetacji przyrostu roku wcześniejszego do końca okresu wegetacji roku, w którym formowany jest nowy przyrost, czyli od kwietnia roku poprzedniego do września roku bieżącego. Tworzenie się rocznych przyrostów związane jest z sezonową aktywnością kambium oraz faktem, że w pierwszej fazie początku wegetacji drzewo wykorzystuje również materiał zmagazynowany w korzeniach i pniu w roku poprzednim. Poszukiwanie korelacji zmian czynników klimatycznych z szerokością rocznych przyrostów drzew, składem izotopów stabilnych węgla w sacharydach (α -celulozie i glukozie) z przyrostów rocznych pozwala odnaleźć odpowiedź na pytania, czy te składniki drewna są dobrym archiwum zmian klimatycznych.

Wyniki i dyskusja

Przed przystąpieniem do interpretacji uzyskanych z pomiaru wartości $\delta^{13}\text{C}$, wartości te zostały poprawione ze względu na efekt antropogeniczny — emisję CO_2 do atmosfery. Poprawki te zostały wyznaczone i zaproponowane przez McCaroll et al. (2009). Na rycinie 2 zostały przedstawione wyniki pomiarów delt izotopowych w α -celulozie i glukozie z rocznych przyrostów drzew z uwzględnieniem poprawki na frakcjonowanie izotopów w wyniku zwiększenia emisji CO_2 do atmosfery. Po wprowadzeniu korekty, wyraźnie widać spadek $\delta^{13}\text{C}$ w próbkach pochodzących z lat po roku 1966. Można również zauważyć więcej dynamicznych zmian $\delta^{13}\text{C}$ w glukozie, w analizowanym okresie. Wartości delt izotopowych węgla w glukozie są wyższe niż w przypadku α -celulozy.



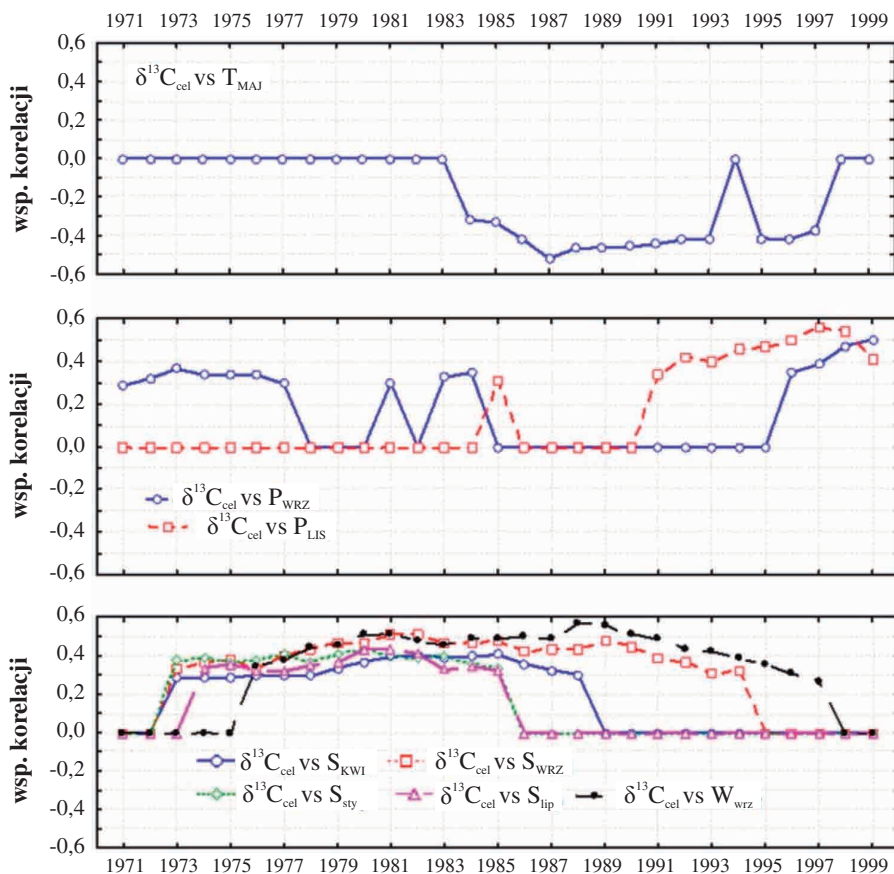
Ryc. 2. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ w α -celulozie i glukozie bez poprawek na zmianę $\delta^{13}\text{C}$ w atmosferycznym CO_2 (linia przerywana) i z uwzględnieniem poprawki (linia ciągła)

Fig. 2. Measured carbon stable isotope composition of glucose and α -cellulose before (dashed line) and after (solid line) correction of deltas

Analizę danych wykonano przy użyciu pakietu statystycznego STATISTICA 8.0 oraz Dendroclim2002 (Biondi, Weikul 2004). Analiza delt izotopowych pod kątem zmian klimatycznych, w oparciu o metodę bootstrap pokazuje, że na skład izotopowy mają wpływ czynniki klimatyczne w sposób kompleksowy. Zmienność składu izotopowego związana jest z fizjologią sosny i zmianami w ekosystemie, w którym rosły drzewa. Stabilność w czasie zapisu wpływu zmian czynników klimatycznych na wartości zmierzonych delt izotopowych przedstawiają ryciny 3 i 4. Do zilustrowania stabilności zostały wybrane miesiące roku, w których współczynniki korelacji z danymi klimatycznymi są najwyższe, a korelacje są istotne w dłuższym okresie. Do obliczeń współczynników korelacji wybrano 36-letnie ciągi danych meteorologicznych i izotopowych, przy czym każdy kolejny ciąg danych przesunięty jest o jeden rok w stosunku do poprzedniego. Pierwszy ciąg obejmuje lata 1936-1971, drugi 1936-1972, a ostatni lata 1965-2000. Na rysunkach zaznaczony jest ostatni rok 36-letniego przedziału. Zmiany delt izotopowych w danym roku porównywane są z danymi meteorologicznymi obejmującymi okres od kwietnia roku poprzedniego do maja roku bieżącego. Czynniki atmosferyczne w sposób kompleksowy wpływają na zmiany składu izotopowego w glukozie i celulozie z rocznych przyrostów sosny. Związane jest to z reakcją fizjologiczną sosny na zmiany poszczególnych czynników klimatycznych, jak i antropogenicznych.

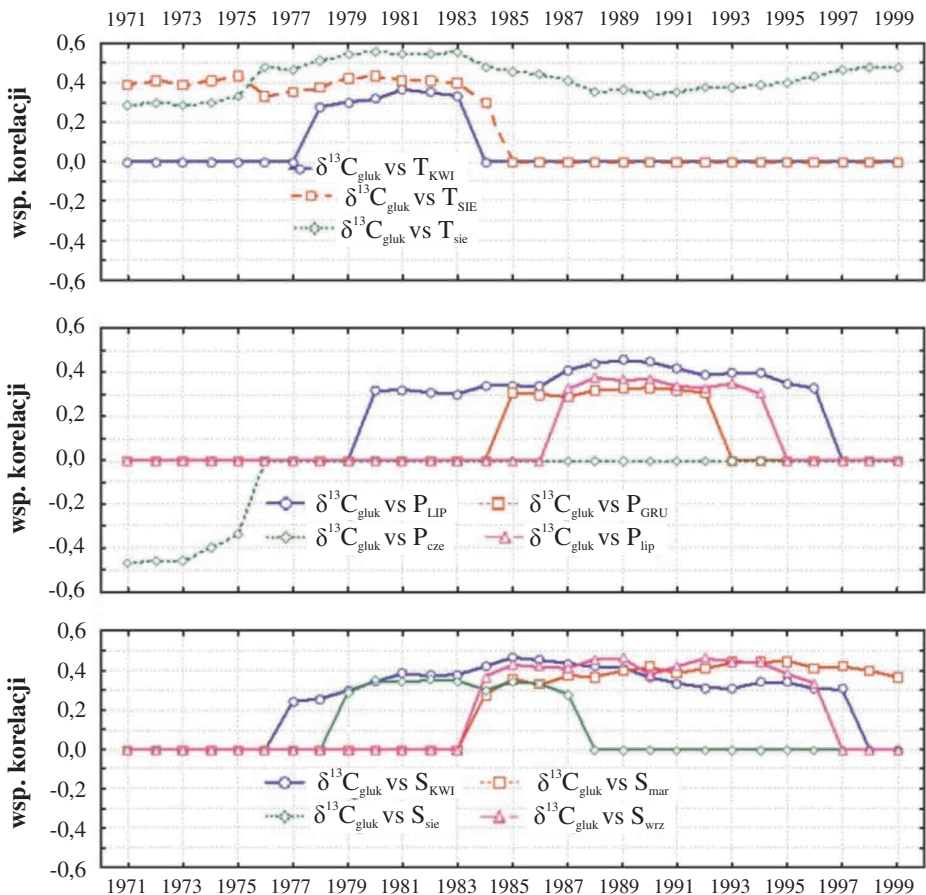
Wśród czynników klimatycznych, których poziom istotności jest najwyższy i/lub korelacje istotne obserwowane są w najdłuższych okresach, w przypadku $\delta^{13}\text{C}$ w glukozie można zaobserwować szczególnie istotne następujące czynniki: (1) średnia temperatura w kwietniu i sierpniu roku poprzedniego oraz w sierpniu bieżącego roku, czyli w pierwszym i ostatnim miesiącu poprzedniego okresu wegetacji i ostatnim miesiącu okresu wegetacji w danym roku, (2) suma opadów w lipcu, październiku i listopadzie roku ubiegłego oraz w marcu, czerwcu i lipcu danego roku, (3) liczba godzin słonecznych w kwietniu roku ubiegłego oraz w marcu, sierpniu i wrześniu roku danego. Wśród czynników klimatycznych, który poziom istotności jest najwyższy i/lub korelacje istotne

obserwowane są w najdłuższych okresach, w przypadku $\delta^{13}\text{C}$ w α -celulozie można zaobserwować szczególnie istotne następujące czynniki: (1) średnia temperatura miesiąca maja roku poprzedniego, (2) opady we wrześniu listopadzie roku poprzedniego (3) liczbę godzin słonecznych w kwietniu, we wrześniu roku poprzedniego oraz styczniu, lipcu i we wrześniu danego roku. W wybranych okresach obserwujemy w większości dodatnie korelacje pomiędzy istotnymi czynnikami klimatycznymi i składem izotopowym sacharydów. Wyjątek stanowi ujemnie skorelowana temperatura maja z $\delta^{13}\text{C}$ w α -celulozie.



Ryc. 3. Stabilność w czasie zapisu wpływu czynników klimatycznych na wartość zmierzonych delt izotopowych węgla w α -celulozie. Na osi odciętych zaznaczony jest ostatni rok 36-letniego przedziału. Zmiany delt izotopowych w danym roku korelowane są ze średnią miesięczną temperaturą (T), miesięczną sumą opadów (P) i usłonecznieniem w danym miesiącu (S). Skrótów nazw miesięcy oznaczają miesiące roku poprzedniego (duża czcionka) lub roku bieżącego (mała czcionka), w których współczynniki korelacji były najwyższe i istotne w dłuższym czasie ($p < 0,05$)

Fig. 3. Test of stability in time of the climatic signals (T-mean monthly temperature, P-monthly amount of precipitation, S-monthly number of hours of sunshine) recorded in carbon isotope composition of α -cellulose. The abscissa is marked the last year of 36-years' period of time. Values of the previous year are labeled with capital letters



Ryc. 4. Stabilność w czasie zapisu wpływu czynników klimatycznych na wartość zmierzonych delt izotopowych węgla w glukozie. Na osi odciętych zaznaczony jest ostatni rok 36-letniego przedziału. Zmiany delt izotopowych w danym roku korelowane są ze średnią miesięczną temperaturą (T), miesięczną sumą opadów (P) i usłonecznieniem w danym miesiącu (S). Skróty nazw miesięcy oznaczają miesiące roku poprzedniego (duża czcionka) lub roku bieżącego (mała czcionka), w których współczynniki korelacji były najwyższe i istotne w dłuższym czasie ($p < 0,05$)

Fig. 4. Test of stability in time of the climatic signals (T-mean monthly temperature, P-monthly amount of precipitation, S-monthly number of hours of sunshine) recorded in carbon isotope composition of glucose. The abscissa is marked the last year of 36-years' period of time. Values of the previous year are labeled with capital letters

Podsumowanie

Wyniki eksperymentów potwierdzają słuszność postawionej hipotezy, że zapis zmian klimatu oraz efektu antropogenicznego ma wpływ na skład izotopowy węgla zarówno α -celulozy jak i glukozy. Powszechnie analizie poddawana jest α -celuloza wyekstrahowana z rocznych przyrostów drzew. Poziom istotności statystycznej i stabilności sygnałów klimatycznych jest zmienny

w czasie. Zmienność składu izotopowego związana jest z fizjologią sosny i zmianami w ekosystemie, w którym rosły drzewa. Badania mają charakter nowatorski i uzupełniający w stosunku do badań prowadzonych w wielu laboratoriach na świecie i mogą stanowić podstawę modelowania zmian ekosystemu w przeszłości, aby lepiej zrozumieć przyszłość.

Podziękowania

Słowa wdzięczności kierujemy w stronę Pana prof. Petera Derrika i ś.p. Pana Johna Bickertona z Wydziału Chemicznego The University of Warwick w Wielkiej Brytanii, Pana prof. Pierre Vignon, Pana dr Yoshi Nishiyamy i Pani Marie-France Marais za możliwość współpracy naukowej. Szczególnie podziękowania składamy Panu dr Zdzisławowi Bednarzowi z Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kofłątaja w Krakowie, Panu prof. Markowi Krąpcowi i Pani dr hab. Elżbiecie Szychowskiej-Krąpiec z Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, którym dziękuję za możliwość wykorzystania próbek rocznych przyrostów przygotowanych do badań w projekcie ISONET. Badania zostały finansowane w ramach projektów: MNSzWiT: N N305 016636 finansowanego przez, Young Scientists Programme, programu Marie Curie, stypendium Rządu Francuskiego Bourse de Recherche.

Literatura

- Biondi F., Waikul K. 2004. DENDROCLIM2002: A C++ program for statistical calibration of climate signals in tree-ring chronologies. *Computers & Geosciences* 30: 303-311.
- Craig H. 1954. *Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature*. *Journal of Geology*. 62: 115-149.
- Douglass A. E. 1928. *Climate and trees*. *Nature Magazine* 12: 51-53.
- Ehrlinger J., Vogel J. 1993. *Historical Aspects of Stable Isotopes in Plant Carbon and Water Relations*. W: Ehrlinger J. R., Hall A. E., Farquhar G. D. *Stable isotopes and plant carbon-water relations*. New York: Academic Press. 9-19.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C. 1951. *Carbonate-water isotopic temperature scale*. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 62:417-426.
- Fan L. 1987. *Cellulose hydrolysis*. Springer-Verlag: Berlin, New York.
- Farquhar G., Lloyd J. 1993. *Carbon and Oxygen Effects in the Exchange of Carbon Dioxide between Terrestrial Plants and Atmosphere*. W: Ehrlinger J. R., Hall A. E., Farquhar G. D. *Stable isotopes and plant carbon-water relations*. New York: Academic Press, 47-71.
- Green J. 1963. *Wood cellulose*. W: Whistler R.L. *Methods in Carbohydrate Chemistry* 3, Academic Press, New York. 9-21.
- Hałas S. 1980. *Skład izotopowy węgla*. W: Żuk W. *Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów*. Warszawa. PWN: 317-329.
- Keeling C. 1958. *The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13: 322-334.
- Krąpiec M., Jędrysek M. O., Skrzypek G., Kałużny A. 1998. *Carbon and hydrogen isotope ratios in cellulose from oak tree rings as a record of palaeoclimatic conditions in Southern Poland during the last millenium*. *Folia Quaternaria* 69: 135-150.
- Loader N., Switsur V. 1996. *Reconstructing past environmental change using stable isotopes in tree-rings*. *Botanic Journal Scotland* 48: 65-78.
- Martinelli N. 2003. *Climate from dendrochronology: latest developments and results*. *Global and Planetary Change* 40 (1-2): 129-139.
- McCarroll D., Gagen M., Loader N., Robertson I., Anchukaitis K., Los S., Young G., Jalkanen R., Kirchhefer A., Waterhouse J. 2009. *Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere* *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 1539-1547.
- McCarroll D., Loader N. 2003. *Stable isotopes in tree rings*. *Quaternary Science Reviews* 23: 771-801.
- Mook W. G. 2000. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle*, Vol 1: Introduction. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. International Atomic Energy Agency, Paris. 1-113.

- Nier A. O. 1940. *A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements*. Rev. Sci. Instrum. 11 (7): 212- 216.
- Pazdur A., Nakamura T., Pawełczyk S., Pawlyta J., Piotrowska N., Rakowski A., Sensuła B, Szczepanek M. 2007. *Carbon isotopes in tree rings: climate and human activities in the last 400 years*. Radiocarbon 49 (2): 1133-1143.
- Schweingruber F. H. 1996. *Tree rings and environment: dendroecology*. Haupt. WSL/FNP.
- Sensuła B. 2009. *Zastosowanie metod spektrometrii masowej do badania składu izotopów stabilnych węgla i tlenu w α -celulozie i glukozie z rocznych przyrostów drzew jako bioindykatorów środowiska*. praca doktorska.
- Sensuła B., Böttger T., Pazdur A., Piotrowska N., Wagner R. 2006. *Carbon and oxygen isotope composition of organic matter and carbonates in recent lacustrine sediments*. Geochronometria 25: 77-94.
- Sensuła B., Derrick P. J., Bickerton J., Pazdur A. 2009. *Mass spectrometric study of glucose and cellobiose produced during enzymatic hydrolysis of alf-cellulose extracted from oak late wood annual rings*. Rapid Comm Mass Spectrom 23 (13): 2070-2074.
- Sensuła B., Pazdur A., Bickerton J., Derrick P. J. 2011a. *Probing palaeoclimatology through quantitation by mass spectrometry of the products of enzyme hydrolysis of α -cellulose*, Cellulose 18 (2): 461-468.
- Sensuła B., Pazdur A., Marais M. F. 2011b. *First application of mass spectrometry and gas chromatography in investigation of α -cellulose hydrolysates: the influence of climate changes on glucose molecules in pine tree-rings*. Rapid Comm Mass Spectrom 25 (4): 489-494.
- Szczepanek M., Pazdur A., Pawełczyk S., Böttger T., Haupt M., Hałas S., Bednarz Z., Krąpiec M., Szychowska-Krąpiec E. 2006. *Hydrogen, carbon and oxygen isotopes in pine and oak tree rings from Southern Poland as climatic indicators in years 1900-2003*. Geochronometria 25: 67-76.
- Tcherkez G., Farquhar G., Badeck F., Ghashghaie J. 2004. *Theoretical considerations about carbon isotope distribution in glucose of C3 plants CSIRO*. Functional Plant Biology 31: 857-877.
- Urey H. C. 1947. *The thermodynamic properties of isotopic substances*. J. Chem. Soc.: 562-581.

Barbara Sensuła*, Anna Pazdur

*Barbara.sensula@polsl.pl

Zakład Zastosowań Radioizotopów, Instytut Fizyki CND, Politechnika Śląska