

Reakcje drzewostanów sosnowych na obszarze przemysłowym w pobliżu zakładów chemicznych w Kędzierzynie-Koźlu: analiza mikroskopowa powierzchni igieł

Barbara Sensula, Bartłomiej Toroń

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki pierwszych analiz składu pierwiastków deponowanych na powierzchni igieł rocznych pędów sosny przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w mikroanalizator składu pierwiastkowego próbki. Próbki pobrano w dwóch odległościach od zakładów przemysłowych: 5 km i 10 km w styczniu i we wrześniu 2013 roku. Na powierzchni igieł zaobserwowano występowanie pierwiastków i związków chemicznych o charakterze wyspowym zawierających siarkę, aluminium, glin, krzem, żelazo, magnez, potas, wapń i tytan.

Słowa kluczowe: *Pinus sylvestris*, pędy, SEM, zakłady azotowe

Abstract. Reactions of Scots pine stands in the industrial area near chemical factory in Kędzierzyn-Koźle: scanning electron microscopic analysis of the needles surface. In this paper we present the results of the first analysis of the elements deposited on the surface of pine needles using scanning electron microscopy equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy detector. Pine shoots were collected at two different distances from industrial plant 5 km and 10 km in January and September 2013. The presence of different elements and chemical compounds on the surface of the needles has insular character containing sulfur, aluminum, silicon, iron, magnesium, potassium, calcium, and titanium.

Key words: *Pinus sylvestris*, shoots, SEM, nitrogen factory

Wstęp

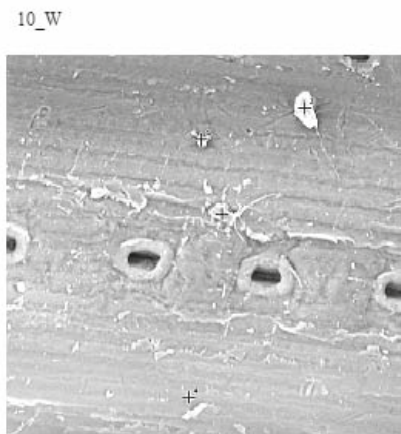
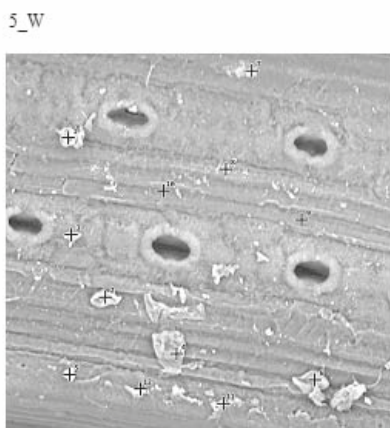
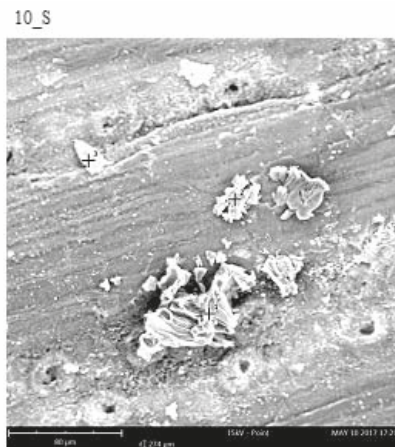
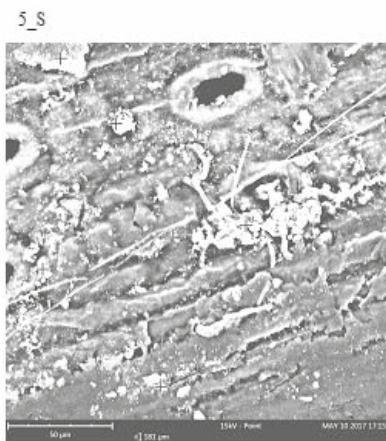
Celem badań prowadzonych od 2011 roku na obszarze w pobliżu zakładów chemicznych w Kędzierzynie-Koźlu (50°18'20"N 18°15'27"E) w ramach różnych projektów jest ocena wpływu zanieczyszczeń przemysłowych na wybrane rodzaje reakcji drzewostanu sosny zwyczajnej w wybranym obszarze przemysłowym. Celem badań z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w mikroanalizator składu pierwiastkowego próbki (SEM, EDS) jest analiza składu pierwiastkowego związków chemicznych deponowanych na powierzchni igieł rocznych pędów sosny. Rozwój przemysłu w Kędzierzynie-Koźlu w ubie-

głym wieku spowodował wzrost emisji zanieczyszczeń, a w konsekwencji również emisji zanieczyszczeń, która rosła nieprzerwanie do końca lat 80 XX wieku. Badania dendrochronologiczne i spektrometryczne z wykorzystaniem technik spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie LA-ICPMS, spektrometrii masowej izotopów stabilnych IR-MS i akceleratorowej spektrometrii mas AMS pozwoliły określić wpływ emisji zanieczyszczeń na roczne przyrosty sosny zwyczajnej w pobliżu zakładów chemicznych w Kędzierzynie Koźlu w ostatnim stuleciu (Sensuła 2015, Sensuła i in. 2017, Sensuła i Wilczyński 2017). Presja zanieczyszczeń przemysłowych znalazła odbicie w krótko- oraz średniookresowych reakcjach przyrostowych sosen. Wysoki poziom zanieczyszczeń przemysłowych w latach 1960-1990 zarejestrowany został przez drzewa w postaci trwałego spadku wielkości przyrostów, wzrostu niejednorodności corocznych reakcji przyrostowych, zmniejszenia wrażliwości drzew na krótkookresowe impulsy środowiskowe oraz poprzez zmianę składu pierwiastkowego (Na, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb) drewna (Sensuła i in. 2017). Po wyraźnym obniżeniu wielkości emitowanych zanieczyszczeń na początku lat 90. sosny bardzo szybko odreagowały zwiększając przyrost na grubość oraz wrażliwość na krótkie impulsy środowiskowe (Sensuła i Wilczyński 2017).

Prowadzone od 2011 roku badania w Instytucie Fizyki-CND Politechniki Śląskiej we współpracy z Wydziałem Leśnym Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Wydziałem Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego oraz Wydziałem Geologii Université de Liège pozwalają na wszechstronną analizę wpływu zmian klimatu oraz na analizę wpływu przemysłowej działalności człowieka od pierwszych dekad XX wieku do współczesności. W obecnym artykule podejmujemy temat analizy powierzchni igieł z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektor EDS..

Materiał i metody

Obiektem badań był drzewostan sosnowy w wieku ok. 80 lat, rosnący na linii najczęstszych w tym rejonie wiatrów, wiejących z kierunku południowo-zachodniego. Do badań wybrano stanowiska w obszarze, dla którego wcześniej zostały przeprowadzone szczegółowe analizy dendrochronologiczne drewna i analizy izotopowe zarówno rocznych przyrostów drzew, jak również rocznych pędów sosny z wykorzystaniem spektrometrii masowej. Wybrane stanowisko badawcze to obszar, w którym reakcje przyrostowe drzew w okresie wzrostu zanieczyszczeń notowanych w XX wieku obejmowały znaczący stopień redukcji rocznych przyrostów drzew. Analiza powierzchni rocznych pędów sosny pozwala na porównanie obrazu powierzchni igieł oraz na wyznaczenie jakie pierwiastki są na niej obecnie gromadzone (Parkhurst 1986), (Staszewski i in. 1994), (Hultine i Marshall 2001), (Goldstein i in. 2003). Powierzchnia igieł rocznych pędów sosny pobranych w styczniu 2013 roku (pędy powstałe w 2012 roku) i w lipcu 2013 roku (pędy powstałe w 2013 roku) została analizowana przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego pod kątem składu deponowanych pierwiastków. Próbki pobrano w dwóch odległościach od zakładów przemysłowych – 5 km i 10 km.



Ryc. 1. Powierzchnia czterech wybranych igieł sosny pobranych w styczniu (S) i we wrześniu (W) 2013 roku w odległości odpowiednio 5 i 10 km od zakładów azotowych (fot. B. Sensuła i B. Toroń)
Fig. 1. Photos of the Surface of the four selected pine needles collected in January (S) and in September (W) 2013 5 and 10 km from the nitrogen plant

Skład chemiczny zanieczyszczeń obecnych w igłach sosny został wyznaczony w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki – CND Politechniki Śląskiej. W tym celu zastosowano metodę dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Badania przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego PhenomWorld ProX wyposażonego w spektrometr EDS (Goldstein in. 2003). Napięcie przyspieszające elektrony używane w trakcie pomiarów wynosiło 15 kV. Skład chemiczny oznaczany jest z obszaru o powierzchni $2,5 \mu\text{m}^2$ na podstawie analizy spektrum energii promieniowania rentgenowskiego. Zdjęcia z przykładowych pomiarów prezentuje rycina 1.

Wyniki

Koncentracja cząstek deponowanych na igłach zimą jest inna niż cząstek deponowanych latem. Związki chemiczne mogą wpływać na przewodność aparatów szparkowych (Parkhurst 1986, Staszewski i in. 1994). Porównując rozmiar deponowanych cząstek można zauważyć, że cząstki których rozmiar jest mniejszy niż rozmiar aparatu szparkowego mogą łatwo wnikać do wnętrza igieł, uczestniczyć w procesach fizjologicznych sosny i być transportowane do innych organów (Parkhurst 1986). Analiza obrazu powierzchni igieł pokazała, że szczególnie zimą aparaty szparkowe mogą być blokowane przez związki chemiczne deponowane na igłach.

Analiza składu pierwiastkowego składu związków chemicznych zdeponowanych na igłach została przedstawiona w tabeli (tab.). W każdej próbie wybrano po jednym punkcie odniesienia, tzw „tło pomiaru”, który nie zawierał innych pierwiastków niż węgiel i tlen. Pozostałe punkty pomiarowe zostały zlokalizowane w obszarach, na których zaobserwowano wyspowe występowanie związków chemicznych. Stwierdzono występowanie pierwiastków i związków chemicznych zawierających siarkę, aluminium, krzem, żelazo, magnez, potas, wapń i tytan (ryc. 2) mogących pochodzić z tzw. wysokiej i niskiej emisji. Związki chemiczne i pierwiastki często przenoszone przez wiatr, wraz z opadem pyłu, deszczu i śniegu mogą być deponowane na igłach sosny. Zaobserwowano, że dla próbek pobranych w odległości około 5 km od zakładów przemysłowych związki chemiczne deponowane na igłach charakteryzuje wyższa zawartość siarki, potasu, krzemu, żelaza i aluminium (ryc. 2).

Podsumowanie

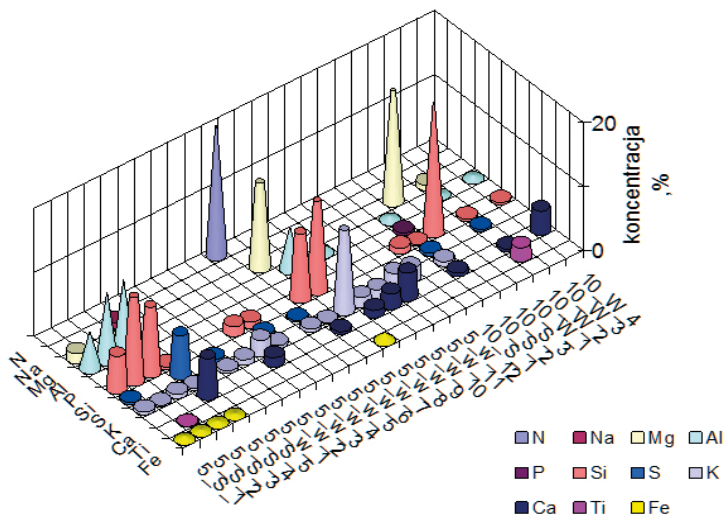
Badania z wykorzystaniem metod SEM pozwoliły na analizę powierzchni igieł sosny rosnącej w odległości 5 i 10 km od zakładów przemysłowych. Zaobserwowano różnice w składzie związków chemicznych deponowanych na igłach sosny pobranych zimą i pod koniec lata 2013 roku. Przeprowadzone badania stanowią uzupełnienie analiz dendrochronologicznych i spektrometrycznych prowadzonych na tym obszarze od 2011 roku.

Tab. 1. Skład pierwiastkowy związków chemicznych zdeponowanych na powierzchni igieł pędów sosny rosnących w pobliżu zakładów azotowych w Kędzierzynie-Koźlu

Table 1. Elemental composition of chemical compounds deposited on the surface of the pine needles growing nearby nitrogen company in Kędzierzyn-Koźle

Odległość	data poboru próbki	nazwa próbki	skład pierwiastkowy												
			C	O	N	Na	Mg	Al	P	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
5 km	styczeń 2013	5_S_1	x	x			x	x		x	x	x			x
		5_S_2	x	x				x		x		x		x	x
		5_S_3	x	x			x	x		x		x			x
		5_S_4	x	x		x		x		x	x	x	x		x
		5_S_5	x	x											
	wrzesień 2013	5_W_1	x	x								x	x		
		5_W_2	x	x									x		

Odległość	data poboru próbki	nazwa próbki	skład pierwiastkowy													
			C	O	N	Na	Mg	Al	P	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	
5 km	wrzesień 2013	5_W_3	x	x							x		x	x		
		5_W_4	x	x							x	x	x			
		5_W_5	x	x												
		5_W_6	x	x	x							x	x			
		5_W_7	x	x			x			x		x	x			
		5_W_8	x	x				x		x		x				x
		5_W_9	x	x				x				x	x			
		5_W_10	x	x				x					x	x		
		5_W_11	x	x									x	x		
		5_W_12	x	x									x			
10 km	styczeń 2013	10_S_1	x	x							x					
		10_S_2	x	x				x	x	x	x	x	x			
		10_S_3	x	x			x			x						
	wrzesień 2013	10_W_1	x	x												
		10_W_2	x	x			x	x		x	x		x	x		
		10_W_3	x	x												
		10_W_4	x	x					x		x			x		



Ryc. 2. Koncentracja pierwiastków w związkach chemicznych zdeponowanych na powierzchni igieł sosny rosnącej w odległości 5 i 10 km od zakładów przemysłowych w Kędzierzynie-Koźlu
Fig. 2. Concentration of elements in chemical compounds deposited on the surface of pine needles, grow-

Podziękowania

Badania były finansowane i przeprowadzone w ramach projektów Narodowego Centrum Nauki pt. „Drzewa jako bioindykatory przemysłowych zanieczyszczeń powietrza w okresie wdrażania pro-ekologicznej polityki na obszarze Śląska” (DEC-2011/03/D/ST10/05251) i Programu Wykonawczego na lata 2014-2016 oraz 2017-2019 do umowy o współpracy między Rządem Rzeczypospolitej Polskiej a Rządem Wspólnoty Francuskiej Belgii, Rządem Regionu Walonii i Komisją Współnotową Francuską Regionu Stołecznego Brukseli.

Literatura

- Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Berlin: Springer-Verlag.
- Hultine K.R., Marshall J.D. 2001. A comparison of three methods for determining the stomatal density of pine needles Journal of Experimental Botany 52 (355): 369-373.
- Parkhurst J. 1986. Internal leaf structure: a three dimensional perspective. W: Givnish T.J. (red.). On the economy of plant form and function. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 215-250.
- Sensuła B. 2015. Spatial and short-temporal variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ and water-use efficiency in pine needles of the three forests along the most industrialized part of Poland Water Air Soil Pollut. 226 (11) art. 362: 1-13.
- Sensuła B., Wilczyński S. 2017. Climatic signals in tree-ring width and stable isotopes composition of *Pinus sylvestris* L. growing in the industrialized area nearby Kędzierzyn-Koźle. Geochronometria 44 (1): 240-255.
- Sensuła B., Wilczyński S., Monin L., Allan M., Pazdur A., Fagel N. 2017. Variations of tree ring width and chemical composition of wood of pine growing in the area nearby chemical factories Geochronometria 44 (1): 226-239.
- Staszewski T., Godzik S., Poborski P. 1994. Physico-Chemical Characteristics of Pine Needle Surfaces Exposed to Different Air Pollution Sources. W: Percy K.E., Cape J., Jagels R., Simpson C.J. (red.). Air Pollutants and the Leaf Cuticle. 341-349.

Barbara Sensuła¹, Bartłomiej Toroń²

¹ Politechnika Śląska, Zakład Zastosowań Radioizotopów

² Politechnika Śląska, Zakład Fizyki Ciała Stałego

* barbara.sensula@polsl.pl