

Porównanie zawartości pierwiastków ciężkich w drewnie sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) w okresie przed i po wybuchu w elektrowni jądrowej w Czarnobylu

Ewa Sapięja, Wojciech Kędziora, Robert Tomusiak, Tomasz Zielenkiewicz, Andrzej Radomski, Emil Archanowicz

Abstrakt. Największa w dziejach ludzkości katastrofa jądrowa w Czarnobylu w 1986 roku spowodowała skażenia radioaktywne na znacznym obszarze. Tereny w sąsiedztwie elektrowni, które zakumulowały największe ilości pierwiastków metali ciężkich, zostały wyludnione i wyłączone z funkcjonowania poprzez utworzenie Strefy Zamkniętej. Obecnie na jej terenie zajmującym obszar ponad 2 040 km² nie prowadzi się typowej gospodarki leśnej. Celem niniejszej pracy jest określenie składu pierwiastkowego oraz porównanie zawartości pierwiastków ciężkich w drewnie sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) z okresu przed i po wybuchu reaktora. Badania przeprowadzono dla 100-letnich sosen rosnących w Strefie Zamkniętej. Za materiał porównawczy posłużyły sosny rosnące na terenie Mazurskiego Parku Krajobrazowego. Materiał empiryczny stanowiły wywierty dordzeniowe pobrane z pnia głównego z wysokości 1,30 m od podstawy drzewa. Próbkki drewna zostały przygotowane do analiz dendrochronologicznych. Pomierzono szerokości słojów rocznych odłożonych w latach 1962-2010. Do określenia składu pierwiastkowego próbek drewna wykorzystano niedestrukcyjną i wielopierwiastkową metodę analizy — spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej (XRF - X-Ray Fluorescence) umożliwiającą wykrycie 77 pierwiastków.

Słowa kluczowe: Strefa Zamknięta Czarnobyl, pierwiastki ciężkie, drewno, spektrometria fluorescencji rentgenowskiej

Abstract. The largest in history, nuclear catastrophe in Chernobyl in 1986 resulted in radioactive contamination over a large area. The land in the vicinity of power plants that accumulated the largest quantities of radionuclides, have been depopulated and excluded from the operation by creating a restricted zone. Now in its territory covering an area of over 2040 km² there is no typical forest management. The purpose of these studies is to determine the elemental composition and compare the content of heavy elements in the wood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from the period prior and after the reactor explosion. The studies were conducted for the hundred year old pines growing in the zone. Reference material was used for growing pine trees in the Masurian Landscape Park.

The empirical material consists of increment cores taken from main stem at height of 1.30 m from the base of the tree. Wood samples were prepared for dendrochronological analysis. Tree ring widths were measured for 24 years periods prior and after the Chernobyl accident. To determine the elemental composition of wood samples used for non-destructive and a multi-method analysis - X-ray fluorescence spectrometry (XRF - X-Ray Fluorescence) which allow detection of 77 elements.

Key words: Chernobyl Exclusion Zone, heavy elements, wood, X-ray fluorescence spectrometry

Wstęp

Dendrochemiczna analiza drewna jest powszechnie stosowana do określania wpływu czynników środowiskowych na zawartość różnych pierwiastków w drewnie w zależności od czasu działania danego czynnika. Jest to ważne z punktu widzenia np. ochrony środowiska — obecność w drzewie wielu pierwiastków w nadmiarze może oznaczać olbrzymie zagrożenie dla rośliny, podobnie z resztą jak i ich niedobór, który także może być skutkiem zanieczyszczeń (nadmiar jednego pierwiastka może „blokować” pobór innego). Tego typu badania są często prezentowane w literaturze, najczęściej z zastosowaniem nowoczesnych technik analizy instrumentalnej. Guyette et al. (1991) wykonali analizy dendrochemiczne spektrometrem atomowej spektroskopii absorbcyjnej (AAS). Watmough i Hutchinson (1999) wykorzystali do tego celu plazmę sprzężoną indukcyjnie ze spektrometrem mas (ICP-MS). Nowocześniejszą wersję tego urządzenia, z przystawką ablacji laserowej, zastosowali Watmough et al. (1998). Uzyskane dzięki analizie dendrochemicznej zawartości różnych pierwiastków mogą być także traktowane jak znacznik pewnych wydarzeń o charakterze globalnym, np. wybuchów wulkanów (Padilla, Anderson 2002).

Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF) w ostatnich czasach zyskuje coraz większą popularność w analizie drewna ze względu na szybkość pomiaru i niedestrukcyjny charakter (Zawadzki et al. 2010). Nie wymaga również pracochłonnej metodyki przygotowania próbki do pomiaru. Dodatkowym udogodnieniem jest możliwość wykonywania pomiarów liniowych oraz mapowania. Jednakże zastosowanie w dendrochemicznej analizie drewna tej techniki jest raczej niespotykane ze względu na jakościowy charakter pomiarów z uwagi na problemy z kalibracją. W spektrometrach typu ED-XRF (ang. Energy-Dispersion X-Ray Fluorescence) najczęściej stosowane są matryce skalibrowane na wzorce glebowe i metaliczne. Charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi od anizotropowego drewna. Co prawda w literaturze można znaleźć prace na ten temat z użyciem, niektórych wariantów tej techniki, np.: Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (Vives et al. 2005) lub Particle Induced X-Ray Emission (Harju et al. 1997). Jednak wykorzystują one odmienne źródła energii.

W niniejszej pracy spektrometr ED-XRF został użyty do identyfikacji oraz do jakościowego potwierdzenia zmiany obecności niektórych pierwiastków ciężkich w drewnie sosny w związku z uznawaną za największą na świecie katastrofę jądrową w Czarnobylu z 1986 roku. Katastrofa spowodowała skażenia radioaktywne na znacznym obszarze. Tereny w sąsiedztwie elektrowni, które zakumulowały największe ilości radionuklidów, zostały wyludnione i wyłączono z funkcjonowania poprzez utworzenie Strefy Zamkniętej. Na tym terenie lasy zajmują blisko 70% powierzchni. Lasy odgrywają olbrzymią rolę w adsorpcji i redystrybucji metali ciężkich, a także w stabilizacji i samoczyszczaniu się ekosystemów. Charakteryzują się przy tym dużą wrażliwością radiacyjną w porównaniu z innymi fitocenozami (Bojko 2006). Wrażliwość drzewostanów iglastych, które zajmują większość powierzchni leśnej na terenie Strefy jest 5-10 razy większa niż liściastych, a gatunkiem najbardziej wrażliwym na zanieczyszczenia radiacyjne jest sosna zwyczajna (Kaletnyk et al. 1999).

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu katastrofy na zmiany obecności pierwiastków ciężkich związanych z energetyką jądrową w słojach rocznych sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) w drzewostanach sosnowych Czarnobylskiej Strefy Zamkniętej. Znajomość tego wpływu może być przydatna do określenia m. in. wrażliwości drzew na zanieczyszczenia badanymi pierwiastkami oraz próby zdefiniowania przedziału czasowego w którym utrzymują się niekorzystne oddziaływania po zaistnieniu katastrofy.

Materiały i metody

Do badań wytypowano stuletni drzewostan sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) rosnący na siedlisku odpowiadającym borowi świeżemu według klasyfikacji stosowanej w polskim leśnictwie (Brożek, Zwydak 2003). Jest to siedlisko typowe dla sosny na obszarze Strefy Zamkniętej w Czarnobylu. Drzewostan znajdował się w odległości około 15 km na południe od elektrowni na obszarze gdzie skażenie Cs-137 określono po awarii na 15-40 Ci/km², a Sr-90 na 40-100 kBq/km². Za materiał

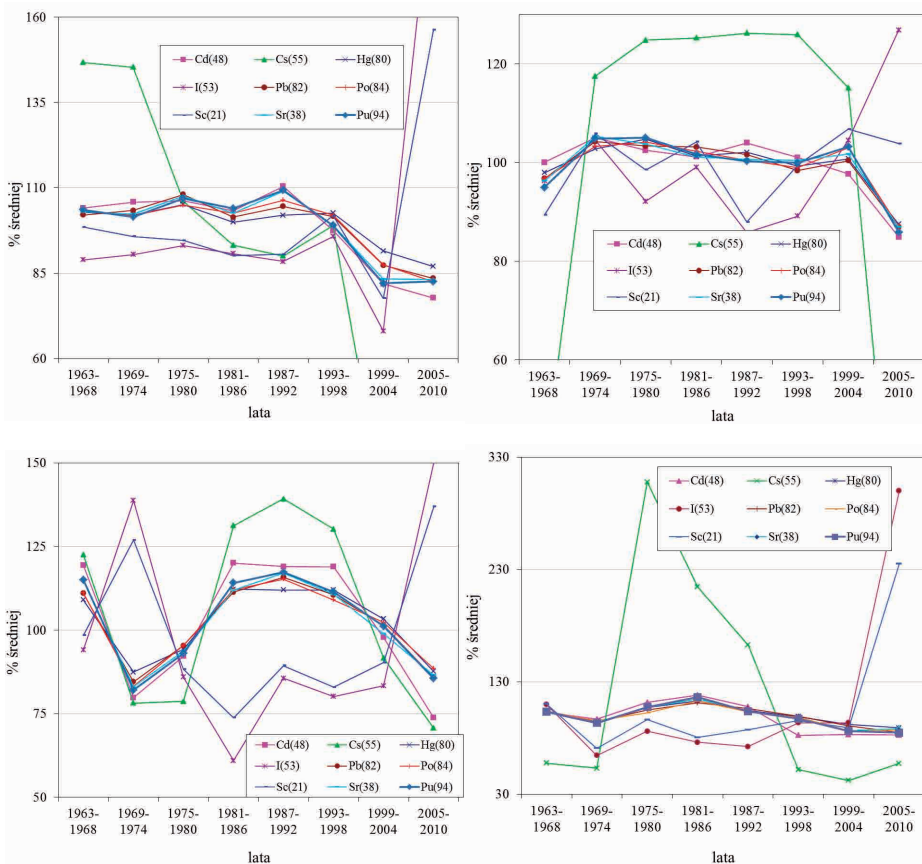
porównawczy posłużył drzewostan w podobnym wieku, rosący w Polsce na tym samym siedlisku na terenie Mazurskiego Parku Krajobrazowego. Na tym terenie skażenie Cs-137 po awarii czarnobylskiej nie przekraczało 10 kBq/km². W obu drzewostanach wytypowano po cztery drzewa z najwyższych klas biosocjalnych nie wykazujących żadnych objawów chorobowych. Z wysokości 1,30 m od podstawy pnia pobrano wywierty dordzeniowe za pomocą świdra Presslera. Próbki drewna zabezpieczono i przewieziono do laboratorium przyrostowego, gdzie zostały wyglądzone i zeskanowane. Na skanach wywiertów dokonano pomiaru szerokości słoju rocznych z wykorzystaniem programu Coorecorder. Dokładne określenie szerokości słoju rocznych było niezbędne do dalszego etapu badań techniką spektrometrii XRF. Pozwoliło na przyporządkowanie punktów pomiarowych dla konkretnych słoju rocznych oraz utworzenie przedziałów czasowych. Próbki drewna sosen rosnących z Czarnobyla oznaczono numerami od 1 do 4, natomiast referencyjne, z Mazurskiego Parku Krajobrazowego — od 5-8.

Do analizy zawartości pierwiastków ciężkich w drewnie sosen użyto spektrometru fluorescencji rentgenowskiej XRF firmy Spectro, model Midex M. Do badań wykorzystano metodę pomiaru liniowego, który przeprowadzono z zastosowaniem kolimatora z przesłoną 0,2 mm, co jest równoznaczne ze średnicą powierzchni naświetlanej jednego punktu, z których składały się linie pomiarowe. Czas naświetlania jednego punktu wynosił 30 sekund. W drewnie sosen identyfikowano i analizowano następujące pierwiastki: kadm, cez, rtęć, jod, ołów, polon, pluton, skand i stront. Niektóre z nich są obecne w szeregach promieniotwórczych, inne są produktem rozpadu cięższych jąder na znacznie mniejsze. Wynikiem badań spektrometrycznych jest tzw. ilość zliczeń dla danego pierwiastka, przypadającego na okres 30 sekund.

Wyniki

Wynikiem badań spektrometrycznych była tzw. ilość zliczeń dla danego pierwiastka. Każdy punkt pomiarowy przedstawiony na wykresach to stosunek uśrednionych wartości ilości zliczeń dla ośmiu przedziałów czasowych obejmujących sześć kolejnych przyrostów rocznych do średniej ilości zliczeń z całego badanego okresu.

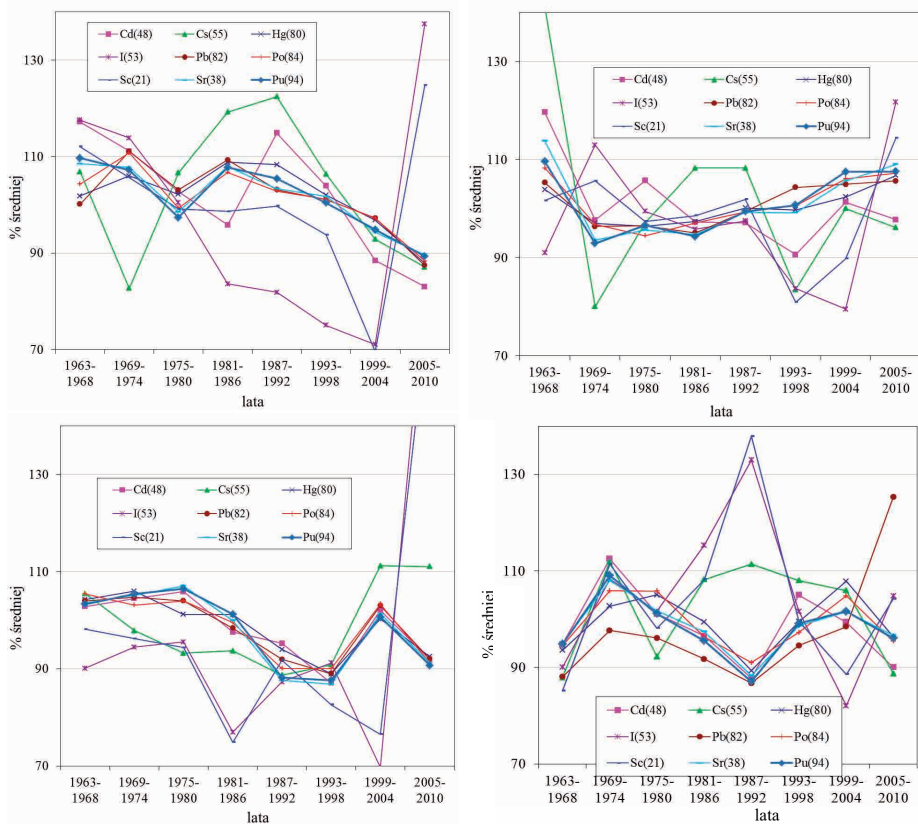
Na rycinie 1 dla próbki nr 1 zaobserwować można, że rozkład badanych pierwiastków na przyrostach rocznych (z wyjątkiem cezu, skandu i jodu) wykazuje podobny przebieg. Pomiedzy przedziałami czasowymi 1981-1986 a 1987-1992 następuje wzrost zawartości plutonu, polonu, ołowiu, rtęci, strontu i kadmu. Jest to wzrost, ale przekraczający średnią najwyższą o 10%. Wartość w przedziale czasowym 1987-1992 dla niektórych z tych sześciu pierwiastków nie jest maksymalna. W następnych latach obserwowany jest spadek do wartości poniżej średniej. W przypadku jodu i skandu obserwujemy znaczny wzrost. Dla okresu 2005-2010 wartość dla jodu wynosi 204%, a dla skandu 156%. Dla cezu w latach 1997-2010 wartość procentowa średniej wynosiła poniżej 60%. Dla próbki nr 2 zauważalny jest wzrost zawartości cezu od 39% w latach 1969-2004. Po roku 2004 jego wartość spadła do 8,5%. Także obserwowana tendencja dla pierwiastków z wyjątkiem cezu, jodu i skandu jest podobna, przy czym zależności dla kadmu są nieco inne, tylko w przypadku tego pierwiastka po roku katastrofy następuje niewielki skok wartości. Wyraźny spadek następuje dopiero w ostatnim badanym przedziale czasowym. Zwłaszcza dla cezu w latach 2005-2010 wartość procentowa średniej była poniżej 60%. Dla próbki 3 przypomina w wielu szczegółach tendencję dla próbki nr 1. Dla większości pierwiastków w przedziale 1987-1992 występuje maksimum lokalne, także dla cezu, który w tym wypadku charakteryzuje się tendencją bardziej zbliżoną do tej zaobserwowanej dla plutonu, polonu, ołowiu, rtęci, strontu i kadmu. Kadm i rtęć posiadają takie maksimum już w przedziale 1981-1986. Dla jodu i skandu maksimum przypada na okres 2005-2010, po zamknięciu elektrowni jądrowej w Czarnobylu i wynosi odpowiednio 150% oraz 136%. Dla próbki nr 4 obserwacje powtarzają się, z tym, że maksimum dla sześciu pierwiastków o zbliżonej tendencji występuje w przedziale 1981-1986, potem następuje spadek. Wyjątek stanowi cez, dla którego odnotowano olbrzymi wzrost ilości zliczeń, ale na długo przed datą katastrofy (1975-1980). Zmiany dla cezu jodu i skandu na wszystkich czterech rysunkach wydają się być niepowiązane ze sobą.



Ryc. 1. Zmiany ilości zliczeń badanych pierwiastków w próbkach z Czarnobyla
Fig. 1. Changes in the number of counts analyzed elements in the samples from Chernobyl

Sytuacja przedstawiona na rycinie 2 dla próbki nr 5 pod pewnymi względami przypomina próbki pobrane w okolicach Czarnobyla. Pluton, polon, ołów, rtęć, stront i kadm charakteryzują się bardzo zbliżonym przebiegiem, jednak podobieństwo jest mniejsze niż na poprzednich rysunkach. Zwłaszcza zależności dla kadmu odróżniają go od pozostałych pięciu pierwiastków. W przedziale 1987-1992 występuje dla tego pierwiastka maksimum lokalne, podczas gdy dla pozostałych pięciu to maksimum występuje w przedziale wcześniejszym. Rozkład dla jodu, skandiu i cezu wydaje się być niepowiązany. W przypadku próbki nr 6 nie zaobserwowano maksimum w przedziałach, w których w poprzednich przypadkach występowało. Można znaleźć pewne podobieństwa między niektórymi pierwiastkami, ale nie są one zaznaczone tak silnie, jak na poprzednich rysunkach. Cez zachowuje się inaczej jego maksimum przypada na okres 1963-68 i wynosi 141%. Podobna sytuacja występuje dla próbki nr 7 w tym wypadku podobieństwa między sześcioma wspomnianymi wyżej pierwiastkami są większe. Nie występują jednak maksima odpowiadające przedziałowi obejmującemu rok katastrofy. Zawartości tych pierwiastków wręcz zmniejszają się. Wyjątkiem są jod i skand, dla których w latach 2005-2010 wystąpiło maksimum i wyniosło 180% oraz 167%. Nie-

spotykana dla innych próbek sytuacja ma miejsce dla próbki nr 8. W przedziale czasowym bezpośrednio po katastrofie pluton, polon, ołów, rtęć, stront i kadm wykazują minimum, natomiast pozostałe trzy pierwiastki bardzo duże maksimum.



Ryc. 2. Zmiany ilości zliczeń badanych pierwiastków w próbkach z Mazur
Fig. 2. Changes in the number of counts analyzed elements in the samples from Mazury

Podsumowanie

W trzech spośród czterech analizowanych próbek drewna, pozyskanych z sosen z Czarnobyla wykazano wzrost zawartości plutonu, polonu, ołowiu, rtęci, strontu i kadmu w przedziale czasowym obejmującym rok katastrofy albo bezpośrednio po niej następującym. Fakt ten, a także wyjątkowe podobieństwo zmian zawartości tych pierwiastków świadczy o tym, że katastrofa przyczyniła się do zmian zawartości tych pierwiastków w badanym drewnie. Po katastrofie zawartości tych pierwiastków, poza jednym przypadkiem, stopniowo maleją. Nie można tego samego zaobserwować dla próbek referencyjnych pobranych w Polsce na terenie Mazurskiego Parku Krajobrazowego.

Mniej lotne związki badanych pierwiastków odkładają się w zauważalnych ilościach tylko w niewielkiej odległości od ich źródła. Bliska obecność działającej elektrowni w Czarnobylu przez cały badany okres powodowała odkładanie się radioaktywnych izotopów wymienionych wyżej sześciu pierwiastków, co powoduje takie ścisłe zależności między nimi. W próbkach odniesienia zależności te nie są takie widoczne.

Tendencje zmian dla pozostałych trzech pierwiastków (cezu, jodu i skandu) są wyjątkowo niepowtarzalne i trudno wiązać je z katastrofą, czy choćby samą obecnością elektrowni. Przyczyną tej różnicy może być chociażby np. okres połowicznego rozpadu jodu, który wynosi 8 dni. Jedynie znaczne podwyższenie zawartości jodu i skandu w ostatnim badanym przedziale czasowym występuje we wszystkich próbkach, co skłania do wniosku, że badane próbki drewna mogły być zanieczyszczone śladową ilością łyka, które ma większe zdolności akumulacyjne tych pierwiastków (Thiry et al. 2002). Różnice w średnich ilościach zliczeń tych trzech pierwiastków w próbkach pobranych w okolicy Czarnobyla i próbkach odniesienia nie są znaczące. Fluktuacje zawartości jodu, skandu i ceszu mogą być także spowodowane innymi czynnikami, niezwiązanymi z obecnością elektrowni. Przesunięcia w czasie maksymalnych wartości zawartości poszczególnych pierwiastków w drewnie sosny mogą być związane z zależnością symbiotyczną sosny z grzybami mikoryzowymi ektotroficznymi. Mikoryza umożliwia dostarczenie grzybom produktów fotosyntezy dając w zamian sole mineralne. Grzyby mikoryzowe odznaczają się zdolnościami neutralizującymi substancje toksyczne i metale ciężkie (Bach, Frazik - Adamczyk 2006). W wyniku awarii reaktora elektrowni jądrowej w Czarnobylu do gleby przedostała się podwyższona dawka metali ciężkich, które mogły zostać zakumulowane przez grzyby. Prawdopodobnym się wydaje uwolnienie zgromadzonych pierwiastków ciężkich po upływie określonego czasu, które mogły zostać wchłonięte przez drewno.

Literatura

- Bach A., Frazik-Adamczyk M. 2006. *Charakterystyka zagrożeń zieleni miejskiej z szczególnym uwzględnieniem zieleni w ciągach komunikacyjnych*. Opracowanie dla Urzędu Miasta Krakowa, Wydział Gospodarki Komunalnej i Ochrony Środowiska.
- Bojko S. 2006. *Gospodarka leśna w warunkach skażenia radioaktywnego*. Sylwan 150 (11): 30-39.
- Brożek S., Zwydak M. 2003. *Atlas gleb leśnych polski*. Centrum Informacyjne Lasów Państwowych, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. Warszawa.
- Padilla K. L., Anderson K. A. 2002. *Trace element concentration in tree-rings biomonitored centuries of environmental change*. Chemosphere 49: 575-585.
- Guyette R. P., Cutter B. E., Henderson G. S., 1991. *Long-term relationships between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red cedar*. J. Environ. Qual. 20.: 146-150.
- Harju L., Lill J. O., Saarela K. E., Heselius S. J., Hernberg F. J., Lindroos A. 1997. *Analysis of trace elements in trunk wood by thick-target PIXE using dry ashing for preconcentration*. Fresenius J of Anal. Chem. 358: 523-528
- Kaletnyk M. M., Patlay I. M., Krasnov V. P. 1999. *Osnovy lisovoi radioekologii*. Kyiv: Yarmarok.
- Thiry Y., Goor F., Riesen T. 2002. *The true distribution and accumulation of radiocaesium in stem of Scots pine (Pinus sylvestris L.)*. J. Environ. Radioactivity 58: 243-259
- Watmough S. A., Hutchinson T. C., Sager E. P. S. 1998. *Changes in tree ring chemistry in sugar maple (Acer saccharum) along an urban-rural gradient in southern Ontario*. Environ. Poll. 101: 381-390.
- Watmough S. A., Hutchinson T. C. 1999. *Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years*. Environmental Pollution 104: 79-88.
- Vives A. E. S., Silva M. C., Medeiros J. G. da S., Tomazello Filho M., Barroso R. C., Zucchi O. L. A. D., Moreira S. 2005. *Accumulation of elements in annual tree rings measured by synchrotron x-ray fluorescence analysis*. X-Ray Spectrom. 34: 411-416.
- Zawadzki J., Zielenkiewicz T., Radomski A., Witomski P., Drożdżek M. 2010. *Testing content of copper in scots pine wood (Pinus sylvestris L.) after preservative treatment*. Wood Research 5 (4): 91-100.

Ewa Sapieja^{1*}, Wojciech Kędziora², Robert Tomusiak³, Tomasz Zielenkiewicz¹, Andrzej Radomski¹, Emil Archanowicz⁴
sapieja.ewa@gmail.com

¹Katedra Nauki o Drewnie i Ochrony Drewna, Wydział Technologii Drewna SGGW,

²Sekcja Biometrii Leśnej Koła Naukowego Leśników Wydział Leśny, SGGW,

³Samodzielny Zakład Dendrometrii i Nauki o Produkcyjności Lasu, Wydział Leśny, SGGW,

⁴Katedra Technologii, Organizacji i Zarządzania w Przemśle Drzewnym, Wydział Technologii Drewna, SGGW