Drzewa jako archiwum izotopowe klimatu i wpływu człowieka na środowisko

Sławomira Pawełczyk, Anna Pazdur, Barbara Sensuła, Ryszard J. Kaczka

Abstrakt. Metody izotopowe są w ostatnich latach powszechnie stosowane w wielu dziedzinach badań. Pozwalają one między innymi na rekonstrukcje środowiska, w tym zmian klimatu. Drzewa są doskonałym materiałem badawczym ze względu na powszechność występowania i wynikającą ze słoistości roczną rozdzielczość czasową badań. Poza tym pozwalają one badać nie tylko stan obecny, ale również są źródłem informacji o przeszłości.

Dla obszaru Karpat podjęte zostały badania zmian składu izotopowego węgla i tlenu w α -celulozie przyrostów rocznych świerków (*Picea Abies* L.) w czasie ostatnich 150 lat. Artykuł prezentuje metodykę badań izotopowych oraz wyniki analiz zmian składu izotopowego tlenu dla obszaru Tatr w latach 1950-2009.

Słowa kluczowe: przyrosty roczne, izotopy stabilne, klimat, antropopresja

Abstract. Isotopic methods in recent years are widely used in many different fields of research. They allow, among other, for reconstructions of climate and environment changes. Trees are an excellent research material because of universality of occurrence and temporal resolution of studies. In addition, they allow to study not only the current state, but also are source of information about the past.

Investigations of stable isotopic C and O compositions in α -cellulose extracted from tree rings of spruce (*Picea Abies* L.) growing in the Carpatian Mopuntains were undertaken for the last 150 years. Paper presents methodology of isotopic composition investigations and results of isotopic measurements for Tatras in the years 1950-2009.

Key words: tree rings, stable isotopes, climate, anthropopressure

Wstęp

ARTYKUŁY / ARTICLES

Każdy przyrost roczny stanowi archiwum informacji o środowisku, w jakim ten słój był tworzony. Przyrosty roczne są między innymi bogatym źródłem informacji paleoklimatycznych, jak również podstawą do monitorowania zmian środowiska, zwłaszcza stanu atmosfery. Analiza przyrostów rocznych drzew może być wykorzystywana w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska, a także w tworzeniu prognoz ekologicznych i klimatycznych. W związku z tym, przez ocenę natury zmian w szerokości przyrostów rocznych, jest możliwe, odtworzenie pewnych aspektów minionych zmian środowiska. Często celem zapewnienia pełnego obrazu warunków środowiskowych wymagana jest znajomość innych niż szerokość przyrostów rocznych mierzalnych wielkości. Takimi wielkościami fizycznymi mogą być zmiany stosunków izotopów w poszczególnych słojach. W ostatnich latach stosunki stabilnych izotopów węgla (¹³C/¹²C), tlenu (¹⁸O/¹⁶O) i wodoru (²H/¹H) stały się ważnymi narzędziami w dziedzinie badań globalnych zmian klimatu i środowiska. Na przykład stosunek ¹³C/¹²C w CO₂ w atmosferze w ciągu ostatnich 200 lat zmienił się o około 1,5‰. Takie zmiany, choć bardzo małe są wykrywalne przy użyciu techniki spektrometrii mas (Ghosh, Brand 2003).

Spektrometria mas bywa nazywana królową nauk analitycznych ze względu na wysoką czułość,

nieporównywalnie niską granicę wykrywalności oraz różnorodność zastosowań. Historia spektrometrii mas rozpoczęła się ponad 100 lat temu. Wraz z udoskonaleniem aparatury i metod pomiaru zwiększał się zakres zagadnień, w których znalazła ona zastosowanie. Skład izotopowy pierwiastka wyraża się przy pomocy wielkości δ zdefiniowanej jako względna różnica pomiędzy stosunkiem izotopowym w próbce i we wzorcu wyrażona w promilach. Skład izotopowy pierwiastka *X*, który zawiera dwa izotopy: cięższy X_2 i lżejszy X_1 , których stężenie w próbce wynosi odpowiednio: $[X_2]_{pr}$ i $[X_1]_{pr}$, wyraża się zwykle wzorem:

$$\delta^{m} X = \frac{R_{pr} - R_{wz}}{R_{wz}} \cdot 1000\%$$

gdzie:

m — liczba masowa izotopu cięższego, X — symbol chemiczny pierwiastka,

-

$$R = \frac{\lfloor X_2 \rfloor}{\lfloor X_1 \rfloor} - \text{stosunek stężenia izotopu cięższego do stężenia izotopu lżejszego odpowiednio w próbce lub wzorcu.}$$

Nier i Gulbransen (1939) zauważyli różnice stosunku izotopowego ¹³C/¹²C w różnych rezerwuarach uczestniczących w obiegu węgla. Urey (1947) wykazał, że izotopowe zmiany między rezerwuarami są konsekwencją różnic w chemicznych i fizycznych własnościach różnych izotopowo cząsteczek. Jako pierwszy zasugerował on możliwość istnienia sygnałów klimatycznych w δ^{13} C. Różne aspekty zmian stosunku izotopowego ¹³C/¹²C w materii organicznej były rozważane przez wielu innych badaczy. Z badań tych jasno wynika, że jednym z istotnych etapów obiegu węgla, który przyczynia się zarówno bezpośrednio, jak i pośrednio do zmiany stosunku izotopowego ¹³C/¹²C zawierającej węgiel materii jest wiązanie węgla podczas fotosyntezy przez rośliny lądowe i morskie (Craig 1954; Wickman 1956; Park, Epstein 1960; Switsur, Waterhouse 1998). Dla roślin reprezentujących szlak C3, do których zalicza się drzewa, δ^{13} C przyjmuje wartości z zakresu -23 -34‰ (Schidlowski 1995). Przyczyną typowego zubożenia tkanek roślinnych w izotop ¹³C w stosunku do atmosferycznego CO₂, którego δ^{13} C wynosi około -8‰, są efekty kinetyczne (Deines 1980).

Jednym z szeroko stosowanych modeli zaproponowanych do wyjaśnienia zmian stosunków izotopowych w przyrostach rocznych drzew jest model opisany przez Franceya i Farquhara (1982). Według tego modelu podczas wnikania przez szparkę atmosferycznego CO_2 początkowy skład izotopowy jest modyfikowany przez procesy frakcjonowania. Liściowy CO_2 jest następnie poddawany dalszemu frakcjonowaniu przez enzymy, które działają jako część procesu asymilacji.

Istotną rolę w kształtowaniu końcowego skład izotopowego roślin odgrywa dyfuzja CO_2 do wnętrza liścia. Zapas dwutlenku węgla wykorzystywanego w procesie fotosyntezy jest regulowany przez szparki i jest on związany z warunkami środowiskowymi i stratą wody. Na przykład w wyższej temperaturze przewodność szparek obniża się. W warunkach ciepłych i suchych, kiedy szparki są zamknięte i nie jest możliwa dyfuzja, przyjmujące CO_2 enzymy przyjmują również cięższy izotop ¹³C. Prowadzi to do wzbogacenia materii organicznej w izotop cięższy — wartości δ^{13} C stają się mniej ujemne (Switsur, Waterhouse 1998).

Woda jest niezbędna do życia roślin i prowadzenia przez nie procesu fotosyntezy. Z tego względu skład izotopowy przyrostów rocznych można uznać za cenne źródło informacji w rekonstrukcjach składu izotopowego wody, która była przez roślinę wykorzystywana w czasie wzro-

stu, to znaczy na przykład składu izotopowego opadów, czy też wody w glebie. Przestrzenne i czasowe zmiany składu izotopowego opadów atmosferycznych (δ^{18} O i δ^{2} H) związane są z efektami frakcjonowania izotopowego towarzyszącego procesom parowaniu z oceanu i kondensacji podczas transportu pary wodnej. Skład izotopowy opadów w na danym obszarze jest efektem działania procesów kontrolowanych przez czynniki o lokalnym zasięgu. Można powiedzieć, że skład izotopowy wód zawartych w glebie generalnie odzwierciedla średnią ważoną opadów dla badanego obszaru (Różański et al. 1997).

W przypadku badania przyrostów rocznych drzew izotopowa charakterystyka opadów wyrażona poprzez δ^{18} O i δ^2 H jest modyfikowana podczas szeregu złożonych procesów prowadzących do powstania drewna, które są zależne od warunków środowiskowych (McCarroll, Loader 2004). Chociaż nie występuje wyraźne frakcjonowanie w czasie pobierania wody gruntowej przez system korzeniowy, dalsze frakcjonowanie można obserwować w liściach. W konsekwencji δ^{18} O i δ^{2} H w tkankach roślinnych odzwierciedlają zmienność: (1) składu izotopowego źródła wody, (2) wzbogacenie wody w liściu spowodowane transpiracją, oraz (3) biochemiczne frakcjonowanie podczas syntezy materii organicznej (Ferrio 2005; Roden et al. 2000).

Trwający od XIX wieku rozwój przemysłu pociąga za sobą duże zapotrzebowanie na energię. Jest z tym związany wzrost wydobycia i spalania paliw kopalnych. Wartości δ^{13} C dla dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych są niższe niż dla atmosferycznego CO₂. Zaniżenie wartości δ^{13} C w materii organicznej może zatem świadczyć o emisji CO₂ związanej z ludzką działalnością. Zmiany δ^{13} C mierzone w drewnie dobrze odzwierciedlają trend zmian δ^{13} C atmosferycznego CO₂ (Pawełczyk et al. 2004).

Niestety, często występuje nakładanie się różnych czynników środowiskowych, które wpływają na stosunki izotopów stabilnych. Niektóre czynniki środowiskowe, takie jak zanieczyszczenia powietrza mogą zmieniać wartości δ^{13} C poprzez wpływanie na dyskryminację węgla (Battipaglia et al. 2010). Emisja SO₂ lub NO_x powoduje wzrost wartości δ^{13} C, gdyż gazy te mogą prowadzić do uszkodzenia aparatów szparkowych.

Materiał i metody

Wykorzystując drzewa jako archiwum informacji o klimacie i środowisku, należy we właściwy sposób przygotować materiał badawczy. W ramach projektu: "Drzewa jako archiwa izotopowe klimatu i wpływu człowieka na środowisko dla obszarów górskich Europy Środkowej" finansowanego przez MNiSW (N N305 155737) zaplanowane zostały kompleksowe badania drzew. Projekt zakłada analizy dla 3 stanowisk o zróżnicowanym nasileniu antropopresji oraz zestawienie danych pochodzących z pięciu niezależnie uzyskanych źródeł zapisu (dendrochronologicznych — szerokość słojów, gęstość drewna oraz izotopowych - δ^{13} C, δ^{18} O, δ^{15} N) dla ostatnich 150 lat. Kompleksowość badań powinna zwiększyć potencjał wykorzystania informacji zawartych w drzewach.

Właściwe przygotowanie próbek drewna do pomiarów spektrometrycznych jest procesem bardzo czasochłonnym. Pierwszy etap prac był związany z wyborem optymalnych stanowisk badawczych, następny z badaniami dendrochronologicznymi. Prace terenowe polegały na pobraniu odwiertów świdrem przyrostowym Presslera ze świerków. Łącznie dla obszaru Tatr pobrane zostały odwierty z około 200 drzew. Pomiary szerokości zostały przeprowadzone z wykorzystaniem specjalistycznego urządzenia pomiarowego Lintab. Ze względu na konieczność wyselekcjonowania drzew reprezentujących stanowisko do dalszych badań zawartości izotopów stabilnych, szczególnie istotne były wyniki analiz siły sygnału (EPS) oraz korelacji pojedynczych drzew z całą populacją (Rbar).

Analizy stosunków stabilnych izotopów węgla i tlenu w próbkach całości drewna dają

mniej czytelny sygnał niż te same analizy w próbkach α -celulozy, która charakteryzuje się izotopowa homogenicznościa. Do pomiarów izotopowych wykorzystuje się materiał pochodzący z kilku drzew, gdyż istnieje różnorodność izotopowa między drzewami rosnacymi w tym samym miejscu. Wyraża się ona zazwyczaj bardziej w różnicach absolutnych wartości δ^{13} C, niż różnicach trendów. Różnorodność ta może wynikać z wpływu niewielkich różnic mikrośrodowiska lub jest prawdopodobnie związana z genetycznymi różnicami. Zakres zmian wartości δ^{13} C miedzy pojedynczymi drzewami wynosi zazwyczaj 2-3% (Leavitt 1993). Aby do badań izotopowych otrzymać reprezentatywną próbkę dla danego roku na obszarze Tatr odwierty z około 16 rdzeni zostały podzielone na pojedyncze przyrosty roczne. Następnie próbki reprezentujące poszczególne lata zostały rozdrobnione i zmieszane celem homogenizacji. Próbki zostały poddane destylacji w aparacie Soxhleta celem usuniecia niepożadanych składników, na przykład żywie, które mogą w drewnie migrować i mogłyby zakłócić otrzymywany w wyniku pomiarów spektrometrycznych sygnał klimatyczny i środowiskowy. Na tym etapie prac laboratoryjnych próbki zostały podzielone na dwie części. Jedna została w otrzymanej formie zostawiona do pomiarów δ^{15} N, a druga część została poddana dalszym procedurom chemicznym mającym na celu ekstrakcje α -celulozy. Stosowana ekstrakcja opiera się na metodzie Greena (1953) i dodatkowo do ekstrakcji wykorzystywana jest łaźnia ultradźwiekowa (Pawelczyk et al. 2004). Zasadę otrzymywania α-celulozy z próbek drewna można w skrócie przedstawić następująco: drewno poddajemy działaniu chlorynu sodowego i kwasu octowego (dodając siedmiokrotnie co godzine odczynniki w odpowiedniej proporcji), do otrzymanej w ten sposób holocelulozy jest następnie dodawany wodorotlenek sodu (najpierw 10%, a później 17%) i ostatecznie w wyniku tych działań otrzymujemy α -celuloze, która należy bardzo starannie wypłukać do odczynu obojętnego i wysuszyć.

Pomiary δ^{18} O zostały wykonane w Gliwickim Laboratorium Spektrometrii Mas przy użyciu spektrometru masowego IsoPrime pracującego w trybie przepływu ciągłego (EA-CF-IRMS) połączonego bezpośrednio z analizatorem elementarnym EuroVector. Cały system jest nowocze-snym urządzeniem pozwalającym uzyskać dużą precyzję pomiarów lekkich izotopów stabilnych. Procedury laboratoryjne obejmują między innymi kalibrację systemu obejmującą pomiar tła, testy stabilności, jak również test liniowości przed każdą serią pomiarową. Jest to procedura czaso-chłonna, lecz zapewnia ona dużą precyzję pomiarów. Dla każdej próbki α -celulozy osobnej analizie poddawane były 3 podpróbki, co pozwało określić wartość średnią stosunków izotopów stabilnych oraz niepewność pomiarową. Każda seria pomiarowa obejmowała również pomiar standardów celem sprawdzenia poprawności działania systemu. Dokładność metody pomiarowej wynosi 0,3‰ dla δ^{18} O.

Wyniki

Pierwsza część analiz związana z realizacją projektu objęła pomiary wartości ¹⁸O w α -celulozie przyrostów rocznych świerków rosnących w Tatrach. Pomiary wykonano dla lat 1950-2009 (ryc. 1).

Wartości δ^{18} O zostały porównane z danymi meteorologicznymi uzyskanymi z bazy CRU dla badanego obszaru. Współczynniki korelacji między danymi izotopowymi a meteorologicznymi zostały wyznaczone przy użyciu programu DendroClim2002 (Biondi, Waikul 2004). Program ten wyznacza korelacje w oparciu o metodę bootstrap. Każda wartość korelacji wyznaczana metodą bootstrap jest uzyskiwana poprzez generowanie 1000 próbek (wybranych losowo ze zwrotem), a następnie obliczenia numeryczne. Uzyskane współczynniki korelacji między wartościami δ^{18} O a danymi meteorologicznymi dla lat 1951-2009 są przedstawione w tabelach 1 i 2.



Ryc. 1. Wartości δ^{18} O w przyrostach rocznych świerków z obszaru Tatr dla lat 1950-2009 Ryc. 1. Values of δ^{18} O in spruce tree-ring from Tatras for years 1950-2009

Tab. 1. Współczynniki korelacji między δ^{18} O a średnią miesięczną temperaturą i opadami.

Table 1. Correlation coefficients between oxygen isotopic data and mean monthly temperature and precipitation.

Wyróżnione wartości są istotne statystycznie (na poziomie ufności 95%). Duże litery oznaczają rok poprzedni

Bolded values denote the significant values (at the 95% confidence level). Capital letters in the month descriptions denote the previous year

	Temperatura	Opad
MAJ	-0,11	-0,03
CZERWIEC	-0,05	-0,02
LIPIEC	0,20	0,20
SIERPIEŃ	0,15	0,03
WRZESIEŃ	0,21	-0,03
PAŹDZIERNIK	-0,06	-0,08
LISTOPAD	-0,08	0,15
GRUDZIEŃ	0,06	0,05
styczeń	0,30	-0,02
luty	0,10	-0,03
marzec	0,14	-0,13
kwiecień	0,19	-0,22
maj	0,17	-0,11
czerwiec	0,14	-0,21
lipiec	0,08	-0,25
sierpień	0,44	-0,28
wrzesień	-0,11	0,34
październik	-0,10	0,11
listopad	-0,08	-0,06
grudzień	-0,17	-0,12

R. 14. Zeszyt 1 (30) / 2012

Tab. 2. Współczynniki korelacji między δ¹⁸O a średnią sezonową temperaturą i opadami Wyróżnione wartości są istotne statystycznie (na poziomie ufności 95%) *Table 2. Correlation coefficients between oxygen isotopic data and seasonal temperature and precipitation Bolded values denote the significant values (at the 95% confidence level)*

	Temperatura	Opad
kwiecień-sierpień	0,38	-0,48
maj-sierpień	0,37	-0,47
czerwiec-sierpień	0,36	-0,45
lipiec-sierpień	0,35	-0,40
sierpień-wrzesień	0,22	-0,02
marzec-czerwiec	0,32	-0,38
marzec-sierpień	0,38	-0,52
styczeń-sierpień	0,37	-0,52
wrzesień-październik	-0,15	0,33

Najwyższy współczynnik korelacji między danymi izotopowymi a miesiecznymi meteorologicznymi występuje w przypadku temperatury dla miesiaca maja (r=0,44, p<0,05), a w przypadku sumy opadów atmosferycznych dla września (r=0,34, p<0,05). Najwyższy współczynnik korelacji dla miesiąca września mocno odbiega od współczynników korelacji dla miesięcy letnich, dla których można zauważyć antykorelację między sygnałem izotopowym i klimatycznym (np. dla sierpnia r=-0,28, p<0.05). Jeśli do obliczeń wykorzystywane sa średnie temperatury i sumy opadów atmosferycznych dla wybranych okresów, wówczas otrzymywane są jeszcze wyższe współczynniki korelacji (np. dla temperatur kwiecień-sierpień i marzec-sierpień r=0,38, a dla sumy opadów miesiecy marzec-sierpień i styczeń-sierpień r=-0,52, w przypadku wszystkich korelacji są to wartości istotne statystycznie). Można zatem powiedzieć, ze przyrosty roczne drzew zapisują sygnał klimatyczny i może on być wykorzystany na przykład do rekonstrukcji zmian klimatu. W przypadku rekonstrukcji zmian klimatu bardzo ważna jest stabilność czasowa korelacji klimat — dane izotopowe. Stabilność czasowa korelacji została sprawdzona za pomocą programu DendroClim2002 przy użyciu metody ruchomych 25-letnich przedziałów. Na podstawie analizy można stwierdzić, że korelacja miedzy sygnałem izotopowym a klimatycznym jest istotna statystycznie dla ostatnich 30 lat. Brak wcześniejszych istotnych korelacji może być związany z zanieczyszczeniami powietrza, które zakłócaja sygnał izotopowy.

Drzewa mogą zatem stanowić archiwum informacji o zmianach klimatu i środowiska. Aby informacje te były w pełni użyteczne do rekonstrukcji i tworzenia prognoz zmian klimatu oraz stanu atmosfery, należy pamiętać o kilku istotnych zagadnieniach. Jednym z nich jest nakładanie się sygnałów odczytywanych w drewnie, a pochodzących z różnych źródeł zarówno naturalnych, jak i tych związanych z działalnością człowieka. Innym problemem jest właściwe przygotowanie materiału do badań. Przewidziane do badań przyrosty roczne muszą być reprezentatywne dla danego obszaru badań, a materiał badawczy izotopowo homogeniczny.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana z projektu badawczego MNiSW N N305 155737 "Drzewa jako archiwa izotopowe klimatu i wpływu człowieka na środowisko dla obszarów górskich Europy Środkowej"

Literatura

Battipaglia G., Marzaioli F., Lubritto C., Altieri S., Strumia S., Cherubini P., Cotrufo M. F. 2010. Traffic pollution affects tree-ring width and isotopic composition of Pinus pinea. Science of the total Environment 408: 586-593.

- Biondi F., Waikul K. 2004. DENDROCLIM2002: A C++ program for statistical calibration of climate signals in tree-ring chronologies. Computers and Geosciences 30 (3): 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.
- Deines P., Fritz P., Fontes J. Ch. (red.).1980. The Isotopic composition Of Reduced Organic Carbon. W: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Vol. 1. The Terrestrial Environment. Elsavier, Amsterdam-Oxford-New York.
- Ferrio J. P., Resco V., Williams D. G., Serrano L., Voltas J. 2005. *Stable isotopes in arid and semiarid forest ecosystems*. Investigación Agraria: Sistemas y Recursos Forestales 14: 371-382.
- Francey R. J., Ferquhar G. D. 1982. An explanation of 13C/12C variations in tree-rings. Nature 297: 28-31.
- Ghosh P., Brand W. A. 2003. Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research. International Journal of Mass Spectrometry 228: 1-33.
- Green J. W., Whistler R. L. (ed.). 1963. Wood cellulose. W: Carbohydrate Chemistry III. Academic, San Diego.
- Leavitt S. W. 1993 Environmental Information from ¹³C/¹²C Ratios of Wood, Climate Change in Continental Isotopic Records. Geophysical Monograph 78: 325-331.
- McCarroll D., Loader N. J. 2004. Stable isotopes in tree rings. Quaternary Science Reviews 23: 771-801.
- Nier A. O., Gulbransen E. A. 1939. Variation in Relative Abudance of Carbon Isotopes. J. Am. Soc. 61: 697-698.
- Park R., Epstein S. 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 21: 110-126.
- Pawełczyk S., Pazdur A., Hałas S. 2004. Stable carbon isotopic composition of tree rings from a pine tree from Augustów Wilderness, Poland, as a temperature and local environment conditions indicator. Isotopes Environmental and Health Studies 40 (2): 145-154.
- Roden J. S, Lin G., Ehleringer J. R. 2000. A mechanistic model for interpretation of hydrogen and oxygen isotope ratios in tree-ring cellulose. Geochimica et Cosmochimica Acta 64: 21-35.
- Różanski K., Johnsen S. J., Schotterer U., Thompson L. G. 1997. Reconstruction of past climates from stable isotope records of palaeo-precipitation preserved in continental archives. Hydrol. Sci. J. 42 (5): 725-745.
- Schidlowski M. 1995. Isotope Fractionation in the Terrestrial Carbon Cycle: A Brief Overview. Adv. Space. Res. 15: 441-449.
- Switsur R., Waterhouse J. (ed.). 1998. Stable isotopes in tree ring cellulose, W: Stable isotopes, integration of biological, ecological and geochemical process. Environmental Plant Biology, BIOS Scientific Publishers.
- Urey H. C. 1947. Thermodynamics Properties of Isotopic Substances. J. Chem. Soc.:552-581.
- Wickman F. 1956. Variations in the relative abudance of carbon isotope in plants. Geochimica et Cosmochimica Acta 2: 243-254

Sławomira Pawełczyk¹, Anna Pazdur¹, Barbara Sensuła¹, Ryszard J. Kaczka²

*Slawomira.Pawelczyk@polsl.pl 'Zakład Zastosowań Radioizotopów, Instytut Fizyki-CND, Politechnika Śląska 2Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski