

Przykład wykorzystania analizy przyrostów rocznych drzew metodą ablacji laserowej (LA ICP-MS) w badaniach zanieczyszczenia środowiska ołowiem

Małgorzata Danek, Trevor Bell, Colin Laroque, Wilfredo Diegor, Rebecca Lam, Paul Sylvester

Abstrakt. Badania dotyczące zawartości ołowiu w glebach przeprowadzone w St. John's (wschodnia Kanada) wykazały znaczne przekroczenie dopuszczalnych norm, szczególnie w centralnej, najstarszej części miasta. Chcąc odtworzyć zmienność czasowo-przestrzenną zanieczyszczenia ołowiem w przeszłości, zdecydowano się wykorzystać przyrosty roczne starych drzew rosnących w centrum i na obrzeżach miasta. Do planowanych badań wykorzystano metodę ablacji laserowej (LA ICP-MS). Prezentowane wyniki dotyczą wyboru gatunków odpowiednich do tego typu analizy. Testom poddano drewno trzech gatunków reprezentujących trzy typy struktury anatomicznej drewna: iglaste, pierścieniowonaczyniowe i rozpieńchłonaczyniowe. Najbardziej odpowiednie z punktu widzenia wymogów metody ablacji laserowej okazało się jednolite w strukturze drewno rozpieńchłonaczyniowe reprezentowane przez kasztanowca. Przeprowadzone analizy wykazały najlepszą stabilność sygnału dla tego gatunku oraz niewielkie zróżnicowanie koncentracji ołowiu w obrębie przyrostu.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie środowiska, skażenie ołowiem, przyrosty roczne drzew, anatomia drewna, ablacja laserowa (LA ICP-MS), dendrochemia

Abstract. Example of application of tree ring laser ablation analysis (LA ICP-MS) in studies of environmental lead pollution. The studies on lead content in soils in St. John's (eastern Canada) have shown that lead concentration exceeds the established limits. The highest values were recorded for the downtown area. To reconstruct the spatio-temporal variability of lead contamination in the past, the annual growth rings of old trees from the downtown and the outskirts of the city were used. The laser ablation (LA ICP-MS) was chosen as a method of analysis. The presented results refer to the initial part of the study, concerning the choice of suitable species for this type of analysis from available in the city. The wood of three species, representing three types of wood structure (coniferous, ring-porous and diffuse-porous), were tested. Regarding the requirement of the laser ablation sampling method, the most suitable proved to be uniform in structure, diffuse-porous wood of horse chestnut. Conducted tests showed the best signal stability for this species and the lowest intra-ring concentration variations.

Key words: environmental pollution, lead contamination, wood anatomy, tree rings, LA ICP-MS, dendrochemistry

Wstęp

Badania przeprowadzono w oparciu o materiał pochodzący z drzew rosnących w mieście St. John's zlokalizowanym na wschodnim wybrzeżu Ameryki Północnej. Analizy gleb przeprowadzone na tym obszarze wykazały przekroczenia obowiązujących norm dla zawartości ołowiu, szczególnie wysokie w najstarszej części miasta (Bell i in. 2010). Rezultaty badań nasunęły pytania dotyczące przyczyn tego zjawiska oraz historii zanieczyszczenia środowiska ołowiem w mieście. Dane pomiarowe dotyczące zanieczyszczenia powietrza (opad cząstek stałych), które mogłyby posłużyć temu celowi, obejmują zaledwie 26 lat (1972–1998). Istniejące dane pośrednie, pochodzące z analizy osadów jeziornych zlokalizowanych w mieście (Christopher 1999), okazały się niewystarczające ze względu na słabą rozdzielczość czasową i rozmieszczenie przestrzenne. W związku z tym podjęto próbę wykorzystania analizy chemicznej przyrostów rocznych drzew (analizy dendrochemicznej) jako źródła potrzebnych informacji.

Zaletami wykorzystania przyrostów rocznych jest szeroka dostępność drzew, również na terenach miejskich, łatwy pobór prób i możliwość dokładnego wydatowania odkładanych co roku warstw drewna. Ponadto zastosowanie analizy dendrochemicznej daje potencjalne możliwości uzyskania nie tylko czasowego, ale i przestrzennego obrazu zachodzących zmian. Wykorzystanie analizy chemicznej przyrostów rocznych drzew jako źródła danych dotyczących zmian w składzie chemicznym środowiska w przeszłości, opiera się na założeniu, że skład chemiczny odkładanego co roku przez drzewo drewna w pewien sposób odzwierciedla chemiczną charakterystykę środowiska, w którym przyszło mu żyć. Zastosowanie tego typu analizy jest nadal sprawą wywołującą liczne dyskusje (Watmough 1999). Należy pamiętać, że drzewa nie są biernymi rejestratorami zmian zachodzących w środowisku. Na etapie planowania, w trakcie przeprowadzania analizy oraz interpretacji pozyskanych danych powinno się brać pod uwagę wiele procesów dotyczących wychwytywania, transportu i depozycji metali ciężkich, a także wbudowywania ich w strukturę drewna (Lepp 1975; Smith i Shortle 1996). Staranne przygotowanie badań, poprzez wybór odpowiednich drzew, metod poboru prób oraz metod analizy zebranego materiału, przy uwzględnieniu charakterystyki miejsca planowanych badań, pierwiastka będącego celem analizy, a przede wszystkim celu planowanych badań, pozwala uniknąć wielu problemów związanych z procesami opisanymi powyżej (Cutter i Guyette 1993; Watmough i in. 1998a; Watmough 1999). Mając na uwadze powyższe fakty oraz świadomość, że wybór zależy często od konkretnej sytuacji, na początkowym etapie badań przeprowadzono wiele testów, mających pomóc w odpowiednim przygotowaniu planowanych badań. Między innymi, z uwagi na wymogi wybranej metody analizy (ablacja laserowa połączona ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej, LA ICP-MS), na początkowym etapie badań skupiono się na uzyskaniu odpowiedzi na pytanie, które spośród gatunków reprezentowanych przez najstarsze drzewa w mieście są najbardziej odpowiednie do przeprowadzenia analizy metodą ablacji laserowej i czy struktura anatomiczna drewna wpływa na jakość rejestrowanego podczas procesu ablacji sygnału pierwiastków.

Materiał i metody

Początkowy etap badań polegał na wytypowaniu najstarszych drzew rosnących w centrum miasta, gdzie zanotowano najwyższe skażenie gleby ołowiem. Wszystkie drzewa w parkach Bannerman i Victoria oraz w ogrodzie przy siedzibie gubernatora reprezentują gatunki obce dendrołorze St. John's. Większość z nich przywożona była z Europy i sadzona tutaj, począwszy od połowy XIX wieku. Wśród nich najstarsze drzewa to wiązy (*Ulmus* sp.), różne gatunki

klonów (*Acer sp.*), buki (*Fagus sylvatica L.*), a także kasztanowce (*Aesculus hippocastanum L.*). Wiek tych dwóch ostatnich gatunków dochodzi do 170 lat. Najbliższe miejsce, w którym rosną stare drzewa iglaste znajdowało się ok. 3 km od centrum (Pippy Park, okazy ponad 110-letnie).

Analizy chemiczne próbek drewna mogą być wykonywane przy użyciu wielu metod. Można je podzielić na dwie grupy: takie, przed zastosowaniem których próba zostaje przeprowadzona do roztworu oraz wykorzystujące próbki stałe. Metody bazujące na roztworach wymagają stosunkowo dużej ilości materiału, a proces przygotowania próby jest czasochłonny i kosztowny. Ponieważ materiał do badań stanowiły najstarsze drzewa w mieście, o charakterze pomnikowym, kluczowym było ograniczenie pobieranego z nich materiału. Dlatego zdecydowano się na wykorzystanie metody ablacji laserowej połączonej ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (LA ICP-MS), która bazuje na stałych próbkach i wymaga niewielkiej ilości materiału. W metodzie tej analizowane fragmenty pobranych wywierćw drewna poddawane są procesowi mikropróbkowania laserowego. Pod wpływem wiązki lasera zadany obszar powierzchni próby zostaje bezpośrednio przeprowadzony ze stanu stałego w stan gazowy. W tej formie materiał przenoszony jest do plazmy indukcyjnie sprzężonej w układzie ICP-MS, gdzie następuje oznaczenie jego składu pierwiastkowego. Zaletą wykorzystanej w badaniach metody jest możliwość analizy prób z wysoką rozdzielczością przestrzenną, przy niskim poziomie detekcji pierwiastków (Outrage i in. 1995). Ponadto przygotowywanie próbek do analizy jest stosunkowo łatwe, szybkie i niedrogi.

Analiza została przeprowadzona z zastosowaniem Thermo Element XR, wysokiej rozdzielczości spektrometru masowego (HR-ICP-MS) sprzężonego z laserem GeoLas 193 nm Excimer. Do kalibracji wykorzystano standard, który stanowiła α -celuloza (Sigma-Aldrich Canada Ltd, Oakville, Canada) nasączona wieloelementowym roztworem pierwiastków. Do analizy wykorzystano dwa sposoby próbkowania – klasyczne próbkowanie punktowe (spot analysis) oraz skanowanie liniowe (line scan), prostopadłe do granicy przyrostu. W porównaniu z próbkowaniem punktowym, skanowanie liniowe zwiększa wielokrotnie liczbę punktów próbkowania. Przy prędkości 20 $\mu\text{m/s}$ daje ono około 100 punktów pomiarowych na 1 mm. W przypadku klasycznego zastosowania próbkowania punktowego jest to kilka, kilkanaście mikrootworów o zadanej średnicy (tzw. kraterów) w obrębie słoja. Skanowanie liniowe daje też możliwość znacznie szybszego wykonania analizy, pod warunkiem że materiał nie musi być penetrowany bardzo głęboko.

Ze względu na różnice w reakcji drzew o różnej strukturze drewna na proces ablacji, niektóre gatunki mogą być bardziej lub mniej użyteczne w tego typu analizie. Ponadto metoda ta nie jest polecana dla gatunków o dużej zmienności zawartości pierwiastków w obrębie przyrostu rocznego (Watmough i in. 1997, Watmough 1999). Dla sprawdzenia, czy i w jaki sposób różnice w budowie anatomicznej wpływają na proces ablacji oraz jakość otrzymanego sygnału, analizie poddano próby pobrane z najstarszych drzew rosnących w mieście, reprezentujących trzy główne rodzaje struktury przyrostu rocznego: pierścieniowonaczyniowe (próba pobrana z wiązu), rozpierzchłonaczyniowe (próba pobrana z kasztanowca) oraz drewno iglaste (próba pobrana ze świerka). Do testów wykorzystano próbki pobrane wcześniej do analizy dendrochronologicznej, mającej ocenić wiek drzew. Zostały one wysuszone, pocięte na odcinki długości około 4 cm i zamocowane w żywicy epoksydowej tak, aby maksymalnie wykorzystać komorę ablacyjną. W ten sposób przygotowane próby zostały następnie oszlifowane i poddane analizie.

Niska zmienność zawartości danego pierwiastka w obrębie przyrostu jest uważana za szczególnie istotną cechę przy zastosowaniu metody ablacji laserowej w badaniach dendrochemicznych (Watmough 1999). Dla sprawdzenia tej zmienności w przypadku trzech analizowanych gatunków drzew, najpierw dla każdego z wywierćw, wykonano punktowe pomiary w obrębie

różnych części słoja. Pomiarów przeprowadzono dla kilkunastu słoików w każdym z trzech wywiertów. Na podstawie otrzymanych wartości koncentracji ołowiu obliczono różnicę między skrajnymi wartościami pomiarów uzyskanych dla każdego słoika. W celu standaryzacji wyników wartości zostały podzielone przez wartość średnią, obliczoną na podstawie wszystkich pomiarów. Dla każdego gatunku została również wyliczona średnia standaryzowana wartość tej różnicy. Porównania dokonano również dla nowo testowanego podejścia – skanowania liniowego. W tym wypadku porównywano względne odchylenia standardowe, wyrażone jako procent średniej wartości zawartości ołowiu w przyroście rocznym. Wyniki analiz wykazały pozytywną liniową zależność między wartościami koncentracji ołowiu a wariancją w obrębie przyrostu, co wynika z ażurowej struktury drewna: pierwiastki są włączane w strukturę ścian komórek, których światła są puste. W przypadku niskiej koncentracji pierwiastków w drewnie, różnica między ich zawartością w pustych przestrzeniach (wynoszącą zero) a zawartością w ścianach komórkowych jest niska. Gdy jednak zawartość pierwiastka w przyroście jest wysoka, różnica ta jest znacznie większa, co generuje wysokie wartości wariancji. Dlatego zastosowanie względnego odchylenia standardowego pozwoliło na lepsze wizualne porównanie wyników.

Wyniki

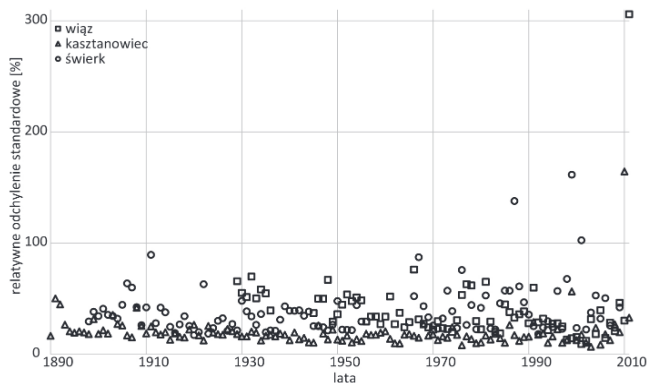
Obserwacja wizualna procesu ablacji metodą punktową oraz przebiegu rejestrowanego sygnału wykazała różnice w reakcji drewna różnych gatunków na ten proces. Podobna reakcja cechowała drewno świerka oraz kasztanowca. Świerk ma dość jednorodną strukturę w obrębie przyrostu (drewno w większości składa się z cewek). Cewki drewna wczesnego cechują duże światła i cienkie ściany komórkowe, które w drewnie późnym stają się grubościennie, o małych światłach. Chociaż kasztanowiec reprezentuje inny rodzaj drewna (liściaste rozpięchłonaczyniowe), budowa anatomiczna w obrębie przyrostu jest także dość jednolita (stosunkowo drobne naczynia są równomiernie rozmieszczone w pierścieniu przyrostowym). Otrzymane w trakcie analizy metodą punktową kraterzy miały w przypadku drewna kasztanowca regularny kształt, podobnie jak u świerka, a obserwowany podczas rejestracji danych sygnał był stabilny w czasie. Pomiędzy gatunkami rozpięchłonaczyniowymi, do których należy kasztanowiec, istnieć mogą znaczne różnice w odpowiedzi na proces ablacji. Przykładem jest buk (*Fagus sylvatica* L.), który z uwagi na występowanie w centrum miasta oraz ze względu na znaczny wiek nawierconych okazów, poddany został testom w początkowej fazie eksperymentu. Jedną z cech drewna bukowego jest wyraźnie większa liczba większych naczyń w obrębie przyrostu rocznego w porównaniu z kasztanowcem. Podczas analizy metodą punktową drewna bukowego ablacji podlegał nie tylko materiał z zadanego wcześniej obszaru, ale także z obszarów sąsiednich, czego wynikiem był nieregularny kształt kraterów. Również obserwowany podczas rejestracji danych sygnał był niestabilny. Mimo że obydwa gatunki reprezentują drewno rozpięchłonaczyniowe, wyraźnie różnią się strukturą anatomiczną, co wpłynęło na różnice zaobserwowane podczas procesu ablacji. Podobne jak u buka, nieregularności w kształtach kraterów oraz niestabilność sygnału w czasie rejestracji danych stwierdzono podczas próbkowania niektórych stref przyrostu rocznego wiąz. Ten pierścieniowonaczyniowy gatunek charakteryzuje się wysoko zróżnicowaną strukturą w obrębie przyrostu rocznego. Drewno wczesne składa się z 1–3 rzędów dużych naczyń, natomiast drewno późne budują faliste skupienia mniejszych naczyń razem z cewkami oraz komórkami miękiszu.

Standaryzowane różnice pomiędzy skrajnymi wartościami zawartości ołowiu dla drewna wiązu były wyraźnie większe niż w przypadku dwóch pozostałych gatunków (tab. 1). Wyniki analizy metodą skanowania liniowego dla kasztanowca potwierdziły wnioski z analizy punktowej – uzyskane dla tego gatunku wartości względnego odchylenia standardowego były relatywnie niskie (ryc. 1). Natomiast wyniki uzyskane dla świerka i wiązu były podobne, a wartości średnie relatywnego odchylenia standardowego niemal dwukrotnie wyższe w porównaniu z kasztanowcem (odpowiednio 38,7%, 39,9% oraz 19,7%).

Tab. 1. Wyniki analizy punktowej wykonanej dla trzech testowanych gatunków. Porównanie standaryzowanych różnic między skrajnymi wartościami pomiarów ²⁰⁸Pb uzyskanych w obrębie przyrostu (CPS – zliczenia na sekundę)

Table 1. Results of spot analysis made for three compared species. Comparison of standardized differences between extreme values of lead recorded within one ring (CPS – counts per second)

słój	RSW [CPS]		
	wiąz	kasztanowiec	świerk
1	0.566	0.059	0.173
2	0.452	0.075	0.496
3	0.220	0.047	0.884
4	0.366	0.292	0.423
5	0.903	0.450	0.124
6	1.024	0.238	0.071
7	1.123	0.787	0.463
8	0.784	0.031	0.546
9	0.979	0.031	0.167
10	0.562	0.390	0.009
11	1.281	0.371	0.158
12	0.408	0.568	0.025
13	0.969		
14	0.734		
15	0.855		
16	0.400		
wartość średnia	0,727	0,278	0,295



Ryc. 1. Porównanie relatywnego odchylenia standardowego koncentracji ołowiu dla trzech testowanych gatunków (metoda skanowania liniowego)

Fig. 1. Comparison of relative standard deviation of lead concentration for three examined species (line scan analysis)

Dyskusja

Zaobserwowana niska zmienność koncentracji w obrębie przyrostu kasztanowca jest zbliżona do drewna klonowego, gatunku podobnego pod względem struktury anatomicznej. Analizy dla dwóch gatunków tego rodzaju (*Acer saccharum* Marsh. oraz *Acer rubrum* L.) wykazały bardzo niską przestrzenną zmienność zawartości metali w przyroście rocznym (Watmough i in. 1998a, 1998b). Mała zmienność w obrębie przyrostu była także obserwowana dla innego gatunku rozpierzchłanaczyniowego – tulipanowca amerykańskiego (*Liriodendron tulipifera* L., McClenahan i in. 1989). Stosunkowo wysokie zróżnicowanie koncentracji uzyskane w analizie drewna wiązu wydaje się być charakterystyczne dla tego typu struktury drewna, na co wskazują podobne wnioski uzyskane dla innego gatunku pierścieniowonaczyniowego – dębu (St. George i in. 2006). Wskazywać to może na związek pomiędzy tymi dwoma cechami. W przypadku świerka wyniki analizy metodą skanowania liniowego nie potwierdziły wyników analizy punktowej. Struktura przyrostu w drewnie drzew iglastych jest dość jednolita, ale drewno późne jest znacznie gęstsze, złożone z cewek o mniejszych światłach i zgrubiałych ścianach komórkowych. Niektórzy autorzy wspominają o trudnościach związanych z analizą drzew iglastych, niemożności uzyskania odpowiednio wyszlifowanej powierzchni w obrębie drewna wczesnego (Novak i in. 2010), czy też trudności w próbkowaniu metodą rastrową, co powodowało wyrywanie dużych drobinek drewna podczas ablacji (Monticelli i in. 2009). Być może efekt ten był odpowiedzialny za rezultaty uzyskane w analizie z zastosowaniem skanowania liniowego. Ponadto analizy innych gatunków drzew iglastych wykazały znaczne różnice w koncentracji pierwiastków pomiędzy drewnem wczesnym i późnym (sosna, Hoffmann i in. 1994; cedr himalajski, Monticelli i in. 2009).

Gatunki o wysokiej zmienności koncentracji w obrębie przyrostu nie są rekomendowane w metodzie ablacji laserowej (Watmough 1999). Może to prowadzić do uzyskania niereprezentatywnych wyników, szczególnie gdy analiza będzie wykonywana metodą punktową w losowo wybranych częściach przyrostów. Tak byłoby np. w przypadku drewna wiązu, dla którego wyższe wartości koncentracji uzyskiwano zwykle dla drewna późnego, czy dla drewna dębu (St. George i in. 2006). Trzeba dodać, że występowanie różnic w koncentracji pomiędzy drewnem wczesnym a późnym może także zależeć od pierwiastka (Brabander i in. 1999, Monticelli i in. 2009), a wielkość tej różnicy od ilości danego pierwiastka w środowisku życia drzewa (Monticelli i in. 2009). Z tego względu wybór metody próbkowania wydaje się bardzo istotny i zależny od celu badań. Jeżeli przewidujemy, że interesujące nas informacje zawarte są w zróżnicowaniu koncentracji w obrębie przyrostu, metoda punktowa wydaje się być lepszym rozwiązaniem, pozwalającym na dokładne wybranie części przyrostu (Monticelli i in. 2009). Jeśli celem jest badanie trendów na przestrzeni lat, co jest założeniem przyszłych prac, bardziej celowe wydaje się wykorzystanie skanowania liniowego.

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepsze z metodycznego punktu widzenia jest drewno kasztanowca, cechujące się dobrą odpowiedzią na proces ablacji oraz niską zmiennością koncentracji ołowiu w obrębie przyrostu. Jednakże w przypadku innych gatunków zastosowanie procedury ablacji metodą skanowania liniowego również może przynieść pozytywne rezultaty, gdy celem jest badanie trendów na przestrzeni lat. Wynika to z możliwości pozyskania znacznej ilości danych w obrębie przyrostu, co z kolei może pozwolić na zastosowanie bardziej odpornościowego przetwarzania danych (robust processing), w tym wyeliminowania najbardziej niestabilnych części sygnału.

Podsumowanie

Przeprowadzone testy wykazały, że struktura anatomiczna drewna, w tym jej zróżnicowanie w obrębie przyrostu, wpływa na proces ablacji oraz stabilność sygnału pierwiastków, rejestrowanego podczas tego procesu. Pod tym względem najbardziej perspektywnym dla planowanych badań jest drewno kasztanowca. Wybór metody próbkowania powinien być uzależniony od celu badań. Próbkowanie metodą skanowania liniowego daje możliwość rozwiązania problemów związanych ze stabilnością sygnału w obrębie przyrostu.

Literatura

- Bell T., Campbell S., Liverman D.G.E., Allison D., Sylvester P. 2010. Environmental and potential human health legacies of non-industrial sources of lead in a Canadian urban landscape – the case study of St John's, Newfoundland. *Inter. Geol. Rev.* 52: 771–800.
- Brabander D.J., Keon N., Stanley R.H.R., Hemond H.F. 1999. Intra-ring variability of Cr, As, Cd, and Pb in red oak revealed by secondary ion mass spectrometry: Implications for environmental biomonitoring. *Proceedings of National Academy of Sciences of the USA*, 96: 14635–14640.
- Cutter B.E., Guyette R.P. 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemical studies. *J. Environ. Qual.* 22: 611–619.
- Christopher T.K. 1999. Paleolimnology in an urban environment: the history of environmental change in St. John's, Newfoundland. Praca magisterska. Dep. of Earth Science, Memorial University of Newfoundland.
- Hoffmann E., Liidke C., Scholze H., Stephanowitz H. 1994. Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350: 253–259.
- Lepp N.W. 1975. The potential of tree rings for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environ. Pollut.* 9: 49–61.
- McClenahan J.R., Vimmerstedt J.P., Scherzer A.J. 1989. Elemental concentrations in tree rings by PIXE: statistical variability, mobility, and effects of altered soil chemistry. *Can. J. For. Res.* 19: 880–888.
- Monticelli D., Di Iorio A., Ciceri E., Castelletti A., Dossi C. 2009. Tree ring microanalysis by LA-ICP-MS for environmental monitoring: validation or refutation? Two case histories. *Microchim. Acta*, 164: 139–148.
- Novak M., Mikova J., Krachler M., Kosler J., Erbanova L., Prechova E., Jackova I., Fottova D. 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 4207–4218.
- Outridge P.M., Veinott G., Evans R.D. 1995. Laser ablation ICP-MS analysis of incremental biological structures: archives of trace-element accumulation. *Environ. Rev.* 3: 160–170.
- Smith K.T., Shortle W.C. 1996. Tree ring biology and dendrochemistry. W: Dean J.S., Meko D.M., Swetnam T.W. (red.). *Tree rings, Environment and Humanity. Proceedings of an International Conference.* Tucson, AZ: Radiocarbon: 629–635.
- St. George S., Outridge P. M., Nielsen E. 2006. High-resolution dendrochemical food-affected oaks using laser ablation ICP-Mass Spectrometry. *IAWA J.* 27 (1): 19–31.
- Watmough S.A. 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Pollut.* 106: 391–403.

- Watmough S.A., Hutchinson T.C., Sager E.P.S. 1998a. Changes in tree ring chemistry in sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.) along an urban-rural gradient in southern Ontario. *Environ. Pollut.* 101: 381–390.
- Watmough S.A., Hutchinson T.C., Evans R.D. 1998b. The Quantitative Analysis of Sugar Maple Tree Rings by Laser Ablation in Conjunction with ICP-MS. *J. Environ. Qual.* 27: 1087–94.
- Watmough S.A., Thomas C., Hutchinson T.C., Evans R.D. 1997. Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry in Dendrochemical Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 31: 114–118.

Małgorzata Danek^{1,2}, Trevor Bell², Colin Laroque³,
Wilfredo Diegor⁴, Rebecca Lam⁴, Paul Sylvester⁴

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Geologii,
Geoizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Analiz Środowiskowych,
Kartografia i Geologii Gospodarczej
mdanek@agh.edu.pl

²Memorial University of Newfoundland, Department of Geography
tbell@mun.ca

³Mount Allison University, Department of Geography and Environment
claroque@mta.ca

⁴Memorial University of Newfoundland, CREAT Network
wdiegor@mun.ca
rlam@mun.ca
psylvester@mun.ca