

树木年轮中某些化学元素含量与环境变化 ——以西安市区二个地点为例

刘禹^{①③}, 他维媛^①, 保庭毅^{②*}, 杨增悦^②, 宋慧明^③, 刘娜^①, 王伟平^①, 张鸿毅^②,
张伟^②, 安芷生^③

① 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049;

② 第四军医大学唐都医院泌尿外科环境与生殖研究室, 西安 710038;

③ 中国科学院地球环境研究所, 西安 710075

* 联系人, E-mail: TDurol@fmmu.edu.cn

收稿日期: 2008-03-14; 接受日期: 2008-07-03

国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 40525004)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2004CB720200)和国家自然科学基金优秀青年群体基金(批准号: 40121303)资助

摘要 为探讨树木年轮化学在研究环境污染方面的应用价值及西安某些地区的化学元素污染历史, 研究了采集于西安市西郊某钢铁厂和长安区一村庄附近的椿树和桐树树盘以及相应位置的土壤样品, 用湿法消化和 ICP 法检测了 1992 年以来逐年树轮及 2007 年土壤中 Cd, Mn, P, Pb 和 Zn 五种元素的浓度. 结果表明树轮中部分元素浓度的变化趋势和该钢铁厂的运营历史相一致. 通过计算各元素的自相关系数, 从统计学角度发现所研究的两种树中化学元素在树轮内的迁移特征: Pb 和 Mn 元素在树轮中不迁移, Cd 元素有 1 a 的向外迁移趋势, P 元素存在 2~3 a 迁移, Zn 元素在椿树中迁移 3 a. 这一结果与前人的实验结果基本吻合. 初步揭示西安某些地点的化学元素污染历史, 表明树木年轮化学在研究环境污染方面具有很大的潜力.

关键词

西安
树木年轮
化学元素含量
环境污染

随着中国社会经济的高速发展, 环境问题也日益凸现, 城乡地区的重金属和其他化学元素就是常见的污染物之一. 所谓重金属是指相对分子质量大于 40 的金属^[1]. 土壤和植物中都含有各种重金属. 重金属污染与其他化合物的污染状况不同, 即使重金属元素在环境中浓度很低, 但由于它在自然净化的循环过程中很难分解和消失, 所以对生态系统产生了严重的影响. 重金属元素除了对人体有严重危害作用的五毒(汞、铬、镉、铅、砷)之外, 锰、锌、铜、铁、钨等元素也越来越受到人们的关注. 这些重金属元素被人体摄入过多时会对人体产生一定的毒害作用引起“三致”(致畸、致癌、致突变)效应^[2~4], 还会对人体的泌尿生殖系统、内分泌系统、心血管系统等造

成严重危害^[1]. 如, As, Cd, Cu, Pb, Mn, Sn 和 Hg 等元素已被美国环境保护局列入环境内分泌干扰物名单重点监测^[5].

树木年轮化学(Dendrochemistry)是一种用于示踪环境污染历史以及元素在环境中运移特征的新兴学科. 树木分布广、样本易得、对自然和人为的影响比较敏感, 树轮中元素浓度的指标量精确且连续性强, 因而它已经作为环境监测的一种手段得以应用^[6,7]. 自 Lepp^[8]提出树轮化学的概念并且首次将之用于检测环境中痕量金属的长期变化获得成功, 年轮化学在环境重金属污染示踪方面的研究取得了很大的进展^[9~17]. 根据树木年轮污染元素记录, 人们计算出了意大利北部 1930~2000 年间每 10 a 重金属元

素的平均浓度^[16];再现了美国阿拉巴马州某些地区1975~1995年铅元素显著升高的历史^[17];重建了北京市近200 a来大气污染的历史^[14];还发现沈阳地区树木年轮化学元素含量的变化与沈阳工业发展规模显著相关^[17]。最近Gavin等^[18]利用小无花果树分析重建了大气Pb污染的历史,并测定了Pb同位素 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的值,结果发现随着含Pb汽油的大量使用, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的值明显下降。这些研究表明树木年轮在监测环境化学元素污染方面具有良好的发展前景。

目前西北地区同类研究尚未见报道,但是人们对该地区的环境污染历史的了解同样迫切。本文对取自西安地区的树轮进行了对比分析,试图对西安某些地区的化学元素污染历史进行初步研究,有助于了解今后环境化学元素浓度升高对人体可能产生的影响。

1 样品采集与分析

1.1 树轮样品的采集

用于实验的两组样本于2007年分别取自西安市两个不同地点。

第一组来自于西安市某钢铁厂厂区内,该企业始建于1966年,于1997年5月停产,在2004年前后又重新恢复生产并扩大了生产规模。据调查在停产期间该厂仍不定期进行小规模的生产或者来料加工。炼钢是在高温条件下用氧化剂把生铁中的杂质氧化为气体或炉渣除去,在这一过程中原料及燃料中的许多元素会以废气、废水、废渣等形式进入到环境中并通过多种途径被树木所吸收。另外,该钢铁厂附近有主要交通道路且车流量较大,汽车尾气污染(主要是Pb污染)比较严重。在该点分别采集编号CH1的椿树(*Toona sinensis* (A. Juss) Roem)和编号T1的桐树(*Firmiana simplex* (L.) W. Wight)完整树轮轮盘各一个,均取自近根部处,厚约8 cm。

第二组取自西安市南郊长安区一村庄附近,该点周边没有工厂等污染源,远离主要公路。但是居民生活垃圾及农业化肥(主要是P污染)对附近的生态环境有不可忽略的影响。在该点采集了一个椿树树盘,编号CH2。

3个树盘经过表面打磨处理后分别确定树龄:CH1为16 a(1991~2006年);T1为15 a(1992~2006年);

CH2为14 a(1993~2006年)。

在钢铁厂和长安区相应树木根部深约10 cm处各采集土壤样品一个。由于CH1和T1生长位置接近,故钢铁厂土壤样为两处土壤样的混合样,长安区土壤样为CH2根部土壤样品。应该说这两组土壤样品分别代表了供给树木生长所需养分的两种不同的土壤环境,是具有代表性的。

1.2 树轮样品中化学元素分析

本文所采用湿法消化和ICP法测定树轮中的微量元素浓度是目前树轮化学中常用的分析方法。该法精度高、取样量少、干扰少,并且可以同时进行分析。

本文的研究中,我们用不锈钢雕刻刀在覆盖每一生长年轮环形区域均匀雕刻木质0.5 g,在干燥箱内保持75℃恒温条件烘干72 h,除去水分。样品粉碎后经硝酸、高氯酸溶解,转移至50 mL容量瓶中,定溶至刻度。然后用ICP光谱仪(IRIS Advantage)同时测定每轮木质样品中元素Mn、P和Zn的浓度。低含量的Cd和Pb元素浓度用双道原子荧光光度计(AFS-930)测定。实验所用原子波长如下: Cd为228.8 nm; Mn为259.373 nm; P为214.914 nm; Pb为220.353 nm; Zn为213.856 nm。土壤样品经风干、粉碎、湿法消化后用ICP光谱仪同时测定以上5种元素的浓度,各元素浓度单位均为mg/kg。

在元素测定过程中均做平行实验,结果取平均值。分析过程中以国家标准物质研究中心提供的杨树叶溶液作为标样。

2 结果与讨论

2.1 钢铁厂和长安区土壤中化学元素的分布情况

钢铁厂和长安区土壤中化学元素含量见表1。由于在生产过程中会产生含有MnO、Cr₂O₃、MnS以及Zn等的炉渣和粉尘^[19],因此钢铁厂土壤中Mn、P、Zn和Pb元素的含量要远远高于长安区土壤中的含量(表1),只有Cd元素情况相反。总体上反映了钢铁厂地区的污染程度还是比较严重,但这些元素浓度值反映的是该地土壤多年的累积浓度,并不能了解过去元素浓度变化的历史;树木年轮逐年内元素浓度变化则可以提供变化历史的信息。

表 1 钢铁厂和长安区土壤中化学元素含量(单位: mg/kg)

采样点	Cd	Mn	P	Zn	Pb
长安区	0.153	441.2	453	89.31	26.92
钢铁厂	0.119	775	856.5	195.88	53.78

2.2 树木年轮中化学元素的分布情况

化学元素进入树木年轮的途径有 3 种: ① 根系从土壤中吸收并在向上运输的过程中沉积于木质部; ② 树叶从空气中吸收并最终汇集到树轮; ③ 元素直接从树皮渗入树体^[8,12,20]. 由于不同地区土壤类型、气候条件以及树木本身的生长状态不同, 树木对各种元素的吸收程度也不同, 因此监测到的树轮中化学元素浓度的变化可以指示污染历史及污染程度, 以便人们作出对策.

图 1~5 分别为 Cd, Mn, P, Pb 和 Zn 五种元素在 3 个树盘中逐年变化的时间序列. 可以看出这 5 种元素在不同的树种和不同的生长地区具有明显不同的变化特点. 总体来看, 钢铁厂地区树轮中部分污染元素含量有先降后升的特点这一现象与其生产状况及规模有一定的关系, 钢铁厂地区树木的污染元素含量总体上高于长安区树木的含量, 这与土壤分析的结果基本一致(除 Cd 元素之外).

钢铁厂的椿树和桐树树轮盘中 5 种元素的浓度有如下变化特点:

(i) 1998~2002 年之间年轮中各种元素的浓度均低于 1998 年之前和 2002 年之后. 总体上, 1998 年之前树轮中元素的浓度较 2002 年之后偏低 (图 1~5). 1998 年与 1997 年相比, CH1 中各元素浓度 Mn 下降 7.14%, Zn 下降 7.77%, Pb 下降 47.44%; T1 中 Cd 下降 36.54%, Mn 下降 11.5%, Zn 下降 25.13%, Pb 下降 15.91%; 2003 和 2002 年相比, CH1 中各元素浓度 Mn 升高 47.92%, P 升高 7.89 倍, Zn 升高 41.08%; T1 中 Cd 升高 37.5%, Mn 升高 44.55%, P 升高 23.52%, Zn 升高 37.57%, Pb 升高 11.54%, 2003 年之后的浓度有大幅上升;

(ii) 从 2003 到 2006 年两树轮中元素的浓度大多呈增加趋势(除 CH1 中 Cd, Mn, Pb 元素浓度和 T1 中的 Pb 元素浓度在 2006 年稍有下降).

长安区椿树树轮盘 CH2 中 Pb 元素除在 2000, 2002 和 2003 年有检出并且浓度很低之外, 其他年份的年轮中 Pb 的浓度均低于检测限(<0.05 mg/kg), 说

明该地区受 Pb 污染很小.

2.3 Cd, Mn, P, Zn 和 Pb 的逐年变化情况

(i) Cd. Cd 具有显著的生物毒性, 会对呼吸道产生刺激. Cd 的经常接触会引起慢性生殖系统疾病, 患前列腺癌的可能性会增大. 体内长期积存 Cd 也会对肝或肾脏造成严重危害^[1,2]. 震惊世界的日本“痛痛病”就是稻田 Cd 污染引起的^[1].

总体上钢厂树轮中的 Cd 含量均明显高于长安区树木的含量. 表明钢铁厂的 Cd 污染十分显著. 钢铁厂的两种树 CH1 和 T1 都显示出在 2002 年以后 Cd 含量的明显增加趋势, T1 显示在钢铁厂停产期间 (1997~2002 年)其 Cd 浓度有所减少. 而长安区树轮中 Cd 含量呈总体下降趋势(图 1).

研究不同元素在树轮中的迁移规律是目前树轮化学的主要任务之一, 研究者大多试图以实验方法来证实. 但是由于元素在植物体内迁移的复杂性, 以及迁移过程中元素本底的难确定性, 使得实验结果往往产生矛盾^[7]. 我们试图从统计学角度出发, 以序列的自相关系数来解释迁移. 计算显示, 3 条 Cd 曲线中的 2 条(CH1, T1)存在 1 a 的显著自相关(表 2). 表

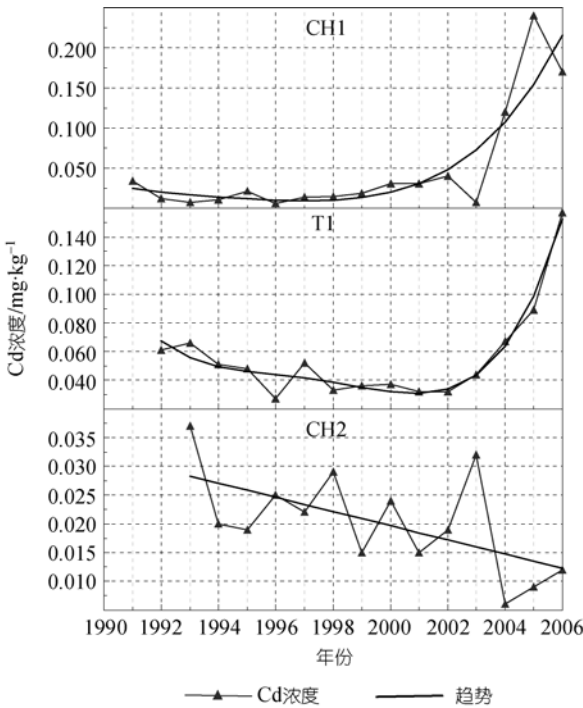


图 1 西安城区(CH1, T1)和郊区(CH2)树轮中 Cd 元素含量的时间变化序列

表 2 五种元素的自相关系数(r , P)^{a)}

自相关系数		CH1	CH2	T
Cd	1 阶	0.73(<0.07)	/	0.85(<0.01)
	2 阶	0.92(<0.0001)	0.83(<0.03)	0.95(<0.0001)
P	1 阶	0.81(<0.01)	0.71(<0.22)	0.89(<0.003)
	2 阶	0.68(<0.16)	/	/
Zn	1 阶	0.71(<0.1)	/	/
	2 阶	0.82(<0.01)	/	/
Mn	1 阶	0.90(<0.001)	/	/
	2 阶	/	/	/
Pb	1 阶	/	/	/
	2 阶	/	/	/

a) 表中“/”表示无值

明 Cd 元素可能在椿树及桐树中均存在 1 a 的滞后效应, 也即存在 1 a 的年轮之间的迁移.

(ii) Mn. Mn 是人体必需的微量元素之一, 锰缺乏时可引起生长迟缓、骨质疏松和运动失常等, 锰元素的慢性效应也会引起慢性生殖系统疾病^[1].

比较有趣的是 CH1 和 CH2 虽然来自不同的环境, 但其变化趋势却十分一致(图 2), 二者的相关系数为 0.71($n=14$, $P<0.01$). 但本研究中长安区树盘 CH2 的 Mn 元素含量在总体上要高于钢铁厂树盘 CH1 的含量, 十分令人费解. 但是长安区土地的 Mn 含量要远小于钢铁厂土壤的 Mn 含量. 一个可能的解释是由于两地树木的生长环境的不同, 这一问题有待深入研究. 计算表明, Mn 元素序列的自相关系数不显著, 表明 Mn 在椿树及桐树中整体上不迁移(表 2).

(iii) P. 磷是人体中含量较多的元素之一, 仅次于钙, 存在于细胞、蛋白质、骨骼和牙齿中. 它能保持人体内代谢平衡, 在调节能量代谢过程中发挥重要作用, 但磷过多会使血液中血钙降低导致骨质疏松^[2]. 环境中的磷主要来自于洗涤剂和磷肥的大量使用, 在钢铁厂, 由于钢中磷的含量会引起钢的“冷脆”现象, 所以炼钢过程中必须脱磷, 这可能会使矿石中的磷元素进入到周围环境中去.

从图 3 可以看出在过去 16 a 以来钢铁厂和长安区的 P 含量都有总体增加趋势, 就同树种而言(CH1 和 CH2), 长安区的树轮中 P 的含量在 2002 年以后要高于钢铁厂树轮中 P 的含量, 表明长安区树轮中 P 高的原因是与农村洗涤剂与磷肥的大量使用有关. 3 条 P 曲线均存在 2~3 a 的显著自相关(表 2), 表明椿树与桐树年轮中 P 元素可能存在 2~3 a 的滞后效应, 即存在 2~3 a 的向外迁移.

(iv) Zn. Zn 对人体的免疫功能起着重要调节作用, 它能维持男性的正常睾丸生理机能, 促进儿童的

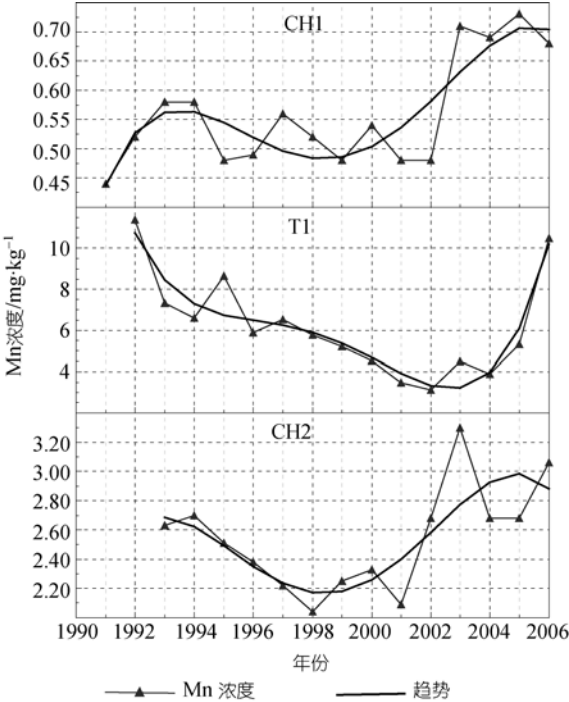


图 2 西安城区(CH1, T1)和郊区(CH2)树轮中 Mn 元素含量的时间变化序列

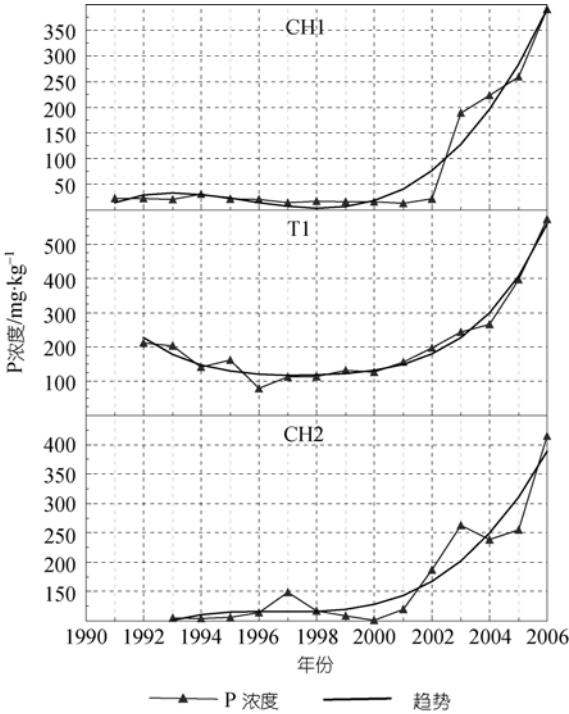


图 3 西安城区(CH1, T1)和郊区(CH2)树轮中 P 元素含量的时间变化序列

正常发育, 促进溃疡的愈合^[21].

钢铁厂的生产过程中会产生含有 Zn 元素的炉渣和粉尘而污染周围环境. CH1 和 T1 都显示停产期间钢铁厂 Zn 值均处于低值阶段(1997~2002 年), 而开工生产期间, Zn 含量显著升高. 看来钢铁厂生产开工与否对环境 Zn 污染有直接的关系(图 4). 已有的测试结果显示西安市工业区和交通边缘土壤的锌污染已相当严重^[22]. 而长安区树木年轮中的 Zn 浓度变化比较平稳并呈下降趋势, 长安区树木年轮中的 Zn 元素主要来自于当地的土壤, 在郊区 Zn 并不是主要的污染元素. 计算显示 CH1 中 Zn 元素存在 3 a 的显著自相关(表 2), 亦即在椿树中 Zn 元素可能存在 3 a 的滞后效应. 有的实验结果也表明 Zn 元素在树轮中存在由心材到边材浓度逐渐增加的现象^[23,24], 这可能是由于 Zn 元素的横向迁移造成的.

(v) Pb. Pb 元素是“五毒”之一, 它对男性生殖系统、神经系统、骨骼造血机能、消化系统等均有严重危害^[1]. Pb 污染是目前工业发达国家所面临的严重问题.

从图 5 可以看出, 总体上同一树种中(CH1, CH2), 钢铁厂的树轮中 Pb 含量要高于长安区两个数量级.

钢铁厂土壤中 Pb 含量(53.78 mg/kg)几乎两倍于长安区土壤中 Pb 的含量(26.93 mg/kg), 反映了钢铁厂及其附近的 Pb 污染十分严重. 钢铁厂的 CH1 与 T1 树轮中的 Pb 元素呈增加趋势, 图 5 中可以看出椿树对 Pb 的吸收能力要明显高于桐树(T1). 钢铁厂地区树轮中 Pb 污染可能主要来自于其附近交通干道的汽车尾气排放, 使得树木所吸收的 Pb 元素有增加的趋势尤其以 CH1 树为显著. 他人的实验工作也表明西安市各主要功能区表层土壤中 Pb 污染比较严重, 且归因于机动车尾气排放^[22]. 长安区的椿树树轮中除在 2000, 2002 和 2003 年检出有 Pb 元素外其他年份中的 Pb 浓度均低于仪器的检测限, 表明长安郊区受铅污染很轻.

已有研究表明, 树木主要在夏、秋季吸收 Pb 元素^[23], 实验所用的钢铁厂椿树和桐树均死于 2006 年 8 月, 因此该年树轮中的 Pb 元素浓度并不能完整反映当年实际的 Pb 吸收状况, 以致图 5 中显示 2006 年 CH1 和 T1 中 Pb 的含量突然下降. 计算出的 CH1 和 T1 中 Pb 元素浓度的自相关系数均不显著(表 2), 也就是说树木年轮每轮的 Pb 元素都反映了当年的吸收情况, 在树木年轮间无明显迁移. 这与其他实验方法得到的结果一致^[23].

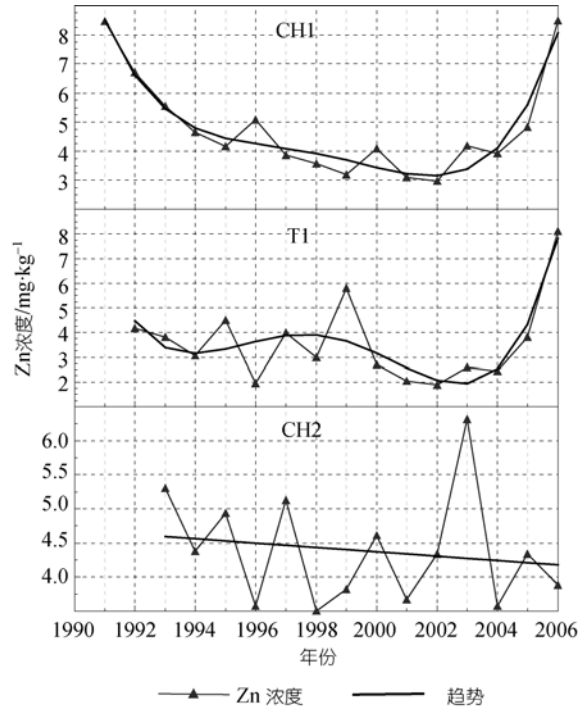


图 4 西安城区(CH1, T1)和郊区(CH2)树轮中 Zn 元素含量的时间变化序列

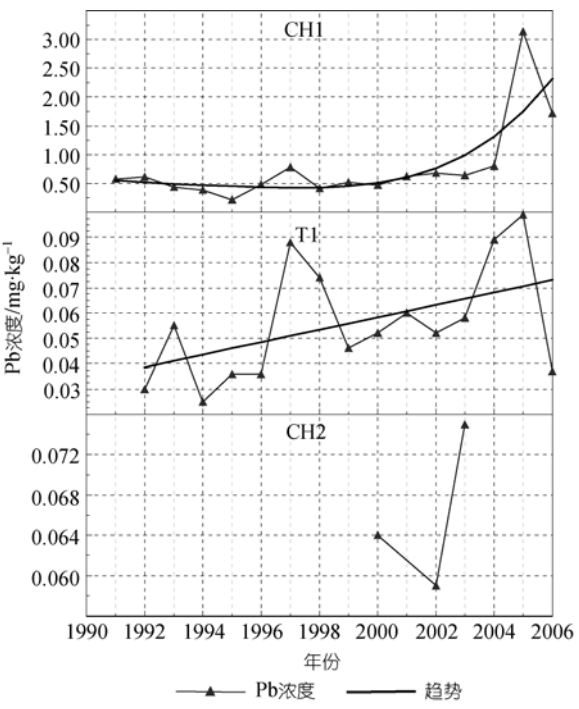


图 5 西安城区(CH1, T1)和郊区(CH2)树轮中 Pb 元素含量的时间变化序列

3 总结

本文分析研究了西安市两个不同生态区过去 16 a 来树木年轮的化学元素浓度变化历史, 得到以下结果:

(1) 采自西安某钢铁厂内的椿树和桐树树轮中的化学元素浓度水平虽不相同, 但检测到的树轮中元素的变化趋势基本一致, 并且随树龄的增长, Cd, Mn 和 Pb 元素含量有先降后升的特点, 这和已知的该钢铁厂的运营历史相吻合, 停产以后的年份各元素浓度下降, 恢复生产之后浓度又有所上升. 证明了树木年轮中的化学元素浓度变化可作为环境污染变化的示踪器.

(2) 钢铁厂地区土壤中大部分化学元素的含量要高于农业区, 尤其 Pb 污染高于农业区两个数量级.

(3) 从统计学角度发现本文研究的树种树轮中化学元素迁移的特征: Pb, Mn 元素在树木年轮中不迁移, Cd 元素有 1 a 的迁移趋势, P 元素存在 2~3 a 的迁移, Zn 元素在椿树中会迁移 3 a(表 2). 与已有的实验结果基本吻合.

本论文表明树木年轮化学在研究环境污染方面具有很大的潜力. 需要指出的是树木年轮只是吸收了环境污染元素的一部分, 如果能够利用树轮恢复环境污染的真实状况, 并确定这些元素对人体健康造成危害的阈值, 那将具有十分重要的意义.

致谢 感谢孙军艳、蔡秋芳、田沁花、史宝林和沈保发等在论文写作、野外采样、实验室分析等过程中给予的帮助; 感谢审稿人提出的建设性意见.

参考文献

- 1 谭见安. 地球环境与健康. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1—260
- 2 程胜高, 但德忠. 环境与健康. 北京: 中国环境科学出版社, 2006. 1—266
- 3 滕丽华. 宁波市饮用水中重金属污染物镉健康风险评价. 广东微量元素科学, 2007, 14(9): 44—46
- 4 张懋奎, 周晓明, 王蓓兰. 铅对人类的危害及铅中毒的预防. 社区卫生保健, 2007, 6(9): 359—360
- 5 史贵涛, 陈振楼, 李海文, 等. 城市土壤重金属污染研究现状与趋势. 环境监测管理技术, 2006, 18(6): 9—12
- 6 温志达, 旷远文, 周国逸, 等. 树木年轮分析在环境监测中的应用进展. 广西科学, 2004, 11(2): 134—142
- 7 徐海. 年轮化学示踪环境重金属污染研究进展. 地球与环境, 2004, 32 (3-4): 1—6
- 8 Lepp N W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. Environ Pollut, 1974, 9: 49—61
- 9 Queirolo F, Valenta P, Stegen S, et al. Heavy metal concentrations in oak wood growth rings from the Taunus (Federal Republic of Germany) and the Valdivia (Chile) regions. Trees, 1990, 4: 81—87
- 10 Lukaszewski Z, Siwecki R, Opydo J, et al. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmium concentration in xylem rings of resistant (*Populus marilandica*) and sensitive (*P. balsamifera*) species of poplar. Trees, 1993, 7: 169—174
- 11 Liang C, Huang H Y. Tree-ring element analysis of Korean pine (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) and Mongolian oak (*Quercus mongolica* Fisch. ex Turcz.) from Changbai Mountains, North East China. Trees, 1992, 6: 103—108
- 12 Baes III C F, McLaughlin S B. Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. Science, 1984, 224: 494—497[doi]
- 13 Thomas M Y, Bruce P H, Michael R S. Use of tree rings to investigate the onset of contamination of a shallow aquifer by chlorinated hydrocarbons. J Contam Hydrol, 2001, 50: 159—173[doi]
- 14 聂瑞丽, 罗海江, 赵承义, 等. 北京市大气污染动态变化的树木年轮分析. 中国环境监测, 2001, 17(4): 20—22
- 15 喻斌, 黄会一. 城市环境中树木年轮的变异及其与工业发展的关系. 应用生态学报, 1994, 5(1): 72—77
- 16 Orlandi M, Pelfini M, Pava M, et al. Heavy metals variations in some conifers in Valled' Aosta (Western Italian Alps) from 1930 to 2000. Microchem J, 2002, 73: 237—244[doi]
- 17 Anderson S, Chappelka A H, Flynn K M, et al. Lead accumulation in *quercus nigra* and *velutina* near smelting facilities in Alabama, USA. Water Air Soil Pollut, 2000, 118: 1—11[doi]
- 18 Gavin J P, John G F. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. Sci Total Environ, 2006, 362(1-3): 278—291[doi]
- 19 刘根来. 炼钢原理与工艺. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 1—232
- 20 Watmough S A, Hutchinson T C. Uptake of Pb and Cd through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: a field experiment. Environ Pollut, 2003, 121: 39—48[doi]
- 21 王宜鑫, 赵斌, 杨炎, 等. 不同粘土矿物材料对 Zn^{2+} 的吸附特征. 矿产综合应用, 2006, 6: 27—30
- 22 阴雷鹏, 赵景波. 西安市主要功能区表层土壤重金属污染现状评价. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2006, 34(3): 109—112
- 23 Watmough S A. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. Environ Pollut, 1999, 106: 391—403[doi]
- 24 Brackhage C, Hagemeyer J, Breckle S W, et al. Radial distribution patterns of Cd and Zn in stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) tree analyzed 12 years after a contamination event. Water Air Soil Pollut, 1996, 90: 417—428[doi]