

[文章编号] 1671-9727(2010)03-0315-07

攀枝花木棉树芯中化学元素含量与环境变化关联性

罗 辉 庑先国 李 哲 穆克亮 徐争启

(成都理工大学“地质灾害防治与地质环境保护”国家重点实验室,成都 610059)

[摘要] 以攀枝花市采矿区、选矿区、冶炼区和对照区的木棉树为研究对象,通过 ICP-MS 分析方法测量树芯中钛、钒、铁三种元素含量,并对各元素含量历年变化情况进行分析。结果表明:三种元素的质量分数平均值在冶炼区和选矿区均较大,特别是冶炼区尤为明显,比对照区的平均值高出 1~2 倍,Fe 有时甚至高出数倍;采矿区和对照区的比较接近,且均较小。总体上,对照区和采矿区树芯样品年份分布散乱,波动较大,可是在 1979~1983 年、1989~1991 年、1997~2004 年 3 个时间段 4 个区域都出现相对高值,一致性较好。通过相关性分析,结合攀枝花市工业活动可知,树芯中钛、钒、铁元素含量与攀枝花市钒钛磁铁矿区的开采、冶炼密切相关。用 ICP-MS 方法分析攀枝花市木棉树芯中元素含量来研究攀枝花市的工业生产环境污染问题是有有效的。

[关键词] 攀枝花市;树木年轮;元素含量;ICP-MS;环境污染

[分类号] X173

[文献标识码] A

树木因分布广泛、寿命长久、分辨率高、连续性强、年轮指标量测精确,并且树体内的元素浓度相对高,能揭示环境中的污染元素生物有效性水平的历史变化,是进行环境监测研究的极佳对象^[1]。树芯^[2~5]已经被选为生物指示器,研究其生长过程中空气污染物等环境因素对其带来的影响。国外有研究结果表明,树环(年轮)形成(生长)中微量金属元素含量的增加实际上是记录或者反映出了其所处环境的工业化、城市化或者交通增加等因素^[6~10]。国内也进行了很多相关的研究,如树木年轮中化学元素的相关性以及元素含量与环境相关性和环境的历史演变^[11~13],年轮中元素含量与对环境污染状况和工业发展的关系^[14~16],树轮对 S 及重金属污染历史的重建^[17~19]及大气污染的动态变化^[20]等。

攀枝花市是随着矿产资源开发而建成的一座

新兴工业城市,也是中国重要的钒钛磁铁矿资源城市,只有 40 多年的历史,在工业化和城市化快速发展的同时,对其环境质量的研究变得非常迫切和必要。同时,由于攀枝花市特殊的地理和地形特征,由河谷到高山依次分布着南亚热带、中亚热带、北亚热带、南温带和北温带,形成了“一山有四季,十里不同天”的立体气候和“天然温室”。本文通过对 4 个代表地区的木棉树芯中 Ti, V, Fe 元素质量分数的分析,就攀枝花市发展过程中的环境污染情况进行研究。

1 样品采集与研究方法

1.1 采样区概况

本次研究所取样品来自 4 个区域(图 1):区域①为对照区(C 区),离采矿区约 40 km,中间有 2 座约 1.8 km 的高山,在农民耕地边缘,基本无

[收稿日期] 2009-09-03

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(40673058);四川省科技支撑计划项目(2008GZ0040)

[作者简介] 罗辉(1982—),男,硕士研究生,研究方向:地球化学及核素迁移, E-mail:luohui027@yahoo.com.cn

[通讯作者] 庑先国,男,教授, E-mail:txg@cdut.edu.cn。

表 1 不同年份样品中 Ti、V、Fe 的质量分数平均值($w/10^{-6}$)
Table 1 Average quality of Ti、V、Fe elements of samples in different years

年份	Fe				Ti				V			
	C	N	B	S	C	N	B	S	C	N	B	S
1970									0.16			
1971	166.44				3.17				0.06			
1972	71.47				1.42				0.11			
1973	61.00				1.25				0.40			
1974	113.11				1.31			0.93	0.20	0.10		0.00
1975	83.71				1.64			3.54	0.21	0.10		0.12
1976	75.49				0.58		0.27	1.71	0.23	0.13		0.53
1977	297.78	80.40		145.14	3.92		2.21	1.88	0.18	0.10	0.67	0.26
1978	54.48	273.16		287.43	1.56		0.24	2.52	0.14	0.22	0.00	0.43
1979	150.26	212.56	155.62	215.03	2.75		3.93	4.60	0.39	0.15	0.38	0.08
1980	171.91	190.64	0.00	2539.35	2.71		2.55	26.85	0.19	0.19	0.00	6.25
1981	316.66	147.95	180.78	471.88	3.47		0.38	2.14	0.26	0.22	0.68	0.35
1982	164.18	150.67	327.98	130.87	3.09		1.01	1.75	0.23	0.23	0.68	0.73
1983	92.68	125.84	170.62	824.72	1.31		1.18	3.24	0.25	0.43	0.36	0.77
1984	73.25	339.85	368.90	60.61	3.07		0.56	4.31	0.20	0.20	0.54	0.20
1985	162.43	102.06	0.00	42.84	1.52		1.52	0.65	0.30	0.13	0.00	0.23
1986	94.46	68.71	0.00	177.49	1.34		2.33	0.77	0.11	0.24	0.28	0.06
1987	80.58	144.07	221.49	173.08	1.33		1.57	0.81	0.09	0.18	0.41	0.20
1988	108.18	50.22	169.89	71.72	0.92		1.17	1.19	0.12	0.36	0.66	0.08
1989	341.70	84.95	481.91	868.07	2.08		3.69	5.63	0.16	0.22	1.08	0.21
1990	251.37	115.72	302.40	411.16	7.28		4.61	1.02	0.28	0.14	0.85	0.08
1991	341.93	182.85	600.00	370.06	1.47		2.43	3.39	0.21	0.15	0.30	0.71
1992	132.02	56.31	218.61	120.42	2.50		1.79	1.99	0.07	0.14	0.36	0.09
1993	123.00	117.41	80.23	308.02	1.64		1.72	1.74	0.17	0.23	0.18	0.51
1994	234.01	150.28	80.19	290.27	1.16		0.18	4.00	0.23	0.22	0.07	1.81
1995	71.97	120.27	0.00	754.19	5.34		0.24	11.38	0.22	0.23	0.00	3.50
1996	83.52	74.62	188.65	480.70	1.25		0.67	6.52	0.07	0.14	0.34	1.86
1997	201.50	206.09	695.71	255.51	2.14		0.41	0.42	0.35	0.25	0.59	0.19
1998	381.68	141.87	510.78	432.82	2.68		1.40	0.69	0.33	0.22	0.55	1.86
1999	293.92	162.89	585.57	244.05	2.79		6.72	0.76	0.16	0.16	1.31	0.30
2000	198.12	209.11	200.18	103.94	1.88		0.77	1.67	0.25	0.24	0.24	0.31
2001	99.08	278.51	448.01	75.81	2.56		1.77	1.30	0.11	0.33	0.56	0.21
2002	315.72	417.36	291.47	1687.30	2.25		1.31	22.80	0.13	0.15	0.66	6.36
2003	156.62	407.22	207.96	195.41	0.89		0.66	0.55	0.11	0.15	0.33	0.16
2004	101.81	480.11	636.36	239.06	0.96		0.94	5.64	0.17	0.45	0.48	0.49
2005	69.77	458.69	501.48	173.91	2.29		4.32	2.07	0.29	0.24	1.10	0.12
总平均值	163.88	191.39	282.40	419.00	2.21		1.75	4.01	0.20	0.21	0.47	0.91

10^{-6} , 相差不大; 它们的最大值分别出现在 1999 年和 2002 年。 N_1 与 N_2 树芯中质量分数平均值分别为 0.22×10^{-6} 和 0.21×10^{-6} , 基本一致; 最大值分别出现在 1988 年和 2001 年。 B_1 与 B_2 树芯中多年测量值为 0, 质量分数平均值分别为 0.34×10^{-6} 和 0.45×10^{-6} , B_2 树芯样要比 B_1 高出 32.35%, 且 B 区总体上比 C 区高出一倍左右;

最大值分别出现在 1999 年和 2005 年。 S_1 与 S_2 树芯中质量分数平均值分别为 1.13×10^{-6} 和 0.73×10^{-6} , 总体比 C 区高出很多。 S_1 多年测量值为 0, 最大值均出现在 1980 年和 2002 年; S_2 最大值出现在 1996 年。

总体上, V 元素在 C 区和 N 区树芯样品年份分布散乱, 波动较大, B 区多年值未达到检出限;

可是在 1979~1983 年、1989~1991 年、1997~2004 年 3 个时间段 4 个区域也都出现相对高值,

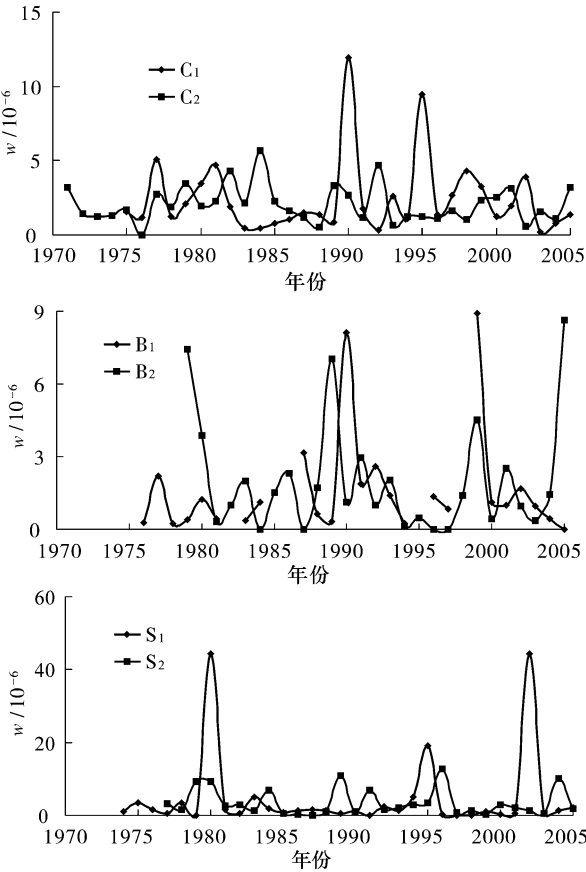


图 2 钛元素质量分数的时间变化序列
Fig.2 Concentration dynamic of Ti in annual tree-rings

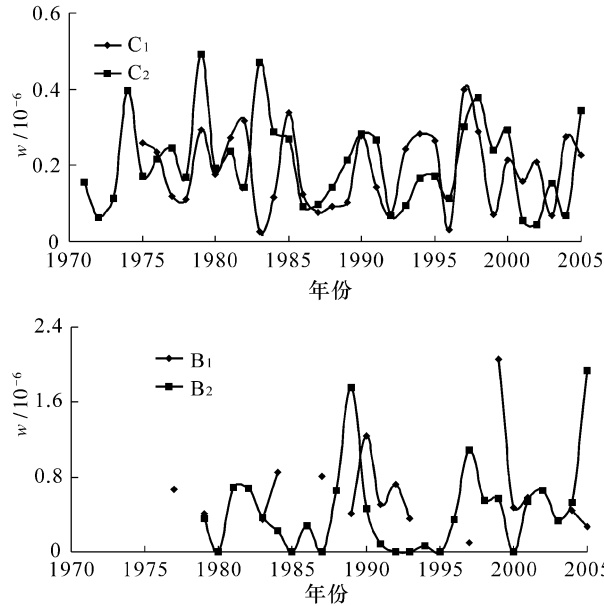


图 3 钒元素质量分数的时间变化序列
Fig.3 Concentration dynamic of V in annual tree-rings

一致性较好。V 元素的质量分数在各区的平均值以 S 区最大 B 区次之, N 区和 C 区比较接近, 且均较小。

如图 4 所示, 对于 Fe 元素, C₁ 与 C₂ 树芯中质量分数平均值分别为 160.95×10^{-6} 和 174.54×10^{-6} , 相差不大; 最大值分别出现在 1977 年和 1991 年。N₁ 与 N₂ 树芯中质量分数平均值分别为 157.61×10^{-6} 和 222.50×10^{-6} , 和 C 区值比较接近, 且 N₂ 树芯比 N₁ 高出 41.17%; 最大值分别出现在 2003 年和 2002 年。B₁ 与 B₂ 树芯中多年测量值为 0, 质量分数平均值分别为 220.08×10^{-6} 和 320.2×10^{-6} , 相差较大, 但总体都比 C 区高出很多; 最大值分别出现在 1991 年和 1997 年。S₁ 多年测量值为 0, S₁ 与 S₂ 树芯中质量分数平均值分别为 427.47×10^{-6} 和 381.77×10^{-6} , 总体比 C 区都高出很多; 最大值均出现在 1980 年。

可以看出, 各树芯样品中 Fe 元素的质量分数在 1979~1983 年、1989~1991 年、1997~2004 年 3 个时间段出现相对高值。第一个高值段在 B 区和 S 区表现得尤为明显, 在 C 区为 1977~1982 年, 峰值有点前飘; 在 N 区为 1978~1984 年, 时间段变宽。可能与定年有误差或当地小环境有关, 但总体在 1979~1983 年元素都出现了高值。第二段与第三段在 4 个区域都吻合得比较好, 出现了高值段的一致性。

从 Fe, Ti 和 V 3 种元素在不同区域树芯中质

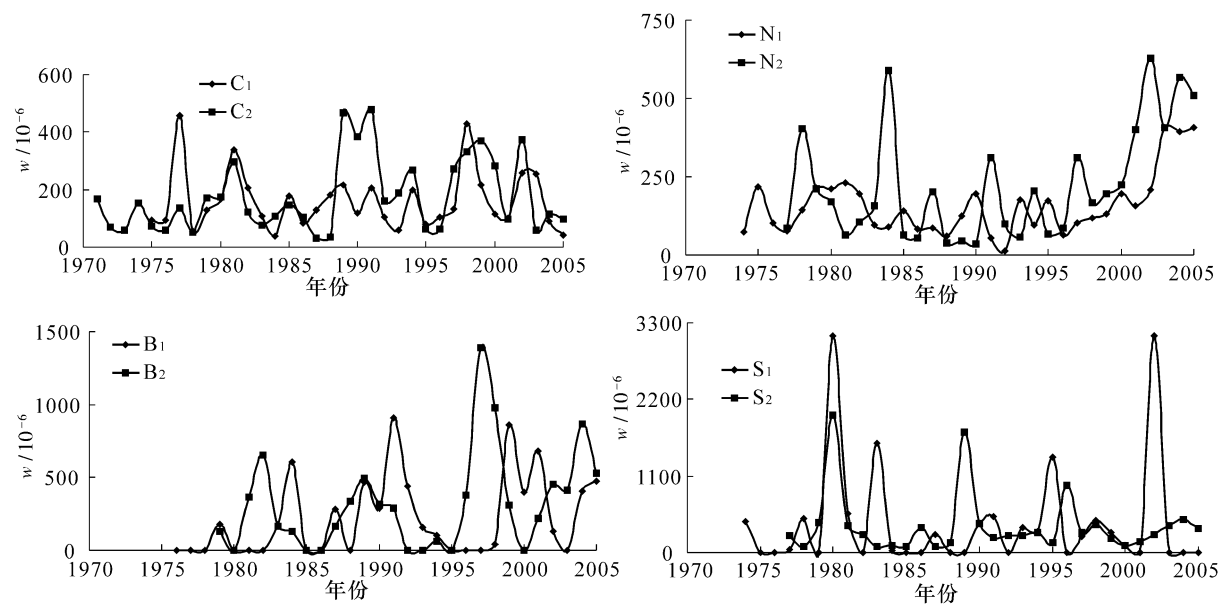


图 4 铁元素质量分数的时间变化序列
Fig.4 Concentration dynamic of Fe in annual tree-rings

量分数变化情况中可以看出,它们在 B 区和 S 区基本表现出了相同的规律;3 种元素的平均值在 S 区和 B 区均较大,特别是 S 区尤为明显;在 N 区和 C 区比较接近,且均较小。即这些元素在 B 区的平均值比 C 区的高 1~2 倍,Fe 有时甚至高出数倍。总体上,C 区和 N 区树芯样品年份分布散乱,波动较大;可是在 1979~1983 年、1989~1991 年、1997~2004 年 3 个时间段 4 个区域也都出现相对高值,一致性较好。

2.2 成因分析

将 Ti, V 和 Fe 在各树芯中历年含量做相关性分析(表 2),结果可以看出三种元素呈显著的正相关,相关系数达到了 0.76 以上。

表 2 三元素在各树芯中历年含量的相关系数
Table 2 Relative analysis of Fe, Ti, V concentration in annual rings

	Fe	Ti	V
Fe	1.000		
Ti	0.766	1.000	
V	0.787	0.897	1.000

一般而言,空气污染是与矿业开采、工业活动和矿物燃料的燃烧密不可分的。因为 S 区和 B 区是攀枝花市钢铁工业的主要活动区,钒钛磁铁矿的选矿、冶炼和其他的深加工都集中在这两个区域,对空气污染最大的冶炼过程和煤炭的燃烧

基本集中在 S 区;而上述的 3 种元素,都是当地钒钛磁铁矿生产中所产生的主要元素。

2.3 大气污染历史

化学元素进入树木年轮有 3 种途径:(1)根系从土壤中吸收并向上运输的过程中沉积到木质部;(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。因此,树轮中化学元素的变化可以指示污染历史。

据收集的攀枝花市大气污染资料^[3~10],1975~1978 年间,市内总共有 3 个片区降尘和 SO₂ 浓度已达到严重污染水平。攀枝花市从 20 世纪 70 年代起到,陆续开展了各种环境防治工程,大气污染逐年下降,生产和生活环境得到较大改善。总体来看,攀枝花是一个从没有空气污染到有严重污染、再到有一定空气污染的城市。

根据所测树芯中元素含量的变化情况,结合攀枝花市的发展历史的分析,恢复攀枝花市的大气污染历史如下:1975 年以前污染程度较低,大气环境相对较好;以后随着工业发展,污染程度有所增加。在 1979~1983 年、1989~1991 年、1999~2004 年期间污染比较严重,尤其是在 1980 年左右,污染增加相当明显,可能是由于工业生产活跃,导致大气恶化。其他时间段元素含量有上下波动,但污染相对较轻,可能与陆续开展的各种环境防治工程有关。

3 结论

攀枝花市是一个从没有空气污染到有严重污染,再到有一定空气污染的历史跨度的工业城市。通过测定不同区域所取木棉树芯中 Ti, V, Fe 元素逐年的含量变化,很好地证明了这一历史过程。因此,所采集攀枝花市木棉树芯样品,分析其中 Ti, V, Fe 元素含量高低可以反映出所处环境的工业生产情况;同时可以反映出不同地区环境的差异。用 ICP-MS 方法分析树芯中元素含量变化来研究攀枝花市的工业生产环境污染问题是有效的。当然它是否能够作为精确的生物监视器还需要进一步的深入研究。

本次研究的样品测试工作是在英国诺丁汉大学生物科学学院完成的,仪器设备和其他实验条件均由诺丁汉大学提供,并得到了 Pro. George Shaw 和 Dr. Scott 先生的帮助和支持,在此表示感谢!

[参 考 文 献]

- [1] 温达志, 旷远文, 周国逸, 等. 树木年轮分析在环境监测中的应用进展[J]. 广西科学, 2004, 11(2): 134—142.
- [2] AMATO I. Tapping tree rings for the environmental tales they tell [J]. Analytical Chemistry, 1988, 60(19): 1103A—1107A.
- [3] JONSSON A, EKLUND M, Håkansson K. Heavy metals of the 20th century recorded in oak tree rings [J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 6(26): 1638—1643.
- [4] WITTE K M, WANTY R B, RIDLEY W I. Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity [J]. Applied Geochemistry, 2004, 9(19): 1367—1376.
- [5] 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 [J]. The Science of the Total Environment, 2006, 362: 278—291.
- [6] WATMOUGH S A, HUTCHINSON T C. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode[J]. Environmental Pollution, 1996, 93: 93—102.
- [7] WATMOUGH S A, HUTCHINSON T C, SAGER E P S. Changes in tree-ring chemistry in sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.) along an urban rural gradient in southern Ontario[J]. Environmental Pollution, 1998, 101: 1—11.
- [8] TUO X G, SHAW G, XU Z Q, et al. Lead concentrations in tree rings provide an environmental record of industrial activity in South West China [J]. Environmental Science and Technology, 2007(3): 367—371.
- [9] FOX C A, KINCAID W B, NASH III T H, et al. Tree-ring variation in western larch (*Larix occidentalis*) exposed to sulfur dioxide emissions [J]. Canadian Journal of Forest Research, 1986, 16: 283—292.
- [10] DONNELLY J R, SHANE J B, SCHABERG P G. Lead mobility within the xylem of red spruce seedlings: implications for the development of pollution histories [J]. Journal of Environment and Quality, 1990, 19: 268—271.
- [11] 董雅文, 钱君龙, 黄景苏, 等. 南京栖霞山地区树木年轮元素的相关性及其组合类型[J]. 应用生态学报, 1995, 6(2): 133—137.
- [12] 钱君龙, 柯晓康, 王明珠, 等. 树木年轮元素与环境演变[J]. 南京林业大学学报, 1998, 22(1): 22—30.
- [13] 龙琼, 庾先国, 钟红梅, 等. ICP-MS 法测定松树年轮中重金属元素含量[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(3): 333—336.
- [14] 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[J]. 应用生态学报, 1994, 5(1): 72—77.
- [15] 黄会一, 蒋德明, 林治庆. 树木年轮元素含量与环境污染关系的研究[J]. 中国环境科学, 1993, 13(1): 11—16.
- [16] LUKASZEWSKI Z, SIWECKI R, OPYDO J, et al. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmium concentration in the xylem rings of resistant and sensitive species of poplar[J]. Trees, 1993, 7: 169—174.
- [17] 蒋高明. 运用油松年轮揭示承德市硫及重金属污染的历史[J]. 植物生态学报, 1994, 18(4): 314—321.
- [18] 刘厚田. 重庆南山大气 SO₂ 污染与马尾松衰亡的关系[J]. 生态学报, 1990, 10(4): 306—310.
- [19] 黄益江. 二氧化硫污染对马尾松生长影响的相关研究[J]. 福建林学院学报, 1998, 15(2): 127—130.
- [20] 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[J]. 中国环境监测, 2001, 17(4): 20—24.

Relationship between contents of some chemical elements in the ceiba tree rings and changes of environment in Panzhihua, Sichuan, China

LUO Hui, TUO Xian-guo, LI Zhe, MU Ke-liang, XU Zheng-qi

State Key Laboratory of Geohazard Prevention & Geoenvironment Protection,

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: This paper studies the ceiba trees from four different area (nearby mine area, beneficiating area, smelter area and control area) in Panzhihua of Sichuan Province, determines Ti, V, Fe in the tree-rings by ICP-MS, and analyzes the historical changes of the elements respectively. The results show that the mass fraction averages of the three elements in the beneficiating area and the smelter area are large. Especially in the smelter area, the average of that is higher than that in the control area 1~2 times, and sometimes Fe even is higher than several times. The content of elements in the nearby mine area and the control area are quite close, being considerably smaller. In general, the year of tree core sample is distributed scatter and volatile. But in the three time periods of 1979~1983, 1989~1991 and 1997~2004, the four regions have a relatively high-value and good consistency. Through the correlation analysis and combined with the industrial activities in Panzhihua, people can see that the contents of Ti, V, Fe in tree cores are related to the mining and smelting of V-Ti magnetite in Panzhihua. At the same time, it is effective to analyze the element contents of the ceiba tree-core by ICP-MS to study environmental problems of industrial production of Panzhihua.

Key words: Panzhihua; tree rings; content of elements; ICP-MS; environment pollution