

锌冶炼-氯碱复合污染区木本植物中的汞

郑冬梅^{1,2}, 王起超^{1*}, 郑娜^{1,2}

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:研究了葫芦岛市 13 个不同地点的 154 个木本植物样品的汞含量. 葫芦岛市木本植物受到严重的汞污染. 叶汞含量为 $0.029 \sim 2.700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $0.182 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 植物叶汞中的浓度李树 > 梨树 > 柳树 > 杉树 > 榆树 > 槐树 > 丁香 > 杨树 > 松树 > 柏树; 茎汞含量为 $0.009 \sim 0.342 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $0.066 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 植物树茎、树叶汞含量呈显著正相关, 树叶 > 树茎. 植物汞含量与其距离污染源的远近及风向有关, 距离污染源越近, 植物总汞含量越高. 表明大气沉降作用对植物汞的含量有显著的影响, 锌冶炼厂是植物汞含量的主要来源.

关键词:汞; 木本植物; 空间分布; 污染; 葫芦岛市

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0189-05

Mercury in Woody Plants in the Area Suffering Combined Pollution by Zinc Smelting and Chlor-alkali Production

ZHENG Dong-mei^{1,2}, WANG Qi-chao¹, ZHENG Na^{1,2}

(1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The mercury contents of the 154 samples of woody plants belonging to 13 different sites in Huludao City were investigated. Mercury has severely polluted the woody plants. The mercury content in the leaves of woody plants was $0.029 \sim 2.700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, with the mean value $0.182 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The mercury concentrations in the leaves were in the order of: plum > pear > willow > fir > elm > locust tree > clove > poplar > pine > cypress. The mercury content in stems was $0.009 \sim 0.342 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, with the mean value $0.066 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The mercury content in stems and leaves was correlated positively and notably, leaf > stem. The mercury content in plants was related to wind direction and the distance between plants and polluting source. The nearer to the polluting source, the higher content of mercury in plants. All these showed that the atmosphere deposition had notable influence on the mercury content in plants, and the Zinc smelting factory was the main source of the mercury content in plants.

Key words: mercury; woody plants; spatial distribution; pollution; Huludao City

锌冶炼和氯碱工业都是重要的汞污染源, 葫芦岛市既是全国著名的有色冶金基地, 又是氯碱生产基地, 长期采用汞电极法生产氯碱. 因此, 属于锌冶炼-氯碱复合污染区. 仅 20 世纪 80 年代 10 a 间, 锌冶炼厂排汞量即达 $260 \text{ t}^{[1]}$. 在 1952 ~ 1980 年间, 氯碱工业等排放到水体中的汞达 265 t , 造成五里河水体及沿岸土壤受到严重汞污染^[2]. 国内关于重金属在植物体内累积研究主要集中在铜、铬、镉、铅、锌等元素^[3,4], 有关工业污染区生态系统中植物汞方面的报道较少. 赵桂久等^[5]研究了铅锌冶炼厂大气污染主要模式, 认为风向频率、距污染源距、地形是决定污染轻重的主要原因. Wang^[6]等报道锌冶炼-氯碱生产复合污染区的水体、土壤、沉积物汞含量, 但上述文献均未对植物汞进行研究. Grigal^[7]认为, 树木叶中汞几乎全部来源于大气, 叶从土壤中吸收汞是有限的, 来自土壤中的汞主要在根中累积. 研究植物汞的污染特征可以反映汞的环境暴露和植物的生境特征, 也可反映相同条件下不同植物对汞的吸收累积

差异特点. 本文研究了葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合污染区植物汞的空间分布特征及其与污染源的关系, 探讨了植物汞含量与锌冶炼厂大气污染之间的关系.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

选取葫芦岛市工业区(连山区)作为主要研究区, 以锌冶炼厂为中心, 呈扇形布点(图 1). 由于不同地点植物种类各不相同, 尽量采集样点区所有的植物种类. 采集杨树(*Populus*)、榆树(*Ulmus*)、柳树(*Salix*)、松树(*Pinus*)、柏树(*Cyparissus*)、槐树(*Sophora*)、丁香树(*Cytisus*)、李树(*Prunus*)、梨树(*Pyrus*)、杉树(*Abies*)等的树茎、树叶样品, 其中树叶

收稿日期: 2006-01-18; 修订日期: 2006-03-23

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-437)

作者简介: 郑冬梅(1977 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染物环境行为及其控制, E-mail: zhengdm126@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangqichao@neigae.ac.cn

为老叶,树径小于1 cm,选择各个样区相对较多植物作为研究对象,在采集植物样品的同时,采集同一地点的土壤样品,土样采集后密封,带回实验室.在室温下自然风干,研磨,过 80 目筛.采样时间为 2005-10.

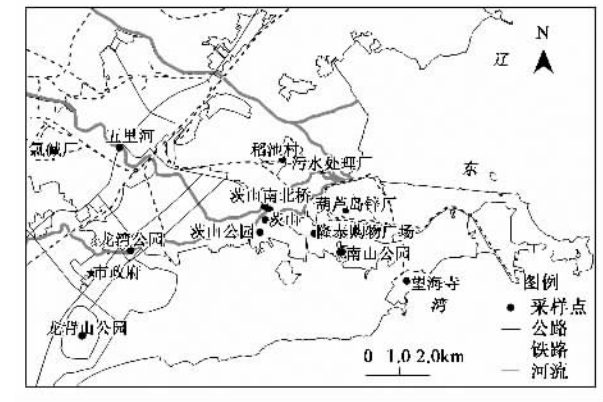


图 1 采样点分布
Fig.1 Distribution of the sample sites

1.2 汞的测定

植物样品采集后,先经自来水和蒸馏水冲洗,在室温下自然风干,粉碎、过 80 目筛,样品用 $V_2O_5-H_2SO_4-HNO_3$ 法消解,F732-V 智能型冷原子吸收测汞仪测定.同样方法测定空白.测定精确度用植物标准样品(GSV-3)进行检验,结果满意.土壤测定方法与植物方法一致.

实验使用仪器依据痕量金属的操作规范进行,所用玻璃器皿使用前用 3 mol/L 的硝酸溶液浸泡 24 h,化学试剂均为优级纯或高纯.数据处理采用地理信息制图软件 Surfer.

2 结果与讨论

2.1 植物汞的含量

不同的木本植物中汞含量见表 1.本文把样本数超过 5 个的植物作为研究对象.树叶中汞含量超过 $0.100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的有 8 种,其排序为:李树>梨树>柳树>杉树>榆树>槐树>丁香>杨树,树叶中汞含量低于 $0.100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的有松树、柏树;从树茎来看,梨树、李树、云杉、柳树高于其他树种.同一地点树种间的差异反映植物对汞的吸收能力不同.

国外大多数地区所研究的植物汞含量是很低的^[7~14],范围集中在 $0.010\sim0.050\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值在 $0.024\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合污染区木本植物汞含量远远超出这个范围,植物汞含量高于李志博等^[15]报道的长春市毛白杨、榆树、垂柳、

油松,其中榆树叶汞>柳树叶汞,这与李志博的报道相反.葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合污染区植物汞高于刘汝海等^[14]报道的小兴安岭的红松、云杉和落叶松,与 Mankovska^[16]报道的斯洛伐克工业区的冷杉叶汞含量范围大体一致,远高于 Rasmussen^[12]等研究的安大略湖地区植物总汞含量(如表 2).由此可见,葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合污染区植物中汞的含量非常高,污染比较严重.

表 1 植物汞含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					
Table 1 Mercury concentration in plants/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					
植物	样品数	植物器官	汞含量范围	平均值	标准差
杨	12	树叶	0.063 ~ 0.251	0.122	0.062
	10	树茎	0.015 ~ 0.130	0.040	0.037
柳	13	树叶	0.029 ~ 0.883	0.204	0.245
	11	树茎	0.011 ~ 0.233	0.076	0.080
榆	12	树叶	0.119 ~ 0.282	0.181	0.050
	10	树茎	0.013 ~ 0.144	0.065	0.048
松	4	树叶	0.056 ~ 0.232	0.097	0.075
	5	树茎	0.014 ~ 0.059	0.041	0.022
槐	11	树叶	0.095 ~ 0.266	0.154	0.064
	8	树茎	0.014 ~ 0.093	0.047	0.029
柏	9	树叶	0.039 ~ 0.209	0.084	0.052
	2	树茎		0.027	
丁香	6	树叶	0.066 ~ 0.172	0.149	0.105
	5	树茎	0.009 ~ 0.074	0.042	0.027
梨	3	树叶	0.062 ~ 0.312	0.214	0.133
	2	树茎		0.219	
李子	2	树叶		1.045	
	3	树茎	0.053 ~ 0.140	0.096	0.062
杉	4	树叶	0.093 ~ 0.164	0.199	0.115
	2	树茎		0.129	
忍冬	2	树叶		0.196	
	1	树茎		0.088	
臭椿	1	树叶		0.119	
	1	树茎		0.033	
桃树	1	树叶		0.103	
	1	树茎		0.020	
芙蓉	1	树叶		0.276	
	1	树茎		0.017	
冬青	1	树叶		0.064	
	1	树茎		0.142	
山楂	1	树叶		0.250	
	1	树茎		0.047	
接骨木	1	树叶		0.085	
	1	树茎		0.081	
银杏	1	树叶		0.087	

2.2 汞在植物器官中的分布

汞在植物树叶和树径中分配比率具有明显的差异,树叶>树茎(图 2).这与 Barghigiani 等^[20]研究的意大利 Monte Amiata 地区的植物叶汞含量高于茎一致.可能的原因是树叶的表面气孔比树茎多,从而具

表 2 葫芦岛市与其他国家地区植物汞含量的对比/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Contrast of mercury in plants between Huludao City and others country or area/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					
植物器官	葫芦岛	长春	小兴安岭(中国东北)	斯洛伐克	安大略湖地区(北美)
杨叶	0.063 ~ 0.251	0.018 ~ 0.099			
茎	0.015 ~ 0.130	0.006 ~ 0.057			
柳叶	0.029 ~ 0.883	0.030 ~ 0.055			
茎	0.011 ~ 0.233	0.012 ~ 0.031			
榆叶	0.119 ~ 0.282	0.048 ~ 0.122			
茎	0.013 ~ 0.144	0.022 ~ 0.068			
松叶	0.056 ~ 0.232	0.022 ~ 0.076	0.019		0.005 ~ 0.036
茎	0.014 ~ 0.059	0.013 ~ 0.063	0.031		
杉叶	0.093 ~ 0.164		0.024		0.005 ~ 0.048
茎			0.034	0.021 ~ 0.737	

有更强的吸收大气汞的能力,也间接说明大气中汞对植物汞含量具有重要影响.葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合污染区木本植物茎、叶总汞呈显著正相关($r = 0.472, p < 0.01$),说明两者可能具有相同的来源(图 3).

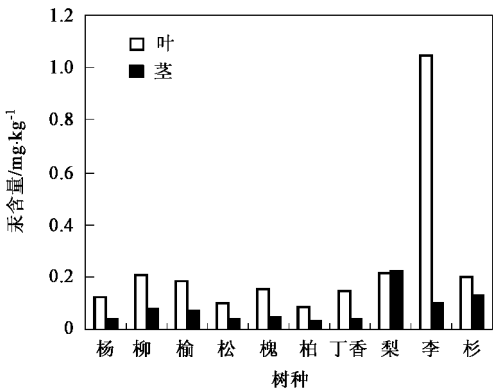


图 2 植物茎叶中总汞的含量

Fig.2 Hg content in the stem and leaf of plants

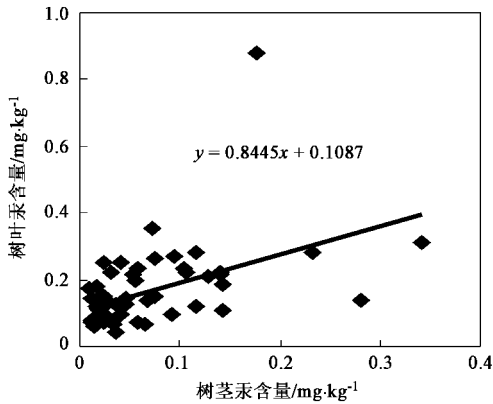


图 3 树茎、树叶汞含量的关系

Fig.3 Relation of content in the stem and leaf of plants

2.3 植物汞含量的空间特征

对于生长在不同地点植物样品分析表明,植物

汞含量存在着空间差异,而且这种差异与其距离污染源的远近及风向有关.大气-叶之间的相互作用占植物对环境汞输入输出的主导地位^[8].Krause 报道当空气中汞浓度达 $0.020 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 植物从空气中吸收汞,当空气中汞的浓度为 $0.002 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时植物释放汞^[15],这 2 个浓度水平分别接近于污染区和背景区.葫芦岛市大气汞污染严重,其市区大气气态汞浓度范围为 $0.035 \sim 3.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,平均为 $1.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,远远超过 $0.020 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,也高于长春市市区大气气态汞浓度范围 $0.005 \sim 0.080 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[17].因此,当地植物叶片应以吸收汞为主.图 4 为研究区植物汞含量分布,图 5 为研究区土壤汞含量分布.从图 4 可以看出,木本植物汞含量的空间分布特征为污水处理厂 > 茨山南北桥 > 南山公园 > 隆泰购物广场 > 茨山屯 > 锌厂(污染区) > 五里河 > 望海寺 > 龙湾公园 > 茨山 > 稻池村 > 龙背山.这与距离污染区的远近基本一致(图 6).

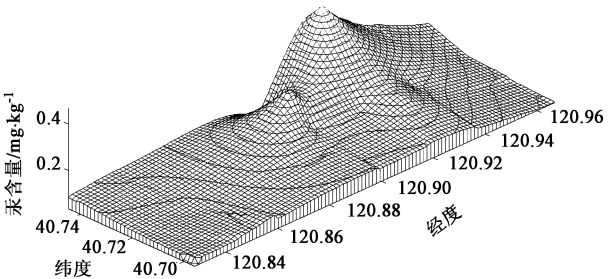


图 4 研究区植物汞含量

Fig.4 Mercury content in plants in the study area

对比图 4、图 5 可以看出,土壤汞、植物汞分布具有一定的相似性;五里河、望海寺土壤汞含量很高,植物汞含量相对较低,这 2 点距离污染区较远(图 1),而五里河土壤汞主要来源于以前工厂排放的汞,这说明大气汞是植物汞的主要来源,望海寺处

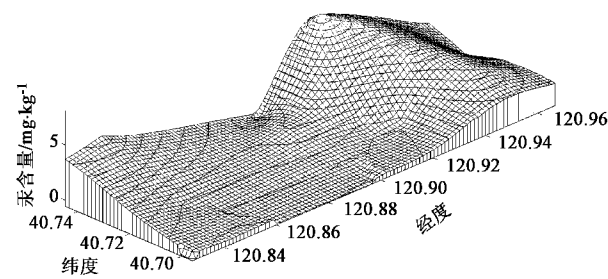


图 5 研究区土壤汞含量

Fig.5 Mercury content in soil in the study area

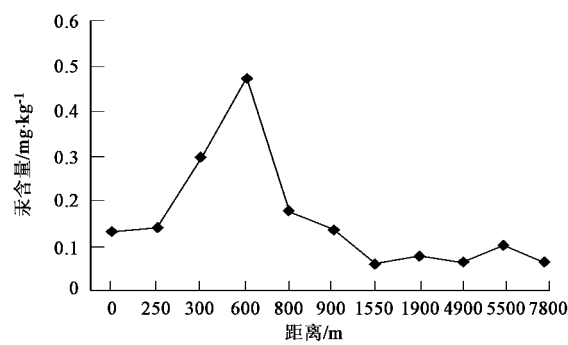


图 6 汞含量与距离污染区远近的关系

Fig.6 Mercury content and the distance pollution area far and near relates the chat

于污染区的下风方向,植物汞、土壤汞均来源于大气沉降.植物与土壤总汞来源的差别,表明除根部外植物从土壤中吸收汞是有限的^[18,19],与国外的研究是一致的. Barghigiani^[20]研究表明,松叶与大气的汞含量呈正相关关系,但松叶与根部汞含量不相关; Lindberg^[10]研究表明,每年落叶中仅有小于 10% 的汞可能由根部吸收; Bishop^[21]对瑞典云衫和松树木质部树液的研究表明,在落叶中大约 10% 的总汞和大约 3% 的甲基汞可认为是由根部吸收所得.这些都表明土壤不是叶汞的源,大气对植物的作用要大于土壤.另外,乔木植物的根系庞大而伸向土壤的不同层次,对土壤环境中汞的吸收范围广,所采集的土壤样品或许与植物所处的土壤环境存在着较大的差异^[22].

2.4 植物汞污染评价

利用树木叶片中汞的含量计算植物的汞污染指数,并对树木汞污染进行评价.计算污染指数主要按以下污染指数公式进行计算:

$$P_i = c_i / c_0$$

式中: P_i 为各地点某一种植物的污染指数, c_i 为各点某一植物叶片的汞含量, c_0 为对照区对应树木叶

片的汞含量.

通过单项污染指数计算,求算出 P_i ,然后再运用以下公式求出某点处植物的综合污染指数(TW):

$$TW = \sum_{i=1}^n P_i / n$$

式中, P_i 为各地点某一种植物的污染指数, n 为某地点总的植物数量.最后根据实际情况,划分树木污染等级如表 3.

表 3 植物汞污染分级

Table 3 Grade of mercury pollution in plants				
地点	树叶总汞综合污染指数	评价等级	树茎总汞综合污染指数	评价等级
茨山屯 ¹⁾	—	—	4.559	V
茨山南北桥	11.828	V	11.828	V
望海寺	4.156	IV	3.451	III
龙背山	1.648	II	3.397	III
稻池村	2.027	II	3.848	IV
锌厂	7.389	V	5.776	V
茨山	2.540	II	3.485	III
龙湾公园	3.388	III	2.926	II
隆泰购物广场	5.971	V	7.417	V
污水厂	5.564	V	27.996	V
南山公园	15.648	V	7.113	V
五里河	7.314	V	4.755	V

1) “—”表示未评价

从表 3 可以看出,树茎总汞除龙背山、稻池村、茨山为 II 级外,其他均超过了 III 级;树叶总汞除龙湾公园为 II 级外,其他均超过了 III 级, V 级以上占的比例大.从树茎、树叶污染等级来看,茨山南北桥、锌厂、隆泰购物广场、污水厂、南山公园、五里河污染均超过了 V 级,这与树木实际污染基本吻合.

3 结论

- (1) 各树木对汞的吸收累积能力不同,其中李树叶对汞的吸收能力较强,李树 > 梨树 > 柳树 > 杉树 > 榆树 > 槐树 > 丁香 > 杨树 > 松树 > 柏树.
- (2) 树木各器官对汞的吸收能力有较大的差异,所研究的树木除梨树外,各器官汞含量均呈叶 > 茎.
- (3) 葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合区树木汞含量空间差异为距离污染越近,树木汞污染越严重,反之,树木汞含量越低;表明树木汞含量受锌冶炼厂影响显著.
- (4) 通过评价表明,葫芦岛市锌冶炼-氯碱复合区树木汞污染比较严重,仅有少部分地点为轻度污染,大多数为超过重度污染.

参考文献：

[1] 董丰库. 竖罐炼锌烟气制酸除汞[J]. 硫酸工业, 1988, **3**: 18 ~ 12.

[2] 赵连娣, 彦惠芬. 葫芦岛市五里河沿岸土壤汞污染状况及评价[J]. 土壤通报, 1997, **28**(2): 68 ~ 70.

[3] 陈学泽, 张新民, 龙春梅. 用树叶中钠、锰、铅、铁含量测定小区环境质量的研究[J]. 西北林学院学报, 2003, **18**(2): 105 ~ 107.

[4] 马跃良, 贾桂梅, 王云鹏, 等. 广州市区植物叶片重金属元素含量及其大气污染评价[J]. 城市环境与城市生态, 2001, **14**(6): 28 ~ 30.

[5] 赵桂久, 章申, 于丽长, 等. 铅锌冶炼厂大气污染主要模式及防治[J]. 地理科学, 1989, **9**(2): 158 ~ 162.

[6] Wang Qichao, Yan Baixing, Zhang Shaoqing, *et al.* Distribution characteristics of mercury in the region contaminated by zic smelting and chlor-alkali production [A]. In: Expanded Abstract XIII International conference on heavy metals in environment[C]. Rio de Janeiro, Brazil. June, 2005. 492 ~ 495.

[7] Grigal D F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review[J]. Environment Review, 2002, **10**: 1 ~ 39.

[8] Ferrara R, Masertr B E, Breder R. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly[J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, **56**: 219 ~ 233.

[9] Fleck J A, Grigal D F, Nater E A. Mercury uptake by trees: an observational experiment[J]. Water Air and Soil Pollution, 1999, **115**: 513 ~ 523.

[10] Lindberg S E. Forests and the global biogeochemical cycle of mercury [A]. In: Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances[M]. Kluwer Academic Publishers, 1996. 395 ~ 380.

[11] Moore T R, Bubier J L, Heyes A. Methyl and total mercury in boreal wetland plants, Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario[J]. Journal Environment Quality, 1995, **24**: 845 ~ 850.

[12] Rasmussen P E, Mierle G, Nriagu J O. The analysis of vegetation for total mercury[J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, **56**: 379 ~ 390.

[13] Rasmussen P E. Temporal variation of mercury in vegetation[J]. Water Air and Soil Pollution, 1995, **80**: 1039 ~ 1042.

[14] 刘汝海, 王起超, 吕宪国, 等. 小兴安岭泥炭藓沼泽湿地生态系统中的汞[J]. 环境科学, 2002, **23**(4): 102 ~ 106.

[15] 李志博, 王起超. 长春市主要木本植物汞的污染特征[J]. 中国科学院研究生院学报, 2003, **20**(2): 477 ~ 481.

[16] Mankovska B. Mercury concentrations in forest trees from Slovakia [J]. Water Air and Soil Pollution, 1996, **89**: 267 ~ 275.

[17] 方风满. 长春市汞的多介质环境污染初步研究[D]. 长春: 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 2002.

[18] Godbold D L, Hüttermann A. Inhibition of photosynthesis and transpiration in relation to mercury-induced root damage in spruce seedlings[J]. Physiology Plant, 1988, **74**: 270 ~ 275.

[19] Mosbæk H, Tjell J C, Sevel T. Plant uptake of airborne mercury in background areas[J]. Chemosphere, 1988, **17**: 1227 ~ 1236.

[20] Barghigiani C, Ristori T, Bauleo R. Pinus as an atmospheric Hg biomonitor[J]. Environment Technology, 1991, **12**: 1175 ~ 1181.

[21] Bishop K H, Lee Y H, Munthe J. Xylem sap as a pathway f or total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal Forest[J]. Biogeochemistry, 1998, **40**(2-3): 101 ~ 113.

[22] 王庆仁, 刘秀梅, 董艺婷. 典型重工业区与污灌区植物的重金属污染状况及特征[J]. 农业环境保护, 2002, **21**(2): 115 ~ 118.