

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比

李芬^{1,2}, 王训^{1,2}, 罗辑³, 袁巍^{1,2}, 喻子恒^{1,4}, 商立海^{1*}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院成都山地灾害与环境研究所山地灾害与地表过程重点实验室, 成都 610041; 4. 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统和生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001)

摘要: 经济的快速发展使得生态环境的承载力日益接近上限, 而关于偏远地区森林系统的重金属污染的时间变化趋势却鲜有报道. 本文测定了贡嘎山 1999 年与 2014 年采集的峨眉冷杉枝、叶中的 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn 与 Ba. 结果表明: ①1999 年枝、叶样品中 Pb、Hg、As、Cd、Mn 与 Cu 显著高于 2014 年的量, 而 2014 年枝、叶样品中 Cr、Zn 和 Ba 高于 1999 年的量; ②枝中 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn 和 Ba 与生长龄无统一的变化趋势, 而在叶中的含量随着生长龄的增加有增加的趋势; ③Hg 易在叶中富集, 而其它元素更易在枝中富集; 通过在主成分分析的基础上进行多元线性回归判断常见重金属元素的来源. 枝、叶中的 Pb、Cr、As、Cd、Cu、Zn 和 Ba 有 42.3% ~ 92.2% 的含量来自于土壤, 而枝、叶中的 Hg 有 70.6% 的含量来自于大气. 这说明 Hg 存在与其他重金属在森林系统不同的累积机制.

关键词: 贡嘎山; 峨眉冷杉; 铅; 汞; 铬; 砷; 重金属

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-3045-09 DOI: 10.13227/j.hjx.201612089

Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of *Abies fabri* at Mount Gongga in China: A Comparison Study Between 1999 and 2014

LI Fen^{1,2}, WANG Xun^{1,2}, LUO Ji³, YUAN Wei^{1,2}, YU Zi-heng^{1,4}, SHANG Li-hai^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Conservancy, Chengdu 610041, China; 4. Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: The rapid economy growth led to the environmental carrying capacity reaching the maximum level. Given that the time changing trend of heavy metal pollution in the remote forest ecosystems has rarely been reported, we reported the differences of Pb, Hg, Cd, As, Cr, Mn, Cu, Zn and bioaccumulation in twigs and leaves of fir (*Abies fabri*) between samples collected in 1999 and 2014 at the Mt. Gongga, which was located at eastern Tibet Plateau. Our results suggested that the concentrations of Pb, Hg, As, Cd, Mn and Cu in the samples collected in 1999 were significantly higher than those collected in 2014, while the concentrations of Cr, Zn and Ba in samples collected in 2014 were higher than those collected in 1999. The correlation analysis indicated that concentrations of Pb, Hg, Cr, As, Cd, Mn, Cu, Zn and Ba in leaves were positive correlated to the age of the leaves. In addition, Hg was apt to enrich in leaves while the other metals were prone to enrich in twigs. According to the multiple linear regression result, about 70.6% of Hg in leaves and twigs was from air, while the other heavy metals, including Pb, Cr, As, Cd, Cu, Zn, and Ba, were mainly from soil (42.3% - 92.2%). These results suggest that there may be different accumulation mechanisms in forest ecosystems between Hg and the other heavy metals.

Key words: Gongga Mountain; *Abies fabri*; lead; mercury; chromium; arsenic; heavy metals

至 20 世纪 80 年代以来, 亚洲经济快速发展, 人为活动导致的环境重金属污染引起空前的重视. 铅 (Pb)、汞 (Hg)、铬 (Cr)、砷 (As)、镉 (Cd)、锰 (Mn)、铜 (Cu)、锌 (Zn) 与钡 (Ba) 是环境毒素中最为显著的几种常见重金属. Hg 是毒性最强的重金属污染物之一, 其形态之一的汞化合物甲基汞, 具有高神经毒性、致癌性、免疫系统效应等^[1]. 有毒重金属在环境中迁移转化^[2], 其含量过高时, 不仅对

人体健康产生危害 (如重金属超标引发的地方病)^[3], 也将对植被生长甚至森林生态系统的平衡性产生破坏 (如重金属超标引发的植被大面积死

收稿日期: 2016-12-11; 修订日期: 2017-03-01
基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2013CB430002); 国家自然科学基金项目 (41430754, 41471416, 41173024)

作者简介: 李芬 (1994 ~) 女, 硕士研究生, 主要研究方向为汞的生物地球化学循环. E-mail: lifen15@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者. E-mail: shanglihai@vip.skleg.cn

亡)^[4,5]。更需注意的是,这些重金属能在大气颗粒物上富集,随颗粒物进行长距离的传输,通过大气的干湿沉降进入到偏远地区的生态系统^[6~9]。其中,Hg是大气中唯一能以气态存在的重金属,是公认的全局性污染物^[10],因长距离传输与大气化学过程而导致的Hg沉降所带来的Hg污染,引起了全世界的广泛关注。

青藏高原位于太平洋和地中海的过渡带,拥有独特的地理位置,对我国乃至亚洲的生态安全起着重要的作用。虽然这一地区的人类活动相对较少,但先前的研究发现青藏高原大气颗粒物、土壤、积雪等样品中均有着较高的重金属含量^[11~13]。进一步研究表明,因季风传输而带来的大气污染物的沉降^[14],是当前青藏高原的重金属含量显著升高的主要原因^[15~17]。

在偏远的森林生态系统,当地的优势植被是天然的被动采样器^[18,19]。利用不同时期枝叶样品中记录的环境污染物的含量,反演一段历史时期的污染情况已成为当前对环境生物学的研究热点之一^[19]。峨眉冷杉针叶树是青藏高原贡嘎山的主要树种之一,因其独特的生理生态而成为研究青藏高原重金属污染变化趋势的主要优选树种^[20,21]。尽管国内外的学者对青藏高原的植被的重金属污染进行了大量的研究,但鲜有报道其在时间尺度上的污染趋势及不同生长龄枝、叶中的富集情况。

本研究以四川特有树种峨眉冷杉针叶树为研究对象,分别于1999年和2014年在青藏高原东部的贡嘎山自然保护区采集了同一海拔上的不同生长龄的峨眉冷杉枝、叶,通过测定其Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn与Ba的含量,探讨在时间尺度上的重金属污染的变化趋势,揭示不同生长龄枝、叶中的重金属富集情况,以为青藏高原生态区提供基础的生物地球化学数据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究区域位于贡嘎山东坡海螺沟中国科学院贡嘎山高山森林生态系统观测站附近。该区域多年平均气温3.8℃,年平均降水量1940 mm。其年际降雨变化不显著,61%的雨量集中于6~12月。年平均蒸发量约1600 mm^[22];年空气相对湿度为90.2%。植被类型以峨眉冷杉(*Abies fabri*)、麦吊杉(*Picea brachytyla*)、云杉(*Picea likiangsis* var. *balfouriana*)针叶林为主,混生着冬瓜杨(*Populus*

purdomii)、大叶柳(*Salix magnifica* Hemsl)、杜鹃(*Rhododendron* spp.)等阔叶树种^[23]。

1.2 采样方法

2014年和1999年8月在贡嘎山海拔3000 m处(东经101°57′18.5″;北纬29°34′23.2″)采集了枝与叶样品。采集冷杉叶时,采用Luo等^[24]的方法判断其叶的叶龄,即根据轮生叶的特性(颜色深浅、叶形、针叶的大小等)确定其叶的年龄。1999年分别采集了3、4、5、6年生长期龄的枝与叶样品,2014年采集了1、2、3、4、5、6年生长期龄的枝与叶样品。样品采集时,其平行样为6。采集的枝、叶样品用纯净水冲洗,去除表面的灰尘,擦拭干净后,装入聚乙烯塑料袋,并带回实验室进行预处理。

1.3 样品分析和实验质量控制

1999年采集好的样品,经烘干后,装入信封纸袋里,然后把信封纸袋密封在20 cm × 20 cm的自封袋内,放入4℃的冰箱恒温保存,确保样品在保存过程中无污染。2014年样品的采集地点与保存方法与1999年完全一致,以保证两次样品具有可比性。1999年和2014年的样品于2015年进行分析。样品研磨至200目后,采用HNO₃ + H₂O₂混合酸高压密闭罐溶样,然后用ICP-MS法测定样品中的Pb、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn、Ba。另外,采用俄罗斯Lumex公司的RA-915+塞曼效应Hg自动分析仪及配套的PYRO-915型热解炉测定样品的Hg,该方法的检出限为2 ng·g⁻¹。

测定重金属元素时,采用GBW10020(GSB-11)柑橘叶标准物质进行质量控制。其回收率如表1所示,测定值均在推荐值范围内。测样时,每个样品均测定二次及以上,取其平均值,平行测定的标准偏差<5%。且每测10个样品后,用标准物质进行一次回收率测定,使其回收率严格控制在90.0%~108%的变化范围内。测定样品中Hg的过程中,选用的标准物质为GBW10020(GSB-11)。

实验数据采用Microsoft Excel 2013、SPSS及Origin 8.5数据处理软件来分析。

2 结果与分析

2.1 枝、叶中的重金属含量随时间变化的趋势

分析1999年与2014年采集枝、叶中的重金属含量的差异时,分别对3、4、5、6年生长期龄的枝、叶进行了对比。结果发现,3、4、5、6年生长期龄在枝、叶中的重金属含量随时间变化趋势相似。因此,图1中所显示的值是3、4、5、6年生长期龄枝、叶

表 1 标准参考物质 GBW10020(GSB-11) 测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 1 Analysis results of certified reference material GBW10020(GSB-11) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	Pb	Hg	Cr	As	Cd	Mn	Cu	Zn	Ba
标准值	9.7±0.9	0.15±0.02	1.25±0.11	1.1±0.2	0.17±0.02	30.5±1.5	6.6±0.5	18±2	98±6
测定值	9.55	0.15	1.27	1.18	0.183	31	6.54	19.3	98.5
回收率/%	98.5	97.3	101	108	108	102	99	107	101

中的平均值.

由图 1 知, Pb 在 1999 年的 3、4、5、6 年枝中的平均含量为 $59.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 3、4、5、6 年叶中的平均含量为 $13.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 对比 1999 年的 3、4、5、6 年枝、叶中的 Pb 的平均含量, 2014 年的 3、4、5、6 年枝中的平均含量降低了 3.8 倍, 而叶中的平均含量降低了 3.4 倍. Hg 在 1999 年的 3、4、5、6 年枝中的平均含量为 $24.0 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 叶中的平均含量为 $76.0 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 与 Pb 的对比结果类似, 2014 年的 3、4、5、6 年枝中的 Hg 平均含量下降了 4.3 倍, 叶中的 Hg 平均含量下降了 1.2 倍. 同上, As、Cd、Mn、Cu 无论是在枝中的平均含量还是叶中的, 都是 2014 年的 3、4、5、6 年样品中的平均含量低于 1999 年的 3、4、5、6 年样品中的平均含量. 在枝中的平均含量分别从 1999 年的 $1.23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.276 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $14.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 2014 年的 $0.742 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.527 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $89.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $11.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别下降了 1.6、20、3.1 和 1.3 倍, 而在叶中的平均含量分别从 1999 年的 $0.633 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.303 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.604 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $8.25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 2014 年的 $0.314 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.131 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $92.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3.56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别下降了 2.0、2.3、6.5 和 2.3 倍.

Cr 和 Zn 在 2014 年 3、4、5、6 年枝叶中的平均含量大于 1999 年的 3、4、5、6 年枝叶样品中的平均含量, Cr 在枝与叶中的平均含量, 分别从 $6.11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 2014 年的 $35.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $9.77 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别提高了 5.8、3.7 倍. 而 Zn 在枝叶中的平均含量分别提高了 1.5、1.4 倍. Ba 在 2014 年的 3、4、5、6 年枝中的平均含量稍高于 1999 年的 3、4、5、6 年枝中的平均含量, 2014 年是 1999 年的 1.2 倍, 而 Ba 在叶中的平均含量则与在枝中的对比结果相反, 2014 年比 1999 年降低了 1.0 倍. 对比各重金属在枝、叶中的相对平均含量的高低, 除了 Hg 和 Mn 元素在叶中的平均含量显著大于在枝中的平均含量外, Pb、Cr、As、Cd、Cu、Zn 和 Ba 都是枝中的平均含量均显著大于叶中的平均含量. 此外, Cr、As 与 Mn 在叶中的平均含量与枝

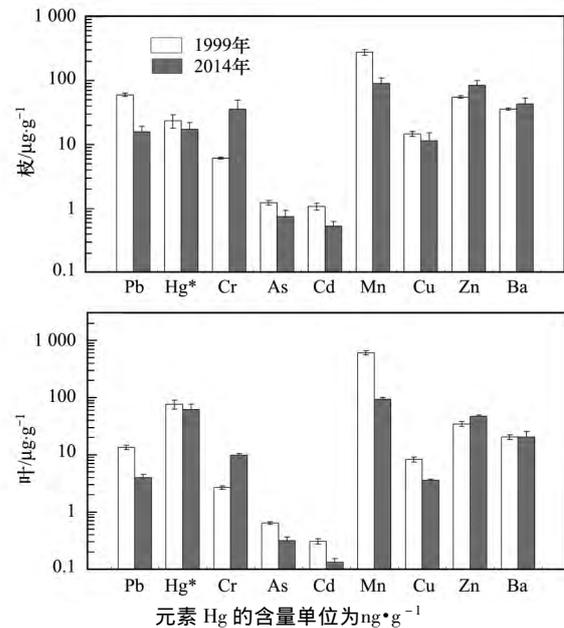


图 1 1999 年和 2014 年峨眉冷杉树枝和树叶中 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn 和 Ba 含量

Fig. 1 Contents of Pb, Hg, Cr, As, Cd, Mn, Cu, Zn and Ba in *Abies fabri* twigs and leaves collected in 1999 and 2014

中的显著正相关.

如表 2 所示, Luo 等^[25]在青藏高原昌都森林的研究结果显示, 针叶林枝与叶中 Pb 的含量范围低于本研究的 1999 年样品含量范围, 但与本研究采集的 2014 年的样品含量范围一致, 而 Cr、Cd、Zn 低于本研究 2 次采样的范围, 叶中的 Hg、枝中的 As 低于本研究 2 次采样的范围. Sun 等^[26]在贡嘎山不同海拔处采集的峨眉冷杉枝与叶中 Cd、Pb 含量范围低于本研究 1999 年采集的样品含量范围, 但与 2014 年的一致, 元素 Cr 低于本研究的含量范围, Cu、Ba 则与本研究的一致. Tang 等^[27]报道的藏东南枝与叶的 Hg 的含量分别为 $7.80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $12.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, As 的含量分别为 $0.35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 上述报道的含量范围均显著低于本研究 2 次采样的含量值. Luo 等^[28]报道的青藏高原东部峨眉冷杉枝与叶中 Cd 的含量值分别为 $0.159 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.048 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这个值也显著低于本研究 1999 年与 2014 年采集的样品含量. 其可能的原因为贡嘎山地处青藏高原的东部边缘, 离人为源相对较近. 如 Gong

等^[29]的研究表明, Hg 在青藏高原的针叶中的含量分布在空间上表现为越靠近中国东部, 其含量越高. 此外, 针叶林的年龄也是影响其 Hg 含量的重要因素. 本研究所报道的值是不同年龄枝、叶样品的平

均值, 而前人报道值却没有考虑枝、叶龄因素. 此外, 欧美地区偏远森林的森林枝、叶的 Pb、Cr 含量比本研究的值低 2~10 倍^[30~32]. 这说明中国仍面临着比较严峻的重金属污染.

表 2 青藏高原东部地区枝、叶中重金属含量汇总

Table 2 Summary of contents of heavy metals in twigs and leaves in the eastern Tibetan Plateau

项目	Pb / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	Cr / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Mn / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Zn / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Ba / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
枝	5.12~14.3	10.0~45.0	0.860~3.46	0.07~0.329	0.144~0.388	—	7.95~18.8	27.6~48.8	—	[25]
	3.67~12.6	—	0.628~5.79	—	0.224~0.523	102~285	7.21~70.8	33.5~59.9	9.39~41.1	[26]
	—	7.8	—	0.35	—	—	—	—	—	[27]
	—	—	—	—	0.159	—	—	—	—	[28]
叶	54.8~63.4	20.0~32.0	5.94~6.45	1.11~1.37	0.947~1.25	251~316	13.3~16.3	52.5~58.7	34.9~37.6	本研究(1999年)
	12.3~20.2	13.0~24.0	24.6~51.1	0.514~0.978	0.437~0.623	59~102	6.87~16.1	61.2~93.5	30.7~55.7	本研究(2014年)
	2.13~10.6	14.0~38.0	0.330~0.760	0.197~1.80	0.400~0.750	—	3.66~7.80	13.9~22.3	—	[25]
	0~8.30	—	0.160~0.398	—	0~0.570	—	—	—	—	[33]
叶	0.992~2.23	—	0.366~1.37	—	0.035~15.0	157~556	2.93~23.0	13.6~61.8	2.75~19.8	[26]
	—	12.1	—	0.12	—	—	—	—	—	[27]
	—	—	—	—	0.48	—	—	—	—	[28]
	11.7~14.6	62.0~93.0	2.38~2.77	0.592~0.668	0.261~0.328	525~634	7.62~9.37	30.1~37.2	18.7~21.6	本研究(1999年)
3.30~4.60	44.0~80.0	8.94~10.4	0.255~0.373	0.110~0.156	84~102	3.34~3.74	44.2~49.5	13.2~26.1	本研究(2014年)	

2.2 枝、叶中的重金属含量与其生长年龄的关系

图 2 是 2014 年采集的树枝与树叶中的 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn 和 Ba 含量随着生长

年龄的变化趋势图. 从中可知, 枝中的重金属含量与生长年龄表现出 3 种趋势: ①Pb、Cd、As、Cr、Cu 和 Ba 在枝中的含量与生长年龄呈现出抛物线的趋

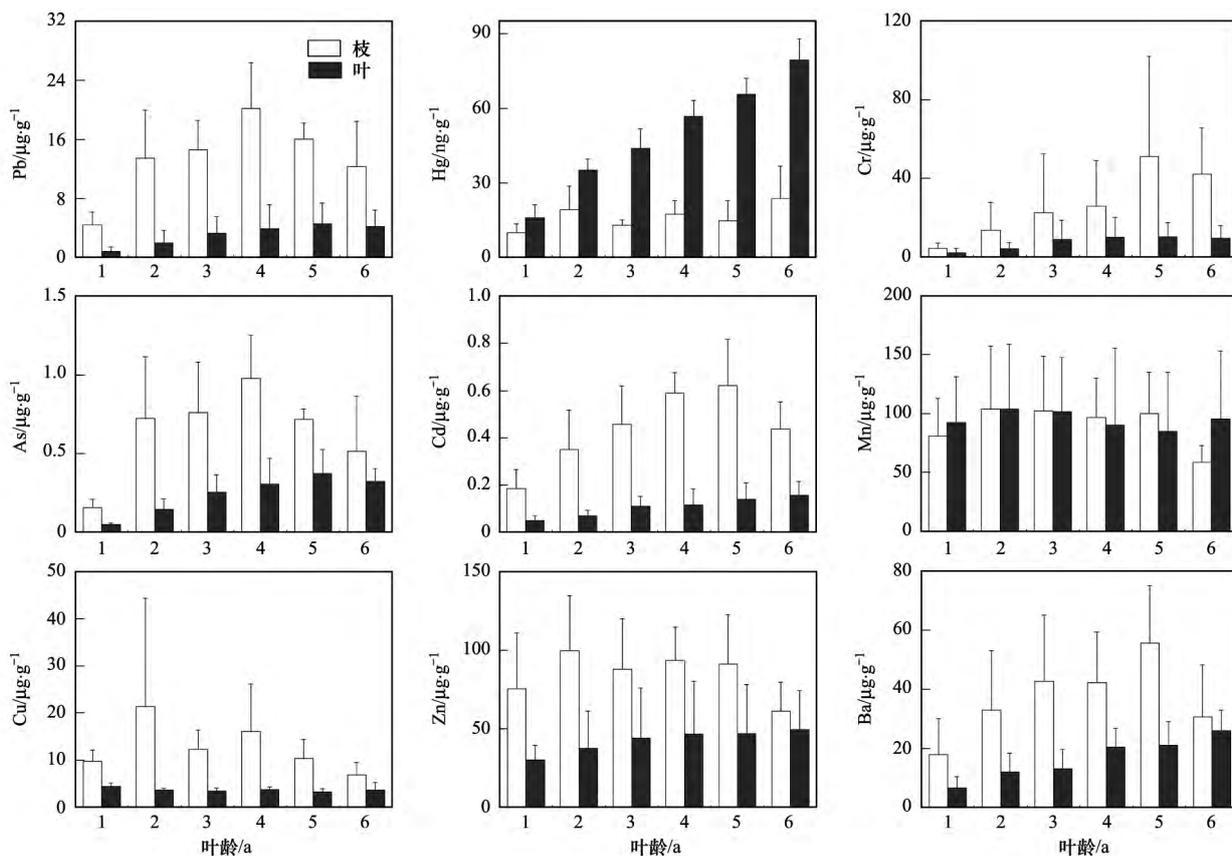


图 2 2014 年采集的峨眉冷杉不同年龄树枝与树叶中 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn 和 Ba 含量

Fig. 2 Pb, Hg, Cr, As, Cd, Mn, Cu, Zn and Ba contents in *Abies fabri* twigs and leaves with different ages collected in 2014

势,即幼枝中重金属含量低,在生长年龄为 4 年或 5 年的时候达到最大值,其后随着生长年龄的增加重金属的含量降低;②Hg 在枝中的含量与生长年龄没有关系,已有研究证明植物通过叶片吸收 Hg,这可能成为 Hg 在枝中的含量与生长年龄没有关系的原因;③Mn 和 Zn 在枝中的含量随着生长年龄的增加,在生长年龄为 5 年之前一直保持很高的值,当达到 6 年时突然降低。

叶中的重金属含量与生长年龄表现出 2 种趋势:①叶中的 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Cu 和 Ba 的含量随着生长龄的增加均表现出逐渐微弱增加的趋势,其中这种趋势 Hg 最明显。②而 Mn 和 Zn 在叶中的含量与叶生长年龄无关,且一直保持很高的值。

3 讨论

3.1 生长年龄对枝、叶中重金属含量的影响

在不同的生长年龄间,环境中的重金属含量可能发生了改变,进而影响枝叶中的重金属含量。需要指出的是,背景地区的重金属含量在较短的年份之间一般不会发生较大的波动。在本研究中,枝与叶中的重金属含量在不同年龄之间表现出的显著差异,显然不能完全用环境中的含量的年际变化予以解释。因此生长年龄对枝、叶中重金属含量的影响更可能是植被内部因素的作用。

生长年龄的增加不仅延长了枝叶对各类重金属的暴露时间,而且枝叶的生理特征也会发生改变。一方面,植物为了解毒将有毒重金属结合在含 C、N、S 的大分子有机物上,其发生迁移的趋势远不如其他营养元素^[34],使得有毒重金属固定积累在植物的某些组织中,故随着重金属的暴露时间越长,其含量可能就越高。另一方面,生长年龄增加引起的生理特征的改变,可能会部分抵消或中和暴露时间的效果。比如枝条在生长过程中木质部质量的增加而导致的稀释作用,使得有毒重金属在枝条中的含量可能降低。

在本研究中幼枝中重金属含量低,在生长年龄为 4 年或 5 年的时候达到最大值,其后随着生长年龄的增加重金属的含量降低,这可能与植物幼枝对重金属积累比较少,中年年龄枝积累作用大于稀释作用,到一定年龄枝木质部的稀释作用加强有关。与枝不同的是,植物叶中不像枝中有明显的稀释作用,此研究中 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Cu 和 Ba 的含量随着植物叶生长龄的增加均表现出逐渐微弱增加的趋势,其中这种趋势 Hg 最明显。但叶片在 4~6 年

龄重金属的累积速率低于 1~2 年龄的速率,这可能是叶片在老年期,其自身的叶片生理特征(如叶片结构、空隙特征等)发生了相应的改变引起的。另外,在此研究中,Mn 和 Zn 在枝中的含量随着生长年龄的增加,在生长年龄为 5 年之前一直保持很高的值,当达到 6 年时突然降低;而 Mn 和 Zn 在叶中的含量与叶生长年龄无关,且一直保持很高的值。这可能是因为 Mn 和 Zn 是植物所必须微量营养元素,在枝中有木质部的稀释作用所以达到一定枝龄时 Mn 和 Zn 的含量降低,而叶中无木质部的稀释作用,是积累作用占主导因素使得 Mn 和 Zn 在叶中的含量一直保持很高的值。

3.2 枝、叶中的重金属含量随时间变化的趋势

在过去的 20 年里,中国经济的快速发展,使得能源与矿产资源的需求日益增加。从全国的尺度看,人为因素导致的重金属的总排放呈逐年增加的趋势^[35]。然而,在研究中,1999 年枝、叶样品中 Pb、Hg、As、Cd、Mn 与 Cu 显著高于 2014 年的量,而 2014 年枝、叶样品中 Cr、Zn 和 Ba 高于 1999 年的量。这可能与贡嘎山近年来大力的保护措施相关。四川贡嘎山国家级自然保护区于 1997 年经国务院批准建立为森林和野生动植物类型的国家级自然保护区,并于 2003 年成立四川贡嘎山国家级自然保护区管理局。在保护区成立前,贡嘎山的生态保护力度较差。保护区成立后,贡嘎山所在的甘孜州以发展生态旅游、服务业为主,逐渐取缔了污染物排放较多的小型重工业^[36]。局地排放源的减少,可能是枝、叶中 Pb、Hg、As、Cd、Mn 与 Cu 含量降低的重要原因。Tong 等^[37]通过被动采样结合植物监测的方法,发现青藏高原大气中元素气态汞含量和垫状点地梅中的汞含量从 2010 年开始有减少的趋势。本研究中 2014 年样品中汞含量小于 1999 年的,刚好吻合了前人的研究结果。此外,中国从 2000 年开始,全面禁止汽车使用含 Pb 汽油。这也可能使偏远地区公路 Pb 的排放减少。已有文献报道全球 Hg 排放有逐年减少的趋势^[38],大范围全球 Hg 排放的减少也可能成为 2014 年枝、叶样品中 Hg 含量显著低于 1999 年枝、叶样品中 Hg 含量的原因。

然而,在研究中,对于 2014 年枝、叶样品中 Cr、Zn 和 Ba 高于 1999 年的量,这可能与青藏高原地区重金属的污染模式相关。重金属污染物通过大气长距离传输干湿沉降到遥远的山区土壤中。青藏高原毗邻两个人口稠密、正在工业化的国家中国和印度。大量的前人研究表明,西南和东南季风所带来

的污染物导致了青藏高原地区重金属的污染. Cong 等^[39]对青藏高原纳木错地区气溶胶的研究表明,青藏高原地区大气气溶胶受到了 Cr 与 Zn 的人为污染,通过分析表明南亚可能成为其污染源. Yang 等^[7]对贡嘎山 PM_{2.5}和 PM₁₀的研究表明,贡嘎山的大气颗粒物中微量元素 Zn 可能显著受到了长距离人为源的污染. Luo 等^[40]对青藏高原东部林带线的不同地方 Cr 含量研究表明,离发展城市越近的地方 Cr 含量越高. Cong 等^[15]对青藏高原湿沉降进行评估,诊断出 Cr、Zn 等重金属可能受到了长距离人为源的污染. 综上所述,本研究中对于 2014 年枝、叶样品中 Cr、Zn 和 Ba 高于 1999 年的量可能是因为近年来,来自中国和印度的污染物通过大气长距离传输使得这些金属在青藏高原的干湿沉降加强所致. 而对于 Pb、Hg、As、Cd、Mn 与 Cu 在受到大气长距离传输的过程中其 2014 年枝、叶样品中的量仍低于 1999 年的量的原因,可能为大范围的影响没有局地源的影响那么强烈. 前人已有研究表明在山地森林生态系统中,局地源的影响比长距离传输的影响强烈^[10,41]. 所以虽然大范围的影响在增强,但是局地源影响的减少导致了 Pb、Hg、As、Cd、Mn 和 Cu 在 2014 年枝叶样品中的含量低于 1999 年枝叶样品中的含量. 至于 Pb、Hg、As、Cd、Mn 与 Cu 在青藏高原的干湿沉降是否在近年来有加强的趋势以及 Cr、Zn 和 Ba 沉降的差异还待未来进一步的实验研究予以证明.

3.3 主成分分析与重金属源区判定

植物吸收重金属的途径可以分为如下 2 类: ①植物通过根被动吸收土壤中的重金属,经植物的导管组织自下而上传递; ②植物通过叶片的气孔与表皮层吸收大气中的重金属,自上而下传递. 一般来讲,自下而上的传递方式会使得重金属在根的含量 > 枝的含量 > 叶中的含量; 而自上而下的传递方式呈现出相反的规律. 在实验室的盆栽实验,利用 Hg 的同位素示踪技术已证明,对于 Hg 来讲,对于大多数植物自下而上传递的方式似乎不现实,从根吸收的 Hg < 1% 的量能传递至叶片中^[42]. 而且,天然同位素的源解析技术及大气-树叶界面的 Hg 的通量测定均表明,树叶中的 Hg 均来自于大气^[43,44]. 因此对于 Hg 来讲,自上而下的传递方式更为可靠. 因此这与本研究的 Hg 元素在叶中的含量显著大于在枝中的含量吻合. 对于 Pb、Cr 和 As,本研究已表明其在植被不同组织的分布情况为根的含量 > 枝的含量 > 叶中的含量. 同时本研究也表明 Pb、Cr、As、Cd、

Mn、Cu、Zn 和 Ba 在枝中的含量均显著大于叶中的含量. 因此 Pb、Cr、As、Cd、Mn、Cu 和 Ba 更接近为自下而上的传递方式.

为了进一步识别枝叶中重金属的源区与传递方式,进行了枝叶中 22 个微量金属元素的相关性分析,并在此基础上进行主成分分析最终确定其源区与传递方式. 从 Pb、Hg、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn、Ba 与其它微量金属元素之间的相关性矩阵发现重金属元素 Pb、As、Cd 与微量元素 Be、V、Co、Sr、Sb、Cs、Tl 具有强烈的正相关性 ($r > 0.8$, $P < 0.05$), 而 Cu、Ba 与 Be、V、Co、Cs、Tl 具有中度相关性 ($0.5 < r < 0.8$, $P < 0.05$), Zn 与 Ni、Ga、Mo、U 具有中度相关性 ($0.5 < r < 0.8$, $P < 0.05$). 有趣的是 Mn 和 Hg 与其它元素没有显著的相关性,这两种元素分别与 Zn 中度负相关 ($r = -0.523$, $r = -0.538$). 然而,已有的研究表明 Be、V、Co、Sr、Sb、Cs、Tl、Ni、Ga、Mo、U 为地质所含的微量元素^[45],所以推测 Pb、As、Cd、Cu、Ba、Zn 与 Be、V、Co、Sr、Sb、Cs、Tl、Ni、Ga、Mo、U 来源相同. 本研究样品枝、叶中的 Pb、As、Cd、Cu、Ba、Zn 都来自土壤.

为进一步佐证,根据不同源区特有的地球化学属性,进行 Kaiser-Meyer-Olkin 度量和 Bartlett 的球形度检验. 检验结果表明, KMO 度量值达到 0.665, Bartlett 球形度近似卡方值为 1044.132,说明样本变量适合进行主成分分析. 因此对其通过最大方差旋转法进行主成分分析 (PCA, 表 3). 主成分分析的源区识别结果表明,共获得 3 个主因子. 这 3 个因子共解释了数据总变化的 91%. 所选择的 3 个因子均代表不同元素的地球化学组合.

主因子 1 和 2 能够解释元素总变化度的 85%. 主因子 1 具有 Be、V、Co、Cu、Ga、As、Rb、Sr、Cd、Sb、Cs、Tl、Pb、U 元素高的载荷值. 主因子 2 具有 Cr、Zn、Mo、Ba 元素高的载荷值. 推测重金属元素 Cu、As、Cd、Pb 与 Be、V、Co、Ga、Rb、Sr、Sb、Cs、Tl、U 的来源相同. Cr、Zn、Ba 与 Mo 的来源相同. 然而已有研究表明 Be、V、Co、Ga、Rb、Sr、Sb、Cs、Tl、U、Mo 这些元素是地质所含微量元素^[45]. 因此,结合相关性分析,推测主因子 1 和 2 都反映重金属的来源为地质成因,代表植物枝叶中的重金属的地质成因来源. 主因子 3 能够解释元素总变化度的 6%, Hg 元素具有高的权重, Hg 是一种全球性的污染物,能够通过大气长距离传输,可能该过程代表的是植物枝叶从大气中吸收汞的过程. 因

表 3 所有微量金属元素含量的 SPSS 主成分分析结果

Table 3 Result of PCA of trace metal elements

元素	主因子 1(65%)	主因子 2(20%)	主因子 3(6%)
Be	0.97	0.16	0.05
V	0.98	0.16	0.03
Cr	-0.13	0.95	-0.14
Mn	0.28	-0.36	0.69
Co	0.97	0.20	-0.08
Cu	0.77	0.20	-0.32
Zn	0.15	0.71	-0.54
Ga	0.70	0.69	-0.08
As	0.96	0.16	0.04
Rb	0.90	-0.20	-0.21
Sr	0.95	0.26	0.10
Mo	0.13	0.86	-0.24
Cd	0.96	0.11	-0.09
Sb	0.91	0.36	0.06
Cs	0.97	-0.15	0.11
Ba	0.65	0.72	-0.09
Tl	0.93	0.18	0.27
Pb	0.96	-0.09	-0.05
U	0.77	0.47	-0.21
Hg	-0.13	-0.20	0.84

此,影响贡嘎山森林生态系统峨眉冷杉枝叶中重金属 Cr、Mn、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb 元素的因素为土壤,Hg 元素则为大气。

3.4 重金属元素的多元线性回归确定不同源区的贡献百分比

在主成分分析基础上,进行多元线性回归(MLRA),定量确定出不同源区的贡献百分比,多元线性回归模型的基本方程为:

$$Y = \sum m_i X_i + b \quad (1)$$

该模型运用的条件是变量 X_i 相对独立,可选择主成分因子得分(FS_i)作为自变量 X_i ,如果将自变量和因变量正态标准化,那么因变量对自变量的影响通过比较回归系数确定,设 \bar{X} 为变量 X 的平均数, σ_x 是变量 X 的标准偏差,则任意变量 X 的正态标准化方程为:

$$X_{ii} = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\sigma_x} \quad (2)$$

标准化后,式(1)可变为:

$$Z = \sum B_i X_i \quad (3)$$

式(3)中部分回归系数也是部分相关系数,因此多重相关系数的平方(R^2)为:

$$R^2 = \sum B_i^2 \quad (4)$$

不同源区的贡献百分比与含量贡献依次为:

$$C(\%) = \frac{B_i}{\sum B_i} \times 100 \quad (5)$$

通过多元线性回归可得 Pb、As、Cd、Cu 主要来自源区 1 的贡献为主,其相应的贡献率为 92.2%、92.2%、92.2%、59.3%。而 Cr、Zn、Ba 主要来自源区 2 的贡献为主,其相应的贡献率为 90.3%、50.4%、51.8%。至于 Hg 则主要来自源区 3 的贡献为主,其相应的贡献率为 70.6%。在枝叶中的重金属含量随时间变化趋势的探索中,笔者发现 Pb、As、Cd、Cu 在 1999 年枝叶样品中的含量大于 2014 年枝叶样品中的含量。然而 Cr、Zn 则是 2014 年枝叶样品中的含量大于 1999 年枝叶样品中的含量,Ba 则是 2014 年枝中的大于 1999 年枝,2014 年叶中的小于 1999 年叶。在相关性分析的基础上进行主成分分析笔者推测成分 1 高载荷的元素 Pb、As、Cd、Cu 和成分 2 高载荷的元素 Cr、Zn、Ba 都来自地质,通过进一步的多元线性回归,笔者推测源区 1 和源区 2 都来自土壤。来自源区 1 的元素刚好吻合了 1999 年枝叶样品中大于 2014 年枝叶样品中的含量,来自源区 2 的元素又刚好吻合了 1999 年枝叶样品中的含量小于 2014 年枝叶样品中的含量。笔者推测源区 1 和 2 都为土壤,只是源区 1 和 2 的区分可能与重金属元素的排放源和植物吸收重金属的方式有关,源区 1 可能与局地排放源减少导致的土壤重金属含量的减少有关,源区 2 可能则与大气长距离传输干湿沉降到土壤中导致土壤中的重金属含量加强有关。根据在相关性分析和主成分分析的基础上进行多元线性回归的解析结果,推测源区 1 和源区 2 为土壤,源区 3 为大气。枝叶中 Pb、Cr、As、Cd、Cu、Zn 和 Ba 有 42.3%~92.2% 的含量来自于土壤,而枝叶中 Hg 有 70.6% 的含量来自于大气。

4 结论

贡嘎山自然保护区 Pb、Hg、As、Cd、Mn 与 Cu 污染有减轻的趋势;另外树叶中的重金属含量与叶龄正相关,枝叶中的 Hg 主要来自大气,而 Pb、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn 和 Ba 主要来自土壤;本研究揭示了贡嘎山部分重金属污染在时间尺度上有减轻的趋势及影响枝叶中的重金属含量的关键因子,但需更多的数据及分析手段进一步佐证。如在未来的研究中,利用 Hg 及 Pb 的天然同位素分析技术,根据同位素的分馏信息,进一步解析源汇特征,建立典型的青藏高原重金属的地球化学循环模型。

致谢: 感谢夏吉成和朱宗强在处理样品时的大力协助。

参考文献:

- [1] 冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 等. 汞的环境地球化学研究进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(5): 503-530.
Feng X B, Chen J B, Fu X W, et al. Progresses on environmental geochemistry of mercury [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(5): 503-530.
- [2] 陈静生. 重金属在环境中的迁移(下) [J]. 环境科学, 1978, (5): 50-55.
- [3] 赵伦山, 武胜, 周继华, 等. 大同盆地砷、氟中毒地方病生态地球化学研究 [J]. 地学前缘, 2007, 14(2): 225-235.
Zhao L S, Wu S, Zhou J H, et al. Eco-geochemical investigation on the endemic As and F poisoning in Datong Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(2): 225-235.
- [4] Gill S S, Khan N A, Tuteja N. Cadmium at high dose perturbs growth, photosynthesis and nitrogen metabolism while at low dose it up regulates sulfur assimilation and antioxidant machinery in garden cress (*Lepidium sativum* L.) [J]. Plant Science, 2012, 182: 112-120.
- [5] Giller K E, Witter E, Mcgrath S P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1998, 30(10-11): 1389-1414.
- [6] 秦晓光, 程祥圣, 刘富平. 东海海洋大气颗粒物中重金属的来源及入海通量 [J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2193-2196.
Qin X G, Cheng X S, Liu F P. Source and air-sea fluxes of heavy metals in the atmospheric particles of East China Sea [J]. Environmental Science, 2011, 32(8): 2193-2196.
- [7] Yang Y J, Wang Y S, Wen T X, et al. Elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ at Mount Gongga in China during 2006 [J]. Atmospheric Research, 2009, 93(4): 801-810.
- [8] Li C L, Kang S C, Cong Z Y. Elemental composition of aerosols collected in the glacier area on Nyainqêntanglha Range, Tibetan Plateau, during summer monsoon season [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(24): 3436-3442.
- [9] Zhang N N, Cao J J, Xu H M, et al. Elemental compositions of PM_{2.5} and TSP in Lijiang, southeastern edge of Tibetan Plateau during pre-monsoon period [J]. Particology, 2013, 11(1): 63-69.
- [10] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 809-822.
- [11] Li C L, Kang S C, Zhang Q G. Elemental composition of Tibetan Plateau top soils and its effect on evaluating atmospheric pollution transport [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8-9): 2261-2265.
- [12] Sheng J J, Wang X P, Gong P, et al. Heavy metals of the Tibetan top soils: level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(8): 3362-3370.
- [13] Dong Z W, Kang S C, Qin X, et al. New insights into trace elements deposition in the snow packs at remote alpine glaciers in the northern Tibetan Plateau, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, 529: 101-113.
- [14] 孙娜, 陆晨刚, 高翔, 等. 青藏高原东部土壤中多环芳烃的污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2007, 28(3): 664-668.
Sun N, Lu C G, Gao X, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of East Qingzang Plateau [J]. Environmental Science, 2007, 28(3): 664-668.
- [15] Cong Z Y, Kang S C, Zhang Y L, et al. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau [J]. Applied Geochemistry, 2010, 25(9): 1415-1421.
- [16] Basha S, Jhala J, Thorat R, et al. Assessment of heavy metal content in suspended particulate matter of coastal industrial town, Mithapur, Gujarat, India [J]. Atmospheric Research, 2010, 97(1-2): 257-265.
- [17] Godet J P, Demuyneck S, Waterlot C, et al. Growth and metal accumulation in *Porcellio scaber* exposed to poplar litter from Cd-, Pb-, and Zn-contaminated sites [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(3): 451-458.
- [18] 汪嘉熙, 李正方, 钱大复. 大气污染的植物监测 [J]. 环境科学, 1978, (5): 7-12.
- [19] Reimann C, Ottesen R T, Andersson M, et al. Element levels in birch and spruce wood ashes—green energy? [J]. Science of the Total Environment, 2008, 393(2-3): 191-197.
- [20] Landre A L, Watmough S A, Dillon P J. Metal pools, fluxes, and budgets in an acidified forested catchment on the Precambrian Shield, Central Ontario, Canada [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2010, 209(1-4): 209-228.
- [21] Johnson D, MacDonald D, Hendershot W, et al. Metals in Northern forest ecosystems: role of vegetation in sequestration and cycling, and implications for ecological risk assessment [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2003, 9(4): 749-766.
- [22] 王小丹, 朱万泽, 程根伟. 贡嘎山高山生态系统观测试验和研究进展 [J]. 山地学报, 2006, 24(5): 612-619.
Wang X D, Zhu W Z, Cheng G W. Advances in observation and studies on Gongga station of alpine ecosystem in recent 20 years [J]. Journal of Mountain Science, 2006, 24(5): 612-619.
- [23] 罗辑, 杨忠, 杨清伟. 贡嘎山森林生物量和生产力的研究 [J]. 植物生态学报, 2000, 24(2): 191-196.
Luo J, Yang Z, Yang Q W. A study on the biomass and production of forest on the Gongga mountain [J]. Acta Phytocologica Sinica, 2000, 24(2): 191-196.
- [24] Luo T X, Luo J, Pan Y D. Leaf traits and associated ecosystem characteristics across subtropical and timberline forests in the Gongga Mountains, Eastern Tibetan Plateau [J]. Oecologia, 2005, 142(2): 261-273.
- [25] Luo J, She J, Yang P J, et al. Heavy metal concentrations in timberline trees of eastern Tibetan Plateau [J]. Ecotoxicology, 2014, 23(6): 1086-1098.
- [26] Sun S Q, Wu Y H, Zhou J, et al. Comparison of element concentrations in fir and rhododendron leaves and twigs along an altitudinal gradient [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30(11): 2608-2619.
- [27] Tang R G, Wang H M, Luo J, et al. Spatial distribution and temporal trends of mercury and arsenic in remote timberline coniferous forests, eastern of the Tibet Plateau, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(15): 11658-11668.

- [28] Luo J, She J, Wu Y H, *et al.* Cadmium distribution in a timberline forest in the Hengduan Mountains in the Eastern Tibetan Plateau [J]. *Analytical Letters*, 2013, **46**(2): 394–405.
- [29] Gong P, Wang X P, Xue Y G, *et al.* Mercury distribution in the foliage and soil profiles of the Tibetan forest: processes and implications for regional cycling [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **188**: 94–101.
- [30] Kord B, Mataji A, Babaie S. Pine (*Pinus Eldarica* Medw.) needles as indicator for heavy metals pollution [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010, **7**(1): 79–84.
- [31] Kuang Y W, Wen D Z, Zhou G Y, *et al.* Distribution of elements in needles of *Pinus massoniana* (Lamb.) was uneven and affected by needle age [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(1): 146–153.
- [32] Aboal J R, Fernández J A, Carballeira A. Oak leaves and pine needles as biomonitors of airborne trace elements pollution [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2004, **51**(3): 215–225.
- [33] Tang R G, Luo J, Yang P J, *et al.* Trace metals of needles and litter in timberline forests in the Eastern of Tibetan Plateau, China [J]. *Ecological Indicators*, 2014, **45**: 669–676.
- [34] Xu X H, Shi J Y, Chen Y X, *et al.* Distribution and mobility of manganese in the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae) [J]. *Plant and Soil*, 2006, **285**(1–2): 323–331.
- [35] 王堃, 滑申冰, 田贺忠, 等. 2011 年中国钢铁行业典型有害重金属大气排放清单 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(10): 2934–2938.
Wang K, Hua S B, Tian H Z, *et al.* Atmospheric emission inventory of typical heavy metals from iron and steel industry in China, 2011 [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(10): 2934–2938.
- [36] 郭潇媚, 臧肖, 岳碧松. 促进自然保护区与周边社区和谐共生——以四川贡嘎山自然保护区为例 [J]. *环境保护*, 2010, (23): 52–55.
- [37] Tong Y D, Yin X F, Lin H M, *et al.* Recent decline of atmospheric mercury recorded by *Androsace tapete* on the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(24): 13224–13231.
- [38] Pacyna J M, Pacyna E G, Aas W. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(1): 117–127.
- [39] Cong Z Y, Kang S C, Liu X D, *et al.* Elemental composition of aerosol in the Nam Co region, Tibetan Plateau, during summer monsoon season [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(6): 1180–1187.
- [40] Luo J, Tang R G, She J, *et al.* The chromium in timberline forests in the eastern Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(10): 1930–1937.
- [41] Fu X W, Feng X B, Wang S F. Exchange fluxes of Hg between surfaces and atmosphere in the eastern flank of Mount Gongga, Sichuan province, southwestern China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113**(D20): D20306.
- [42] Wang J X, Feng X B, Anderson C W N, *et al.* Thiosulphate-induced mercury accumulation by plants: metal uptake and transformation of mercury fractionation in soil—results from a field study [J]. *Plant and Soil*, 2014, **375**(1–2): 21–33.
- [43] Yin R S, Feng X B, Meng B. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(5): 2238–2245.
- [44] Erickson J A, Gustin M S, Schorran D E, *et al.* Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(12): 1613–1622.
- [45] 吴朝东, 储著银. 黑色页岩微量元素形态分析及地质意义 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, **20**(1): 14–20.
Wu C D, Chu Z Y. Sequential extraction of trace elements and the geological significance of fractions in black shales, West Hunan and East Guizhou [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2001, **20**(1): 14–20.