

树皮 pH 值的变化及其对大气 酸性气体污染的指示作用

蒋高明

(中国科学院植物研究所, 北京 100093)

摘要 1991~1993年在河北省承德市5个大气监测点测定8种常见绿化树种树皮pH值的变化,结果表明8种树皮pH值为3.5~7.0,平均值为 5.7 ± 0.6 。不同功能区树皮pH从大到小依次为:公园区>工业区>生活居住区($P < 0.05$),与大气 SO_2 等酸性气体的污染有关。同种植物的树皮浸提液 SO_4^{2-} 含量相对清洁区为2.516 mg/g,污染区为5.342 mg/g ($P < 0.001$),两者之间的相关公式为 $Y = 2.576 + 6.4736X$ ($r = 0.7730$, $P < 0.001$)。树皮pH与 SO_4^{2-} 呈极显著负相关,相关公式为 $Y = 7.1 - 0.3865X$ ($r = -0.8941$, $P < 0.001$)。榆树等4种落叶阔叶树树皮对大气 SO_2 的变化较敏感,可作为 SO_2 等酸性气体的适宜指示与监测植物。

关键词 树皮;二氧化硫;大气酸度;生物监测

The changes of tree bark pH value and its role as a bio-indicator of acid air pollution

Jiang Gao-Ming (Institute of Botany, Academia Sinica, Beijing 100093), *J. Plant Resour. & Environ.* 1996, 5(2): 28~33

The pH values of the barks of 8 tree species changed from 3.5 to 7.0, with average value being 5.7 ± 0.6 , and were lower than that of naturally growing trees. Different urban functional areas bore the different tree bark pH, with a series of garden area > industrial area > heavily traffic area > domestic area ($P < 0.05$), which was owing to the pollution of SO_2 and other acid gases in different concentration in these areas. The SO_4^{2-} concentration of extractable bark solution of the same tree varied with the degree of SO_2 pollution, changing from 2.516 mg/g in relative clean site to 5.342 mg/g in polluted site. The relation between bark SO_4^{2-} and air SO_2 was $Y = 2.576 + 6.4736X$ ($r = 0.7730$, $P < 0.001$). Meanwhile, tree barks showed negative line relation between bark pH and SO_4^{2-} , with $Y = 7.1 - 0.3865X$ ($r = -0.8941$, $P < 0.001$). The results showed that the barks of four deciduous species such as *Ulmus pumila* L., *Populus canadensis* Moench, *Salix babylonica* L., *Sophora japonica* L. were sensitive to air SO_2 and could be used as the suitable indicator plant.

Key words tree bark; pH; SO_2 ; air acidity; bio-indicating

树皮长期暴露于大气中,对环境变化具有较好的指示作用,被认为是大气污染非常敏感的指示器,早在70年代就用来指示大气酸度的变化^[4,9]。Grodzinska^[5~7]等研究了工业地区椴树(*Tilia cordata* Mill.)、欧洲白蜡树(*Fraxinus excelsior* L.); Johnson & Sochting^[8]研究了欧洲几个大城市欧洲赤松(*Pinus sylvestris* L.)、冷杉(*Abies* sp.)、栎树(*Quercus* sp.)、椴树等树

皮酸度的变化。发现受大气 SO_2 的影响, pH 变化较大, 最低可达 2~3, 而未受污染时为 6~7。同时发现树皮 pH 与大气 SO_2 具有较好的相关性, SO_2 等酸性污染物的增加造成树皮 pH 下降。Bates 等^[3]研究了大伦敦地区 1970~1990 之间树皮酸度的变化及附生植物的分布, 指出随着大气质量的明显好转, 树皮 pH 升高, 一些消失的附生植物重新出现。

近些年来, 树皮被用来指示酸雨和 SO_2 污染^[10]。刘荣坤等^[1]研究了树皮含硫量的变化, 用以监测冬季大气污染, 所利用的是当年生枝条的树皮, 为活的有机体。国外开展的研究^[4-7, 9]主要采用木栓以外的枯死部分。这部分暴露于大气的的时间很长, 且污染物不易向植物体内迁移, 受本身酸碱性的影响较小, 因而指示作用较强。利用树皮指示大气酸性气体污染的工作, 在国内基本上属于空白。树皮一年四季均可采样, 且分析方法简便, 因而有较大的应用价值。本文在大气污染非常严重的河北省承德市选择 8 种常见绿化植物, 研究树皮 pH 值在不同功能区的变化, 探讨树皮变酸的原因, 并用来指示和监测大气污染。

1. 材料和 方法

1.1 样品采集

1991 年 5 月、1992 年 7 月和 9 月以及 1993 年 1 月在承德市区的 5 个常年大气监测点, 即火车站、剧场、城建局、市政府、避暑山庄(相对清洁区), 以及距城区 20 km 以外的工业区承德钢铁厂, 分 4 次采样。选择加拿大杨(*Populus canadensis* Moench)、旱柳(*Salix matsudana* Koidz.)、垂柳(*S. babylonica* L.)、榆树(*Ulmus pumila* L.)、槐树(*Sophora japonica* L.)、洋槐(*Robinia pseudoacacia* L.)、美国白蜡树(*Fraxinus americana* L.)和油松(*Pinus tabulaeformis* Carr.)等 8 种常见绿化树种。树龄 20~40 年, 胸径 30~50 cm。在每个采样点, 选择同种植物的 3~5 株健康树木的胸径部位, 用刀片沿树杆一周采集树皮约 100 g, 样品混合后用聚乙烯塑料袋包好。自然风干后粉碎成样。

1.2 树皮 pH 的测定

称取样品 2.0 g, 置于 100 ml 烧杯中, 加入 8~10 ml 无离子水, 然后用振荡器中速振荡 30 min, 静置 48 h。用国产 HS-29A 酸度计测 pH。

1.3 树皮浸提液成分分析

称取 5.0 g 样品于 150 ml 三角瓶中, 加 100 ml H_2O 振荡 30 min, 静置 24 h 后过滤, 并用活性炭脱色。用酸碱滴定法测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , 比浊法测定 SO_4^{2-} , 萘二磺酸法测定 NO_3^- 。

1.4 显著度检验

数据之间的比较以 Fishman 程序进行差异显著度检验; 线性相关显著度为 t 检验。

2. 结果与分析

2.1 城市不同功能区树皮 pH 值的比较

承德市 8 种树皮 pH 值在 3.5~7.0 之间, 平均值为 5.7 ± 0.6 。榆树树皮 pH 最高, 达 6.4 ± 0.5 ; 其次是旱柳和垂柳, 油松最低, 为 4.8 ± 0.8 。不同树种 pH 大小依次为: 榆树 > 旱柳 > 垂柳 > 槐树 > 加拿大杨 > 美国白蜡树 > 洋槐 > 油松 ($P < 0.05$, 图 1)。

阔叶树树皮 pH 普遍较高,呈弱酸性至中性,而针叶树较低。野外自然生长的阔叶树 pH 为 6.0~7.0,针叶树为 4.0~5.0^[2]。承德市 7 种阔叶树树皮 pH 平均为 5.7,低于野外树种。说明在城市中树皮可能受某些酸性污染物的影响,pH 值降低。不同功能区受大气污染物影响程度不同,树皮 pH 也不同(图 2)。各树种在不同功能区树皮 pH 的变化情况依次是,加拿大杨:公园区(6.2)>工业区(5.5)>繁忙道路区(5.3)≥生活居住区(5.3);槐树:公园区(6.6)>工业区(6.0)>生活居住区(4.8);洋槐:公园区(5.7)>工业区(5.4)>生活居住区(5.3);油松:公园区(5.8)>工业区(5.5)>生活居住区(4.8)。其中生活居住区剧场采样点,槐树皮 pH 最低,只有 3.5,呈强酸性反应。这是因为该点常年受煤烟污染,而相对清洁区避暑山庄为 6.9。城建局垂柳也受到煤烟影响,树皮 pH 为 5.1,而避暑山庄内垂柳树皮 pH 达 6.7。

承德市生活居住区四面环山,且以平房居多,取暖和炊事基本上以燃煤为主,属盆地面源污染型,表现为大气污染最严重,树皮 pH 最低。工业区虽然污染也很严重,但工业区承德钢铁厂由于离市区 20 km,且地形开阔,周围是农田,SO₂及 NO_x 等酸性污染物相对较易扩散,树皮 pH 反而高于生活居住区。

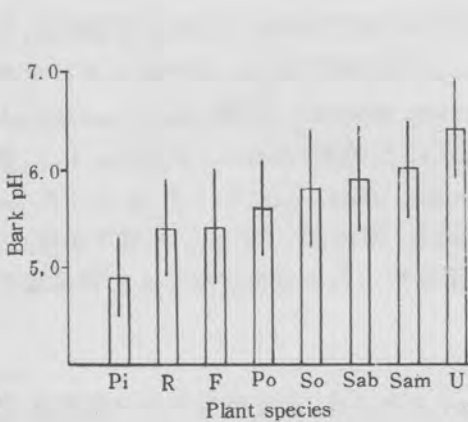


图 1 承德市不同树种树皮 pH 的比较 (n=4)

Fig 1 Comparison of bark pH values of different species in Chengde City (n=4)

Pi, 油松 *Pinus tabulaeformis* Carr.; R, 洋槐 *Robinia pseudoacacia* L.; F, 美国白蜡树 *Fraxinus americana* L.; Po, 加拿大杨 *Populus canadensis* Moench; So, 槐树 *Sophora japonica* L.; Sab, 垂柳 *Salix babylonica* L.; Sam, 旱柳 *S. matsudana* Koidz.; U, 榆树 *Ulmus pumila* L.

2.2 树皮 pH 值变化的原因

为了寻找树皮变酸的原因,对不同地点分布的垂柳树皮进行了水浸提液成分分析,结果见表 1。除表 1 所列的内容外,还对 CO₃²⁻和 NO₃⁻含量进行了分析,但未检出。SO₄²⁻在剧场、城建

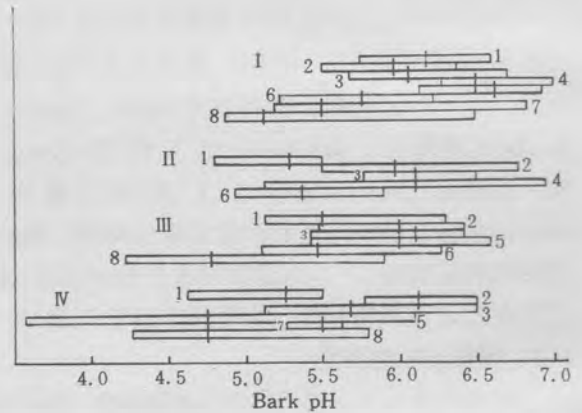


图 2 承德市不同功能区树皮 pH 变化范围,竖线代表平均值 (n=4)

Fig 2 Ranges of bark pH values of different species in the different urban areas of Chengde City, bars representing the average values (n=4)

I: 城市公园区 Urban garden area; II: 繁忙道路区 Heavily traffic area; III: 工业区 Industrial area; IV: 生活居住区 Domestic area

1. 加拿大杨 *Populus canadensis* Moench; 2. 旱柳 *Salix matsudana* Koidz.; 3. 垂柳 *S. babylonica* L.; 4. 榆树 *Ulmus pumila* L.; 5. 槐树 *Sophora japonica* L.; 6. 洋槐 *Robinia pseudoacacia* L.; 7. 美国白蜡树 *Fraxinus americana* L.; 8. 油松 *Pinus tabulaeformis* Carr.

局等具最高的含量,而相对清洁区避暑山庄最低($P < 0.001$); HCO_3^- 以火车站为最高,避暑山庄最低($P < 0.001$)。

CO_2 对树皮酸度的影响主要通过 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 来实现,但在浸提液中未检出 CO_3^{2-} 。加上 CO_2 是弱酸性气体,故可认为对树皮酸度的影响不大;虽然检出的 HCO_3^- 在重污染区较高,但其水解反使树皮呈碱性反应,不可能使树皮变酸。 NO_x 虽为强酸性气体,与 H_2O 生成 HNO_3 使树皮变酸,但在浸提液中未检出 NO_3^- 。另外, NO_x 并不是承德市的主要污染气体,其含量(日平均 0.10 mg/m^3)接近国家二级标准(0.08 mg/m^3),因而可认为 NO_x 对树皮酸度的影响较小。

表 1 承德市不同采样点垂柳树皮水浸提液 pH 值和离子含量(mg/g , $n = 4$)

Tab 1 The pH values and concentrations of ions (mg/g , $n = 4$) of water extract solution of tree bark of *Salix babylonica* L. sampled from the different sites of Chengde City

采样点 Site	pH	SO_4^{2-}	HCO_3^-
火车站 Railway Station	5.5	4.501	5.967
剧场 Chengde Theatre	4.9	5.342	5.056
城建局 City Construction Bureau	5.0	5.308	3.603
市政府 City Government	5.5	3.143	3.125
承德钢铁厂 Chengde Steel Factory	5.9	3.731	3.775
避暑山庄 The Summer Villa Estate	6.2	2.516	2.425

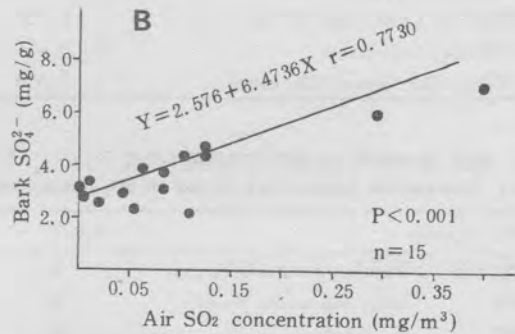
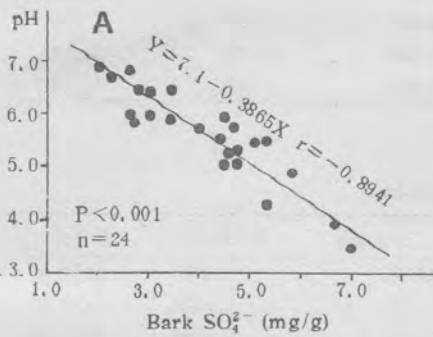


图 3 垂柳树皮 SO_4^{2-} 与 pH(A)和树皮 SO_4^{2-} 与大气 SO_2 (B)之间的相关曲线

Fig 3 The line relation between bark SO_4^{2-} and pH (A), bark SO_4^{2-} and air SO_2 (B), of *Salix babylonica* L.

SO_2 是承德市最主要的大气污染物,年平均值 0.284 mg/m^3 ,变化范围 $0.010 \sim 1.630 \text{ mg/m}^3$,超过国家标准(二级, 0.150 mg/m^3)达 $1 \sim 10$ 倍。在北方城市中居首位,在全国仅次于南方城市贵阳。在 SO_2 严重污染的城建局、剧场和火车站等地,树皮浸提液中 SO_4^{2-} 含量高于相对清洁区的 2 倍以上。因而可认为 SO_2 是树皮变酸的主要原因。虽然树皮本身含有干枯前从土壤中吸收的 SO_4^{2-} ,但因采样部分系暴露于最外围的枯死树皮,这部分 SO_4^{2-} 经长期淋溶已基本损失,因而认为树皮中高含量的 SO_4^{2-} 主要是由大气 SO_2 污染所致。树皮浸提液 SO_4^{2-} 与 pH 及大气 SO_2 之间的线性关系进一步说明 SO_2 是造成树皮酸度的主要原因: SO_4^{2-} 与 pH 之间呈极显著负相关,相关公式为 $Y = 7.1 - 0.3865X$ ($r = -0.8941$, $P < 0.001$, $n = 24$, 图 3A);而树皮 SO_4^{2-} 与大气 SO_2 之间呈极显著正相关,相关公式为: $Y = 2.576 + 6.4736X$ ($r = 0.7730$, $P < 0.001$, $n = 15$, 图 3B)。

2.3 利用树皮 pH 变化指示大气 SO₂ 污染

根据以上分析,树皮酸度的变化主要是大气 SO₂ 污染所致,因此可利用树皮 pH 与大气 SO₂ 之间的线性相关关系揭示大气 SO₂ 的污染状况。承德大气中 SO₂ 以冬季最为严重,夏季最轻,大小顺序为冬季>秋季>春季>夏季(表 2)。1992 年生活居住区剧场采样点冬季 SO₂ 达 1.012 mg/m³, 是夏季(0.058 mg/m³)的 16 倍,其他采样点也可看到明显的增长趋势。冬季大气 SO₂ 的升高,与居民和机关燃煤取暖有关。然而,冬季树皮 pH 下降的程度远小于大气 SO₂ 上升的程度,这可能与一系列复杂的气象因素,或树皮对 SO₂ 的吸附达到饱和状态有关。尽管如此,春、夏、秋 3 季树皮 pH 大小与大气 SO₂ 浓度仍具有一定的相关性(见表 3),榆树、加拿大杨、垂柳、槐树 4 种植物树皮 pH 与各采样点相应季节大气 SO₂ 浓度呈显著负相关,相关系数依次为: -0.8384, -0.7447, -0.6904 和 -0.6582,显著度分别为: P<0.01(榆树); P<0.05(加拿大杨、垂柳和槐树)。而另外 4 种植物相关性不显著。可见用树皮酸度指示大气

表 2 1992 年承德市不同季节大气 SO₂ 浓度 (mg/m³, 5 日平均)

Tab 2 Air SO₂ concentration in Chengde City during the different seasons in 1992 (mg/m³, average in 5 days)

地点 Sites	春 Spring	夏 Summer	秋 Autumn	冬 Winter
火车站 Railway Station	0.038	0.011	0.059	0.566
剧场 Chengde Theatre	0.061	0.058	0.133	1.102
城建局 City Construction Bureau	0.130	0.050	0.440	1.140
市政府 City Government	0.055	0.048	0.078	0.877
避暑山庄 The Summer Villa Estate	0.020	0.000	0.004	0.110

表 3 树皮 pH 与大气 SO₂ 浓度之间的相关公式

Tab 3 Linc relation between bark pH and air SO₂ concentration of some species

种类 Species	样本数 n	相关公式* Formula	相关系数 r	显著度 p
加拿大杨 <i>Populus canadensis</i> Moench	9	Y=5.9-13.4X	-0.7447	P<0.05
早柳 <i>Salix matsudana</i> Koidz.	9	Y=6.0-3.3X	-0.4856	P>0.05
垂柳 <i>S. babylonica</i> L.	16	Y=6.1-3.3X	-0.6904	P<0.05
榆树 <i>Ulmus pumila</i> L.	6	Y=6.7-1.7X	-0.8384	P<0.01
槐树 <i>Sophora japonica</i> L.	9	Y=6.4-2.4X	-0.6582	P<0.05
洋槐 <i>Robinia pseudoacacia</i> L.	6	Y=5.3+1.8X	-0.4889	P>0.05
美国白蜡树 <i>Frazinus americana</i> L.	9	Y=5.6-0.1X	-0.4030	P>0.05
油松 <i>Pinus tabulaeformis</i> Carr.	9	Y=5.2-4.1X	-0.3148	P>0.05

* Y: pH; X: SO₂ 浓度 air SO₂ concentration (mg/m³)

SO₂ 的变化,落叶阔叶树榆树、加拿大杨、垂柳和槐树具有较好的指示功能。

根据以上分析,可得出以下几点结论:

(1) 承德市 8 种绿化植物树皮 pH 为 5.7 ± 0.6 , 最低只有 3.5。低于野外自然生长的植物,说明受到大气酸性污染物的影响。

(2) 浸提液中阳离子 SO₄²⁻ 在不同采样点变化最大,其与树皮 pH 呈极显著负相关,与大气 SO₂ 浓度呈极显著正相关; CO₃²⁻ 和 NO₃⁻ 未检出。因此认为 SO₂ 是造成树皮变酸的主要原因, CO₂ 和 NO_x 对树皮酸度的影响较小。

(3) 榆树、加拿大杨、垂柳和槐树对 SO_2 的监测效果最好, 相关系数分别达 -0.8384 ($P < 0.01$), -0.7447 ($P < 0.05$), -0.6904 ($P < 0.05$) 和 -0.6582 ($P < 0.05$)。这些植物树皮可以用来监测大气 SO_2 的污染。

(4) 树皮酸度对大气酸性污染物的指示与监测作用的研究目前国内报道很少, 有些问题比较复杂, 如冬季树皮对大气酸性污染物指示性差, 树皮粗糙度、空隙度、表面积等对酸性气体的吸附作用以及固体颗粒物对树皮酸度的影响等, 有待深入研究。尽管如此, 树皮作为长年露于大气的部位, 具有更长时间监测大气污染的功能。应加强对这一经济、实效和快速的生物监测手段的探讨。

参 考 文 献

- 1 刘荣坤, 蒋 放, 田德林. 1992: 植物学报 34: 622~629.
- 2 郑志方. 1985: 树皮化学与利用, 中国林业出版社, 北京. 56~63.
- 3 Bates J W, J N B Bell. 1990: *Environmental Pollution* 68: 81~99.
- 4 Grether D F. 1977: *Water, Air and Soil Pollution* 7: 234~241.
- 5 Grodzinska K. 1978: *Water, Air and Soil Pollution* 8: 3~7.
- 6 Grodzinska K. 1979: *Environmental International* 2: 170~176.
- 7 Grodzinska K. 1982: Monitoring of air pollutants by mosses and tree bark. In: Steubing L & Jager H J (eds.), *Monitoring of Air Pollutants by Plants*. Hague: Dr. Junk Publishers, 33~42.
- 8 Johnson I, E Sochting. 1973: *Oikos* 24: 344~351.
- 9 Staxang B. 1969: *Oikos* 20: 224~230.
- 10 Takala K. 1991: *Environmental Pollution* 69: 337~348.

(责任编辑: 许定)