

# 树木年轮分析在环境监测中的应用进展\*

## Progress on the Applications of Dendroanalysis in Environmental Monitoring

温达志      旷远文      周国逸      余春珠

Wen Dazhi    Kuang Yuanwen    Zhou Guoyi    Yu Chunzhu

(中国科学院华南植物园 广东广州 510650)

(South China Botanic Garden, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong, 510650, China)

**摘要** 阐述树木年轮在环境中应用的基本原理,综合分析树木年轮分析在环境监测中应用的发展历程和最新进展,通过研究实例扼要综述树木年轮在大气痕量金属沉降的监测、水体和土壤重金属沉降的监测、有机污染物的推断和人工合成放射性元素的调查研究中的重要领域,探讨树木年轮研究存在的不足、难以解决的问题及可能改进的途径。认为今后利用树木年轮研究环境变化的重要领域是树木逆境条件下生理特性的基础理论研究、污染元素时空分异规律的研究、污染元素进入树木体内动力学过程及其与环境相关性的研究,以及多学科交叉、与其他环境信息源记录的比较研究。

**关键词** 树木年轮 年轮化学 污染物 环境监测

中图法分类号 S718.43;X835

**Abstract** Environmental pollution is a major problem in many parts around the world, especially in the developed and fast developing countries or areas. In order to provide scientific bases for natural resource management and environmental protection, it is necessary to evaluate the impacts of the progressive anthropogenic activities on natural environment by using correct and effective means and tools. Trees are well recognized as one of most reliable chronological information sources in reconstructing the environmental change, e. g. the past pollution episodes, due to their geographical distribution in both heavily human-influenced industry area and remote countryside and mountains. In this paper, we reviewed the latest progresses in dendrochemistry of trees over the past three decades, clarified the major fields of its application through several case studies. These fields included (1) Monitoring the deposition of atmospheric trace metals and heavy metals, (2) Deducing changes of these metals in soils and waters, (3) Detecting organic pollutants, (4) radioactive pollution. Based on the data and results available, the drawback of dendrochemical analysis and its application, as well as the possible approaches to improve the accuracy were briefly discussed. Consequently, we proposed several priority research areas. They are (1) Mechanism-oriented research including crucial physical, chemical and biological processes and their interactions; (2) Heterogeneity in temporal and spatial distribution of toxic metals in tree rings; (3) Kinetics for elements entering plants and interactions with other abiotic factors; (4) Comparison of the results obtained from tree ring analyses with those from other environmental sources.

**Key words** tree ring, dendrochemistry, pollutants, environmental monitoring

环境中污染物数量增加和浓度的上升已经引起人们的关注。选择正确、有效、快速的生物监测手段和途径是环境影响评价成功的关键之一。对环境(尤其是大气)污染变化的历史研究,过去着重于南北极

冰川、冻原或湖泊沉积物,但这些信息源存在着各种不足。例如,冰芯能完好地保存着过去的环境条件,但其分布地有限且远离人类活动区域;沉积层存在时间很长,但定年较难,而且许多元素和物质可能因溶解而逃逸到液相中,不是以其原初形态或初始浓度保存在沉积层中;火山灰分层揭示了火山爆发的特定历史时间,但火山爆发是偶然的,在事件之间很难精确对其进行定年。在众多记录环境历史变化的信息源

2004-01-05收稿,2004-03-10修回。

\* 广东省环境保护局科技开发项目(200010)、国家自然科学基金项目(30370283)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-SW-120)和中国科学院海外杰出青年学者基金项目。

中, 树木因分布广泛、寿命长久, 且能同时感应自然干扰和人为干扰的影响, 其年轮保留着人类活动的痕迹, 分辨率高, 连续性强, 年轮指标量测精确, 而且树木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, 是可靠的年代信息源之一。年轮化学<sup>[1]</sup>是树木年轮年代学的一个分支学科, 1974年 Lepp<sup>[2]</sup>首次将之用于监测环境中痕量金属的长期变化获得成功。之后经近 30 年的发展和完善, 年轮化学已成为重建环境变化的重要工具之一<sup>[3]</sup>, 在揭示欧洲区域性大气重金属组分、沉积的历史变化、土壤城市化进程<sup>[4]</sup>以及环境污染的历史变化<sup>[5-7]</sup>等领域得到广泛应用, 在理论体系、技术手段、尺度水平等方面都取得了长足进展。我国利用树木年轮进行环境污染状况的研究始于 20 世纪 80 年代, 研究工作侧重于树木年轮中化学元素含量与其环境相关性以及重建环境的历史演变和预测未来的环境变化<sup>[8-15]</sup>, 年轮中 Cd、Pb 对环境污染状况的指示作用及其浓度变化与工业发展的关系<sup>[16]</sup>和 S 及重金属污染历史的重建<sup>[17, 18]</sup>。这些研究工作曾在国际上处于领先水平, 对再现环境, 尤其是土壤中元素含量的历史演变, 了解环境污染的形成、发展与制定整治方案具有重要价值。本文以树木年轮在环境中应用的基本原理为基础, 综合分析其发展历程和最新进展, 通过研究实例对树木年轮中化学元素与其环境相关性研究的重要领域进行扼要综述。

## 1 基本原理

一般而言, 温带地区的树木每年都能产生一个生长轮, 如不同方向年轮数一致即可准确定年, 而对于干旱或寒冷地区生长的树木通常用交叉定年法可确定其年代。环境中的各种元素, 包括树木生长的大量元素和微量元素都能在树木生理活动作用下通过植物组织运输和累积在木质中。采集不同时间段的生长轮, 在定年的基础上分析逐个 (或某个时间段) 年轮中的元素含量, 便可以获得树木生长环境中元素浓度的年表记录<sup>[19]</sup>。树木年轮化学的前提条件是年轮形成当年的环境状况要部分或完全反映在当年形成的年轮化学组成上<sup>[20]</sup>。对这一点, 已有人认为树木从环境中吸收的痕量金属元素只沉积在树木当年的生长部位<sup>[21]</sup>。有关方面的研究已表明, 在工业生产活跃、城市化进程和城市交通流量高的时期内树木形成的年轮中相应金属元素, 特别是 Pb 元素浓度有明显的增加<sup>[22-24]</sup>, 某些偏远山区因为酸雨强度和频率上升而引起的年轮化学性质的改变也得到了确认<sup>[25, 26]</sup>。

年轮要提供环境污染历史记录, 环境中某些污染

物必须完全或部分累积和储存在污染物出现年代形成的年轮中, 这就必然要涉及到污染元素进入植物体内的途径及其在植物中的行为等问题。Lepp<sup>[2]</sup>认为金属元素能从根、叶或树皮进入树体, 然后汇入到年轮, 但到底哪条是最主要的途径却还未能确定。以 Pb 为例, Pb 在土壤中生物有效性很低, 它沉降速度的变化能否在年轮中检测得到。Lukaszewski<sup>[27]</sup>认为如果根吸收占主导, 由于金属从土壤进入根系并运输到树干上部有滞后性, 金属的沉降和它在年轮中出现应有时差<sup>[19]</sup>。当然研究业已证实金属同样可以被叶组织吸收或沉积在叶外表皮, 进入韧皮部后沉积在最新形成的树木年轮中<sup>[2]</sup>。以冷香杉 (*Abies balsamea*) 为例, 其实生苗可以将人工涂在其表面的 Mn 和 Zn 吸收到植物体内<sup>[28]</sup>。进一步研究发现叶从降雨中吸收痕量金属的转移量可能最小, 但叶吸收也不是痕量金属元素进入年轮的主要途径<sup>[28]</sup>。也有研究证实某些植物的树皮能将金属 (尤其是痕量金属) 吸收到外部年轮中, 但其吸收运送量非常少<sup>[2]</sup>。

研究还发现即使在未受污染土壤上, 许多元素在树木茎中存在自然径向分布模式, 不同金属、不同树种之间分布模式存在差异: 有些元素浓度从心材到边材稳定减少, 有些则沿外心材年轮增加, 有些在心材和边材交界处达到最高, 有些元素在径向上没有什么趋势<sup>[15]</sup>。通常痕量金属元素如果是必需元素 (如 Cu、Zn), 在向外年轮方向上趋于增高, 而非必需元素 (如 Cd、Pb) 没有径向趋势。因此, 要准确阐明树木年轮化学数据的意义, 清楚了解各元素进入年轮的途径及其在年轮径向上的自然分布趋势很有必要。

## 2 研究进展

利用树木年轮中化学元素含量来监测环境中痕量金属长期变化的思想提出后, 树木年轮化学的研究得到了长足的发展, 在研究环境污染历史变迁方面取得了很大成效, 集中表现在以下几个方面。

### 2.1 研究地域扩大, 内容丰富

早期树木年代学的研究多数是在干旱和半干旱地区开展的, 其主要研究目的是通过这些地区年轮年表的建立, 获取过去上千年环境演变的资料, 使全球变化的研究有了珍贵的弥补资料。年轮化学分析将研究区域拓展到温带湿润和半湿润地区, 在亚洲<sup>[15, 18, 29-32]</sup>、欧洲<sup>[6, 33-40]</sup>和北美洲<sup>[7, 22, 23, 28, 41-51]</sup>地区, 都有关于应用年轮化学分析技术成功重建过去几十年甚至上百年环境变化的报道。研究的内容涉及到污染元素在树木年轮中的径向分布模式<sup>[15, 34-36, 39, 45, 48, 49, 51]</sup>、元素进入年轮的途径<sup>[28]</sup>、元素

含量在年轮中的时空变化<sup>[7, 16, 29, 38, 42, 43, 52-54]</sup>、年轮及其根部土壤化学元素含量演变的相关性<sup>[12, 14]</sup>、元素污染历史的推演和重建<sup>[12, 13, 15, 17, 18, 22, 27-30, 32, 35, 41-48, 50, 55]</sup>、采矿活动<sup>[35, 45]</sup>和工业污染<sup>[6, 27, 44, 55]</sup>对树木生长(年轮宽度)及年轮元素含量的影响等。

## 2.2 研究树种趋于多样化

应用于树木年轮分析的树种不断丰富多样,而且普遍认为针叶树比阔叶树更适合于年轮化学研究。据不完全统计,近30年间曾用于年轮化学研究的针叶和阔叶树种达50多种,其中针叶树种有萌芽松(*Pinus echinata*)<sup>[30]</sup>、北美圆柏(*Pinus taeda*)<sup>[41]</sup>、美国黄松(*P. ponderosa*)<sup>[42]</sup>、单针松(*P. monophylla*)<sup>[43]</sup>、美国落叶松(*Larix occidentalis*)<sup>[44]</sup>、红云杉(*Picea rubens*)<sup>[45]</sup>、东方雪松(*Juniperus virginiana*)<sup>[46]</sup>、红松(*Pinus koraiensis*)<sup>[15]</sup>、香脂冷杉(*Abies balsamea*)<sup>[28]</sup>、日本柳杉(*Cryptomeria japonica*)<sup>[29]</sup>、黑松(*Pinus thunbergii*)<sup>[13]</sup>、马尾松(*P. massoniana*)<sup>[13]</sup>、黑云杉(*Picea mariana*)<sup>[48]</sup>、欧洲云杉(*P. abies*)<sup>[35]</sup>、雪松(*Cedrus deodara*)<sup>[12]</sup>、柏木(*Capressua linn*)<sup>[23]</sup>、白云杉(*Picea glauca*)<sup>[49]</sup>、墨西哥冷杉(*Abies religiosa*)<sup>[53]</sup>、欧洲落叶松(*Larix deciduas*)<sup>[56]</sup>、油松(*Pinus tabulaeformis*)<sup>[17, 18]</sup>、欧洲赤松(*P. sylvestris*)<sup>[39]</sup>；阔叶树种有欧洲七叶树(*Aesculus hippocastanum*)<sup>[33]</sup>、美国赤杨(*Alnus rubra*)<sup>[68]</sup>、北美鹅掌楸(*Liriodendron tulipifera*)<sup>[52]</sup>、蒙古栎(*Quercus mongolica*)<sup>[15]</sup>、速生杨(*Populus marilandica*)<sup>[27]</sup>、香脂杨(*P. balsamifera*)<sup>[27]</sup>、北京杨(*P. pekinensis*)<sup>[16]</sup>、白榆树(*Ulmus pumila*)<sup>[16]</sup>、柳橡树(*Quercus phellos*)<sup>[47]</sup>、栎树(*Q. lyrata*)<sup>[47]</sup>、白桦(*Betula platyphylla*)<sup>[14]</sup>、桐叶槭(*Acer pseudoplatanus*)<sup>(2002)</sup><sup>[57]</sup>、欧洲水青冈(*Fagus sylvatica*)<sup>(1995)</sup><sup>[58]</sup>、冬青栎(*Quercus ilex*)<sup>[16]</sup>、红花槭(*Acer rubrum*)<sup>[60]</sup>、糖槭树(*A. saccharum*)<sup>[7]</sup>、朴属(*Celtis australis*)<sup>[37]</sup>、山核桃属(*Carya* sp.)<sup>[50]</sup>、水栎(*Quercus nigra*)<sup>[51]</sup>、黑栎(*Q. velutina*)<sup>[22, 31]</sup>、荷花玉兰(*Magnolia grandiflora*)<sup>[38]</sup>、夏栎(*Quercus robur*)<sup>[38]</sup>、槲栎(*Q. crispula*)<sup>[32]</sup>、梧桐(*Platanus hybrida* sp.)<sup>[40]</sup>、桐叶槭(*Acer pseudoplatanus*)<sup>[40]</sup>等。

## 2.3 重视时间尺度的区分和多环境指标的综合研究

研究不同时间尺度树木年轮记录的环境演变过程十分必要,不同学者在利用树木年轮研究环境演变时区分的时间系列有所不同,有的以1年为一个时间区分段<sup>[16+63]</sup>,有的以5年为一个时间区分段<sup>[7, 32, 64, 65]</sup>,有的以10年为一个时间区分段<sup>[56, 63]</sup>,其

划分的依据主要是根据样树的年龄而定。现在看来,以1年为一个时间区分段,虽然其结果能定位到特定年份,但由于元素在年轮中的迁移,其精度有值得推敲之处;划分时段稍微长一点就有可能将由此引起的误差对研究精度的影响降到最低。由于树木年轮的形成及其所包含的众多信息同时受自然环境和人为干扰复杂性和动态变化等特征的影响,由此可能导致年轮所包含的信息混淆或不确定,而多环境指标分析有助于对环境演变进行综合辨识并给出合理的解释,是解决这些不确定性的的重要途径。这些指标包括气候资料<sup>[62, 66]</sup>、大气质量监测数据<sup>[65, 66]</sup>、土壤理化性质<sup>[7, 62, 64]</sup>以及人为污染事件记录<sup>[29, 39]</sup>等。

## 2.4 新技术新方法的应用

为了让有限的树木年轮资料提供更多的环境变化信息,交叉学科的研究方法不断被年轮学家引入到年轮化学研究中。最明显的是统计学被成功地用来研究年轮资料在时间和空间的分布,并从中提取相关部分来反应污染元素在时间上的变化,重现了区域大气污染的历史。为克服元素在年轮间的移动在重建污染历史时所带来的混淆,地质学中的同位素分析技术在树木年轮化学中也得到了经常使用并取得了巨大成效。早期年轮化学监测环境的研究工作常受高新分析技术条件的制约,大多数早期研究所采用的分析技术是原子吸光技术(AAS)<sup>[67]</sup>,但其成本很高,不能同时分析多种元素,而且受检测浓度水平的限制。过去近30年间大量新技术已应用于年轮化学研究中,降低了检测极限,增加了痕量元素和同位素分析的数量。这些技术包括ICP-MS<sup>[6]</sup>、微探技术如光导X射线发射分光光度(photon-induced X-ray emission spectrometry, PIXE)<sup>[52, 61]</sup>、中子活化分析(neutron activation analysis, NAA)<sup>[46]</sup>、X射线荧光分析(X-ray fluorescence, XRF)<sup>[68]</sup>、离子层析色谱分析(ion chromatography)<sup>[69]</sup>和differential pulse anodic stripping voltammetry<sup>[70]</sup>等。离子次级分光光度(secondary ion mass spectrometry, SIMS)<sup>[71]</sup>和LAS ICP-MS<sup>[60]</sup>能在极低检测极限和极小年轮空间中测出整个年轮化学性质的改变。以LAS ICP-MS为例<sup>[60]</sup>,激光束能切割小于50 $\mu$ m直径的面积。即便是极老树、慢生树和受胁迫严重生长树都能进行年轮化学分析。新技术的使用为研究过去环境污染历史提供了更精确的有用信息。

## 2.5 重视点面结合以及不同空间尺度上数据转换的研究

年轮化学家已经开始将污染历史的重建工作从点上向面上转移,即着手重建更大地域范围内污染元

素的变化,而不仅仅局限于小地域范围污染历史的探讨。例如通过研究意大利北部针叶树 1930~2000年年轮中重金属含量的变化,确定将落叶松作为整个欧洲高山地区重金属污染的生物-地化标记植物<sup>[56]</sup>;典型的还有通过研究日本和法国树木年轮中放射性元素 Pu和 Cs浓度的变化来探讨日本原子弹爆炸和前苏联 Chernobyl核泄漏事件后对全球辐射微尘沉降的持续时间和程度及其在北半球的分布均匀度<sup>[29]</sup>。整个欧洲和北美大面积森林衰退处土壤化学性质的变化也是通过年轮化学分析技术的结果而确定的<sup>[26]</sup>。

### 3 树木年轮在环境研究中的重要领域

#### 3.1 大气痕量金属沉降的监测

研究已证明树木年轮能精确记录大气痕量金属(如 Pb)浓度的变化<sup>[51]</sup>。早期的研究通常是在污染点源附近开展,如公路旁<sup>[41]</sup>,之后类似研究在金属冶炼厂附近<sup>[51]</sup>进行,其结果表明,年轮中 Pb浓度的升高是始于冶炼厂开工之后,同时也发现当冶炼厂工厂关闭后,树木年轮中 Pb浓度急剧下降。

除监测污染点源处痕量金属沉降外,年轮化学还成功地监测了污染源以外痕量金属沉积的变化。代表性的工作是 Watmough等<sup>[7]</sup>进行的,他们测量了加拿大多伦多以东 150 km 范围内城市-乡村地域梯度内糖槭树年轮中 Pb的浓度,在 2个城市中心 Pb浓度从 20世纪初形成的年轮到 90年代形成的年轮中稳定下降;相反多伦多以东 20 km 公路旁糖槭树年轮中 Pb浓度比 1940年前要低,在 60~70年代形成的年轮中迅速增高,之后与城市中心 90年代的年轮中浓度值相比又有下降,他们发现这种变化是公路附近 Pb排放量改变引起的。同样 Baes和 McLaughlin<sup>[72]</sup>报道了田纳西东部几个树种 1950年后形成的年轮中痕量金属浓度的增加,生长在工业排放区附近的树种其浓度上升最多。全球性的研究也报道了一些树种近期年轮中痕量金属含量的上升<sup>[73,74]</sup>。

偏远山区一些树种近期形成的木质中金属元素增加的年轮化学研究也有报道,如魁北克北部黑杉(*Picea mariana*)新年轮中 Hg浓度的升高<sup>[48]</sup>,Alabama山区的火炬松<sup>[75]</sup>和山胡桃(*Carya sp.*)<sup>[50]</sup>近年年轮中 Cd Pb和 Zn浓度也有了升高,并表现出径向生长量的下降。研究者指出这可能是森林处于生长成熟阶段和痕量金属大范围迁移高沉积造成的<sup>[75]</sup>。

Marco Orlandi等<sup>[56]</sup>使用石墨炉原子光谱(GFAAS)测定了意大利北部落叶松中体内总 Cd

Cr Cu Pb Ni量,算出从 1930~2000年期间每十年金属的平均浓度,认为落叶松的年轮在监测由于人为原因引起的重金属的污染历史方面是一种很有前景的生物地化示踪物

#### 3.2 水体和土壤重金属沉积的监测

年轮化学研究还用于监测土壤、沉积层和溪流水体化学性质的历史变化。如 Hupp等<sup>[47]</sup>用柳橡树和栋树年轮化学性质的变化来监测美国弗吉尼亚州 Chickahominy河沉积层中金属的沉积,距城区最近处生长的树木近 30年间形成的年轮中 Zn Cu Ni和 Pb的浓度都有所上升,沉积层中金属浓度相应地也有增加。Vroblesky和 Yanosky等<sup>[76,77]</sup>通过一些树种的年轮化学分析,重建了地表水中 Ni Fe Cl浓度的历史变化。

环境中不存在自然源衰变 U (depleted uranium),但 Edmands等<sup>[22]</sup>的研究结果表明,黑橡树(*Quercus velutina*)能够作为当前 U污染地下水的生物指示物,是当前地下水中 U污染浓度的有效生物监测物。Marcantonio等<sup>[23]</sup>用柏木属树木年轮化学分析方法重建路易斯安那 Trepagnier海湾生态系统 Pb的污染年史,建立了该海湾的污染年表,确定了该海湾柏木吸收污染 Pb的程度。

研究发现生长在 Maryland危险废弃地的树木体内 Cl和 Fe的含量上升,分析树木体内 U的流动可以估计每种元素的转移速度<sup>[78]</sup>。生长在不同地段上的树木保存着地下水 Ni污染的时间记录<sup>[79]</sup>,Yanosky等<sup>[25]</sup>使用年轮化学元素得出结论认为贮木厂留下的污染物没有移动。

Hutchinson等<sup>[24]</sup>在安大略省中部混交阔叶林中开展了土壤金属沉降监测的研究工作,其结果显示,高剂量处理土壤上年轮中某些痕量元素如 Cu Ni Cr Zn Cd Co和 As浓度有较大幅度上升,且主要集中在处理期间形成的年轮中,并且 Cd Zn在 1993~1995年形成的木材中浓度与 1993~1995年叶中所测到的浓度呈显著正相关,证实土壤化学性质的改变可以被记录在糖槭树的年轮中,只是时间上有些延后。此研究还表明年轮中痕量金属的浓度在金属沉积量不增加的情况下也能升高。

#### 3.3 有机污染物的推断

树木年轮中检测到的污染物保存着地下水受污染的记录(这种记录是其它方法很难确定或检测不到)<sup>[76]</sup>,相对于污染地点上其它植物而言,污染物在土壤持水层的空间分布可通过检测树木体内污染物浓度的上升描绘出来。如果能发现树木体内污染物浓度上升,且能以合理性表明污染物浓度不会因从相年

轮吸收或流失而发生变化,地下水首次受污染的大致年份就可以确定。文献 [78]测定了年轮中由含氯碳氢化合物降解释放出的 Cl 来确定美国麻萨诸塞州中南部土壤持水层首次被污染的时间,还测定了污染对年轮径向生长的影响。

树木与地下水污染的早期研究测定了直接从污染源或因化学加工造成土壤持水层严重污染后矿质元素的浓度。Vroblesky 等<sup>[78]</sup>发现 5 种树木能从土壤持水层中吸收和转运有机氯化物,其浓度随树木高度的增加而降低,其原因可能是树皮的挥发和发散。尽管树木体内有机物浓度的重建不能用于推断污染物是何时开始的或时间系列上的生物利用量,但他们认为分析年轮有机物含量是一种确定污染物空间分布范围经济有效、相当简便的方法。树木生长轮中高浓度的氯与树木生长的衰退甚至死亡有关, Yanosky 和 Kappel<sup>[80]</sup>观测到用盐矿中抽出来含高盐量水灌溉的树木出现生长迅速衰退和死亡现象,北卡罗莱纳河口大量的驼背柏树 [*Taxodium distichum* (L.) Rich] 因盐水的入侵而死亡,但离子胁迫的研究没有与含氯碳氢化合物联系起来。

要证明树木能保存研究地有机物污染的记录,必须要有如下证据:年轮中有机物含量必须升高,这样才能认为树木最可能吸收了污染流,而且升高的有机污染物来源最可能是有机化合物的分解造成的。如要利用氯来推断污染历史,特别是点源污染历史,必须表明进入或流出年轮的 Cl 浓度不可能是在年轮形成时就有的。Yanosky 等<sup>[79]</sup>首次使用年轮化学估计了地下水被有机氯化物污染的状况,生长在含氯碳氢化合物污染地下水处的橡树 (*Quercus velutina* Lam.) 年轮保存了含氯有机化合物污染的证据,其年轮宽度的减少出现在含 Cl 碳氢化合物浓度开始上升之时,这种生长的减少除污染因子外,其它因子是无法解释的。年轮化学分析的证据表明,含 Cl 有机污染物的释放始于 20 世纪 60 年代末期或 70 年代初期,推断出研究地曾作为有机污染物处理地至少达 5 年之久,甚至更长。

### 3.4 人工合成放射性元素污染的调查

Garrec 等<sup>[29]</sup>在研究日本长崎的雪松 (*Cryptomeria japonica* D. Don) 中的人工合成元素 Pu 时发现在雪松年轮中出现了 Pu 浓度峰值,而且 Pu 浓度的最高值 (30.0 mBq/kg) 出现在长崎原子弹爆炸后 20 多年以后,即 1965~1967 年形成的年轮中,而在此期间日本却并没有 Pu 输入。他们甚至还发现,在 1945 年原子弹爆炸前形成的年轮中也能检测到 Pu。由于自然界不存在 Pu, 1945 年以前年轮中出

现 Pu, 其解释只能是 Pu 在木质部中存在迁移。奇怪的是在 1945 年当年形成的年轮中 Pu 浓度反而很低 (2.9 mBq/kg), 研究者推测其原因是 Pu 进入 1945~1946 年的年轮中的唯一途径是通过叶片直接进入,而不是通过根系或树皮。Pu 在表土中的沉降肯定在土壤上几毫米处,因此根系不能马上从土壤中吸收 Pu。他们的研究结果认为, Pu 的年代记录可以从日本雪松年轮分析中得出来,年轮中有两种类型的 Pu, 一种是可移动 Pu, 一种是不可移动 Pu, 不可移动 Pu 能够作为环境的年代学记录物。

## 4 存在问题与改进途径

年轮化学分析技术是建立在这样一个假设之上,即年轮中元素浓度与环境中的该元素在年轮形成期间的含量是紧密相关的,因而年轮中元素浓度的变化应该反映出环境中该元素的变化<sup>[2]</sup>。树木吸收的元素必须主要融入并贮存在当年形成的生长轮中不发生迁移,即元素必须在年轮中保持长期稳定。尽管已有许多分析方法成功地应用在年轮化学研究中,但这种假设显出其软弱一面。表现为:年轮中某些痕量金属相对浓度不能完全精确反映环境的相对变化<sup>[75]</sup>;树干内某些元素从髓心到形成层有升高或降低趋势,而且这种特异性非常明显,与树种和树龄紧密相关<sup>[20]</sup>;一些元素在心材和边材交界处出现浓度峰值<sup>[15]</sup>;最重要的是元素在年轮间迁移掩盖了某些痕量金属真实的历史沉降记录,对用年轮化学重建痕量金属历史污染水平是一大缺陷<sup>[3]</sup>;还不能确定到底哪些树种最适合于环境监测<sup>[19]</sup>,一些散孔材如 *Acer* spp. 由于边材大,不适合用于年轮化学研究<sup>[32]</sup>;所有的年轮记录或多或少地受到了树木生物活动的滤过作用;对金属元素进入树木的途径及其融入木质部机理的了解不全面也是年轮化学研究的制约之一。

最早对年轮化学监测环境功效提出置疑的是 Szopa 等<sup>[41]</sup>,他们用橡树和短叶松 (*Pinus echinata*) 的年轮进行化学分析时不能证明 Missou 公路边 Pb 矿的搬移活动,也看不出公路的关闭迹象。Hagemeyer 和 Lohrie<sup>[81]</sup>研究了年幼云杉 [*Picea abies* (L.) Karst] 吸收贮存到年轮中的 Zn 和 Cd,发现用高浓度 Zn 和 Cd 处理期间形成的生长轮中 Zn 和 Cd 的浓度低于他们在老年轮中这些金属的浓度,进入到年轮中的总 Cd 和 Zn 从茎中心到外层生长轮有上升趋势。研究者通过研究土壤中 As 浓度与水果树木木质部中 As 浓度之间的关系及用 As 在木质中分布来评估年轮化学分析作用时指出,As 的年轮化学分析不能获得土壤中 As 污染的年代学所需的资料<sup>[50]</sup>,树木年轮化学

监测痕量金属的沉降更适用于土壤中金属浓度低,从土壤中获取金属量低的地点。还有研究表明 Pb 在年轮中的分布模式受树木生理特性的影响要高于 Pb 沉积的变化,因而使用年轮化学来重建 Pb 沉积的历史变化是有局限性的。之所以提出这种置疑,其理由主要有:(1)元素在年轮中的迁移。金属进入年轮后并非只停滞在当年生年轮中<sup>[21]</sup>,痕量金属元素在边材上的运输已有报道<sup>[18,22]</sup>。很明显,这一点对使用年轮监测环境长期变化而言是一个制约。痕量金属在木质部中径向运输的主要途径是放射细胞<sup>[83]</sup>。McClenahan 等<sup>[12]</sup>报道北美鹅掌木秋树中某些元素如 Mn K P Ca Sr 和 Zn 具有明显的侧移现象,但 Al Si Fe 和 Cu 的侧移不很明显。(2)树种的适合性。Cutter 和 Guyette<sup>[20]</sup>认为边材和心材不存在明显元素浓度差的树种不是最适合用来进行年轮化学分析的,因为元素在树干中会有横向移动。某些树种可能由于其木质的自然属性不能作为痕量金属长时间沉积的监测物<sup>[20]</sup>。在生理学特性的基础上,研究者认为针叶树<sup>[83]</sup>在重建重金属污染历史方面具有最大的潜在前景。但实验研究表明,有些阔叶树种如橡树<sup>[5]</sup>、槭树<sup>[7]</sup>也能很好地用于年轮化学研究。(3)环境污染元素浓度变化和年轮中元素年浓度变化的时差。污染事件发生后污染元素并不是立即进入并沉积在年轮中,它在年轮中的出现有时要滞后一段时间。日本雪松在 Pu 浓度峰值就不是出现在原子弹爆炸的 1945 年的年轮中就证明了这点<sup>[29]</sup>。研究人员<sup>[35]</sup>研究了生长在被 Pb 污染土壤上挪威云杉 (*Picea abies* L.) 年轮中 Pb 的径向分布后得出结论认为,Pb 在年轮中的径向分布模式不能直接反映土壤中 Pb 浓度的变化,它必须取决于内部的生理因子,这样就无法提供土壤 Pb 浓度变化的确切信息。因此,有研究者甚至建议由于树木年轮中存在污染物的径向运输和水分运输,因而可将它作为长时间的指示物,而不是用来监测污染物沉积史<sup>[55]</sup>。

尽管存在这样的置疑,但年轮化学成功监测和重建环境污染历史的典型研究仍在日益增多。随着新技术和新方法的出现和引入,研究结果的精度在不断提高,如痕量金属同位素分析技术的使用便能在很大程度上消除元素在年轮中迁移导致的信息上的混淆<sup>[23,28]</sup>;微探技术<sup>[52,61]</sup>的采用也为年轮化学研究结果精确性的提高带来很大希望;植物生理学<sup>[82]</sup>研究的日益深入为揭示元素在树木体内的运输和移动及其吸收的动力学机制提供了学科交叉上的便利。

## 5 研究展望

从已有的研究看,利用树木年轮中多元素分析方

法研究过去和现在的大气污染和大气质量的历史变化是很有潜力的。今后树木年轮化学有待深入开展研究的领域如下。

### 5.1 树木逆境条件下生理特性的基础理论研究

逆境生长的树木无论是在光合能力、水分利用效率等方面都会表现出不同的特性,这些特性都会影响树木对污染元素的吸收,以及污染元素在树木体内的运输和累积,从而影响到污染元素在年轮中的自然径向分布模式、进入年轮的途径及其在年轮中的迁移规律。关于年轮中化学元素来源的内在动力学过程以及外界环境因子的作用机制至今仍不清楚,多数研究仍然停留在统计相关分析上。因此,仍然有必要借助生理生态学手段同位素示踪方法进行实验研究,探索逆境条件下树木表现出的与正常环境的生理生活特征的差异,以及污染元素进入树木体内动力学过程及其与环境因子相互作用机制,为定量重建环境演变的真实过程提供理论框架和技术途径。

### 5.2 重视污染元素时空分异规律的研究

树木具有寿命长、分布广、适应能力强、容易定年等优点,是进行环境污染演变研究的极佳对象。我国目前在这方面的研究仅仅是零星的,研究成果不多,研究领域有待拓展。我国珠江三角洲、长江三角洲以及西南地区在气候条件、地理地质背景以及生物代谢等方面存在差异。改革开放后这些地区的经济发展速度以及工业化、城市化进程不尽相同,为开展树木年轮化学研究以及区域合作提供了良好的机遇,其研究结果对追踪区域性环境污染变迁具有重要意义,并可为未来趋势的预测提供参考。

### 5.3 重视多学科交叉、年轮化学与其他环境信息源之间的关联性研究

在某些情况下由于采样方法不当或对痕量金属浓度在年轮中的自然变化趋势的不完全了解,为年轮化学研究结果的解释带来复杂性,这就要求对树木年轮进行物理、化学、生物的多指标分析,通过和地学、生物地球化学、生物学、环境科学、统计学等多学科的交叉进行综合判识,得到符合实际的结果。此外,年轮化学的研究结果与来自其他环境信息源如湖泊沉积物、化石、火山灰分等的资料进行比较分析,取长补短,有助于加深对不同环境指标及其组合的理解和认识,为我们提供其它途径难以获得的环境污染物变化的历史记录。

## 参考文献

- 1 Gilboy W B, Tout R E, Sptyou N M. Dendrochemistry the study of trace elements in tree rings. In: Proceedings of

- ERDA Symposium on X-Ray and Gamma-Ray Sources and Applications. Ann Arbor, Michigan, 1976. 164~ 165.
- 2 Lepp N W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Pollution*, 1974, 9: 49~ 61.
  - 3 Watmough S A. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environ Rev*, 1997, 5: 181~ 201.
  - 4 Farmer J G, Mackenzie A B, Sugden C L, et al. A comparison of the historical lead pollution records in peat and freshwater lake sediments from central Scotland. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, 100: 253~ 270.
  - 5 Eklund M. Cadmium and lead deposition around a Swedish battery plant as recorded in oak tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24: 126~ 131.
  - 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. *Environmental Pollution*, 1996, 93: 93~ 102.
  - 7 Watmough S A, Hutchinson T C, Sager P S. Changes in tree ring chemistry in sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.) along an urban-rural gradient in southern Ontario. *Environmental Pollution*, 1998, 101: 1~ 11.
  - 8 Qian J L, Ke S Z, Huang J S, et al. Correlation between chemical element contents in tree rings and soils. *Pedosphere*, 1993, 3(4): 309~ 319.
  - 9 Ke S Z, Qian J L, Zhu Y X, et al. Study on model of correlation between chemical element contents in tree rings and soils near tree roots. *Pedosphere*, 1994, 4(1): 19~ 26.
  - 10 Qian J L, Ke S Z. Chronosequences of element content in tree rings and soil. *Pedosphere*, 1994, 4(1): 27~ 33.
  - 11 钱君龙,董雅文,柯善哲. 树木年轮化学元素含量的正确取样方法. *土壤*, 1994, 26(4): 223~ 225.
  - 12 钱君龙,柯晓康,尹卓思,等. 南京太平门地段雪松年轮及其根土在化学元素含量的相关性研究. *地理科学*, 1998, 18(4): 374~ 378.
  - 13 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. *应用生态学报*, 1995, 6(2): 133~ 137.
  - 14 钱君龙,柯晓康,王明珠,等. 树木年轮元素含量与环境演变. *南京林业大学学报*, 1998, 22(1): 22~ 26.
  - 15 Chun L, Hui-yi H. Tree-ring element analysis of Korean pine (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) and Mongolian oak (*Quercus mongolica* Fish. ex Turcz.) from Changbai mountain Northeast China. *Trees*, 1992, 6: 103~ 108.
  - 16 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. *中国环境科学*, 1993, 13: 11~ 16.
  - 17 蒋高明. 运用油松年轮揭示承德市 S 及重金属污染的历史. *植物生态学报*, 1994, 18(4): 314~ 321.
  - 18 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~ 24.
  - 19 Hagemeyer J. Monitoring trace metal pollution with tree rings a critical reassessment. In: Markert B. *Plants as biomonitors*. Weinheim: Verlag Chemie, 1993. 541~ 563.
  - 20 Cutter B, Guyette R. Anatomical chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22(3): 611~ 619.
  - 21 Momoshima N, Bondietti E A. Cation binding in wood applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. *Canadian Journal of Forest Research*, 1990, 20: 1840~ 1849.
  - 22 Edmands J D, Daniel J, Brabander D, et al. Uptake and mobility of uranium in black oaks: implications for biomonitoring depleted uranium-contaminated groundwater. *Chemosphere*, 2001, 44: 789~ 795.
  - 23 Marcantonio F, Flowers G, Thien L, et al. Lead isotope in tree rings: chronology of pollution in Bayou Trepagnier, Louisiana. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2371~ 2376.
  - 24 Hutchinson T C, Watmough S A, Sager E P, et al. Effects of excess nitrogen deposition and acidification on sugar maple (*Acer saccharum* Marsh) in Ontario, Canada: an experimental study. *Canadian Journal of Forest Research*, 1998, 28: 299~ 310.
  - 25 Yanosky T M, Carmichael J K. Element concentrations in growth rings of trees near an abandoned wood-preserving plant site at Jackson Tennessee. *USGS Water-Resource Investig Rep*, 1993, 93~ 4223.
  - 26 Yanosky T M, Vroblesky D A. Element analysis of tree rings in groundwater contamination studies. In: Lewis T E, ed. *Tree rings as indicators of ecosystem health*. Boca Raton, 1995. 177~ 205.
  - 27 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. *Trees*, 1993, 7: 169~ 174.
  - 28 Lin Z Q, Barthakur N N, Schuepp P H, et al. Uptake and translocation of <sup>54</sup>Mn and <sup>65</sup>Zn applied on foliage and bark surfaces of balsam fir (*Abies balsamea* (L) Mill.) seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, 1995, 35: 475~ 483.
  - 29 Garrec J P, Suzuki T, Mahara Y, et al. Plutonium in tree rings from France and Japan. *Appl Radiat Isot*, 1995, 46: 1271~ 1278.
  - 30 Hirano T, Morimoto K. Growth reduction of the Japanese black pine corresponding to an air pollution episode. *Environmental Pollution*, 1999, 106: 5~ 12.
  - 31 Chang geng Liao, Willia A H, Glass G A. Mercury sensitivity measurement in Southern Magnolia wood using nuclear microprobe PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2001, B179: 585~ 587.
  - 32 David J B, Kenichi Satake, Masato Noda, et al. Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual

- growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko Japan. The Science of Total Environment, 2002, 295 91~ 100.
- 33 Barnes D, Hamadah M A, Ottaway J M. The lead, copper and zinc content of tree rings and bark a measurement of local metallic pollution. The Science of the Total Environment, 1976, 5 63~ 67.
- 34 Hagemeyer J, Schaffer H. Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns Cd, Pb and Zn in stem wood of beech tree (*Fagus sylvatica* L.). The Science of the Total Environment, 1995, 166 77~ 87.
- 35 Hagemeyer J, Weinand T. Radial distribution of Pb in stems of young Norway spruce trees grown in Pb-contaminated soil. Tree Physiology, 1996, 16 591~ 594.
- 36 Nabais C, Freitas H, Hagemeyer J, et al. Radial distribution of Ni in stem wood of *Quercus ilex* L trees from serpentine and sandy loam (umbric leptosols) soils of NE-Portugal. Plant and Soil, 1996, 183 181~ 185.
- 37 Tommasini S, Davies G R, Elliott T. Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution a reconnaissance study from Firenze, Italy. Applied Geochemistry, 2000, 15 891~ 900.
- 38 Watmough S A, Hutchinson T H. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. The Science of the Total Environment, 2002, 293 85~ 96.
- 39 Thiry Y, Goor F, Riesen T. The true distribution and accumulation of radio caesium in stem of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). Journal of Environmental Radioactivity, 2002, 58 243~ 259.
- 40 Dongar G, Varrica D.  $\delta^{13}C$  variations in tree rings as an indication of severe changes in the urban air quality. Atmospheric Environment, 2002, 36 5887~ 5896.
- 41 Szopa P S, McGinnes E A Jr, Pierce J O. Distribution of lead within the xylem of tree exposed to air-borne lead compounds. Wood Science, 1973, 6 72~ 77.
- 42 Rolfe G L. Lead distribution in tree rings. Forest Science, 1974, 20 283~ 286.
- 43 Sheppard J C, Funk W H. Trees as environmental sensors monitoring long-term heavy metal contamination of Spokane River, Idaho. Environmental Science and Technology, 1975, 9 638~ 642.
- 44 Fox C A, Kincaid W B, Nash T H, et al. Tree-ring variation in western larch (*Larix occidentalis*) exposed to sulfur dioxide emissions. Canadian Journal of Forest Research, 1986, 16 283~ 292.
- 45 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. Journal of Environment and Quality, 1990, 19 268~ 271.
- 46 Guyette R P, Cutter B E, Henderson, G S. Long-term relationships between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red cedar. Journal of Environmental Quality, 1991, 20( 1): 146~ 150.
- 47 Hupp C R, Woodside M D, Yanosky T M. Sediment and trace element trapping in a forested wetland, Chickahominy River Virginia. Wetlands, 1993, 13 95~ 104.
- 48 Zhang L, Qian J L, Planas D. Mercury concentration in tree rings of black spruce (*Picea mariana* Mill B. S. P.) in boreal Quebec, Canada. Water Air and Soil Pollution, 1995, 81 163~ 173.
- 49 Watmough S A, Hutchinson T C, Evans R D. The distribution of  $^{67}Zn$  and  $^{207}Pb$  applied to white spruce foliage at ambient concentration under different pH regimes. Environmental and Experimental Botany, 1999, 41( 1): 83 ~ 92.
- 50 Martin R, Tomlin A, Marsello B. Arsenic uptake in orchard trees implications for dendroanalysis. Chemosphere, 2000, 41 635~ 637.
- 51 Anderson S, Chappelka A H, Flynn K M, et al. Lead accumulation in *Quercus nigra* and *Q. velutina* near smelting facilities in Alabama, USA. Water Air and Soil Pollution, 2000, 118 1~ 11.
- 52 McClenahan J R, Vimmerstedt J P, Scherzer A J. Elemental concentrations in trees rings by PIXE statistical variability, mobility, and effects of altered soil chemistry. Canadian Journal of Forest Research, 1989, 19 880~ 888.
- 53 Watmough S A, Hutchinson T C. Changes in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. Environmental Pollution, 1999, 104 79~ 88.
- 54 MacClachlan L E, Borden J H, Cackette M R, et al. A rapid, multi-sample technique for detection of trace elements in trees by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. Canadian Journal of Forest Research, 1987, 17 1124~ 1130.
- 55 Thompson M A. Tree rings and air pollution a case study of *Pinus monophylla* growing in east-central Nevada. Environmental Pollution, 1981, 26 251~ 266.
- 56 Orlandi M, Pelfini M, Pava M, et al. Heavy metals variations in some conifers in Valle d'Aosta (Western Italian Alps) from 1930 to 2000. Microchemical Journal, 2002, 73 237~ 244.
- 57 Watmough S A, Hutchinson T H. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. The Science of the Total Environment, 2002, 293 85~ 96.
- 58 Hagemeyer J, Hartmut S. Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns Cd, Pb and Zn in stem wood of beech tree (*Fagus sylvatica* L.). The Science of the Total Environment, 1995, 166 77~ 87.
- 59 Nabais C, Freitas H, Hagemeyer J, et al. Radial distribution of Ni in stem wood of *Quercus ilex* L trees from serpentine and sandy loam (umbric leptosols) soils of NE-Portugal.



- Plant and Soil, 1996, 183 181~ 185.
- 60 Watmough S A, Hutchinson T C, Evans R D. Development of solid calibration standards for trace elemental analyses of tree rings by laser ablation ICP-MS. Environmental Science and Technology, 1998, 32 2185~ 2190.
  - 61 Harju L, Lill J O, Saarela K E, et al. Study of seasonal variations of trace-element concentrations within tree rings by thick-target PIXE analyses. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1996, B109/110 536~ 541.
  - 62 Penninckx V, Meerts P, Herbasuts J, et al. Ring width and element concentrations in beech (*Fagus sylvatica* L.) from a periurban forest in central Belgium. Forest Ecology and Management, 1999, 113 23~ 33.
  - 63 Prohaska T, Stadlbauer C, Wimmer R, et al. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. The Science of Total Environment, 1998, 219 29~ 39.
  - 64 Watmough S A, Hutchinson T C. Changes in the dendro-chemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. Environmental Pollution, 1999, 104, 79~ 88.
  - 65 Watmough S A, Hutchinson T C. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. Environmental Pollution, 1996, 93 93~ 102.
  - 66 Hirano T, Morimoto K. Growth reduction of the Japanese black pine corresponding to an air pollution episode. Environmental Pollution, 1999, 106 5~ 12.
  - 67 Robitaille G. Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* (L.) Mill. Environ Pollut Ser B, 1981, 2 193~ 202.
  - 68 Injuk J, Nagj M, Valkovic V. Variations of trace element contents within single tree ring. Anal Chim Acta, 1987, 195 299~ 305.
  - 69 Ferretti M, Udisti R, Barbolani E. A new approach to experimental data evaluation from tree ring analysis. Fresenius J Anal Chem, 1995, 343 607~ 611.
  - 70 Queirolo F, Valenta P. Trace determination of Cd, Cu, Pb and Zn in annual growth rings by differential pulse anodic stripping voltammetry. Fresenius J Anal Chem, 1990, 328 93~ 98.
  - 71 Martin R R, Zanin J P, Bensette M J, et al. Metals in the annual rings of eastern white pine (*Pinus strobes*) in southwestern Ontario by secondary ion mass spectroscopy. Canadian Journal of Forest Research, 1997, 27: 76~ 79.
  - 72 Baes III C F, McLaughlin S B. Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. Science, 1984, 224 494~ 497.
  - 73 Nabais C, Freitas H, Hagemeyer J. Tree rings and dendro-analysis. In: Prasad M N V. Metals in the Environment Analysis by Biodiversity. New York: Marcel Dekker, 2001. 367~ 400.
  - 74 Okada N, Katayama Y, Nobuchi T, et al. Trace elements in the stems of trees VI: comparisons of radial distributions among hardwood stems. Mokuzai Gak, 1993, 39 1119~ 1127.
  - 75 Jondan D N, Wright L M, Lockaby B G. Relationship between xylem trace metals and radial growth of loblolly pine in rural Alabama. Journal of environmental Quality, 1990, 19 504~ 508.
  - 76 Vroblesky D A, Yanosky T M. Use of tree-ring chemistry to document historical ground-water contamination events. Ground Water, 1990, 28 677~ 684.
  - 77 Yanosky T M, Vroblesky D A. Relation of nickel concentrations in tree rings to ground-water contaminations. Water Resource Research, 1992, 28 2077~ 2083.
  - 78 Vroblesky D A, Nietch C T, Morris J R. Chlorinated ethenes from groundwater in tree trunks. Environmental Science and Technology, 1999, 33 510~ 515.
  - 79 Yanosky T M, Bruce P Hansen, Michael R Schening. Use of tree rings to investigate the onset of contamination of a shallow aquifer by chlorinated hydrocarbons. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, 50 159~ 173.
  - 80 Yanosky T M, Kappel W M. Effects of solution-mining of salt on wetland hydrology as inferred from tree rings. Water Resource Research, 1997, 33 457~ 470.
  - 81 Hagemeyer J, Lohnie K. Distribution of Cd and Zn in annual xylem rings of young spruce trees (*Picea abies* (L.) Karst) grown in contaminated soil. Trees, 1995, 9 195~ 199.
  - 82 Stewart C M. Excretion and heartwood formation in living trees. Science, 1966, 153 1068~ 1074.
  - 83 Legg A H, Kaufmann H C, Winchester J W. Tree-rings analysis by PIXE for a historical record of soil chemistry response to acidic air pollution. Nuclear Instrument Methods and Physics Research, 1984, B3 507~ 510.

(责任编辑: 邓大玉)