

# 大气污染物的植物监测

〔美〕W.J.曼宁 W.A.费德尔 著



中国环境科学出版社

# 大气污染物的植物监测

[美]W.J.曼宁 W.A.费德尔 著

黄楚豫 王瑞金 译

汪嘉熙 校

中国环境科学出版社

1987

## 内 容 简 介

本书从介绍大气层、大气污染物及其对植物的影响入手，重点介绍了植物监测大气中的光化学氧化剂、二氧化硫、氟化物、重金属、粉尘和乙烯等主要大气污染物的具体方法，最后简述了植物监测大气污染的发展趋势。

本书材料丰富，内容详实，系统性、实用性很强。适合广大环境监测工作者、植物学工作者和大专院校有关专业师生阅读和参考。

William J. Manning & William A. Feder

BIOMONITORING AIR

POLLUTANTS WITH PLANTS

Applied Science Publishers Ltd. 1980

### 大气污染物的植物监测

[美] W. J. 曼宁 W. A. 费德尔 著

黄楚豫 王瑞金 译

汪嘉熙 校

责任编辑 王晓民 宇明礼

\*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京市朝阳区建外印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1987年7月第一版 开本：787×1092 1/32

1987年7月第一次印刷 印张：4<sup>9</sup>/<sub>16</sub> 插页：10

印数：0001—10,000 字数：95,000

ISBN 7-80010-029-4/X0033

统一书号：13239·0087

定价：1.15元

## 前 言

众所周知，某些具维管束植物和许多非维管束植物，如苔藓和地衣，以人们可预知的方式响应大气中的气态或颗粒态污染物。它们所能响应的污染物浓度，远低于污染物诱发人体或动物作出响应的浓度。因此，许多种植物可以作为大气污染物的指示植物。另外，一些植物对污染物的响应，能够与该污染物的浓度对应起来。因此，这些植物既能指示大气污染物的存在，又可以测定这些污染物的浓度，故而人们将这些植物称为“监测植物”。这是本书所要讨论的重点。

要得到利用植物监测大气污染物的资料，就必须查阅大量的文献。本书首次汇总了用植物监测大气污染物的各种最新资料，对科学家、政府官员、企业家、环境保护人员，以及其他关注越来越多地扩散到大气中的污染物的人们来说，这些资料将是颇有裨益的。

我们衷心地感谢乔伊斯·米格夫人和奥伦·伯格夫人为本书打印手稿。

W·J·曼 宁

W·A·费德尔

# 目 录

前 言	( i )
第一章 绪论	( 1 )
第一节 大气环境的性质	( 1 )
第二节 影响植物生态系统的大气污染物	( 4 )
第三节 小结	( 12 )
第二章 大气污染伤害的症状	( 13 )
第一节 引言	( 13 )
第二节 主要污染物	( 14 )
第三节 次要污染物	( 21 )
第四节 混合污染物	( 26 )
第五节 大气污染伤害的诊断	( 28 )
第三章 大气污染的指示植物和监测植物	( 30 )
第一节 引言	( 30 )
第二节 植物反应与污染物浓度的关系	( 34 )
第三节 植物品种的选择	( 35 )
第四节 植物反应的评价	( 36 )
第四章 光化学氧化剂的植物监测	( 39 )
第一节 引言	( 39 )
第二节 氧化剂的植物监测系统	( 40 )
第三节 植物品种的选择	( 41 )
第四节 臭氧的植物监测	( 42 )
第五节 过氧硝酸乙酰酯的植物监测	( 52 )
第六节 氮氧化物的植物监测	( 54 )
第七节 用植物监测氧化剂的优缺点	( 55 )

<b>第五章</b>	<b>二氧化硫的植物监测</b> .....	( 56 )
第一节	引言.....	( 56 )
第二节	高等植物伤害的诊断.....	( 57 )
第三节	利用高等植物监测二氧化硫.....	( 60 )
第四节	利用低等植物监测二氧化硫.....	( 64 )
<b>第六章</b>	<b>氟化氢的植物监测</b> .....	( 78 )
第一节	引言.....	( 78 )
第二节	氟化物伤害的评价.....	( 79 )
第三节	利用高等植物监测氟化物.....	( 83 )
第四节	利用低等植物监测氟化物.....	( 92 )
<b>第七章</b>	<b>重金属和粉尘的植物监测</b> .....	( 94 )
第一节	引言.....	( 94 )
第二节	物理分析和化学分析.....	( 95 )
第三节	利用高等植物进行监测.....	( 96 )
第四节	利用低等植物进行监测.....	( 98 )
<b>第八章</b>	<b>乙烯的植物监测</b> .....	( 109 )
第一节	引言.....	( 109 )
第二节	可能用于监测乙烯的植物.....	( 110 )
<b>第九章</b>	<b>植物监测大气污染的发展方向</b> .....	( 115 )
第一节	引言.....	( 115 )
第二节	需要更多更好的监测植物.....	( 115 )
第三节	监测植物与大气质量标准.....	( 118 )
<b>各章照片</b>		

# 第一章 绪 论

本章的宗旨，就是回答两个问题。一、哪些大气污染物能影响植物生态系统？二、这些污染物源于何处？为此，先介绍有关的基础知识。

## 第一节 大气环境的性质

在讨论大气污染物之前，首先要谈谈整个大气，进而阐述影响生物生存的那部分气体。大气象是一个多种气体的海洋，从地球表面一直延伸到外层空间。在这个汪洋大海之中，对生命至关重要的是对流层，也就是从地球表面向上，厚度为8—16公里的大气层。这层大气连同海洋以及地表层，称为生物圈，一切生命都生存在这个很薄的、有限的层域之中。因此，要了解大气污染物的来龙去脉，就必须考虑这层大气及其与地球表面之间的界面。

对流层由许多元素组成，其中，最主要的是氮和氧。如果以ppm为单位来表示，那么，对流层大约含有 $8 \times 10^5$ ppm的氮， $2.1 \times 10^5$ ppm的氧，二者的比例大约为4：1。此外，对流层还含有300ppm的二氧化碳，以及非常少量的氩、氦、氙、氢、氧化亚氮、氟、甲烷和氨。

几十亿年以前，也就是在绿色植物出现之前，对流层中氧与二氧化碳之比，基本上与现在相反，那时大气中氧很

少，甚至根本就没有氧。那些生长在这种低氧环境中的生物体，随着氧与二氧化碳的比例演变到今天的水平而逐渐消失了。因此，目前驾驭着大多数现存的生物系统的氧，就几百万年以前来说，还是一种大气污染物。

靠近对流层的外部边缘，也就是在地球表面以上20—30公里的地方，有一个稠密的臭氧( $O_3$ )层。臭氧是一种透明、无色、非常活泼的三价形式的氧。臭氧层的作用如同一个过滤器，将来自太阳的紫外辐射减弱，使之抵达地球表面时，对生物不构成危害。这个天然臭氧层的存在，对地球上现有生命系统的生存是很重要的。臭氧层并不属于我们要讨论的大气污染物。对流层的臭氧与大气之间，几乎没有什么接触。作为大气污染物的臭氧，是由燃烧矿物燃料生成的产物经光化学反应而产生的，它局限于地球表面附近的比较稠密的低层大气内。

穿过对流层，抵达平流层，进而进入电离层时，随着高度的增加空气迅速地变得稀薄，仅有少数的分子能上升到高空。在这个上升过程中，空气先是变得很冷，到臭氧层，温度下降到 $-40^{\circ}\text{C}$ ；然后，在平流层中的下边界上升到 $85^{\circ}\text{C}$ 左右；进入平流层之后，又冷却到 $-20^{\circ}\text{C}$ ；此后进入电离层，温度又线性上升，到达球表面以上大约200公里时，温度高达 $200^{\circ}\text{C}$ 以上。

在陆生生物系统的生长环境中，温度是不断变化的。在比较稠密的低层大气里，空气随着高度的增加而变冷，变化的速率取决于各个高度上的水蒸气含量以及瞬间获得或散失的热能。温度的这种变化称作温度的递减率。穿越宇宙的能量流动，在它一天24小时的循环中，不断地改变着各处的温度递减率。



我们的天气系统，为来自太阳的核辐射能所驱动。来自太阳的能量，大约15%被大气直接吸收，大约42%被大气反射到外层空间，大约43%被地球表面吸收。地球把吸收的太阳能从短波光能转换为长波热能。长波热能加热对流层并使之运动。最后，全部逸散到外层空间去。可见，地球就象一个温室，短波辐射能透过大气层，大气吸引收了长波热能。

地球绕地轴自转和绕太阳公转，引起一些扰动，从而形成了各种风的模式。由于地球绕自己的极轴转动，并且自转的线速度从赤道向两极逐渐减小。在赤道上，每小时大约1670公里（原文为7800公里——译者注）。而在两极，则下降为零。因此，地球的转动不断地改变着地球上的过热点，使对流层在六个大区域内移动，每个大区域都有自己的盛行风运动方向。对流层的高度也不一样，在南北回归线上，对流层大约为16公里（原文为83公里——译者注），而在两极大约为8公里（原文为38公里——译者注）。此外，各个大区域的宽度也随着季节和日期的变化而改变。空气是各种气体的混合物，它的运动可以与地球无关。假如空气随地球一起运动，我们就感到风平浪静；一旦空气沿任何其他方向运动，就产生了风。两极的陆地和海洋气团从两极开始运动，热带的陆地和海洋气团从酷热的热带开始运动，这种大气团的运动彼此独立，从而产生了更复杂的情况。地球接收的太阳能在不断地变化，这引起冷热气团对温带地区控制的变化。从而，使我们交替地感到天气有好有坏。这种交替偶尔停顿的时期，就是我们所说的干旱或长期阴雨。

尽管从整体上说，天气取决于这些全球规模的作用力，但局部的地形也可能极大地改变或影响局部的气候。因此，讨论大气污染，就必须考虑可能影响局部气候的地形及临近

的水体。

上述讨论，以极为普通的方式说明了天气模式是如何形成的，从而使人们能够理解排放到对流层中的污染物沿地球表面的扩散和迁移。现在，可以来回答本章开始提出的两个问题了。

## 第二节 影响植物生态系统的大气污染物

我们现在所说的“空气”含有21%的氧，78%的氮，大约0.03%的二氧化碳，不到1%的氩及微量其他气体，再加上数量不断变化的水蒸气。这就是地球上的生物体赖以生存的混合气体。几百万年以来，一些天然产物一直在污染着空气。它们包括来自海水的盐沫、冰、土壤、粉尘、动植物的繁殖体及肢体、氮氧化物和硫氧化物、甲烷、氨、氯化氢和氟化氢等等数不胜数。土质的风化、火山的爆发、海洋的波动、呼吸、光合作用、死去和被分解的生物体，这些至今仍然在向大气中散发和以前一样的污染物。既然如此，我们为什么还要研究这个问题？有什么新的变化吗？

新的变化就是人类科学技术的发展。农业的机械化；燃烧大量矿物燃料以取暖、烧水、开动机器和发电；数以千计的迄今在自然界中尚不存在而由人类合成的化合物，以及地球上人口的无限制的增长；这些就是变化之所在。为了维持衣食住行，人类对地球的资源进行了全球性的开发，并将这个“大企业”产生的废物处理在这个空气和水的“海洋”里。

这里所要专门讨论的污染物只限于气体或颗粒物，它们被进一步分为主要污染物、次要污染物和混合污染物，如表1-1所列。农药、含盐气溶胶、酸雨以及无数的人工合

成化工产品，在通常的环境浓度之下，并不影响植被。所以，这里不予讨论。

大气污染源可以分为九类，即：固定燃烧源；移动燃烧源；石油加工排放物；非金属矿产工业；黑色金属冶炼工业；有色金属冶炼工业；无机化学工业；制浆和造纸工业；食品和饲料工业。

表1-1 影响植物生态系统的主要污染物、次要污染物及混合污染物

污 染 物	一 般 来 源	植物毒性浓度 (ppm/hr)
<b>主要污染物</b>		
光化学氧化剂		
臭氧	内燃机	0.04—0.7
硝酸盐	内燃机	0.004—0.01
氮氧化物	燃烧炉及内燃机	0.21—100
硫氧化物	燃烧炉(煤或油)、其它工业过程	0.1—0.5
氟化物	铝、磷酸盐的生产、制砖、粉末冶金	0.0001
<b>次要污染物</b>		
氢	各种工业过程(外溢)	
硼	同上	
氯	同上	
乙烯和丙烯	内燃机	
氯化氢和盐酸	各种工业过程	0.0005—10
颗粒物和重金属	燃烧炉、各种工业过程	不定
硫酸钠	燃烧炉	
<b>混合污染物</b>	各种污染源	
臭氧和二氧化硫		
臭氧和过氧硝酸乙酯		
二氧化硫和二氧化氮		

## 一、固定燃烧源

固定燃烧源包括用于家庭和工业生产中取暖供热以及发电的矿物燃料的燃烧源。这类燃烧源产生的污染,是由从炉膛逸散到大气中的未燃烧的颗粒和气体所造成的。下面简单地叙述一下煤和石油这两种均含有硫的矿物燃料在炉膛中的燃烧过程。这种燃烧的主要化学反应就是碳的氧化 $C + O_2 = CO_2$ 。不过,实际上通常存在两个附加反应,即 $2C + O_2 = 2CO$ (原文为 $C + O_2 = CO_2$ ——译者注)和 $2CO + O_2 = 2CO_2$ ,这些反应的速率取决于温度和混合程度。在极少的情况下,如能充分混合,则在 $1204^\circ\text{C}$ 以下,外层碳的粒子能够吸收氧,直至饱和为止。然后,外层分子破裂,与更多的氧化合,生成等量的一氧化碳和二氧化碳。在 $1204^\circ\text{C}$ 以上,氧在碳中的溶解度迅速下降,到 $1316^\circ\text{C}$ 时,反应速度变为零。从 $1316^\circ\text{C}$ 到 $1482^\circ\text{C}$ 之间,不发生活跃的氧化反应。这个 $166^\circ\text{C}$ 的区间可以说是个死区,温度一旦越过这个区间,氧和碳就开始直接燃烧化合,一旦温度下降再次通过这个区间时,燃烧就停止。

在 $1482^\circ\text{C}$ 以上,碳和氧不经预先的吸收过程就直接化合。在这个温度范围内,受附加反应的平衡常数的支配,氧化结果产生了大约两倍的一氧化碳和二氧化碳。因此,燃烧过程如下:(1)温度上升直到 $1316^\circ\text{C}$ ,氧化产生等量的一氧化碳和二氧化碳;(2)温度上升到 $1482^\circ\text{C}$ 为止,剩余的碳非常缓慢地氧化。同时,一氧化碳向二氧化碳转化,转化过程取决于此时空气中氢和水的含量,氢的存在加速了一氧化碳转变为二氧化碳的反应;(3)温度下降到 $1316^\circ\text{C}$ 以后,碳继续被氧化。当反应温度下降到 $1204^\circ\text{C}$ 以下时,碳的燃烧以及

一氧化碳向二氧化碳的转化变得很慢。结果，未燃烧的碳和相当数量的没有转变为二氧化碳的一氧化碳，就表现为颗粒污染物和气体污染物，从烟道排放出来，逸散到大气中。

即使是完全燃烧，也能产生污染。充分的燃烧，通常也要产生少量的未燃烧的碳和痕量的一氧化碳，以及硫的化合物( $\text{SO}_x$ )和氮氧化物。正常燃烧时，燃料中的硫大约有98%转变为二氧化硫，有2%转变为亚硫酸盐。这些气态物质与燃料气中或外界空气中的水蒸气化合生成酸。烧煤的灰烬中将会残存更多的硫。同样，即便在充分燃烧的条件下，也可能生成氮氧化物( $\text{NO}_x$ )。一氧化氮在高温下仍然可以存在。而且，其浓度随着气体温度的上升而增加，它的百分比，随着空气的过量而增加。一氧化氮是最初生成的氧化物，这是因为很高的炉温促使氮在燃烧的空气中按照 $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ 这个化学反应方程式进行反应。在较低的温度下，进一步的氧化将生成二氧化氮，这是光化学氧化剂烟雾的主要母体之一。烟道气的温度很高，完全可以将烟囱中的二氧化氮控制在最低量上。但是，一旦这种气体离开了烟囱，低温的空气以及充足的氧，就促成了二氧化氮的生成。倘若气体从温度为 $1093^\circ\text{C}$ 的出口排出，随后在大气中迅速冷却，将生成1000ppm的一氧化氮，并且，进而迅速地转变为大量的二氧化氮。美国田纳西河流域管理局提供的数据表明，在该局管辖的范围内，从烟囱排放出的二氧化氮，年平均为4500吨左右。这些烟囱中，有许多高达200米以上，这就使得这些污染物能够进入较大的气团。这些气团在盛行风的作用下，能够移动很长的距离，从而使得这些污染物或污染物的产物，在距离其燃烧源很远的地方才影响植被。

概括起来说，固定燃烧源产生一氧化碳、二氧化碳、硫氧化物、氮氧化物以及碳的飘尘颗粒。碳颗粒的表面上，还可能吸附有某些痕量金属以及未燃烧的有机物分子。

## 二、移动燃烧源

随着蒸气机的淘汰，使用各种内燃机的机动车辆成为主要的移动燃烧源。它们利用液态烃类矿物燃料，如汽油和柴油，来驱动内燃机。这些燃料以原油衍生物为基础。此类发动机产生的污染物，同样也是碳燃烧的产物。不过，这是一些特殊的产物，因为它们所含有的碳氢化合物构成了一个复杂的集合体。

内燃机的效率远低于大型的固定燃烧炉。因为：（1）燃气比更容易变化；（2）车辆的加速或减速会影响燃气比；（3）工作温度总是比较低。汽车排出气体的主要成分，是一氧化碳、二氧化碳和水蒸气，此外，还有一些低浓度的未燃烧或部分燃烧的烃以及氮氧化物。当发动机加速时，一氧化氮的浓度为1000—3000ppm。发动机减速时，排放气体中的烃的浓度最大，高达4000—12000ppm。

固定燃烧源（燃烧炉）和移动燃烧源（内燃机），均产生氮氧化物，而移动燃烧源几乎产生所有的烃。这就表明，二者均能促使光化学污染物生成。正是这些光化学污染物构成了现在称之为“烟雾”的主要成分。

大气中遇到的光化学氧化剂，就是臭氧（ $O_3$ ）、氮氧化物（ $NO_x$ ）和过氧酰基硝酸酯类，如过氧硝酸乙酰酯（PAN）。如第二章表2-1所示，这些化合物构成了一个复杂的系列。

氧化剂属于次生污染物，因为它们的生成是大气中化学反应的结果。初生污染物，如前所述，是从污染源直接排放

出来的。导致在空气中生成光化学氧化剂的初生污染物，是一氧化氮 ( $\text{NO}$ )、烃 ( $\text{CH}_n$ )、醛 ( $\text{CHO}$ )、一氧化碳 ( $\text{CO}$ ) 和二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )。在这些污染物中，有些是固定燃烧源和移动燃烧源均能产生的。不过，移动燃烧源能产生所有这些污染物。对植物生长影响最大的光化学氧化剂，则是臭氧、二氧化氮和过氧硝酸乙酰酯。直接影响植物的烃类初生污染物主要是乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )。

大气中的氧化剂数量，依赖于一天中所在的时间、气象条件以及存在于大气中的初生污染物的有效数量。早期研究表明，在一天之中，早晨氧化剂数量比较小，午后 2—3 时最多，此后又下降。但是，新近的监测研究表明，氧化剂的生成可能在一天之中更晚一些的时候达到峰值，而且常常持续到夜间，然后下降到本底水平。

臭氧是光化学烟雾中的主要氧化剂，它也是烟雾混和物中对植物毒性最大的物质。臭氧的成因，至少已经研究了 25 年，迄今仍未搞清楚。在美国国家科学院的评述中，提出了 25 个方程式，最后归结为：“被污染的大气中的臭氧浓度为阳光强度和二氧化氮与一氧化氮之比所左右”。

烃和其他的污染物，如醛、酮、氯化烃和一氧化碳，反应生成过氧基。这些过氧基与一氧化氮反应，致使二氧化氮和一氧化氮的比例增大。从而可以将臭氧浓度的增加，看成是方程式  $[\text{O}_3] = 0.021 \text{ppm} [\text{NO}_2] / [\text{NO}]$  发生变化的结果。这一动态系统的作用基础是下述化学反应：(1)  $\text{NO}_2 + \text{光} (\lambda < 430 \text{nm}) = \text{O} + \text{NO}$ ；(2)  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$ ，其中  $\text{M}$  可以是一个氮或氧的分子。将这两个反应方程式加在一起，再加上第三个反应方程式，即 (3)  $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ，就可以得出大气中臭氧生成的基本原理。在这个混合物中再加进

烃、醛、羟基和一氧化碳，经过另一组化学反应，就可以不必经过上述第三个反应而产生更多的二氧化氮，使臭氧的生成速度比第三个反应破坏 $O_3$ 的速度快得多。从而使臭氧的含量超过第一组化学反应（1）至（3）所预期的含量。

同样，过氧硝酸乙酰酯也是经过一组类似的化学反应生成的。不过，臭氧的环境浓度往往比过氧硝酸乙酰酯的浓度大10至100倍左右。

内燃机排放出来的烃中，有许多是非常重要的，这是因为它们在光化学氧化剂的生成过程中起着一定的作用，或是参与了那些可能刺激眼睛或呼吸器官的气溶胶的生成过程。就其自身而言，这些烃对植物的毒性往往不是很大。乙烯浓度仅仅为十亿分之几（几个ppb）时，就会影响植物。它是一种初生污染物，占全部烃类排放量的20%—30%。本书在第八章将专门讨论它。

铅是汽油发动机排放出来的一种颗粒态初生污染物。人们把铅加进汽油中，以提高燃料燃烧时的动力输出。铅以一种比较大的颗粒沿着公路两侧散落，也可能以铅的气溶胶的形式悬浮于大气中，从而更加广泛地扩散到远离燃烧源处。

### 三、其他污染源

除了燃烧矿物燃料产生的污染之外，还有一些污染物产生于下列各种工业生产：

- （1）制浆与造纸工业；
- （2）食品和饲料工业；
- （3）石油精炼工业；
- （4）无机化学工业；
- （5）黑色金属冶炼工业；



### （6）有色金属冶炼工业。

上述工业生产活动，产生一系列的气态的和颗粒态的污染物。这种污染物混合体的特性和数量，基本上取决于加工所用的原材料和加工方式。这些污染源产生的污染，在很大程度上有其局限性。不过，遇到有利的风的模式，也可能传送一定的距离。

上述污染源产生的污染物，有氮氧化物、硫、碳、二氧化硫、一氧化碳、二氧化碳、气态和颗粒态的各种氟化物以及痕量金属，如锌、铜、镍、镉、银、砷、铝、铁和钒等。此外，还产生各种无机酸，不过，有许多已经回收。最后，还有大量的大小不一的尘粒，其中有一些还吸附上有机物和痕量金属。

考虑到这些工业过程的性质，这些污染源可以有效地加以控制，从而减少可能逸散到大气中的污染物。许多所谓的“局部污染物”，如盐酸、氯气、氨气、硼等等，由于装卸或运输造成的事故性泄漏所致污染可以有效地加以控制。此类污染可能非常严重，但只发生在特定的局部地区，除非泄漏事故造成了水污染。

产生混合污染物的污染源，和本章已经讨论过的污染源同属一类。在空气中，某种特定的污染物存在与否，与某个或某组特定的污染源的存在与否密切相关；而且，受污染地区的位置与输送远处污染源产生的污染物的盛行风有关。空气中总有混合污染物存在。我们这里讨论的这三种混合污染物，是已经进行了充分研究的。因而，可以确切地预见，当它们存在时，植物会作出什么样的反应。