

DOI: 10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2016. 10. 2016022505

曹阿翔, 敖明, 梁隆超, 等. 天然石生苔藓汞含量及对大气汞污染的生物指示[J]. 环境化学 2016, 35(10): 2204-2210

CAO Axiang, AO Ming, LIANG Longchao, et al. Mercury concentration in epilithic mosses and its bio-indication of atmospheric mercury pollution [J]. Environmental Chemistry 2016, 35(10): 2204-2210

## 天然石生苔藓汞含量及对大气汞污染的生物指示\*

曹阿翔<sup>1,2</sup> 敖明<sup>2,3</sup> 梁隆超<sup>1,2</sup> 徐晓航<sup>2,4</sup> 仇广乐<sup>2</sup> 陈卓<sup>1,5\*\*</sup>

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳, 550001; 2. 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; 3. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳, 550025; 4. 中国科学院大学, 北京, 100049; 5. 贵阳市大气细粒子和大气污染化学重点实验室, 贵阳, 550001)

**摘 要** 采集贵州万山汞矿区 6 属 7 种优势种类苔藓 84 个样品, 测定其汞含量, 同时现场监测部分苔藓采样点近地表大气汞. 定量分析苔藓汞和大气汞质量浓度之间的关系. 结果显示, 研究区苔藓汞质量浓度范围为 0.96—126  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均值  $80 \pm 46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 受触媒生产、废触媒回收等涉汞化工厂生产活动影响显著; 苔藓汞与大气汞呈正相关关系, 表现为线性拟合相关性系数  $r=0.93$  ( $n=12$ ,  $P=0.01030$ ), 多项式拟合相关性系数  $r=0.96$  ( $n=12$ ,  $P=0.01169$ ), 对数拟合相关性系数  $r=0.96$  ( $n=12$ ,  $P=0.00469$ ); 选择对数拟合方程估算苔藓采样点大气汞浓度, 发现拟合得到的大气汞空间分布特征和实测苔藓汞空间分布特征基本一致, 从而通过定量/半定量方法证明了可以利用苔藓汞指示大气汞污染, 为汞污染场地修复过程中的大气汞污染评价提供了新思路.

**关键词** 苔藓, 大气汞, 曲线拟合, 生物指示.

## Mercury concentration in epilithic mosses and its bio-indication of atmospheric mercury pollution

CAO Axiang<sup>1,2</sup> AO Ming<sup>2,3</sup> LIANG Longchao<sup>1,2</sup> XU Xiaohang<sup>2,4</sup> QIU Guangle<sup>2</sup> CHEN Zhuo<sup>1,5\*\*</sup>

(1. School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081, China; 3. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 5. Key Laboratory of Atmospheric Fine Particles and Air Pollution Chemistry of Guiyang, Guiyang, 550001, China)

**Abstract:** Six families of mosses, consisting of seven species were collected from Wanshan mercury (Hg) mining region for Hg concentration analysis. Simultaneously, the total gaseous mercury (TGM) concentrations were *in situ* measured at some moss sampling sites. Results showed that the mean concentration of Hg in mosses was  $80 \pm 46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  with a range of 0.96—126  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , which was heavily impacted by chemical plants pertaining to Hg productions like mercuric chloride catalyst production and abandoned catalyst recycling. A positive correlation between Hg in mosses and its

2016 年 2 月 25 日收稿 (Received: February 25, 2016).

\* 受贵州师范大学研究生创新基金 (研创 201516), 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB430004), 国家自然科学基金 (41573135), 贵阳市科技计划项目 (筑科合同 [2011401] 社 6-3 号), 贵阳市科技计划项目 (筑科合同 [2012303] 14 号) 资助.

**Supported by** Postgraduate's Innovation Fund of Guizhou Normal University (201516), the National Basic Research Program of China (2013CB430004), National Natural Science Foundation of China (41573135), Technological Program of Guiyang ([2011401] 6-3), Technological Program of Guiyang ([2012303] 14).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13985059397, E-mail: chenzhuo19@163.com

**Corresponding author**, Tel: 13985059397, E-mail: chenzhuo19@163.com

corresponding ambient air TGM was observed , with a coefficient  $r = 0.93$  ( $n = 12$  ,  $P = 0.01030$ ) in linear fitting ,  $r = 0.96$  ( $n = 12$  ,  $P = 0.01169$ ) in polynomial fitting , and  $r = 0.96$  ( $n = 12$  ,  $P = 0.00469$ ) in logarithmic fitting. Using the estimated concentrations of TGM from the logarithmic fitting equation , the pattern of TGM spatial distribution was consistent with that of Hg in mosses. Therefore moss can be considered as a biological indicator of atmospheric Hg pollution and was proved by a quantitative /semi-quantitative method in the research. This study provides a new methodology for the evaluation of atmospheric Hg pollution in contaminated sites.

**Keywords:** moss , TGM , fitting pattern , biological indicator.

汞(Hg)是毒性最强的重金属元素之一,是唯一可以以单质态( $Hg^0$ )存在于大气中并随大气环流跨境长距离传输的全球性污染物<sup>[1]</sup>.大气作为传输的重要介质,在Hg的全球生物地球化学循环中起着极其重要的作用.无论自然过程还是人为活动释放的 $Hg^0$ ,在随大气全球环流及光化学反应影响过程中,会通过干湿沉降作用重新进入地表环境而造成污染.大量研究证实,再沉降大气汞(TGM)的生物可利用性更强,易于转化成高神经毒性的甲基汞而被生物累积<sup>[2-6]</sup>.

苔藓是一种常见植物,其特有的生理结构性质,使其成为人们公认的示踪大气污染物的天然指示剂.利用苔藓植物对大气重金属沉降污染的监测研究可以追溯到上世纪60年代<sup>[7-8]</sup>,迄今已经取得很大进展<sup>[9-13]</sup>.

研究区位于贵州省铜仁市东南部,以喀斯特岩溶地貌为主,属中亚热带季风湿润气候.贵州万山因盛产朱砂和水银而成为中国最大的汞工业基地,被誉为“中国汞都”.长期大规模汞矿山活动过程中,大量炉渣(汞渣)被堆置在矿区周围环境中,汞渣是矿石冶炼金属汞的产物,仍含有大量未被回收的汞.调查显示,万山汞矿于2004年闭坑后,矿区内堆积了约60000 m<sup>2</sup>矿渣,成为大气汞的潜在释放源,估算显示每年向大气排放量达0.96—3.0 kg·a<sup>-1</sup><sup>[14]</sup>;同时,遭受汞严重污染的土壤与大气界面间的汞交换亦非常强烈,土壤释放汞通量平均值范围162—8385 ng·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,高于背景区1—3个数量级<sup>[15]</sup>.此外,贵州万山作为我国首批资源枯竭型城市,转型过程中据其技术优势,大力开发涉汞化工系列产品,这些化工生产厂已成为目前研究区最重要的大气汞释放源之一.

利用天然苔藓植物开展定量/半定量大气汞污染生物示踪研究,探讨大气汞表生环境生物地球化学演化特征及生物累积效应,具有极其重要的科学价值和现实意义.本文拟选取贵州万山汞矿区为研究区域,通过分析苔藓汞和监测大气汞,定量/半定量两者关系,示踪大气汞的空间分布规律,以期为贵州万山汞矿区未来场地修复评估及大气汞污染预测提供科学数据和理论指导.

## 1 实验部分( Experimental section)

### 1.1 样品采集

选择万山镇涉汞化工厂( Chemistry Plant , CP)和附近汞矿开采冶炼历史遗留矿坑渣堆积区(一坑, Yi Keng , YK; 二坑, Er Keng , EK; 四坑, Si Keng , SK; 五坑, Wu Keng , WK; 六坑, Liu Keng , LK),以及万山镇( Wanshan Downtown , WSDT)及万山镇周边的垢溪( Gouxi , GX)、小琴门( Xiaoqinmen , XQM)、冒水窿( Maoshuilong , MSL)、大坪( Daping , DP)、上大坪( Shangdaping , SDP)、赶场坝( Ganchangba , GCB)、滕家( Tengjia , TJ)、郭家( Guojia , GJ)、老院子( Laoyuanzi , LYZ)、张家山( Zhangjiashan , ZJS)、梅子溪( Meizixi , MZX)、苏棚( Supeng , SP)、岩家坪( Yanjiaping , YJP)、龙江水库( Longjiang Reservoir , LJR)、小龙( Xiaolong , XL)为采样点(图1).采集优势种类苔藓84个样品,划分为6属7种,每种苔藓样品数如下:藓属大灰藓种(*Hypnum plumaeforme*)12个、羽藓属短肋羽藓种(*Thuidium kanedae*)19个、绢藓属尖叶绢藓种(*Entodon acutifolius*)4个、青藓属多褶青藓种(*Brachythecium buchananii*)37个和石地青藓种(*Brachythecium glareosum*)5个、灰藓属弯枝金灰藓(*Pylaisiella curviramea*)4个和匍灯藓属圆叶匍灯藓种(*Plagiomnium vesicatum*)3个.苔藓样品采集过程中,部分采样点同时监测近地表大气汞(TGM).

样品采集后,现场剔除其它杂物,如枯枝、落叶等,用密封袋装好带回实验室,用自来水清洗至没有

泥沙和灰尘,然后再以无汞超纯水(DDW, Milli-Q, 18.5  $\Omega$ )清洗3次,在室内自然晾干,粉碎至100目,密封袋保存待测。

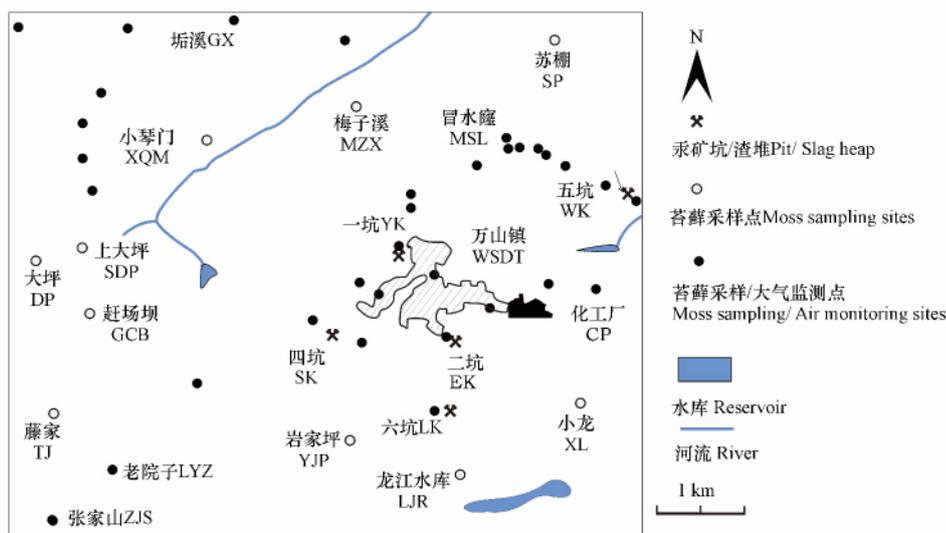


图1 研究区苔藓采样点及大气汞监测点

Fig. 1 The sampling sites for moss in study area

## 1.2 实验分析

**苔藓汞:**准确称取样品0.05—0.10 g(精确到1 mg)到50 mL离心管中,加入4 mL超纯 $\text{HNO}_3$ 和1 mL优级纯 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 在95  $^\circ\text{C}$ 水浴消解3 h,加少量DDW和0.4 mL BrCl,放置24 h以上(使BrCl充分将各形态汞转化为 $\text{Hg}^{2+}$ ),加 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液0.4 mL,还原多余的BrCl,定容至50 mL,摇匀0.5 h后,使用F732-V型冷原子吸收测汞仪(中国,上海华光仪器仪表厂)测定总汞。

**大气汞(气态总汞):**使用便携式Lumex RA-915M塞曼效应汞分析仪(俄罗斯,Lumex公司)野外实时监测,每个采样点大气汞连续监测时间保证在30 min以上,确保监测过程中大气汞浓度变化趋于稳定,共监测33个地点(图1),Lumex RA-915M汞分析仪采用高频调制偏振光的塞曼原子吸收光谱(ZAAS-HFM)原理,利用汞原子蒸汽对254 nm共振发射线的吸收来进行分析,仪器检出限为 $2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

## 1.3 质量控制

以标准工作曲线、空白试验、平行样、标准物质(GBW10020、BCR-482)回收率等进行实验数据的质量控制,样品测量时的汞标准工作溶液浓度为 $100 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,F732-V型冷原子吸收测汞仪信号值范围8—194,相关系数 $R^2 = 0.9997$ ,样品测定时保证样品信号值在8—194之间;空白对照信号测量值为0;标准物质柑橘叶(GBW10020)和地衣/苔藓(BCR-482),回收率在98%—108%之间;每个样品测定两次,RSD < 10%,每测定10个样品,测定汞标准溶液以检验仪器信号值。

## 1.4 数据分析

数据分析使用到的主要软件有Origin Pro 8.5、surfer8和Corel DRAW  $\times 7$ 。

# 2 结果与讨论(Results and discussion)

## 2.1 苔藓汞

如表1所示,研究区苔藓汞质量浓度范围为 $0.96\text{—}126 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均值 $9.7 \pm 19 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。汞含量最高点在化工厂,最大值高达 $126 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均值 $80 \pm 46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其次是万山镇和四坑,汞质量浓度平均值分别为 $12 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $9.0 \pm 3.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,在有土法炼汞史的垢溪,苔藓汞含量也呈较高特点,最大值 $16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均值 $6.7 \pm 4.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其它如岩家坪、龙江水库、张家山、六坑和小龙等采样点,苔藓汞含量较低,平均含量为 $3.0$ 、 $2.8 \pm 0.34$ 、 $0.27$ 、 $1.3$ 、 $0.97 \pm 0.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比贵州省未受到显著人为汞污

染的红枫湖苔藓汞平均值  $0.45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[16]</sup>, 万山汞矿区苔藓平均汞含量高近 22 倍, 同时也远远高出国外氯碱厂附近苔藓总汞质量浓度  $0.07\text{—}2.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[17]</sup> 和温度计厂附近苔藓总汞含量  $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[18]</sup>.

表 1 贵州万山汞矿区苔藓总汞含量分布 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 1 Distribution of total mercury in mosses in Wanshan Guizhou mercury mine ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

地点 Sites	平均值 Mean/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	最小值 Min/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	最大值 Max/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	主要种类 Main species	样本数 Sample number
化工厂	$80 \pm 46$	22	126	<i>Thuidium kanedae</i> , <i>Brachythecium buchananii</i>	6
万山镇	$12 \pm 11$	3.7	40	<i>Entodon acutifolius</i> , <i>Brachythecium buchananii</i>	10
四坑	$9.0 \pm 3.2$	4.9	17	<i>Brachythecium buchananii</i>	4
六坑	1.3	—	—	<i>Hypnum plumaeforme</i>	1
五坑	$4.4 \pm 1.4$	3.3	6.4	<i>Brachythecium buchananii</i>	4
垢溪	$6.7 \pm 4.8$	2.3	16	<i>Brachythecium buchananii</i>	13
小琴门	$4.3 \pm 1.7$	2.7	6.2	<i>Brachythecium buchananii</i>	10
冒水窿	$4.9 \pm 2.5$	1.9	11	<i>Brachythecium buchananii</i> , <i>Thuidium kanedae</i>	11
大坪	$5.3 \pm 1.9$	4.0	6.7	<i>Brachythecium buchananii</i>	2
上大坪	$4.8 \pm 1.1$	4.0	5.6	<i>Brachythecium glareosum</i>	2
赶场坝	$3.7 \pm 0.10$	3.7	3.8	<i>Brachythecium buchananii</i> , <i>Thuidium kanedae</i>	2
藤家	3.7	—	—	<i>Thuidium kanedae</i>	1
郭家	$5.1 \pm 0.97$	4.3	6.2	<i>Entodon acutifolius</i>	3
老院子	5.4	—	—	<i>Hypnum plumaeforme</i>	1
张家山	0.27	—	—	<i>Hypnum plumaeforme</i>	1
梅子溪	$5.9 \pm 1.5$	3.4	7.2	<i>Pylaisiella curvamea</i>	5
苏棚	$6.1 \pm 1.3$	4.9	7.5	<i>Brachythecium buchananii</i>	3
岩家坪	3.0	—	—	<i>Brachythecium buchananii</i>	1
龙江水库	$2.8 \pm 0.34$	2.6	3.0	<i>Thuidium kanedae</i>	2
小龙	$0.97 \pm 0.02$	0.96	0.99	<i>Hypnum plumaeforme</i> , <i>Thuidium kanedae</i>	2

苔藓汞整体特征表现为以化工厂为中心, 距离越远含量越低, 在距离化工厂 0.25 km 处, 苔藓总汞质量浓度均值为  $121 \pm 7.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 距离 0.5 km 处, 总汞质量浓度降低至  $39 \pm 16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 距离 1.3 km 处, 总汞质量浓度为  $4.0 \pm 0.73 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 接近研究区多数采样点苔藓汞含量值(表 1)。从苔藓汞空间分布特征看, 最低点多分布在研究区东南部, 可能跟万山地区常年以东南风为主有关<sup>[19]</sup>。上述研究结果, 暗示化工厂是当前万山区大气汞的重要来源, 万山城区成为大气汞沉降最严重的区域。尽管如此, 由于大气汞长距离迁移的特征, 整个研究区苔藓汞均呈高含量特征。

苔藓汞含量特征一方面受采样点大气汞含量的影响, 另一方面可能也暗示了不同类型苔藓的吸收积累汞的能力存在着一定差异<sup>[20-21]</sup>。研究区不同类型苔藓汞含量差异显著, 如图 2 所示, 圆叶匍灯藓总汞平均含量最高, 为  $35 \pm 60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其次为多褶青藓、短肋羽藓、石地青藓、弯枝金灰藓、尖叶绢藓和大灰藓, 汞含量平均值依次为  $11 \pm 19$ 、 $10 \pm 26$ 、 $6.7 \pm 12$ 、 $4.8 \pm 1.9$ 、 $4.3 \pm 1.5$ 、 $3.3 \pm 3.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

除了受污染源距离影响以外, 同一采样点不同种类苔藓间的汞吸附能力有一定差异, 且苔藓类群分布不均, 在同一地点垢溪处采集到 6 种苔藓, 汞含量由大到小依次为弯枝金灰藓 > 多褶青藓 > 石地青藓 > 圆叶匍灯藓 ≈ 短肋羽藓 > 大灰藓, 总汞质量浓度依次为  $6.7$ 、 $6.5$ 、 $6.2$ 、 $3.7$ 、 $3.7$ 、 $3.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。梅子溪处采集 5 种苔藓, 汞含量由大到小依次为大灰藓 > 短肋羽藓 > 尖叶绢藓 > 多褶青藓 > 弯枝金灰藓, 总汞质量浓度依次为  $7.2$ 、 $6.9$ 、 $6.2$ 、 $6.0$ 、 $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在小琴门采集到 4 种苔藓, 汞含量大小依次为石地青藓 > 多褶青藓 ≈ 短肋羽藓 > 大灰藓, 总汞质量浓度依次

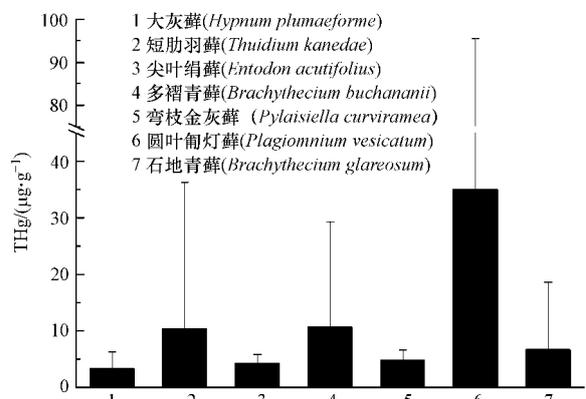


图 2 研究区不同种类苔藓平均汞质量浓度比较

Fig. 2 Comparison of mean mercury content in mosses among different species in study area

为  $9.7, 3.6, 3.6, 2.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 上述分析结果显示, 不同种类苔藓在不同采样点对大气汞的吸收积累能力不同, 例如大灰藓在垢溪和小琴门表现出对汞的积累能力最弱, 但在梅子溪却表现为最强. 由于本次研究未能鉴定苔藓生长年龄, 加之生境复杂, 苔藓不同种类间汞吸附能力没有表现出一定规律.

## 2.2 苔藓对大气汞含量的指示

### 2.2.1 大气汞

本研究选择化工厂、垢溪、四坑、万山镇、五坑、郭家、老院子、张家山、小琴门、梅子溪、冒水窿和化工厂以东  $1.3 \text{ km}$  处, 在采集苔藓样品的同时, 监测采样点附近地表大气总汞浓度 33 个样品, 大气总汞质量浓度范围  $4.3\text{--}429 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 平均值  $48 \pm 79 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . 监测结果显示, 在万山镇化工厂附近大气汞含量急剧上升, 最高为  $429 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . 在化工厂东部  $0.5 \text{ km}$  处, 大气汞质量浓度为  $208 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . 距离  $1.3 \text{ km}$  处, 大气汞质量浓度下降到  $16 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 除化工厂附近以外, 大气汞质量浓度较高区域还有四坑和五坑, 平均值分别为  $52 \pm 3.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $36 \pm 11 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . 垢溪大气汞质量浓度亦高达  $125 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 可能是受到土法炼汞的影响, 由于工艺简单, 汞的回收率多低于  $70\%$ , 大量汞释放到环境导致大气汞升高<sup>[22]</sup>. 对比仇广东<sup>[14]</sup>在万山汞矿区测定的质量浓度范围  $30\text{--}15590 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和 Wang 等<sup>[15]</sup>测定的大气汞浓度范围  $18\text{--}1102 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 大气汞含量变化极为显著, 一方面, 说明万山汞矿区汞冶炼活动结束后大气汞显著降低, 另一方面, 非常大的浓度变化范围暗示仪器监测大气总汞为瞬时值, 不同时间段变化亦呈现较大差异.

尽管研究区大气汞浓度在汞矿冶炼活动停止后显著降低, 但近地表大气汞含量远高于北半球大气汞背景值  $1.5\text{--}2.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[23-26]</sup> 和我国偏远地区贡嘎山大气总汞平均值  $4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[27]</sup>, 以及附近自然保护区雷公山大气总汞平均值  $2.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[28]</sup>. 与同类地区相比, 万山汞矿区大气汞浓度远低于贵州省务川汞矿区大气汞浓度  $7\text{--}40000 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[29]</sup>, 也远远低于西班牙 Mieres 和 Polade Lena 汞地区大气汞浓度  $203700 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[30]</sup>.

### 2.2.2 苔藓汞与大气汞的关系

苔藓因其特殊的生理结构和代谢特征, 被认为是大气污染物的良好指示植物<sup>[31-33]</sup>. Qiu 等<sup>[34]</sup>在万山矿区同时采集苔藓和大气样品, 发现苔藓汞含量和其生长环境近地表大气汞浓度呈正相关关系, 相关系数  $R^2 = 0.9817$  ( $n = 10, P < 0.0001$ ), 证实了汞矿区苔藓中汞的来源主要来自大气沉降, 并且认为天然生长在岩石表面的苔藓可以作为大气汞污染的良好指示物.

通过分别计算 12 个采样点的大气汞和苔藓汞平均含量, 依据计算结果进行线性和非线性关系拟合. 拟合结果发现, 苔藓汞与大气汞含量之间, 无论线性还是非线性拟合, 都呈正相关关系. 拟合方程及拟合参数见表 2, 其中, 线性拟合相关性系数  $r = 0.93$ ,  $P = 0.01030$ , 多项式拟合相关性系数  $r = 0.96$ ,  $P = 0.01169$ , 对数拟合相关性系数  $r = 0.96$ ,  $P = 0.00469$ .

表 2 3 种曲线拟合参数

Table 2 Parameters of three curve fittings

拟合类型 Fitting type	方程 Equation	$r$	$P$	$n$
线性拟合	$Y = 2.414X + 19.89$	0.93	0.01030	12
多项式拟合	$Y = 7.796X - 0.06357X^2 - 7.802$	0.96	0.01169	12
对数拟合	$Y = 88.749 \ln(X + 6.685) - 188.234$	0.96	0.00469	12

大气汞与苔藓汞之间的不同拟合方式, 均呈现显著正相关性 ( $r > 0.90, P < 0.05$ ), 说明苔藓汞良好地反映了其生长环境中的大气汞浓度水平, 那么, 通过表 2 中的拟合, 可以定量、半定量两者关系, 当已知苔藓汞含量时, 利用拟合方程便可以估算大气汞浓度. 因此, 基于苔藓汞的测量, 就可以有效地预测其生长环境大气汞浓度水平.

### 2.2.3 苔藓汞的生物指示意义

在上述 3 种拟合方程中, 对 3 种曲线拟合参数进行比较, 非线性拟合相关性系数均为 0.96, 其中对数拟合的差异较多项式拟合显著, 因此, 本文选择对数拟合曲线方程式:

$$Y = 88.749 \times \ln(X + 6.685) - 188.234 \quad (1)$$

式中,  $Y$  为大气总汞 ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $X$  为苔藓总汞 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

利用公式(1)对应研究区苔藓采样点大气汞浓度进行估算,得到对应图1采样点大气汞浓度.利用已获得的苔藓汞浓度和通过拟合方程估算的大气汞浓度,如图3所示两者的空间分布规律.图3(a)苔藓汞高含量分布表现出4个区域,分别是化工厂、垢溪、老院子和大坪,而化工厂最高;图3(b)估算大气汞高浓度分布表现出3个区域,分别是化工厂、垢溪和大坪,同样显示化工厂最高.模拟大气汞分布(图3b)与实测苔藓汞分布(图3a)表现出的空间特征基本一致,验证了利用苔藓作为大气汞污染指示植物的可行性.

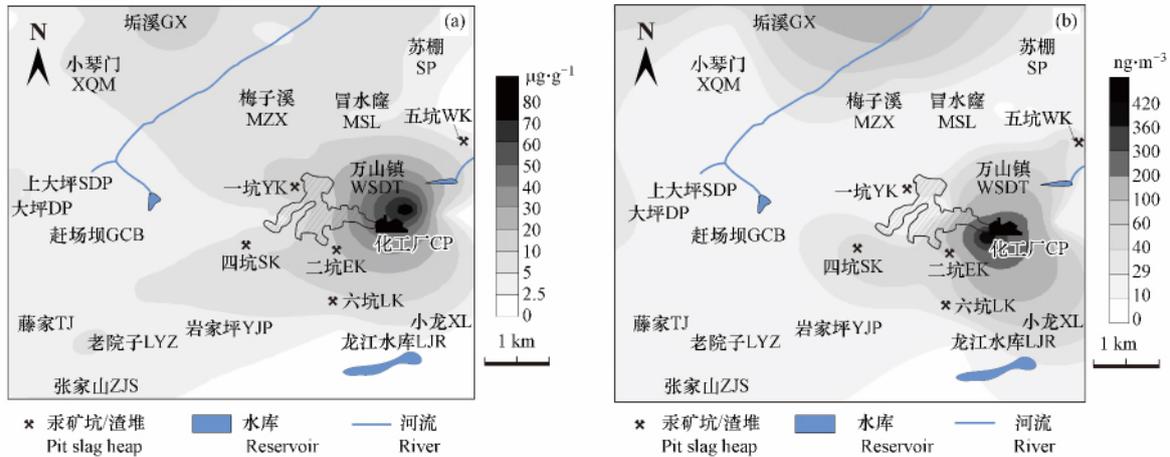


图3 研究区实测苔藓汞(a)与拟合大气汞浓度(b)空间分布对比

Fig. 3 Spatial distribution of mercury in mosses (a) and TGM after calculating (b) in study area

### 3 结论(Conclusions)

(1) 万山汞矿区苔藓汞质量浓度范围为  $0.96\text{--}126\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 含量最高的点在化工厂, 其次为万山镇、四坑和垢溪, 研究区东南部苔藓汞含量最低. 整体受到化工厂生产涉汞产品、废弃矿坑释汞和土法炼汞活动的影响, 大气汞沉降较为严重; 研究区域大气总汞质量范围为  $4.3\text{--}429\ \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 在化工厂、四坑、五坑和垢溪处大气总汞含量较高.

(2) 对苔藓汞和大气汞进行相关性拟合, 结果显示, 线性拟合相关性系数  $r = 0.93$ ,  $P = 0.01030$ , 多项式拟合相关性系数  $r = 0.96$ ,  $P = 0.01169$ , 对数拟合相关性系数  $r = 0.96$ ,  $P = 0.00469$ . 选用对数拟合方程对部分采样点大气总汞的估算, 定量/半定量验证了苔藓总汞的含量分布在一定程度上指示了大气总汞的分布特征.

#### 参考文献(References)

- [1] LINDQVIST O, JOHANSSON K, BRINGMARK L, et al. Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 55(1/2): 1-261.
- [2] MASON R P, FITZGERALD W F, MOREL F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(15): 3191-3198.
- [3] RYTUBA J J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact[J]. *Environmental Geology*, 2003, 43(3): 326-338.
- [4] HALL B. The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone[M]. Springer Netherlands: *Mercury as a Global Pollutant*, 1995: 301-315.
- [5] SCHLÜTER K. Review: Evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(3-4): 249-271.
- [6] 谷春豪, 许怀凤, 仇广乐. 汞的微生物甲基化与去甲基化机理研究进展[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 926-936. GU C H, XU H F, QIU G L. The progress in research on mechanism of microbial mercury methylation and de-methylation[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 926-936 (in Chinese).
- [7] RÜHLING A, TYLER G. An ecological approach to lead problem[J]. *Botaniska Notiser*, 1968, 121(3): 21.
- [8] TYLER G. Moss analysis: a method for surveying heavy metal deposition[C]. *International Clean Air Congress, Proceedings*, 1971.
- [9] PANTIP K, WANNIDA S, AUJIMA P. Using thai native moss as bio-adsorbent for contaminated heavy metal in air[J]. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 2015, 197: 1037-1042.
- [10] STEFAN N, ANNE H, ROLAND P, et al. Modelling and mapping spatio-temporal trends of heavy metal accumulation in moss and natural

- surface soil monitored 1990-2010 throughout Norway by multivariate generalized linear models and geostatistics [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 99: 85-93.
- [11] 姜莘红, 罗远玲, 彭克俭, 等. 苔藓植物运用于大气重金属污染监测的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(7): 82-87.  
JIANG P H, LUO Y L, PENG K J, et al. Progress on the research of bryophytes applied to monitoring of air pollution by heavy metal [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, 37(7): 82-87 (in Chinese).
- [12] 张来, 张显强, 孙敏. 贵州万山汞矿区苔藓植物对汞的吸附和富集特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(6): 1734-1739.  
ZHANG L, ZHANG X Q, SUN M. Study on the characteristics of adsorption and enrichment of mercury by the mosses in mining districts in Wanshan Guizhou [J]. *Environment Science*, 2011, 32(6): 1734-1739 (in Chinese).
- [13] 吴启美, 张朝晖. 贵州万山汞矿大水溪溪流生态系统苔藓植物研究[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 28(4): 55-58.  
WU Q M, ZHANG C H. Study on the mosses in Dashuixi stream ecosystem of Wanshan mercury deposit, Guizhou [J]. *Journal of Guizhou Normal University(Natural Sciences)*, 2010, 28(4): 55-58 (in Chinese).
- [14] 仇广乐. 贵州典型汞矿区汞的环境地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2005.  
QIU G L. Environmental geochemistry of mercury in typical Hg-mined areas, Guizhou Province [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences(Doctor Thesis), 2005 (in Chinese).
- [15] WANG S, FENG X, QIU G, et al. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(27): 5584-5594.
- [16] WANG S, FENG X, QIU G. The study of mercury exchange rate between air and soil surface in Hongfeng reservoir region, Guizhou, PR China [C]. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, EDP Sciences, 2003, 107: 1357-1360.
- [17] GRANGEON S, GUÉDRON S, ASTA J, et al. Lichen and soil as indicators of an atmospheric mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant (Grenoble, France) [J]. *Ecological Indicators*, 2012, 13(1): 178-183.
- [18] KRISHNA M V B, KARUNASAGAR D, ARUNACHALAM J. Study of mercury pollution near a thermometer factory using lichens and mosses [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 124(3): 357-360.
- [19] 贵州省万山特区编委会. 万山特区志[M]. 贵州: 贵州人民出版社, 2011.  
Editorial board of wanshan SAR Guizhou Wanshan SAR [M]. Guizhou: Guizhou People's Publishing House, 2011 (in Chinese).
- [20] 孙守琴. 苔藓对重金属的吸附特性及其在大气监测中的应用[D]. 重庆: 西南农业大学硕士学位论文, 2005.  
SUN S Q. Study on Bryophytes' adsorption character to heavy metal and it's use in atmospheric environmental monitoring [D]. Chongqing: Southwest Agricultural University(Master Thesis), 2005 (in Chinese).
- [21] VANNINI A, NICOLARDI V, BARGAGLI R, et al. Estimating atmospheric mercury concentrations with lichens [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8754-8759.
- [22] 李平, 冯新斌, 仇广乐, 等. 贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算[J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 837-840.  
LI P, FENG X B, QIU G L, et al. Mercury emission from the indigenous method of mercury smelting in Wuchuan mercury mining areas, Guizhou Province [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 837-840 (in Chinese).
- [23] EBINGHAUS R, KOCK H H, TEMME C, et al. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1238-1244.
- [24] LINDBERG S E, BROOKS S, LIN C J, et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1245-1256.
- [25] SCHROEDER W H, STEFFEN A, LAWSON G, et al. Mercury measurements at Alert [J]. *Synopsis of Research Conducted Under the 2000/2001 Northern Contaminants Program*, 2007, 130-135.
- [26] LAMBORG C H, FITZGERALD W F, O'DONNELL J, et al. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with inter hemispheric atmospheric gradients [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(7): 1105-1118.
- [27] 朱万泽, 付学吾, 冯新斌, 等. 青藏高原东南缘贡嘎山地区大气总汞时间序列分析及其影响因子[J]. *生态学报*, 2007, 27(9): 3727-3737.  
ZHU W Z, FU X W, FENG X B, et al. Annual time-series analyses of total gaseous mercury measurement and its influence factors in the Gongga Mountain on the south-eastern fringe of the Tibetan Plateau, China [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(9): 3727-3737 (in Chinese).
- [28] 李平, 冯新斌, 仇广乐. 贵州省务川汞矿区汞污染的初步研究[J]. *环境化学*, 2008, 27(1): 96-99.  
LI P, FENG X B, QIU G L. The preliminary study of mercury pollution in Wuchuan mercury mining area, Guizhou Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(1): 96-99 (in Chinese).
- [29] FU X W, FENG X, DONG Z Q, et al. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(5): 2425-2437.
- [30] LOREDO J, SOTO J, ÁLVAREZ R, et al. Atmospheric monitoring at abandoned mercury mine sites in Asturias (NW Spain) [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 130(1-3): 201-214.
- [31] RÜHLING, ÅKE. Atmospheric heavy metal deposition in Europe: Estimation based on moss analysis [M]. *Nordic Council of Ministers*, 1994.
- [32] RICHARDSON D H S. *The biology of mosses* [M]. Oxford: Black Well Scientific Publications, 1981.
- [33] MARKERT B, WECKERT V. Use of *Polytrichum formosum* (moss) as a passive biomonitor for heavy metal pollution (cadmium, copper, lead and zinc) [J]. *Science of the Total Environment*, 1989, 86(3): 289-294.
- [34] QIU G, FENG X, WANG S, et al. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou Province, southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(3): 627-638.