

文章编号: 0253-9950(2002)01-0006-05

苔藓对大气沉降重金属元素富集作用的研究

邵晶¹, 张朝晖¹, 柴之芳¹, 毛雪瑛¹, 鲁毅强²,
斯坦 O³, 弗罗塔斯耶娃 M V³, 吴鹏程⁴

1. 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100039;
2. 北京科技大学化学系, 北京 100083;
3. 俄罗斯联合原子核研究院 Frank 核物理实验室, 杜布纳 俄罗斯;
4. 中国科学院植物研究所, 北京 100093

摘要: 利用超热中子活化法(ENAA)、原子吸收法(AAS)和原子荧光法(HGAFS)测定了采自北京远郊和浙江西天目山自然保护区4个不同地点12种苔藓中19个重金属元素含量。结果表明,北京地区大气重金属沉降污染程度远高于浙江西天目山地区。与欧洲苔藓中重金属浓度比较,该12种苔藓偏高。经种间校正后的各种苔藓可互相替代作为生物监测器。

关键词: 超热中子活化; 生物监测器; 苔藓; 大气重金属沉降

中图分类号: O657.4 **文献标识码:** A

利用附生植物苔藓作生物监测器研究大气重金属沉降,已成为当今国际上环境科学研究的热点之一^[1~3]。尤其在欧洲,许多国家将苔藓大规模用于大气污染的长期监测研究。苔藓与其它高等植物不同,它植株矮小,结构简单,没有真正意义上的根,茎中尚未分化出维管束。这些特点使它非常有利于吸收和富集大气沉降中的金属元素,而且不受土壤中其它元素干扰。金属元素进入苔藓组织有两个途径:一是直接从空气中吸收,二是从沉积在植物叶表的大气颗粒物中吸收。因此,苔藓植物体内重金属含量与该元素的大气重金属沉降存在良好的相关性^[4]。这对于研究大气重金属沉降的时空分布、污染、迁移及其来源十分重要。

我国的苔藓植物资源丰富,种类繁多,分布广

泛^[5]。其中许多是我国特有的种属,如能从中筛选出适宜的优良品种作生物监测器,将有助于在我国大规模地研究大气重金属沉降的分布模式。本工作采用超热中子活化法(ENAA)、原子吸收法(AAS)和原子荧光法(HGAFS)对苔藓进行多元素测定,旨在研究北京市远郊生态保护区与浙江省西天目山自然保护区大气重金属沉降的元素分布特征和差异,并筛选出富集能力强的苔藓种类作大气沉降的生物监测器。

1 实验部分

1.1 仪器

BR-2 脉冲式反应堆,俄罗斯联合原子核研究院提供使用;AAS-6501 型原子吸收光谱仪,日本岛津公司产品;AFS-210 型双道原子荧光光谱仪,北京海光仪器公司产品。

收稿日期:2001-08-14; 修订日期:2001-11-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(19935020)

作者简介:邵晶(1977-),女,山东枣庄人,硕士研究生,分析化学专业。

1.2 样品采集

实验用样品采自 1998 年 8~10 月,其中 9 种样品采自北京远效清凉谷、雾灵山和灵山自然保

护区,其它 3 种采自浙江省西天目山自然保护区。这些样品均为生长在不同附生基质上的羽状苔藓。苔藓名称和采集地点见表 1。

表 1 苔藓名称和采集地点
Table 1 Moss names and sampling sites

苔藓名称 (Moss name)	采集地点 (Sampling site)	苔藓名称 (Moss name)	采集地点 (Sampling site)
鼠尾藓 (<i>Myuroclada maximoviczii</i>)	北京灵山 (Lingshan-B J)	羽枝青藓 (<i>Brachythecium plumosum</i>)	北京雾灵山 (Wulingshan-B J)
酸土藓 (<i>Oxystegus cylindricus</i>)	北京灵山 (Lingshan-B J)	平叶燕尾藓 (<i>Bryhnia sublaevifolia</i>)	北京清凉谷 (Qingliangur-B J)
羽枝青藓 (<i>Brachythecium plumosum</i>)	北京灵山 (Lingshan-B J)	毛尖紫萼藓 (<i>Grimmia pilifera</i>)	北京清凉谷 (Qingliangur-B J)
广叶绢藓 (<i>Entodon rubicundus</i>)	北京灵山 (Lingshan-B J)	真叶棉藓 (<i>Plagiothecium eurphyllum</i>)	西天目山 (Xitianmushan)
圆叶平灰藓 (<i>Platyhypnidium riparioides</i>)	北京灵山 (Lingshan-B J)	北美绢藓 (<i>Entodon cf. seductrix</i>)	西天目山 (Xitianmushan)
鳞叶藓 (<i>Taxiphyllum taxirameum</i>)	北京雾灵山 (Wulingshan-B J)	密叶尖喙藓 (<i>Oxyrrhynchium savatier</i>)	西天目山 (Xitianmushan)

1.3 实验方法

每种苔藓均摘取近三年生的绿色或黄绿色部分,充分混匀后分成两份。一份在俄罗斯联合原子核研究院的 IBR-2 脉冲式反应堆进行超热中子活化分析^[6]。另外一份在中国科学院核分析技术重点实验室,利用原子吸收光谱仪和原子荧光光谱仪进行测定。实验方法如下:

ENAA 分析:称取约 0.3 g 苔藓于铝盒中,做成铝扣,在 IBR-2 脉冲式反应堆 Cd 屏蔽的通道 1 内进行热中子照射,5 d 后拆封。冷却约 5 d 和 20 d 后分别测量,测量时间从 1 h 增加至 5 h,可测得中长寿命元素 Ce, Cr, Hf, Na, Sm, Ta, Th 和 Ti 等。另称取约 0.2 g 苔藓用聚乙烯薄膜热封,在通道 2 内进行常规样品照射 5 min。冷却 3~5 min 和 20 min 后分别测量,第一次测量 5~8 min,第二次测量 20 min。2 号通道可测得的短寿命元素有 Al, Mg, Mn 和 V。两个通道的中子注量率均为 $10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。用 HPGe 探测器(相对于 ^{60}Co 的 1 332.5 keV 的分辨率为 2.5 keV)测量其能谱。1 号通道用单一的 Au (1 μg) 和 Zr (10 μg) 校正仪器,2 号通道的短寿命核素用 Au (10 μg) 作校正。数据处理和元素浓度的获得由专门的软件操作,共测量 12 个元素。

AAS 和 AFS 分析:称取约 0.2 g 苔藓于 50 mL 三角烧瓶中,加入体积比为 1:4 的 $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ 溶液 5~10 mL,摇匀,放置过夜。次日在电热板上

加热消解(温度约 320 $^{\circ}\text{C}$),直至有机物完全分解,此时溶液呈淡黄色或无色,体积约 2 mL。待溶液冷却后转移至 10 mL 比色管中,加水和相应试剂定容至刻度,同时作空白试验。用 AAS 法测定的元素为 Cd, Cu, Fe, Pb 和 Zn;用 HG-AFS 法测定的元素为 As 和 Hg。

为保证分析的精密度和准确度,在分析过程中两个实验室均采用相同的标准参考物质进行质量控制,它们是:葡萄牙地衣 IAEA-336(国际原子能机构提供)和茶叶 GBW07506(GSV-4)。

2 结果和讨论

2.1 分析结果

用 ENAA, AAS 和 HG-AFS 三种方法共测定了 19 个重金属元素含量,分析数据列入表 2。

2.2 与欧洲各地苔藓中各元素浓度的比较

表 3 列出了中国和欧洲各国 12 种苔藓中 7 个元素的平均分析结果^[7]。通过对比表明,我国 12 种苔藓中重金属元素的平均浓度均高于欧洲各地苔藓的文献值。由此可以得出结论:我国的大气重金属沉降的污染程度要比欧洲国家严重。

2.3 种间校正

苔藓对元素的富集能力因种类而异,因此欲使用不同种类的苔藓来表示各地区的大气重金属沉降,就必须进行种间校正,得出校正因子^[8]。

表 2 12 种苔藓中 19 个元素的分析结果

Table 2 Determination results of 19 elements in 12 mosses

 10^{-6}

苔藓名称 (Moss name)	As	Al	Cd	Ce	Cr	Cu	Fe	Hf	Hg	
鼠尾藓 (<i>M. maximoviczii</i>)	0.86	11 380	0.29	8.5	3.7	15.4	2 820	0.74	0.16	
酸土藓 (<i>O. cylindricus</i>)	1.90	18 140	0.07	12.0	7.2	48.3	4 530	1.06	0.13	
羽枝青藓 (<i>B. plumosum</i>)	1.29	18 860	0.21	13.6	8.0	20.4	5 600	1.48	0.14	
广叶绢藓 (<i>E. rubicundus</i>)	0.88	8 805	0.26	6.1	3.2	16.1	2 180	0.49	0.10	
圆叶平灰藓 (<i>P. riparioides</i>)	1.45	20 130	0.32	14.5	6.8	19.6	4 920	1.13	0.02	
鳞叶藓 (<i>T. taxirameum</i>)	1.56	13 620	0.23	19.1	11.5	22.0	2 540	1.54	0.03	
羽枝青藓 (<i>B. plumosum</i>)	2.05	18 580	0.43	30.1	13.9	16.4	6 870	0.21	0.06	
毛尖紫萼藓 (<i>G. pilifera</i>)	1.42	17 820	0.31	25.8	11.9	17.8	7 410	0.56	0.24	
平叶燕尾藓 (<i>B. sublaevifolia</i>)	1.44	8 643	0.32	10.9	13.0	18.2	3 220	0.77	0.12	
北美绢藓 (<i>E. seductrix</i>)	0.52	1 064	0.41	2.8	1.2	13.3	330	0.10	0.02	
直叶棉藓 (<i>P. eurphyllum</i>)	1.15	5 476	0.86	4.7	2.4	24.4	989	0.06	0.07	
密叶尖喙藓 (<i>O. savatieri</i>)	0.63	1 329	0.58	1.4	0.8	10.6	488	0.10	0.03	
苔藓名称 (Moss name)	Mg	Mn	Na	Pb	Sm	Ta	Th	Ti	V	Zn
鼠尾藓 (<i>M. maximoviczii</i>)	7 275	243	2 009	17.1	1.54	0.09	0.83	83.1	15.5	83.4
酸土藓 (<i>O. cylindricus</i>)	9 514	387	3 307	12.7	1.18	0.14	1.49	158.1	23.8	24.3
羽枝青藓 (<i>B. plumosum</i>)	10 560	394	3 433	15.9	1.74	0.17	1.72	176.9	24.3	82.0
广叶绢藓 (<i>E. rubicundus</i>)	5 703	201	1 746	14.2	0.64	0.06	0.72	90.2	11.9	79.1
圆叶平灰藓 (<i>P. riparioides</i>)	10 340	827	4 339	9.6	1.79	0.14	1.48	174.4	31.6	85.8
鳞叶藓 (<i>T. taxirameum</i>)	7 786	285	2 373	12.1	1.11	0.12	1.60	150.6	17.4	142.0
羽枝青藓 (<i>B. plumosum</i>)	9 503	395	4 578	24.8	1.38	0.25	2.18	166.1	22.6	144.0
毛尖紫萼藓 (<i>G. pilifera</i>)	8 314	420	2 055	31.7	0.98	0.19	1.93	163.4	24.6	77.3
平叶燕尾藓 (<i>B. sublaevifolia</i>)	5 655	328	1 355	36.7	1.02	0.10	0.97	79.8	12.5	49.1
北美绢藓 (<i>E. seductrix</i>)	2 043	118	127	6.1	0.37	0.01	0.12	13.4	0.9	83.1
直叶棉藓 (<i>P. eurphyllum</i>)	2 886	150	452	35.0	0.51	0.03	0.33	26.3	4.2	143.0
密叶尖喙藓 (<i>O. savatieri</i>)	1 698	86	223	20.5	0.16	0.01	0.16	10.3	2.5	80.0

表 3 中国与欧洲各国苔藓中各元素的分析结果比较

Table 3 Comparison of elemental concentrations in mosses growing in China and European countries

 10^{-6}

国家 (Country)	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	V	Zn
中国 (China)	0.45	5.1	18.8	2 528	20.0	11.5	93.6
丹麦 (Denmark)	0.27	1.5	6.9	544	12.1	2.9	38.9
英国 (Great Britain)	0.43	0.8	6.4	255	10.8	1.7	37.8
意大利 (Italy)	0.39	3.2	8.3	1 270	16.5		35.6
挪威 (Norway)	0.20	1.4	7.1	671	14.0	3.0	41.8
葡萄牙 (Portugal)	0.22	2.2	9.2	1 200	17.4		39.0
瑞士 (Switzerland)	0.40	2.7	4.8	441	18.3	2.7	36.0

北京灵山生态保护区的 5 种苔藓中元素的相关性分析表明,各种苔藓之间的元素相关性很好,是可以互相替代的品种。图 1 是该地区两种羽状苔藓鼠尾藓 (*M. maximoviczii*) 和广叶绢藓 (*E. rubicundus*) 中元素间的相关性分析,其内校正系数接近于 1,是理想的替代品种。

2.4 北京与西天目山地区苔藓中各元素含量比较

北京远郊的 3 个采样点与西天目山采样点的苔藓中各元素的质量分数平均值示于图 2。从图 2 可以看出,北京远郊生态保护区的苔藓中 13 个元素 (Al, Ce, Cr, Fe, Hf, Mg, Mn, Na, Sm, Ta, Ti, Th 和 V) 的质量分数均高于西天目山自然保护区苔藓中元素含量,二者相差约 10 倍。这说明北京远郊生态保护区大气重金属沉降的污染程度比浙江西天目山地区严重。

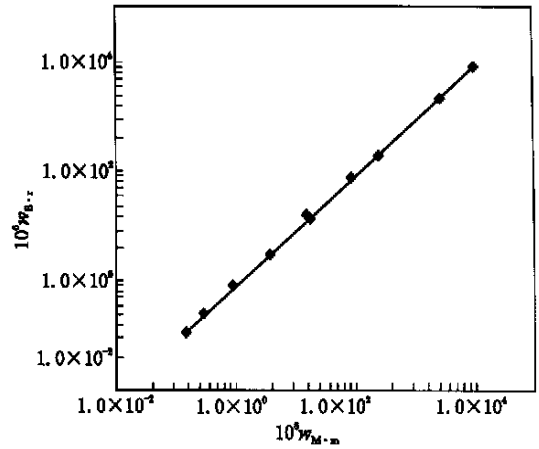


图 1 北京地区鼠尾藓 (*M. maximoviczii*) 和广叶绢藓 (*E. rubicundus*) 的种间校正
Fig. 1 Comparison *M. maximoviczii* versus *E. rubicundus*
 $r = 0.9999$

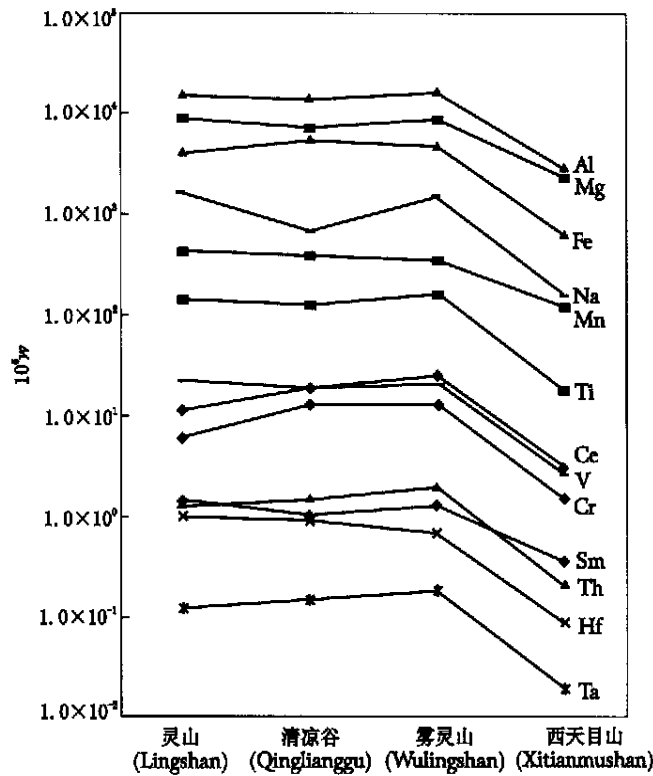


图 2 北京与浙江西天目山自然保护区苔藓中 13 个元素含量比较
Fig. 2 Comparison of 13 elemental concentrations in mosses growing in the Beijing Region and Xitianmu Natural Protection Zone

3 结 论

尽管本文研究的 12 种苔藓与欧洲国家进行大规模苔藓调查所推荐的 *Hypoconium splendens* 和

Pleurozium shreber^[9] 种类不同,但是研究表明,每种苔藓中重金属元素的质量分数基本能反映采样地区大气重金属沉降污染特点,因此可推荐作为生物监测器。北京远郊与西天目山苔藓中各元素

质量分数差异,反映了两地大气重金属沉降程度上的差别。与欧洲各地的苔藓浓度比较,则发现我国的大气重金属沉降程度偏高。由此可见,借助于 ENAA 等多元素分析手段,利用苔藓生物监测器对重金属的强富集能力,可以方便地研究大气中重金属元素的分布规律。

参考文献:

- [1] BERGT,STEINNES E. Recent Trends in Atmospheric Deposition of Trace Elements in Norway as Evident From the 1995 Moss Survey[J]. *Sci Total Environ*,1997,208:197~206.
- [2] HERPIN U,BERLEKAMPJ,MARKERT B,et al. The Distribution of Heavy Metals in a Transect of the Three States the Netherlands, Germany and Poland, Determined With the Aid of Moss Monitoring[J]. *Sci Total Environ*,1996,187:185~198.
- [3] STEINNES E A. Critical Evaluation of the Use of Naturally Growing Moss to Monitor the Deposition of Atmospheric Metals[J]. *Sci Total Environ*,1995,160/161:243~249.
- [4] MANNING W J, FEDER W A. *Biomonitoring Air Pollutants With Plants*[M]. London: Applied Science Publishers,1980. 110.
- [5] 陈邦杰. 中国藓类植物属志[M](上、下册). 北京:北京科学出版社,1963.
- [6] FRONTASYEVA M V,STEINNES E. International Symposium on Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques[A]. *Proceedings of an International Symposium*[C]. Hyderabad (India),4~7 Nov. 1996.
- [7] RÜHLING A. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe-estimations based on moss analysis[A]. *Nordic Council of Ministers,Copenhagen,Nord*,1994,9:49~51.
- [8] FOLKSON L. Interspecies Calibration of Heavy-metal Concentrations in Nine Mosses and Lichens: Applicability to Deposition Measurements[J]. *Water Air Soil Pollut*,1979,11:253~260.
- [9] WOLTERBEEK H TH, KUIK P, VERBURG T G, et al. Moss Interspecies Comparisons in Trace Element Concentrations[J]. *Environ Monit Assess*,1995,35:263~286.

STUDY ON CONCENTRATION OF HEAVY METALS DEPOSITED FROM ATMOSPHERE BY MOSSES

SHAO Jing¹, ZHANG Zhao-hui¹, CHAI Zhi-fang¹, MAO Xue-ying¹, LU Yi-qiang²,
O. Stan³, M V. Frontasyeva³, WU Peng-cheng⁴

1. Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics,
the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

2. Department of Chemistry, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

3. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 141980,
Moscow Region, Russia;

4. Moss Research Group, Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China

Abstract: 12 species of mosses collected at 4 sampling sites from far suburbs of Beijing and Xitianmu Natural Protection Zone, Zhejiang Province are used as biomonitors to evaluate the atmospheric heavy metal deposition level in the areas. A total of 19 elemental concentrations are determined by epithermal neutron activation analysis (ENAA), atomic absorption spectrometry (AAS) and atomic fluorescence spectrometry (AFS). The comparison of the results shows that the atmospheric heavy metal deposition level in Xitianmu is lower than that in the Beijing region. Compared to European mosses, the 12 Chinese mosses are relatively higher in elemental concentrations. After the interspecies correlation based upon the elements in mosses from the sites, they could be used as the alternative biomonitors.

Key words: epithermal neutron activation analysis; biomonitor; moss; atmospheric heavy metal deposition