黔西煤矿区周边土壤重金属形态特征、污染评价及富集植物筛选

吴先亮，黄先飞，全文选，胡继伟，秦樊鑫，唐凤华

（贵州师范大学 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室，贵州 贵阳 550001）

摘　要：[目的] 研究黔西某煤矿区周边土壤重金属污染情况、重金属形态潜在风险及其周边重金属富集植物，为当地的重金属污染防治提供科学依据。[方法] 采用潜在生态风险评价及模糊数学法的两种评价方法（单因素决定模型和加权平均模型）对煤矿区及非煤矿区土壤进行重金属生态风险评价，对影响土壤肥力的土壤理化指标进行检测，利用风险评估编码法对重金属形态进行分析，并采用生物富集系数法对煤矿区周边富集重金属植物进行筛选。[结果] 煤矿区 Hg，Cd，As，Zn，Cr 及 Ni 平均值含量分别是背景值的 2.47，3.65，2.00，1.23，1.74，1.69 倍。煤矿区潜在生态危害趋势为：Cd＞Hg＞As＞Ni＞Cr＞Pb＞Zn。模糊数学法单因素决定模型评价显示，非煤矿区污染大于煤矿区，加权平均模型则反之。煤矿区 Cd，Cr，Cu，Mn，Ni，Pb 及 Zn 潜在风险指数分别为 69.17%，7.97%，8.24%，40.10%，45.29%，53.70% 及 29.90%。蜈蚣草对 As 富集系数大于 1.00，火棘、构树、盐肤木、马桑、凤尾蕨及金丝梅等对 Cd 富集系数大于 1.00，马桑及白蒿对 Pb 富集系数大于 1.00。[结论] 煤矿区存在重金属污染，以 Cd，As，Hg 较为严重。煤矿区周边土壤中重金属对环境构成的潜在风险顺序为：Cd＞Pb＞Ni＞Mn＞Zn＞Cu＞Cr。对当地而言，蜈蚣草可作为煤矿区周边修复 As 污染的先行植物，凤尾蕨可作为修复 Cd 污染的先行植物，马桑可作为修复 Pb 污染的先行植物。

关键词：重金属；潜在生态风险；模糊数学法；风险评估编码法；生物富集系数

文献标识码：B　　**文章编号**：1000-288X(2018)05-0313-09　　**中图分类号**：X53

文献参数：吴先亮，黄先飞，全文选，等.黔西煤矿区周边土壤重金属形态特征、污染评价及富集植物筛选[J].水土保持通报，2018，38(5)：313-321. DOI：10.13961/j.cnki.stbctb.2018.05.050. Wu Xianliang，Huang Xianfei，Quan Wenxuan，et al. Chemical forms and risk assessment of heavy metals in soils and selected hypertolerant plants around a coal mining area in Western Guizhou Province[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation，2018，38(5)：313-321.

Chemical Forms and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Selected Hypertolerant Plants Around a Coal Mining Area in Western Guizhou Province

WU Xianliang，HUANG Xianfei，QUAN Wenxuan，HU Jiwei，QIN Fanxin，TANG Fenghua

（*Guizhou Provincial Key Laboratory Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment，Guizhou Normal University，Guiyang，Guizhou* 550001，*China*）

Abstract：[Objective] To investigate the heavy metal pollution and chemical forms and identify the hypertolerant plants in Western Guizhou Province in order to provide a scientific basis for preventing and controlling heavy metals pollution in the area. [Methods] The ecological risks of heavy metals in mining areas and non-mining areas were evaluated using potential ecological risk and fuzzy mathematic assessment models (the single factor deciding and the weighted average models). The physical and chemical indexes affecting soil fertility were tested. The chemical forms of heavy metals in soil samples were analyzed by risk assessment code. Bioconcentration factors were used to select plants with high tolerance to heavy metals around the coal mining area. [Results] The average concentrations of Hg，Cd，As，Zn，Cr and Ni in coal mining areas were 3.37，

收稿日期：2018-04-06　　**修回日期**：2018-05-13

资助项目：贵州省林业厅项目“废弃煤矿区植被恢复树种选择及适应性研究”（黔林科合[2016]09）；贵州省科技厅联合基金（LH[2016]7203）；国家 111 项目（D17016）

第一作者：吴先亮（1995—），男（汉族），贵州省黎平县人，硕士研究生，研究方向为环境分析化学。E-mail：wuxianliang1995@163.com。

通信作者：黄先飞（1983—），男（汉族），贵州省遵义市人，博士，助理研究员，研究方向为环境科学。E-mail：hxfswjs@gznu.edu.cn。

1.11, 1.50, 1.63, 1.23 and 1.73 times higher than the background values. The potential ecological risk of studied heavy metals in coal mining area followed the order of: Cd>Hg>As>Ni>Cr>Pb>Zn. The single factor deciding model of the fuzzy mathematic assessment showed that the pollution of non-mining area was higher than that of mining area, but the weighted average model was opposite. The potential risk indexes of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in coal mining area were 69.17%, 7.97%, 8.24%, 40.10%, 45.29%, 53.70% and 29.90%, respectively. The As enrichment coefficient of *Pteris vittata* was greater than 1.00. The Cd enrichment coefficient of *Pyracantha fortuneana*, *Broussonetia papyrifera*, *Rhus chinensis*, *Coriaria nepalensis*, *P. cretica* and *Hypericum patulum* were greater than 1.00. The Pb enrichment coefficient of *C. nepalensis* and *Artemisia stelleriana* were greater than 1.00. [Conclusion] There existed more serious pollution in mining areas, especially Hg, Cd and As pollution. The potential risk of heavy metals in soils around the coal mining area is in the order of Cd > Pb > Ni > Mn > Zn > Cu > Cr. In conclusion, *P. vittata* can be used as the primary plant for remediation of As pollution surrounding the coal mining area. In addition, *P. cretica* could be used as the primary plant to repair the Cd pollution, and *C. nepalensis* could be used as the primary plant to repair the Pb pollution.

Keywords: heavy metals; potential ecological risk assessment; fuzzy mathematics; weighted average model; bio-concentration factors

中国煤矿资源丰富,煤矿开采带来了巨大的经济效益,但采矿作业时对生态环境造成的危害引起了众多学者的注意[1-2]。土壤重金属污染是生态环境面临的最严重的威胁之一,其具有毒性大、潜伏周期长,且沿食物链富集等特点[3]。

百里杜鹃国家森林公园景区内煤炭资源丰富,煤质佳,为无烟煤主产区。长期的煤矿开采给当地的生态环境造成影响,其中重金属污染在当地已成为一个日益严峻的问题。国内外对于土壤中重金属污染的风险评价方法主要有单因子指数法、地累积指数法、模糊数学法、潜在生态危害指数法等[4]。有学者针对当地重金属污染进行了评价。僮祥英等[5]采用潜在生态风险评价法对百里杜鹃煤矿区周边重金属污染情况进行了评价。乙引等[6]采用内梅罗综合指数法对百里杜鹃国家森林公园内土壤重金属评价。潜在生态风险评价将重点放于重金属对环境的生态效应方面,考虑了不同重金属具有不同的生物毒性,比较客观的评价了重金属对环境的影响,但有研究认为内梅罗综合指数法仅能体现污染的程度而难反映污染的质变特征[7]。此外,模糊评价法是一种研究和处理模糊现象的新型数学方法,它弥补了传统评价方法模糊性和渐变性的不足。陈优良等[8]研究表明模糊评价法引入聚类权法以确定重金属的权重值,可以克服传统方法的不足,可以更加有效评价重金属复合污染特征。目前,关于百里杜鹃景区矿区周边重金属分布特征的研究较少,且均以总量分析,未发现有关形态分析。重金属总量分析可得知土壤受污染的状况,却未能真实反映其潜在生态危害性。重金属形态一般采用单独提取法、BCR 四步连续提取法及 Tessier 五步连续提取法等,其中 Tessier 法已广泛用于土壤样品重金属形态分析。

国内外皆有诸多关于土壤中重金属污染修复的研究报道,如化学改良剂修复、有机质改良、表面活性剂修复及植物修复技术等,其中植物修复是更符合环境保护要求且具有很好前景的一项技术[9]。国内植物修复对重金属污染筛选主要有野外采样分析法和盆栽模拟法,其中野外采样分析法简便快捷,是国内植物对重金属污染修复筛选应用较常用的方法[10]。但目前未发现有相关对黔西煤矿区重金属富集植物筛选的报道。因此,本研究拟通过对黔西煤矿区与非煤矿区土壤重金属的对比分析,采用潜在生态风险评价、模糊数学法评价及风险评价编码法(RAC)对煤矿区与非煤矿区土壤重金属污染状况进行调查,并对黔西煤矿区重金属富集植物进行筛选,以期为当地的重金属污染防治提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

研究区地处贵州西北部黔西、大方两县交界处,地跨北纬 27°10′—27°20′,东经 105°50′—106°5′,海拔为 1 000～2 000 m。地貌为高原中山丘陵,属中亚热带温暖湿润地势较高,由于地势较高,其气候表现亚热带高原温凉气候,雨量充沛,湿度较大,多雾,常年气候温和,地表有国家原始森林自然保护区的百里杜鹃及方家坪畜牧大草场,地下埋藏着丰富的优质无烟煤及铁矿。

1.2 样品采集与处理

2016 年 11 月在研究区采集表层(0—20 cm)土

壤样品 8 个(1—8 号),采用 GPS 进行采样点定位。每个采样点设置 1.0 m×1.0 m 的正方形采样区,梅花法采集 1 kg 表层(0—20 cm)土壤,土样带回实验室后经风干,剔除石块、植物根茎等杂质。研磨、过筛(200 目),保存备用,样点采集信息见表 1。植物样品采集后置于干燥箱干燥 48 h,保存至自封袋备用。

表 1　研究区样点采集信息

样品编号	地理位置	海拔/m	坡位	坡向	土壤类型	植被类型
1	105°51′14.57″E, 27°12′58.04″N	1 587	坡下部	西南	山地黄壤	混交林
2	105°51′40.60″E, 27°13′39.05″N	1 646	坡中位	向南	石灰土	混交林
3	105°51′42.00″E, 27°13′52.98″N	1 677	坡 顶	—	石灰土	混交林
4	105°51′41.15″E, 27°14′01.83″N	1 674	坡中部	向南	石灰土	混交林
5	105°14′33.01″E, 27°05′15.91″N	1 557	坡 顶	—	山地黄壤	灌木林
6	105°56′31.61″E, 27°09′48.88″N	1 493	坡中部	东南	山地黄壤	灌木林
7	105°56′32.44″E, 27°09′48.28″N	1 492	坡中部	东南	石灰土	灌木林
8	105°57′11.84″E, 27°09′19.82″N	1 423	坡下部	东南	石灰土	灌木林

1.3　样品分析

1.3.1　土壤理化指标测定　土壤 pH 值采用水位浸提电位法测定,水土比 5∶1;土壤中有机质测定采用重铬酸钾—油浴加热法;土壤全氮采用凯氏定氮法测定;土壤全磷采用 $HClO_4-H_2SO_4$—钼锑抗比色法;速效磷采用双酸浸提($HCl-H_2SO_4$),钼锑抗比色法测定;速效钾采用乙酸铵浸提—火焰光度法;水解氮采用碱性扩散法。土壤营养划分采用全国第二次土壤普查分级标准。

1.3.2　重金属总量及形态测定　土壤中 Hg 和 As 采用王水消解。土壤 Cd,Pb,Mn,Zn,Cr 采用三酸($HNO_3-HF-HClO_4$)消解。植物中 Hg 和 As 采用高压密闭消解,消解体系为硝酸—双氧水消解(3∶1),置夜。植物中 Cd,Pb,Mn,Zn,Cr 采用湿式消解。采用 ZEEnit700 P 型石墨炉原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司)测定 Cd 和 Pb 的含量。AFS-933 型非色散原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司)测定 Hg 和 As 的含量。利用改进 Tessier 五步连续提取法分析土壤重金属形态[11],称取 1 g。重金属形态含量及其余重金属总量测定均采用 5 300 V 型电感耦合等离子体—原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

1.3.3　质量控制　在试样的处理及测试过程中可能带入污染,为保证方法的精密度,测定时均做空白对照,并进行加标试验。分析过程中所用器皿均在 5%(v/v)的硝酸溶液中浸泡 48 h 以上。

2　评价方法

2.1　潜在生态风险评价

Hakanson 潜在生态危害指数法反映特定环境中每种污染物产生的影响,也反映了多种污染物之间的综合影响。其计算公式如下:

$$f_i = C_i / C_e \tag{1}$$

$$E_r^i = T_i \times f_i \tag{2}$$

$$I_R = \sum_{i=1}^{n} E_r^i \tag{3}$$

式中:f_i——污染因子;C_i——土壤样品浓度(mg/kg);C_e——某一指标背景值。本方法采用 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》一级标准,E_r^i 为单个重金属潜在生态风险指数,I_R 为综合重金属潜在生态风险指数,E_r^i 和 I_R 的分级标准见表 2。重金属毒性系数采用徐争启等[12]人研究,即 Zn=1<Cr=2<Pb=5<Ni=5<As=10<Cd=30<Hg=40。

表 2　E_r^i 和 I_R 的分级标准

污染系数 E_r^i	污染指数 I_R	污染程度
$E_r^i<40$	$I_R\leqslant150$	轻微生态危害
$40\leqslant E_r^i<80$	$150<I_R<300$	中等生态危害
$80\leqslant E_r^i<160$	$300\leqslant I_R\leqslant600$	强生态危害
$160\leqslant E_r^i<320$	$I_R>600$	很强生态危害
$E_r^i>320$		极强生态危害

2.2　模糊数学法

首先确定函数隶属度,建立关系模糊矩阵。确定评价因子的集合(F),F={As,Cd,Hg,Pb,Mn,Zn,Cr};令评价指标集合 v={一级、二级、三级};由隶属度函数算出各评价指标对各级别土壤重金属污染状况的隶属度,得出的模糊矩阵为 3×7,该矩阵即关系模糊矩阵。评价方法计算公式及算法均采用范明毅等[13]人研究。本研究标准值采用 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》。

2.3　风险评估编码法

风险评估编码法(RAC)是基于土壤中重金属的

不同存在形态对其有不同的结合力而提出的，该方法有效部分是指可交换态和碳酸盐结合态之和，重金属在土壤中的有效性通过计算其占总量比高低来评价，该部分重金属形态的有效性越高，对环境造成潜在的风险越大[14-15]。风险评估编码法与重金属赋存形态联系密切，是比较适用于重金属风险评估手段之一。风险等级标准如表3所示。

表3 风险评估编码法的等级标准

项 目	无风险	低风险	中等风险	高风险	极高风险
风险指数/%	<1	1～10	11～30	31～50	>50

2.4 富集系数法

生物富集系数(BCF)是指植物某个部位重金属浓度与其所在土壤中重金属含量之比，在一定程度上反映了土壤重金属向植物体内迁移的难易程度[16]。公式为：

$$BCF = C_{植物体} / C_{土壤} \quad (4)$$

式中：$C_{植物体}$——指植物某个部位重金属浓度(mg/kg)；$C_{土壤}$——指对应土壤重金属浓度(mg/kg)。

3 结果与分析

3.1 土壤重金属元素含量特征

煤矿区土壤偏酸性，pH值为5.28～7.69，平均值为6.43。有机质含量在14.20～65.19 g/kg之间，平均值为42.19 g/kg。根据全国第二次土壤普查分级标准分级，有机质含量处于一级水平。非煤矿区也为酸性土壤，pH值在3.91～4.60，均值为4.22。有机质含量处于一级水平。重金属背景值采用GB 15618-1995《土壤环境质量标准》Ⅰ级标准。

结合图1及表4所示，煤矿区Hg，Cd，As，Zn，Cr及Ni平均值含量分别是背景值的2.47，3.65，2.00，1.23，1.74，1.69倍，Pb在背景值范围之内。其中Cd超标最严重，其最大超背景值数为4.55倍，其次为Hg及As。非煤矿区以As超标最大，其均值含量是背景值的3.12，其次是Hg和Cd，其余重金属均在背景值范围内。

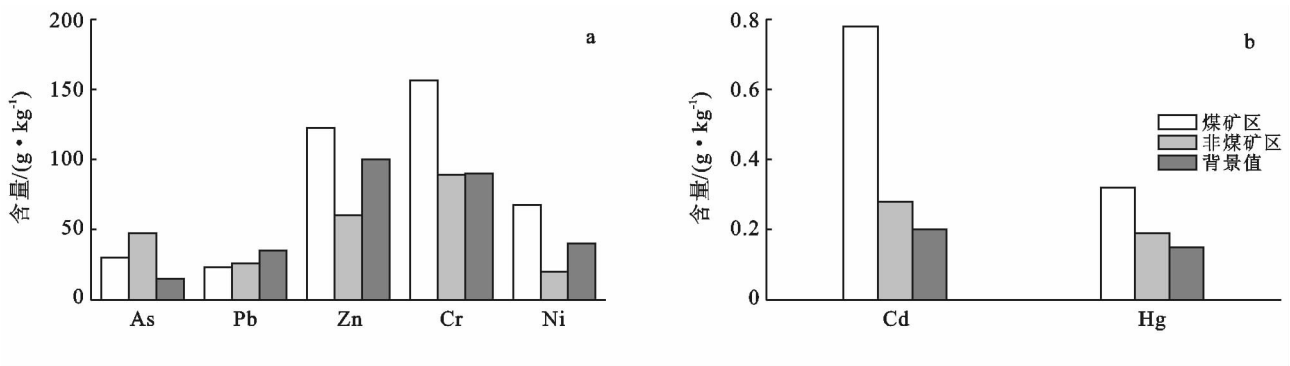


图1 黔西煤矿区及非煤矿区7种重金属含量与背景值比较

表4 黔西煤矿区及非煤矿区土壤理化指标

研究分区	指 标	最小值	最大值	平均值	中值	标准差	变异系数/%	土壤营养等级
煤矿区	pH值	5.28	7.69	6.43	6.375	1.1	17.11	
	全磷/(g·kg⁻¹)	0.45	0.87	0.572 5	0.485	0.2	34.93	三级
	速效磷/(mg·kg⁻¹)	0.11	2.10	0.62	0.135	0.99	159.68	六级
	速效钾/(mg·kg⁻¹)	29.11	56.69	43.805	44.71	12.12	27.67	五级
	全钾/(g·kg⁻¹)	9.8	31.28	20.087 5	19.635	9.1	45.30	三级
	水解氮/(mg·kg⁻¹)	6.98	24.49	12.587 5	9.44	8.26	65.62	六级
	有机质/(g·kg⁻¹)	14.20	65.19	42.192 5	44.69	22.08	52.33	一级
非煤矿区	pH值	3.91	4.60	4.22	4.185	0.29	6.87	
	全磷/(g·kg⁻¹)	0.58	1.26	0.86	0.8	0.32	37.21	二级
	速效磷/(mg·kg⁻¹)	0.39	1.55	0.79	0.61	0.52	65.82	六级
	速效钾/(mg·kg⁻¹)	38.41	52.31	46.505	47.65	5.93	12.75	四级
	全钾/(g·kg⁻¹)	2.43	7.77	4.93	4.76	2.86	58.01	六级
	水解氮/(mg·kg⁻¹)	42.96	62.88	52.41	51.9	8.52	16.26	五级
	有机质/(g·kg⁻¹)	152.83	227.98	202.705	215.01	35.2	17.37	一级

结合表 4 及国第二次土壤普查分级标准可见,煤矿区全磷含量处于很高水平,而非煤矿区全磷则处于中下水平。煤矿区与非煤矿区有效磷含量均处于很低水平。对速效钾而言,其含量在煤矿区与非煤矿区均处于低水平。煤矿区全钾含量处于很低水平,非煤矿区则处于高水平。水解氮在煤矿区与非煤矿区含量分别处于低水平和很低水平。

3.2　潜在生态风险评价结果

由表 5 可见,非煤矿区 As 污染总体较煤矿区高,而 Cd 污染则是煤矿区较非煤矿区高。煤矿区 Hg 污染总体较非煤矿区高。

对 Pb 而言,非煤矿区和矿区污染指数 E_i 均值相差不大,但非煤矿区各采样点 Pb 污染较煤矿区离散程度较大。Zn,Cr 及 Ni 污染在煤矿区较非煤矿区严重。

在非煤矿区,从 7 种重金属潜在生态危害指数的均值来看,其潜在生态危害趋势为:Hg>Cd>As>Pb>Ni>Cr>Zn。而煤矿区潜在生态危害趋势为:Cd>Hg>As>Ni>Cr>Pb>Zn。

结合表 2 及表 5,从均值来看,煤矿区多种重金属潜在生态危害指数(I_R)污染级别为中等生态危害,而非煤矿区则为轻微生态危害。

表 5　黔西煤矿区及非煤矿区潜在生态风险评价

研究分区	样品号	污染指数 E_i							I_R
		As	Cd	Hg	Pb	Zn	Cr	Ni	
非煤矿区	1	41.00	26.85	36.80	0.32	0.93	2.87	2.86	111.63
	2	36.00	57.90	52.80	6.35	0.18	0.89	1.98	156.10
	3	7.59	59.70	47.47	3.49	0.29	1.38	1.54	121.46
	4	41.91	22.80	78.13	4.51	1.01	2.78	3.67	154.82
	均值	31.63	41.81	53.80	3.67	0.60	1.98	2.51	136.00
煤矿区	5	8.62	100.20	164.80	3.17	0.71	0.85	12.89	291.23
	6	24.89	136.35	103.73	3.68	1.38	5.73	8.05	283.81
	7	7.69	69.75	69.07	3.94	1.23	3.60	1.19	156.46
	8	38.71	133.80	57.87	2.41	1.59	3.74	11.75	249.86
	均值	19.98	110.03	98.87	3.30	1.23	3.48	8.47	245.34

3.3　模糊数学法评价结果

每个土样选取 7 个参评因子,分别为 As,Cd,Hg,Pb,Zn,Cr 与 Ni。求算出各个参评因子相应隶属度的数值,列出关系模糊矩阵;按照权重模糊公式计算,列出对应关系模糊矩阵。由最大隶属度可判断出区域土壤重金属的质量级别。以 1 号土样为例计算出关系模糊矩阵,矩阵如下:

$$\boldsymbol{R}_1=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0.47 & 0.53\\ 0 & 0.73 & 0.27\\ 1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 0.61 & 0.39\end{bmatrix} \tag{5}$$

由上述 1 号样关系矩阵可见,As,Pb 和 Zn 隶属度为一级,污染最轻,其余重金属可通过比较级别的隶属度大小确定重金属污染等级。按照上述方法计算出其余土样关系模糊矩阵,再求出每个参评因子的权重,列出权重模糊矩阵。各土样重金属权重见图 2。由图 2 可见,非煤矿区(1,2,3 及 4 号)中 As,Cd 及 Hg 这 3 种重金属权重比例均较大,反映该种重金属污染为较严重。而煤矿区(5,6,7 及 8 号)则是 As,Cd,Hg 及 Cr 污染较为严重。

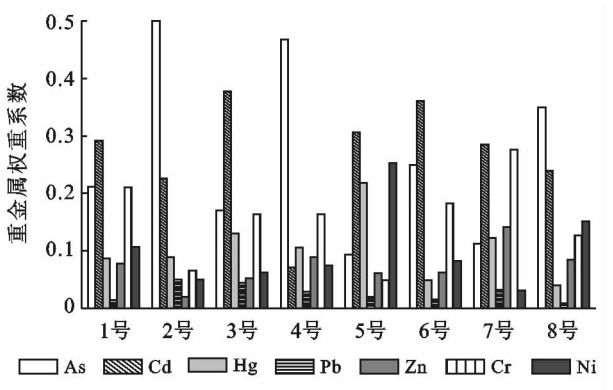


图 2　研究区各土样重金属权重

评价方法采用单因素决定模型和加权平均模型综合评价,根据范明毅等[13]的计算公式及算法,并结合前面计算出的结果,求出评价分值。评价分值可直观地判断出环境质量污染程度,增加了可比性。模糊数学法评价结果见表 6。

表 6 研究区基于模糊数学的两种模型评价效果

评价模型	评价指标	非煤矿区				煤矿区			
		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号
单因素决定模型	一级隶属度	0.13	0.11	0.25	0.206	0.21	0.15	0.21	0.18
	二级隶属度	0.43	0.28	0.55	0.206	0.21	0.36	0.43	0.33
	三级隶属度	0.43	0.61	0.20	0.588	0.58	0.49	0.36	0.49
	评价分值	71.33	64.35	80.99	65.91	66.45	68.72	75.27	69.13
	等 级	二级	三级	二级	三级	三级	三级	二级	三级
加权平均模型	一级隶属度	0.22	0.24	0.60	0.33	0.37	0.10	0.32	0.17
	二级隶属度	0.46	0.23	0.35	0.20	0.12	0.36	0.59	0.27
	三级隶属度	0.32	0.53	0.05	0.47	0.51	0.54	0.09	0.56
	评价分值	77.07	68.78	94.72	74.27	74.15	66.90	84.02	66.28
	等 级	二级	三级	一级	二级	二级	三级	二级	三级

由表 6 可见，两种评价方法的最高分均是 3 号样。单因素决定模型评价显示，污染程度为：2 号＞4 号＞5 号＞6 号＞8 号＞1 号＞7 号＞3 号，总体而言，非煤矿区污染大于煤矿区。由加权平均模型评价分值来看，污染程度为：8 号＞2 号＞6 号＞5 号＞4 号＞1 号＞7 号＞3 号，可认为煤矿区污染大于非煤矿区。两种结果都表明 3 号土样污染程度最清洁，在单因素决定模型中其污染的二级贡献率为 0.55，加权平均模型则为 0.35，两种评价结果一样，但等级并不一样。此外，4 号和 5 号土样，两种评价方法结果的等级也不一样。

3.4 风险编码评价结果

土壤中重金属风险指数如图 3 所示，煤矿区 Cd，Cr，Cu，Mn，Ni，Pb，Zn 潜在风险指数分别为 69.17%，7.97%，8.24%，40.10%，45.29%，53.70% 及 29.90%，非煤矿区 Cd，Cr，Cu，Mn，Ni，Pb，Zn 潜在风险指数分别为 16.40%，7.51%，1.71%，3.46%，33.96%，49.73% 及 7.40%。煤矿区中 Cd 潜在风险指数最高，根据风险编码评价，其处于极高风险，其次 Pb 也处于极高风险，Ni 则处于高风险。非煤矿区中 Pb 潜在风险指数最高，处于高风险，Ni 和 Cd 分别为高风险和中等风险。

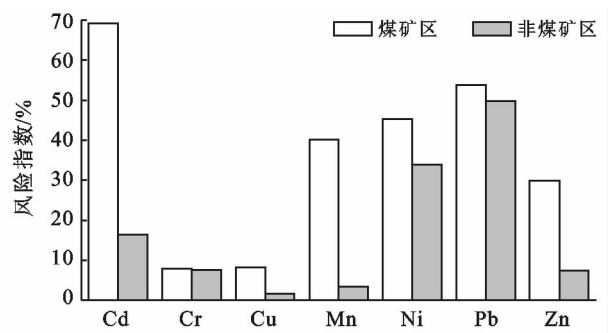


图 3 研究区土壤中重金属风险指数

3.5 富集系数法评价结果

富集系数可体现出植物体内富集重金属的情况，某些富集重金属系数较高的植物可用于矿区重金属污染修复。富集系数大于 1，表示植物仅仅可以保留，但不能富集重金属，属于规避型植物；富集系数大于 1，表示植物可以富集重金属，可视为富集型植物[17]。富集系数越大，则表示富集能力越强。由表 7 可见，对 As 而言，仅有蜈蚣草富集系数大于且远大于 1。火棘、构树、盐肤木、马桑及金丝梅等煤矿区植物对 Cd 富集系数大于 1，表示可对 Cd 进行富集。白蒿及马桑对 Pb 富集系数大于 1，表明该种植物对 Pb 有富集能力。此外，均未发现煤矿区周边植物有对 Hg，Zn，Cr 及 Ni 富集。

4 讨论与结论

(1) 测定结果与 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》Ⅰ级标准相比较，煤矿区土壤已遭受重金属污染且污染程度高于非煤矿区。煤矿区除 Pb 外，6 种重金属平均含量均超过背景值。非煤矿区遭受轻微程度 Hg，Cd，As 污染，非煤矿区重金属污染可能是由于旅游活动、燃煤及大气沉降等人为因素，而煤矿区污染源可能主要来自采矿活动向周边排放的酸性矿山废水及堆积的废弃煤矸石。

土壤有机质可影响土壤的物理结构及化学性质，可促进土壤团粒结构形成，有利于植物对土壤的养分吸收。煤矿区土样有机质含量较低，可能是由于上述样点距离矿区较近，土壤所含有的重金属与有机质发生络合与螯合作用，降低该区域的有机质含量，而非煤矿区距离矿区较远的土壤样品有机质含量则处于很高级别，表明有机质分布与其地理位置有关。土壤酸碱度对土壤肥力及植物生长影响极大，煤矿区周边土壤酸度较高可能是由于采矿活动产生的大量酸性矿山废水向矿区周边排放，从而导致土壤 pH 值较低。

表 7　黔西煤矿区周边植物富集重金属情况

植物	植物体重金属含量及富集系数(BCF)						
	As	Cd	Hg	Pb	Zn	Cr	Ni
马桑 1	0.218 8	0.175 0	0.042 6	32.566 1	19.102 4	10.771 3	6.783 3
BCF	0.007 3	0.239 7	0.115 2	1.410 4	0.155 9	0.068 8	0.100 3
水麻叶 1	0.389 6	0.027 6	0.013 7	19.721 2	35.509 2	3.428 7	6.384 3
BCF	0.013	0.037 8	0.036 9	0.854 1	0.289 8	0.021 9	0.094 4
金丝桃	0.068 9	ND*	0.165 4	4.269 3	28.181 9	4.117 5	3.739 9
BCF	0.002 3	—	0.447	0.184 9	0.23	0.026 3	0.055 3
灯苔桃	0.206 8	ND*	0.126 2	ND*	48.632 2	4.602 9	6.999 7
BCF	0.006 9	—	0.341	—	0.396 9	0.029 4	0.103 5
白蒿	0.245 8	0.246 1	0.008 5	ND*	40.336 9	5.996 2	8.832 5
BCF	0.008 2	0.337 1	0.023	—	0.329 2	0.038 3	0.130 6
蜈蚣草	576.386 0	0.099 1	0.039 2	7.432 7	26.123 4	3.068 6	3.821 1
BCF	19.232 1	0.135 7	0.106	0.321 9	0.213 2	0.019 6	0.056 5
水麻叶 2	1.330 7	0.103 4	0.045 7	ND*	82.854 8	2.645 9	27.870 3
BCF	0.044 4	0.141 6	0.123 6	—	0.676 2	0.016 9	0.412 1
凤尾蕨	0.878 1	0.838 3	0.170 5	ND*	96.860 0	ND*	35.255 5
BCF	0.029 3	1.148 4	0.460 7	—	0.790 5	—	0.521 3
悬钩子	0.785 2	0.224 7	0.012 8	ND*	18.673 6	ND*	41.504 5
BCF	0.026 2	0.307 8	0.034 7	—	0.152 4	—	0.613 7
火棘	ND*	0.883 5	0.028 6	ND*	29.149 9	ND*	33.280 7
BCF	—	1.210 3	0.077 2	—	0.237 9	—	0.492 1
荚蒾	0.140 9	ND*	0.014 3	5.331 5	81.788 8	ND*	99.443 2
BCF	0.004 7	—	0.038 6	0.230 9	0.667 5	—	1.470 4
箭竹	0.161 8	0.147 2	0.017 4	ND*	15.120 2	0.829 8	3.807 6
BCF	0.005 4	0.201 7	0.047	—	0.123 4	0.005 3	0.056 3
野花椒	0.024 0	0.218 3	0.028 3	3.214 1	30.938 8	1.017 6	6.181 4
BCF	0.000 8	0.299 1	0.076 4	0.139 2	0.252 5	0.006 5	0.091 4
山葡萄	0.344 7	0.039 4	0.032 6	ND*	14.691 3	ND*	3.726 4
BCF	0.011 5	0.054	0.088 1	—	0.119 9	—	0.055 1
盐肤木 1	0.215 8	0.211 0	0.003 3	16.587 9	24.334 5	ND*	3.138 0
BCF	0.007 2	0.289 1	0.008 8	0.718 4	0.198 6	—	0.046 4
白蒿	0.188 8	0.116 0	0.038 0	25.179 6	55.089 5	ND*	4.943 8
BCF	0.006 3	0.158 9	0.102 8	1.090 5	0.449 6	—	0.073 1
构树	0.197 8	1.071 3	0.038 0	15.449 5	31.428 9	ND*	5.302 2
BCF	0.006 6	1.467 6	0.102 8	0.669 1	0.256 5	—	0.078 4
盐夫木 2	3.845 2	2.104 7	0.242 5	ND*	32.396 9	15.155 0	4.889 6
BCF	0.128 3	2.883 2	0.655 3	—	0.264 4	0.096 8	0.072 3
杉木	4.837 2	ND*	ND*	10.695 3	11.811 9	ND*	3.442 4
BCF	0.161 4	—	—	0.463 2	0.096 4	—	0.050 9
棣木	2.448 5	ND*	ND*	17.850 9	90.427 1	26.740 4	10.333 9
BCF	0.081 7	—	—	0.773 1	0.738	0.170 8	0.152 8
马桑 2	7.327 7	1.206 5	ND*	1.254 7	23.121 4	9.565 8	0.405 8
BCF	0.244 5	1.652 7	—	28.971 0	0.188 7	0.061 1	0.006
青冈	0.710 3	ND*	ND*	ND*	22.815 1	12.290 0	18.970 2
BCF	0.023 7	—	—	—	0.186 2	0.078 5	0.280 5
金丝梅	0.908 1	4.421 5	ND*	ND*	23.329 7	2.019 6	9.502 0
BCF	0.030 3	6.056 9	—	—	0.190 4	0.012 9	0.140 5
悬钩子	2.193 8	ND*	0.156 3	ND*	47.125 0	4.916 0	5.809 4
BCF	0.073 2	—	0.422 3	—	0.384 6	0.031 4	0.085 9
煤矿区重金属均值	29.97	0.73	0.37	23.09	122.53	156.56	67.73

注:“ND*”表示未检出;BCF 为富集系数。

非煤矿区也为酸性土壤，这是由于以上样点处于杜鹃林，杜鹃林土壤一般呈酸性[6]。煤矿区全磷含量较为丰富，而非煤矿区全磷则处于中下水平，但王丽[18]的研究表明矿区全磷含量较低，产生的差异可能与人为活动及地理位置有关。两区域速效磷含量则处于很低水平，有研究认为[19]速效磷含量与有机质含量存在不显著的负相关，且 pH 值越大，速效磷可能会越大，因而可能是由于有机质含量较高与 pH 值较低造成该区域有效磷含量过低。杜鹃林（非煤矿区）全钾含量均高于非杜鹃林（煤矿区）并处于高水平，这与乙引等[6]人研究结果相符。土壤中水解氮的含量可反映土壤供氮水平，两区域水解氮含量均处于中下及以下水平，初步认为研究区域土壤供氮能力较弱。综上所述，初步认为煤矿区土壤可能存在缺磷、缺钾及缺氮问题，而非煤矿区土壤可能存在供磷、供氮不足。

（2）潜在生态危害评价结果显示，Cd，As 及 Hg 均为非煤矿区及煤矿区较为严重的 3 种重金属。由模糊数学评价法计算出的权重值可得出，非煤矿区的 Cd，As 及 Hg 较为严重，而煤矿区则是 Cd，As，Hg 及 Cr。两者在非煤矿区评价结果一致，在煤矿区评价结果基本一致。此外，两者对煤矿区重金属评价，煤矿区存在重金属污染并以 Cd，As，Hg 较为严重，其结果与僮祥英等人[5]研究结果相符。基于模糊数学法两种评价方法的结果存在差异，其隶属度也不完全一致。这是由于单因素评价模型只考虑最突出因素，弱化了其它因素，其出发点是期望体现单因素否决情况；加权平均模型在考虑最突出因素时，同时综合考虑了其它参评因素，再加上重金属权重对所有参评因素兼顾，加权平均模型更能体现各个参评因子对土壤环境质量影响的情况[13]。潜在生态危害评价法及模糊数学法加权平均模型结果均显示，煤矿区存在重金属污染且污染程度显著高于非煤矿区。而模糊数学法单因素决定模型评价结果表明非煤矿区重金属污染程度高于煤矿区，与前人研究、潜在生态风险评价及加权平均模型结果不符。

总之，煤矿区存在重金属污染，以 Cd，As，Hg 较为严重，且采用模糊数学法加权平均模型评价较单因素模型更为科学。

（3）煤矿区以 Cd 及 Pb 潜在风险指数最高，其偏高的原因可能来自采矿活动向周边土壤大量排放的酸性矿山废水及堆积煤矸石，而 Pb 污染源还可能来自运输煤的车辆。此外，其余煤矿区重金属潜在风险指数也较高，如 Mn 与 Zn 污染需要重视。非煤矿区以 Pb 及 Ni 潜在风险指数最高，其中 Pb 污染源可能由于旅游活动、汽车尾气等人为因素造成。上述方法与风险风险评估编码法结果存在较大差异，这可能是由于前者同时考虑了重金属的总量及其毒性，具有主观的加权性；后者通过重金属形态来评价其生物有效性，未综合考虑重金属绝对含量，若其总量很低，则即使风险等级较高，同样难以危害环境。故应兼顾重金属总量和形态两方面来对土壤中重金属进行评价，既可关注重金属总量很低但生物可利用性很高，又可兼顾重金属总量高而生物可利用性很低造成严重污染的情况[20]。

煤矿区周边土壤对环境构成的潜在风险顺序为：Cd＞Pb＞Ni＞Mn＞Zn＞Cu＞Cr，而非煤矿区顺序为：Pb＞Ni＞Cd＞Cr＞Zn＞Mn＞Cu。由于 Cd 是活性较强、易释放的重金属元素，容易带来二次污染，且易通过食物链富集传递危害体健康，Cd 污染需得到相关部门重视。

（4）一般认为重金属超富集植物需同时满足一下 3 个条件，即该植物地上部重金属含量是同一介质中非超富集植物地上部重金属含量 100 倍以上；地上部重金属含量大于根部；植物生长未受明显影响。此外，理想的超富集植物还有具有生长期短、适应能力强、能够富集 2 种或多种重金属等特点。对 As 而言，仅有蜈蚣草富集系数大于且远大于 1，这是由于蜈蚣草为 As 的超富集植物，其具有较强耐砷及富集砷的能力，并兼具生长速度快，生物量大，适应性比较强，分布广等特点[21]。火棘、构树、盐肤木、马桑、凤尾蕨及金丝梅等可对 Cd 进行富集。其中葛绪广等[22]人研究认为凤尾蕨可对 Cd 进行富集，邹春萍等[23]人的研究也证实了凤尾蕨对 Cd 具有富集能力，而凤尾蕨具有较耐寒特点，并广泛分布于中国各省地，所以可将其作为潜在富集 Cd 植物。此外，柏方敏[24]的研究认为青冈对 Cd 具有富集能力，本研究未发现这一现象，且其对气候条件反应敏感，并喜生于微碱性、中性及酸性土壤的石灰岩土壤上，限制了其在修复 Cd 污染的应用。马桑及白蒿对 Pb 有富集作用，仅发现有苏焕珍等[25]对马桑富集 Pb 的相关研究，且认为马桑可对 Pb 进行富集，马桑具有很强的适应，对土壤条件的要求较低，可生长在干旱的丘陵和瘠薄的山地，广泛分布于云南、贵州、四川、湖北、陕西、甘肃、西藏等省份，因此马桑可作为 Pb 污染治理的潜在植物。其余植物均未见报道，其富集情况仍需进一步研究。

本研究虽仅发现蜈蚣草为超富集植物（已被报道），但对当地煤矿区周边土壤重金属修复应以本地植物为主。因此，对当地而言，蜈蚣草可作为煤矿区

周边 As 污染的先行植物,凤尾蕨可作为修复 Cd 污染的先行植物,马桑可作为修复 Pb 污染的先行植物。所调查的煤矿区周边植物均未发现有对 Hg,Zn,Cr 及 Ni 有富集作用的植物。同时,相关部门应重视其它方式对当地煤矿区周边重金属污染治理,为旅游景区创建良好生态环境。

[参 考 文 献]

[1] Guo Lifang, Hu Haifeng. Influence Analysis of Coal Mining on the Ecological Environment[J]. Advanced Materials Research, 2014,962-965:45-50.

[2] Jucan V, Dumitrescu M, Iordan A R, at al. Influence of heavy metals on the environmental from Tarnita mining area[J]. Acta Chemica Iasi, 2016,24(1):1-19.

[3] 黄先飞,秦樊鑫,胡继伟.重金属污染与化学形态研究进展[J].微量元素与健康研究,2008,25(1):48-51.

[4] 谢志宜,张雅静,陈丹青,等.土壤重金属污染评价方法研究:以广州市为例[J].农业环境科学学报,2016,35(7):1329-1337.

[5] 僮祥英,杨玉琼,刘红.百里杜鹃矿区附近土壤重金属潜在生态风险及环境容量研究[J].安徽农业科学,2011,39(4):2146-2148.

[6] 乙引,陈训,陈雪鹃,等.贵州百里杜鹃国家森林公园综合科学考察[M].北京:科学出版社,2016,15-25.

[7] 郭笑笑,刘丛强,朱兆洲,等.土壤重金属污染评价方法[J].生态学杂志,2011,30(5):889-896.

[8] 陈优良,史琳,王兆茹.基于模糊数学的矿区土壤重金属污染评价:以信丰稀土矿区为例[J].有色金属科学与工程,2016,7(4):127-133.

[9] Liu Weitao, Ni Juncheng, Zhou Qixing. Uptake of heavy metals by trees: prospects for phytoremediation[J]. Materials Science Forum, 2013,744:768-781.

[10] 王英辉,祁士华,陈学军.金属矿山废弃地重金属污染的植物修复治理技术[J].中国矿业,2006,15(10):67-71.

[11] 刘丹丹,刘菲,缪德仁.土壤重金属连续提取方法的优化[J].现代地质,2015,29(2):390-396.

[12] 徐争启,倪师军,庹先国,等.潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J].环境科学与技术,2008,31(2):112-115.

[13] 范明毅,杨皓,黄先飞,等.喀斯特山区燃煤电厂土壤重金属污染评价[J].化工环保,2016,36(3):338-344.

[14] 刘宗平.环境重金属污染物的生物有效性[J].生态学报,2005,25(2):273-278.

[15] Huang Huajun, Yuan Xingzhong, Zeng Guangming, et al. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge[J]. Bioresour Technol, 2011,102(22):10346-10351.

[16] 汪文云,严重玲,张朝晖.贵州水银洞金矿五种蕨类重金属富集特性及其生态修复潜力研究(英文)[J].贵州师范大学学报:自然科学版,2010,28(4):97-102.

[17] Liu W X, Liu J W, Wu M Z, et al. Accumulation and translocation of toxic heavy metals in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) growing in agricultural soil of Zhengzhou, China[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2009,82(3):343-347.

[18] 王丽.神木矿区采煤对土壤和植被的影响[D].陕西 杨凌:西北农林科技大学,2012.

[19] 夏栋,许文年,赵娟,等.植被混凝土护坡基材 pH、有机质及其与速效养分的相关性分析[J].水土保持研究,2010,17(6):224-227.

[20] 范明毅,杨皓,黄先飞,等.典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J].中国环境科学,2016,36(8):2425-2436.

[21] 安志装,陈同斌,雷梅,等.蜈蚣草耐铅、铜、锌毒性和修复能力的研究[J].生态学报,2003,23(12):2594-2598.

[22] 葛绪广,张欢欢,陈琳,等.矿区蕨类植物重金属富集性调查研究:以黄石国家矿山公园为例[J].湖北师范大学学报:自然科学版,2017,37(1):8-11.

[23] 邹春萍,张佩霞,陈金峰,等.25 种观赏植物的重金属富集特性研究[J].广东农业科学,2015,42(12):66-72.

[24] 柏方敏.洞庭湖区不同防护林的生态功能及生态影响评价[D].湖南 长沙:中南林业科技大学,2010.

[25] 苏焕珍,刘文胜,郑丽,等.兰坪铅锌矿区不同污染梯度下优势植物的重金属累积特征[J].环境工程学报,2014,8(11):5027-5034.