

# 贵州兴仁煤矿开采旧址重金属 Cd、Hg 和 As 在常见蕨类及其根际土壤中的含量与积累特征研究

罗沐欣<sup>1,2</sup> 李盼<sup>3</sup> 许志东<sup>1,2</sup> 梁隆超<sup>3</sup> 仇广乐<sup>2,\*</sup>

(1.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;  
2.中国科学院大学,北京 100049; 3.贵州大学 资源与环境工程学院,贵阳 550025)

**摘要:** 本文对贵州兴仁某处煤矿区旧址自然定居的优势蕨类 7 科 10 属(分别为蕨菜、华中介蕨、栗蕨、狗脊、芒萁、顶芽狗脊、耳羽岩蕨、光里白、蜈蚣草和岭南铁角蕨)及其根际土壤重金属(Cd、Hg 和 As)含量进行了调查分析。结果表明 植物根际土壤 Cd 含量为 0.03~1.9 mg/kg,超过了国家土壤二级标准;Hg 和 As 含量分别为 0.5~15 mg/kg 和 537~5 330 mg/kg,均超过了国家土壤三级标准,其中 As 超标严重。蕨类植物中蜈蚣草富集 As 效果最佳,地上部分 As 含量达 1 710 mg/kg,转运系数为 1.4。岭南铁角蕨地上部分 Cd 含量可高达 1 490  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,转运系数达 56,具有极强的 Cd 富集能力。通过相关性分析发现,蕨类吸收 Cd 和 As 的量与根际土 pH 呈显著正相关关系( $P<0.05$ ),吸 Hg 量则与 pH 呈显著负相关( $P<0.05$ )。土壤中重金属的可交换态与蕨类对重金属的吸收总量均呈显著正相关关系( $P<0.05$ )。单因子污染指数法计算结果显示,废渣堆附近土壤 Hg 和 As 污染十分严重,其中 As 污染已扩散到下游区域。潜在生态风险程度评估表明,该煤矿区重金属 Cd、Hg 和 As 复合污染严重,其高风险程度应引起相关部门重视。

**关键词:** 煤矿区; 重金属; 蕨类; 污染特征; 生态风险

中图分类号: P595; X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)05-0629-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.110

随着我国大规模采矿业的发展,在给经济带来巨大经济效益的同时,生态环境亦遭到不同程度的破坏。煤矿开采产生的废水和煤矸石,若未经妥善处理而直接排放到环境中会直接或间接地造成环境重金属,如 Cd、Pb、Hg 和 As 等污染问题<sup>[1-2]</sup>。一旦农用土壤或养殖水域被污染,重金属会随着食物链进入人体,进而对人体造成健康风险<sup>[3]</sup>。

Brooks 等<sup>[4]</sup>首次提出重金属超富集植物的概念。因其能够大量积累土壤中过量的污染物,修复土壤时具有生态化、成本低和无二次污染的特点,所以寻找各重金属的超富集植物和探究此类植物的富集机理一直以来都是学术界研究的热点。针对重金属超富集植物的筛选,关注自然生长在古老矿区且生物量大的优势种群,无疑是一种理想的选择。在陆地生态系统的形成与演化过程中,蕨类植物是首先征服陆地生态环境的先锋<sup>[5]</sup>,且已发现多种超富集重金属的蕨类,如蜈蚣草<sup>[6]</sup>、粉背蕨<sup>[7]</sup>、宝山堇菜<sup>[8]</sup>等。

鉴于此,笔者对贵州兴仁某煤矿区旧址进行了蕨类植物资源的调查和筛选,并对根际土壤中 Cd、Hg 和 As 的污染情况进行评估。同时探讨了不同蕨类对土壤 Cd、Hg 和 As 的超富集特征,以求为今后开展相关研究奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

兴仁县位于贵州省西南部,是滇、黔和桂三省结合部的中心县,属低纬高原北亚热带温和湿润季风气候,雨量充沛,年均降水量 1 320.5 mm,年平均无霜期 281 天,平均气温为 15.2  $^{\circ}\text{C}$ 。兴仁县矿产资源丰富,其中煤炭已探明可采量为 22.6 亿吨,远景储量超过 45 亿吨,因而该地区素有“兴仁煤田”之称<sup>[9]</sup>。本研究所选区域位于兴仁县雨樟镇交乐村附近一处煤矿开采旧址,地理位置为 25 $^{\circ}$ 21'14.36"~25 $^{\circ}$ 22'2.53"N,105 $^{\circ}$ 8'40.27"~105 $^{\circ}$ 9'21.21"E。此开矿旧址及附近堆积了大量煤矸石和废渣,周围鲜

收稿日期: 2019-01-28; 改回日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41573135)。

第一作者简介: 罗沐欣(1993-),男,硕士研究生,研究方向为环境植物修复。E-mail: 470793871@qq.com。

\* 通讯作者: 仇广乐(1971-),男,博士,研究员,研究方向为矿山环境中汞及其他重金属生物地球化学循环与植物修复。E-mail: qiuguangle@vip.skleg.cn。

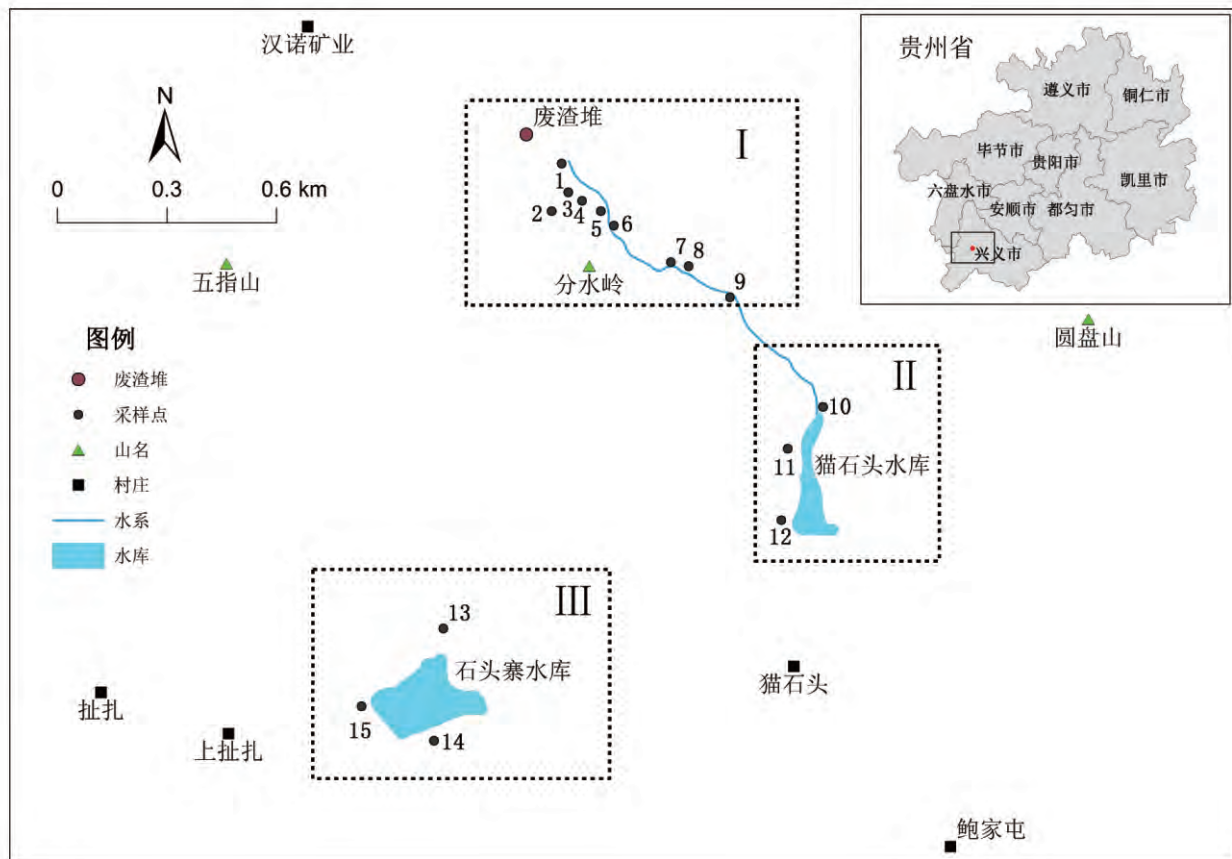


图1 研究区域与采样点位置

Fig.1 Location of the study area and sampling sites

有人为活动痕迹。

## 1.2 样品采集

于2017年8月在兴仁煤矿区不同废弃地采集生长在渣堆附近及废水沟周边自然定居的优势蕨类,共布设三个采样区域。区I在渣堆附近,区II在离废渣堆较近的猫石头水库周围,区III在石头寨水库附近,为对照点。在采集植物的同时采集根际土壤,共采集蕨类36株,分别为蕨菜(*Pteridium aquilinum*)4株、华中介蕨(*Deparia okuboana*)3株、栗蕨(*Histiopteris incisa*)9株、狗脊(*Woodwardia japonica*)4株、芒萁(*Dicranopteris pedata*)6株、顶芽狗脊(*Woodwardia unigemmata*)4株、耳羽岩蕨(*Woodsia polystichoides*)2株、光里白(*Diplazium chinense*)2株、蜈蚣草(*Pteris vittata*)1株和岭南铁角蕨(*Asplenium sampsonii*)1株。所采蕨类分属于7个科,为碗蕨科13株、凤尾蕨科1株、乌毛蕨科8株、里白科8株、蹄盖蕨科3株、岩蕨科2株和铁角蕨科1株。采样点分布情况如图1所示。

## 1.3 植物与土壤的样品前处理与测定方法

植物样品先用超声清洗仪洗净,再放于温度为

50℃的烘箱中烘干后用粉碎机磨细备用。土壤样品经自然风干后磨细,过200目筛后备用。

植物: Cd、As 采用相同的消解方法,即称取植物样品100 mg于特氟龙消解罐内杯中,加入3 mL硝酸和0.4 mL氢氟酸,然后放入烘箱中160℃的温度持续加热36 h,取出后放于电热板加热赶酸(As的测定需在加入2 mL过氧化氢)。随后加入1 mL硝酸消解并进行二次赶酸。二次赶酸完全后,准确加入3 mL硝酸和2 mL超纯水,于150℃下持续加热12 h。消解液用TAS-900原子吸收石墨炉进行测量,As另外用1 g/L的硝酸镍作为基质改进剂。测Hg用Lumex操作,并基于标准曲线进行测量。

土壤: 与植物总量测量相同,但土壤称样量为50 mg,且第一次加酸量为3 mL硝酸和0.8 mL氢氟酸。

土壤可交换态: 土壤中可交换态Cd、Hg的方法为准确称取5 g样品,加入25 mL浓度为0.1 mol/L的CaCl<sub>2</sub>。随后将其放在振荡机上振荡1 h,最后过滤。As可交换态的提取方法为取2 g土壤于50 mL离心管中,加入20 mL浓度为0.5 mol/L的NaHCO<sub>3</sub>

后将其置于 250 r/min 的振荡机上工作 2 h, 过滤。Cd 和 As 的测量同植物, Hg 用加拿大 Tekran 公司产的冷原子荧光分析仪( Tekran 2500 CVAFS 汞分析仪) 测量。

土壤 pH: 称取 3 g 土于离心管中, 按 1:5 的土液比比例加入 15 mL 超纯水后搅拌均匀, 用雷磁 PHS-3C 型 pH 计直接进行测量。

数据质量控制: 样品中应有空白样和加标样, 保证测定回收率为 80% ~ 120%。实验中的水均为超纯水, 所有试剂为分析纯或优级纯。每个样品测三次, 且每 15 个样品设置两个平行样, 所测样品之间的相对标准偏差小于 5%。

### 1.4 数据分析与统计方法

#### 1.4.1 植物富集能力评价

富集系数 BCF、转运系数 TF 和植物体内重金属含量, 是衡量植株是否拥有超富集潜力的指标, 计算公式如下:

$$BCF =$$

$$\frac{\text{植物地上部分重金属含量} + \text{植物地下部分重金属含量}}{\text{根际土中重金属含量}} \quad (1)$$

$$TF = \frac{\text{植物地上部分重金属含量}}{\text{植物地下部分重金属含量}} \quad (2)$$

$$\text{植物体内重金属含量} =$$

$$\frac{\text{地上部分含量} \times \text{称样量} + \text{地下部分含量} \times \text{称样量}}{\text{总称样量}} \quad (3)$$

#### 1.4.2 单因子评价

采用单一元素污染评价的单因子指数法, 公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{C_0} \quad (4)$$

式中  $P_i$  为单项污染指数,  $C_i$  为土壤中重金属的实测含量,  $C_0$  为某污染物参比值, 本文采用贵州省土壤重金属背景值为参比值<sup>[10]</sup>, 即 Cd、Hg 和 As 参比值分别为 0.66、0.11、20 mg/kg。污染等级划分为 5 个等级<sup>[11]</sup>, 如表 1 所示。

表 1 单因子污染指数等级划分

Table 1 Single factor pollution index

污染指数	污染程度	污染水平	等级
$P_i \leq 0.7$	安全	清洁	I
$0.7 < P_i \leq 1$	警戒	尚清洁	II
$1 < P_i \leq 2$	轻污染	土壤污染物超过背景值, 作物开始受到污染	III
$2 < P_i \leq 3$	中度污染	土壤、作物受到中度污染	IV
$P_i > 3$	重度污染	土壤、作物受污染已相当严重	V

#### 1.4.3 潜在生态风险指数法

传统的 Hakanson 法, 是土壤(沉积物)重金属污染研究中常用的风险评估方法<sup>[12]</sup>, 既能反映某特定环境中单一污染物产生的影响, 又能反映多种污染物的综合影响, 公式如下:

$$C_d = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_n} \quad (5)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (6)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times C_f^i) \quad (7)$$

式中,  $C_f^i$  为某重金属的单项污染系数,  $C_i$  为土壤中某重金属的实测值,  $C_n$  为某重金属的参比值, 本文采用贵州省土壤重金属背景值为参比值。  $C_d$  为综合污染系数,  $T_r^i$  和  $E_r^i$  分别为单项重金属毒性响应参数和潜在的生态风险系数,  $RI$  为潜在生态风险指数。Cd、Hg 和 As 的毒性响应参数为 30、40 和 10<sup>[13]</sup>。土壤重金属潜在生态风险分级标准<sup>[12-13]</sup> 如表 2 所示。

表 2 重金属潜在生态风险分级标准

Table 2 Grading standards of potential ecological risks of heavy metals in soils

单项潜在生态风险指数	潜在生态风险等级	综合潜在生态风险指数	潜在生态风险等级
$E_r^i \leq 40$	低	$RI \leq 150$	低
$40 < E_r^i \leq 80$	中	$150 < RI \leq 300$	中
$80 < E_r^i \leq 160$	较高	$300 < RI \leq 600$	较高
$160 < E_r^i \leq 320$	高	$RI > 600$	很高
$E_r^i > 320$	很高		

表 3 根际土中 Cd、Hg 和 As 含量

Table 3 Concentrations of Cd, Hg, and As in rhizosphere soils

区域	Cd 含量/(mg/kg)		Hg 含量/(mg/kg)		As 含量/(mg/kg)	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
I	0.03±0.01~1.9±0.2	1.1	0.5±0.1~15±1.4	3.8	537±84~5 333±99	1 799
II	1.2±0.2~2.3±0.07	1.7	0.04±0.01~0.2±0.01	0.09	361±34~1 078±110	749
III	0.09±0.02~1.6±0.1	1.05	0.08~0.1±0.02	0.09	351±12~1 156±70	684

表 4 所采蕨类中 Cd、Hg 和 As 的富集特征  
Table 4 Enrichment characteristics of Cd, Hg, and As in samples

种类	Cd 含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$				Hg 含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$				As 含量/ $\text{mg}/\text{kg}$						
	范围	均值	地上部分	BCF	TF	范围	均值	地上部分	BCF	TF	范围	均值	地上部分	BCF	TF
蕨菜	127~255	188	42~140	0.09~0.23	0.10~0.75	64~149	81	14~26	0.05~0.31	0.26~3.9	131~275	203	111~437	0.02~0.31	0.26~1.6
蜈蚣草	112.8	113	68	0.06	0.44	114	114	44	0.34	1.4	1462	1462	1713	0.34	1.4
栗蕨	26~111	57	20~83	0.03~2.8	0.21~2.5	34~298	145	18~62	0.05~0.35	0.66~5.3	67~438	253	67~507	0.05~0.45	0.66~5.3
狗脊	28~404	189	28~534	0.02~0.30	0.19~1.9	103~286	119	20~80	0.05~0.45	0.35~2.1	126~258	196	112~245	0.05~0.13	0.35~2.1
芒萁	125~211	166	180~288	0.08~0.49	1.7~4.5	23~300	117	12~217	0.03~0.99	0.09~1.3	88~518	282	72~402	0.03~0.99	0.09~1.3
华中介蕨	129~580	343	162~472	0.25~1.5	0.37~1.7	60~120	85	16~24	0.09~0.33	0.94~1.1	92~379	194	95~367	0.09~0.33	0.94~1.1
顶芽狗脊	40~57	50	27~53	0.03~0.06	0.31~1.2	92~505	202	8.3~64	0.14~0.24	0.67~0.94	130~512	350	110~409	0.14~0.24	0.67~0.94
耳羽岩蕨	141~571	356	103~902	0.12~0.45	0.57~3.7	30~108	69	20~31	0.16~1.1	1.4~2.6	245~377	311	354~442	0.16~1.1	1.4~2.6
光里白	111~341	226	71~289	0.10~0.18	0.47~0.73	34~279	157	18~36	0.05~0.13	0.37~0.85	119~237	178	109~128	0.05~0.13	0.37~0.85
岭南铁角蕨	757	757	1490	0.47	56	33	33	21	0.36	0.34	237	237	119	0.36	0.34

#### 1.4.4 数据处理

采用统计分析软件 Excel、SPSS 和 Origin 对土壤、植物重金属含量及部分理化性质进行统计和相关分析,制表用 Excel 软件,绘图用 Origin 相关分析用 SPSS 进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤中重金属含量

表 3 为所采集三个区域的蕨类对应根际土中三类重金属含量。区 I 土壤各重金属含量显著高于其它区,Cd 含量为 0.03~1.9 mg/kg,均值为 1.1 mg/kg; Hg 含量为 0.5~15 mg/kg,均值为 3.8 mg/kg; As 含量为 537~5330 mg/kg,均值高达 1799 mg/kg。Cd 含量多高于 1 mg/kg,超过了国家土壤环境质量二级标准 0.3 mg/kg(GB15618-1995);约 76%土壤样品中 Hg 含量超过国家土壤环境质量三级标准 1.5 mg/kg;而 As 含量远远超过国家土壤环境三级标准 30 mg/kg(水田)或 40 mg/kg(旱地)。这说明对煤矿资源的开采导致了重金属复合污染物的大量排放<sup>[14]</sup>。

区 II 较区 I 远离煤矿渣堆积区,但受到了矿山酸性废水的影响。区 II 土壤 Hg 和 As 含量呈显著降低特征,但 As 含量均值仍高达 749 mg/kg,与此不同的是土壤 Cd 含量明显升高,均值为 1.7 mg/kg,最大值为 2.3 mg/kg。比较区 I 和区 II,区 III 土壤重金属含量降低明显,但 As 的污染依然严重,此现象可能与贵州境内的高 As 地质背景有关<sup>[15]</sup>。

### 2.2 不同蕨类重金属含量特征

蕨类体内各重金属含量如表 4 所示,不同蕨类 Cd 含量为 26~757  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,近 50%蕨类的转运系数 TF 大于 1。在此次调查中发现,华中介蕨体内 Cd 含量较高,分别为 129、580 和 320  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,且呈现 BCF 和 TF 较高的现象,分别达 1.5 和 1.7。这说明华中介蕨有一定的 Cd 富集潜力。值得关注的是,岭南铁角蕨有更强的 Cd 富集能力,自然条件下其地上部分 Cd 含量高达 1490  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,地下部分 Cd 含量为 27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,转运系数高达 56,可定义其为潜在的 Cd 超富集植物。

蕨类体内 Hg 含量为 23~505  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其 BCF 小于 0.5,介于 0.01~0.1 之间,其中 9 株植物的 TF 大于 1。考虑到所调查土壤的 Hg 含量普遍高于 1 mg/kg,最高可达 15 mg/kg,而蕨类体内 Hg 含量较低,这可能暗示了所调查蕨类对 Hg 的吸收能力较

弱,也可能是煤矿区的 Hg 主要以残渣态的形式存在<sup>[16]</sup>, 从而不利于植物吸收所致。

蕨类体内 As 的含量为 67~1 462  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 约 50% 的蕨类 TF 大于 1。蜈蚣草在所采集蕨类样品中对 As 富集效果最好, 地上部分和地下部分含量分别为 1 710 和 1 210  $\text{mg}/\text{kg}$ , 与传统结果一致<sup>[6]</sup>。相关研究报道了蜈蚣草体内有独特的耐 As 基因——编码亚砷酸转运蛋白的 ACR3 基因<sup>[17]</sup>, 我们的调查结果也进一步验证了蜈蚣草富集砷存在普遍性。这为未来在研究区开展砷污染土壤的植物修复工作提供了可能。

### 2.3 相关性分析

#### 2.3.1 植物体内各重金属总含量与根际土 pH 的相关性

图 2 可以看出, 蕨类植物体内各重金属含量与根际土的 pH 均存在一定相关性。其中蕨类的 Cd、As 含量与根际土 pH 呈正相关, Hg 含量与根际土 pH 呈负相关。过酸的土壤可能对植物的生长产生了不利的影响, 也可能由于 pH 改变了土粒与重金属之间的吸附性<sup>[18]</sup>, 导致植物对重金属的吸收效果不佳。同时, pH 影响着重金属在环境中的形态。从形态转化而言, pH 越低越有利于碳酸盐结合态的重金属离子重新释放出来进入环境。但植物对土壤中重金属的吸收往往不只是水溶态和可交换态, 有研究发现存在植物吸收有机结合态的现象<sup>[19]</sup>。而土壤中重金属有机结合态的含量随土壤 pH 升高而升高<sup>[20]</sup>, 所以蕨类植物可能对土壤中 Cd 和 As 的有机结合态能够直接吸收利用。另外, 蕨类植物对 Hg 的吸收量随土壤 pH 的升高而减少, 这可能是 pH 升高致使土壤 Hg 可交

换态含量减少并且蕨类植物以吸收可交换态 Hg 为主导致。

#### 2.3.2 土壤中重金属可交换态与植物体内各重金属含量的相关性

重金属在土壤中的形态影响着其毒性及生物可利用性, 能被植物直接利用吸收的是可交换态(含水溶态)<sup>[21-22]</sup>。从图 3 可以看出, 土壤中重金属可交换态都与植物体内重金属含量呈正相关关系, 随着土壤中重金属可交换态的增多, 植物体内的重金属含量也增多。结合表 5 知, 土壤可交换态 Cd 含量为 28~266  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 可交换态 As 含量为 5.5~96  $\text{mg}/\text{kg}$ , 其显著影响了植物体内的 Cd 和 As 含量, 使植物体内 As 含量高, Cd 含量亦处于较高水平。对土壤中的 Hg 而言, 其可交换态含量低, 介于 0.02~0.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 从而导致了植物中 Hg 累积量低。

### 2.4 土壤重金属污染程度和风险评估

根据公式(4)~(7)结合表(1)与表(2), 计算各研究区域土壤中重金属污染的单因子评价和潜在生态风险指数, 结果如表 6 和表 7 所示。

由表 6 可知, 三个区域中的 As 都达到了重度污染水平, 说明煤矿开采确实为周围环境提供了大量的 As 源, 并且 As 能随着生产活动产生的废液进入到附近的水体从而进行大量的迁移。区 I 中 Hg 为重度污染水平, 表明煤矿开采活动进行的同时也让大量 Hg 暴露于周围环境之中。而区 II、III 的 Hg 污染等级处于警戒水平, 说明由于煤矿开采活动暴露于环境中的 Hg 主要集中在开采地附近。Cd 在三个区域中均处于轻污染与中度污染两个等级。

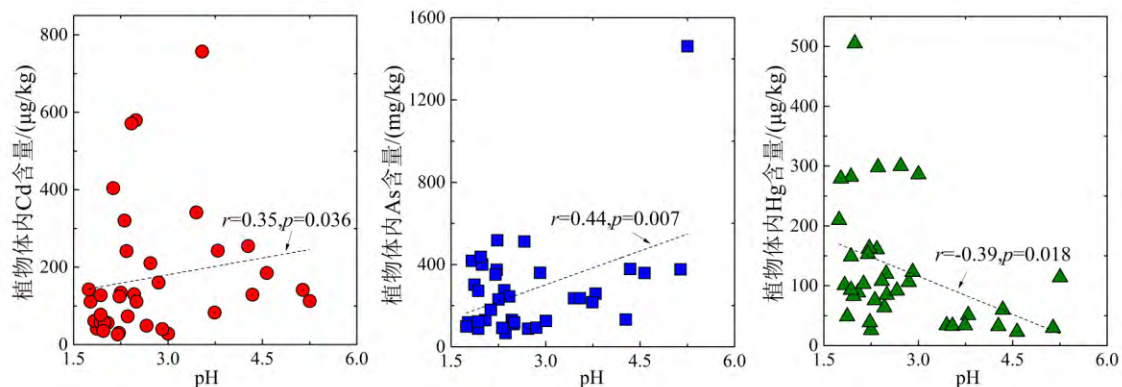


图 2 植物体内 Cd、Hg、As 含量与根际土 pH 相关分析图

Fig.2 Correlation between concentrations of Cd, Hg and As in plants and pH in rhizosphere soils

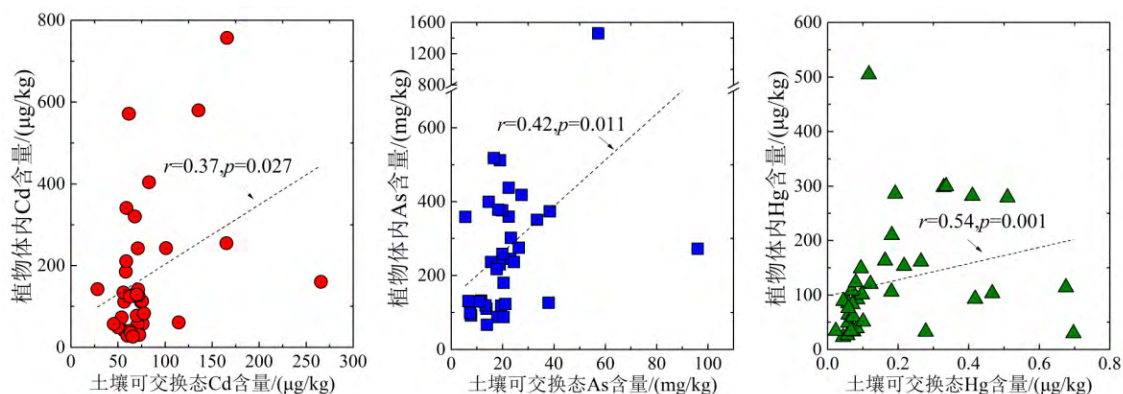


图3 植物体内 Cd、Hg、As 含量与其根际土中可交换态相关分析图

Fig.3 Correlation between concentrations of Cd , Hg and As in plants and exchangeable form in rhizosphere soils

表5 根际土中可交换态 Cd、Hg 和 As 的含量

Table 5 Concentrations of exchangeable Cd , Hg , and As in rhizosphere soils

区域	可交换态 Cd 含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		可交换态 Hg 含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		可交换态 As 含量/( $\text{mg}/\text{kg}$ )	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
I	28±1.4~266±1.4	74.3	0.02±0.003~0.7±0.05	0.2	6.7±1.7~96±12	23.5
II	58±4.2~154±5.8	96.6	0.03±0.006~0.07±0.003	0.1	5.5±0.2~12±1.6	11.6
III	70±0.4~166±3	101.9	0.07±0.02~0.7±0.1	0.2	16±3.2~20±0.6	18.4

表6 不同区域土壤重金属污染的单因子评价

Table 6 Assessment on pollution index of heavy metals in soils of different areas

区域	$P_{\text{Cd}}$			$P_{\text{Hg}}$			$P_{\text{As}}$		
	范围	均值	污染等级	范围	均值	污染等级	范围	均值	污染等级
I	0.05~2.82	1.70	轻污染 III	4.45~139.36	35.27	重度污染 V	26.87~266.65	89.93	重度污染 V
II	1.88~3.52	2.64	中度污染 IV	0.36~1.36	0.88	警戒 II	18.04~53.91	37.43	重度污染 V
III	0.14~2.42	1.60	轻污染 III	0.55~1.09	0.84	警戒 II	17.55~57.78	34.17	重度污染 V

表7 不同区域土壤重金属的潜在生态风险评价

Table 7 Assessment on potential ecological risk of heavy metals in soils of different areas

区域	$E_r^{\text{Cd}}$		$E_r^{\text{Hg}}$		$E_r^{\text{As}}$		$RI$	潜在生态风险等级
	范围	均值	范围	均值	范围	均值		
I	1.36~84.55	51.03	221.82~5574.55	1410.78	268.66~2666.53	899.34	2361.15	很高
II	56.36~105.45	79.09	14.55~54.55	35.15	180.43~539.12	374.32	488.56	较高
III	4.09~72.73	47.95	29.09~43.64	37.58	175.49~577.76	341.68	427.21	较高

由表7列出的各重金属单项潜在生态风险指数  $E_r^i$  结合表2的风险分级标准可以看出这三个区域的 Cd 均处于中潜在生态风险等级,三个区域的 As 和区 I 的 Hg 处于高潜在生态风险等级。综合潜在生态风险指数  $RI$  是各项潜在生态风险系数的加和,其反映了土壤中重金属的综合潜在风险程度。可以看出,区 I 重金属综合潜在风险程度很高,且 Hg 对  $RI$  值的贡献最为突出,其次是 As。区 II、III 的土壤重金属综合潜在风险程度为较高,并且都是 As 对  $RI$  值的贡献最多。

由上述分析可知,三个区域土壤中 As 的污染都

很严重,同时区 I 还遭受了较为严重的 Hg 污染。因此,这三个区域的污染问题应引起相关部门的重视并及时采取有效措施进行治理。

### 3 结论

本次调查研究了贵州兴仁一处煤矿开采旧址自然生长的蕨类体内 Cd、Hg 和 As 含量情况及其根际土壤重金属污染水平,探讨了不同蕨类对上述三种重金属的吸收与累积特征,获以下结论:

1) 煤矿区土壤重金属复合污染严重。在本次调查中发现该地区的 Cd、Hg 和 As 含量均超过了

应金属种类的国家最高级标准, 煤矿开采旧址(区 I) 的重金属污染水平严重, 潜在生态风险程度高, 而处于水流下游的区 II 和对照点区 III 的土壤亦存在严重的 As 污染。

2) 蕨类植物普遍对 As 有富集“共性”。各蕨类体内 As 含量高, 富集系数也较高, 转运系数多大于 1。蕨类植物对 Cd 有较佳的吸收能力, 岭南铁角蕨是潜在的 Cd 超富集植物, 华中介蕨亦存在一定的

Cd 富集潜力。

3) 土壤中重金属可交换态的含量及 pH 对蕨类富集重金属的影响比较显著, 因而在实际的植物修复过程中应对这两项进行重点调控。例如通过添加不会带来二次污染的试剂活化土壤中的重金属或改变土壤的酸碱度, 从而利于植物对重金属的吸收。

## 参 考 文 献

- [1] 李榜江. 贵州山区煤矿废弃地重金属污染评价及优势植物修复效应研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [2] 王幼奇, 白一茹, 王建宇. 引灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2714-2720.
- [3] 张金莲, 丁疆峰, 卢桂宁, 等. 广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2633-2640.
- [4] Brooks R R, Lee J, Reeves R D, et al. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7(1): 49-57.
- [5] 杨桂英. 蕨类植物修复重金属污染的应用研究进展[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(5): 10-14.
- [6] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. 科学通报, 2002(3): 207-210.
- [7] 汪结明, 王良桂, 樊亚珍, 等. 3种蕨类植物对锰污染土壤的耐受性及生理响应[J]. 复旦学报(自然科学版), 2016(3): 397-403.
- [8] 刘威, 束文圣, 蓝崇钰. 宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)——一种新的镉超富集植物[J]. 科学通报, 2003(19): 2046-2049.
- [9] 庞文品, 秦樊鑫, 吕亚超, 等. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. 应用生态学报, 2016, 27(5): 1468-1478.
- [10] Chen J, Wei F, Zheng C, et al. Background concentrations of elements in soils of China[J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, 57-58(1): 699-712.
- [11] Fang X B, Shi J, Liao X F, et al. Heavy metal pollution characteristics and ecological risk analysis for soil in *Phyllostachys praecox* stands of Lin'an[J]. Ying Yong Sheng Tai Xue Bao, 2015, 26(6): 1883-1891.
- [12] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [13] Xu Z. Calculation of heavy metal's toxicity coefficient in the evaluation of Potential Ecological Risk Index[J]. Environmental Science & Technology, 2008.
- [14] 刘文政, 李存雄, 秦樊鑫, 等. 高砷煤矿区土壤重金属污染及潜在的生态风险[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(7): 181-185.
- [15] 吴攀, 裴廷权, 冯丽娟, 等. 贵州兴仁煤矿区土壤表土与沉积物中砷的环境调查研究[J]. 地球与环境, 2006, 34(4): 31-35.
- [16] 毛海涛. 贵州典型矿区煤矸石自然风化过程中汞的环境效应初步分析[D]. 贵阳: 贵州大学, 2009.
- [17] Indriolo E. A Vacuolar arsenite transporter necessary for arsenic tolerance in the arsenic hyperaccumulating fern *Pteris vittata* is missing in flowering plants[J]. The Plant Cell, 2010, 6(22).
- [18] 郭晋君, 张沛, 杏艳, 等. pH 对土壤吸附重金属镉的影响[J]. 广东化工, 2013, 40(8): 116-117.
- [19] 化玉谨, 张敏英, 陈明, 等. 炼金区土壤中汞形态分布及其生物有效性[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 234-240.
- [20] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005(12): 1499-1502.
- [21] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004(2): 154-155.
- [22] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51.

## Concentrations and Accumulation of Cd , Hg and As in Common Pteridophytes and Their Rhizosphere Soils at an Abandoned Coal Mine in Xingren , Guizhou

LUO Muxinjian<sup>1 2</sup> , LI Pan<sup>3</sup> , XU Zhidong<sup>1 2</sup> , LIANG Longchao<sup>3</sup> , QIU Guangle<sup>2</sup>

( 1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China; 3. College of Resource and Environmental Engineering , Guizhou University , Guiyang 550025 , China)

**Abstract:** Concentrations of hazardous elements ( Cd , Hg and As) in dominant pteridophytes of 7 families and 10 genera ( *Pteridium aquilinum* , *Deparia okuboana* , *Histiopteris incisa* , *Woodwardia japonica* , *Dicranopteris pedata* , *Woodwardia unigemmata* , *Woodsia polystichoides* , *Diplazium chinense* , *Pteris vittata* and *Asplenium sampsonii*) and their rhizosphere soil at a coal mine site of Xingren , Guizhou province , were analyzed. The result showed concentrations of Cd in rhizosphere soils were 0.03–1.90 mg/kg and exceeded the national soil secondary standard. The concentrations of Hg and As were 0.5–15 mg/kg and 537–5330 mg/kg , respectively , and both exceeded the national soil third-level standard. Among collected pteridophytes , *Pteris vittata* exhibited a strong enrichment of As , the highest As concentration in their aboveground parts was as high as 1710 mg/kg and the transport coefficient reached 1.4. The concentration of Cd in aboveground parts of *Asplenium sampsonii* reached 1.49 mg/kg and the transport coefficient was 56 , showing a strong enrichment of Cd. The correlation analysis showed that the amounts of Cd and As accumulated by ferns were positively correlated with the pH of rhizosphere soils (  $P < 0.05$  ) and negatively correlated with Hg (  $P < 0.05$  ) . The exchangeable fraction of hazardous elements in soil was positively correlated with their total amounts in ferns (  $P < 0.05$  ) . The single factor pollution index showed that soils near the coal mining waste residue were heavily contaminated by Hg and As , and the latter spread to the downstream area. The potential ecological risk assessment showed that the combined pollution of Cd , Hg and As in the coal mining area was at the serious level , demanding public concerns.

**Key words:** coal mining area; heavy metals; pteridophyte; contamination; ecological risk