DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016061705

曹人升, 范明毅, 黄先飞,等。金沙燃煤电厂周围土壤有机质与重金属分析[J].环境化学,2017,36(2):397-407.

CAO Rensheng, FAN Mingyi, HUANG Xianfei, et al. Analysis of organic matter and heavy metals in soils around the coal-fired power plant in Jinsha[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2):397-407.

金沙燃煤电厂周围土壤有机质与重金属分析*

曹人升 范明毅 黄先飞1,2** 杨 皓1,3 张泽东1,3 胡继伟 秦樊鑫1

- (1. 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, 贵阳, 550001;
- 2. 贵州大学林学院, 贵阳, 550025 3. 贵州师范大学中国南方喀斯特研究院, 贵阳, 550001)

摘 要 对贵州金沙燃煤型电厂周围土壤有机质、重金属含量现状进行分析,并采用土壤生态风险预警评估对研究区土壤重金属污染进行生态风险评价.结果表明,土壤中有机质含量丰富,平均值为 41.54 g·kg⁻¹,处于1级(很丰富)水平,均未出现有机质含量处于缺乏或急缺的级别;有机质与重金属形态的相关性分析显示,有机质与各元素的多个形态都存在一定的相关性;土壤重金属生态风险预警评估表明:在所分析的元素中,单项生态风险指数处于无警以上级别的风险概率排序为:Hg>Cu=Pb>Zn>As=Cd;研究区综合指数处于无警级别的概率为 15.62%,而处于预警、轻警、中警、重警级风险的概率分别为 3.13%、40.63%、21.87%、18.75%.表明研究区土壤重金属污染大部分处于轻警以上级别,生态环境已受到一定破坏,应该加强对该地区的重金属污染进行治理.

关键词 重金属, 有机质, 影响, 预警评估.

Analysis of organic matter and heavy metals in soils around the coal-fired power plant in Jinsha

CAO Rensheng¹ FAN Mingyi¹ HUANG Xianfei^{1,2**} YANG Hao^{1,3}

ZHANG Zedong^{1,3} HU Jiwei¹ QIN Fanxin¹

 Guizhou Provincial Key Laboratory of Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China;
 Guizhou University, Guiyang, 550025, China;
 Institute of South China Karst, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China)

Abstract: The concentrations of organic matter and heavy metals (Hg, Cu, Pb, Zn, As and Cd) were analyzed in soils around a coal-fired power plant in Jinsha (Guizhou Province, China), and the ecological risks of these heavy metals were evaluated by using the ecological risk warning assessment. The results showed that the concentrations of organic matter in soils were high, with the average value up to 41.54 g·kg⁻¹, which met the threshold limit for the concentration of organic matter at level 1. The concentrations of organic matter in all the samples were above the level of shortage or urgent shortage. The results from the correlation analysis showed that there were some correlations between organic matter and speciation of the heavy metals. The results from the ecological risk warning assessment showed that the order for the risk probability of individual ecological risk index above the level of no alarm was: Hg>Cu=Pb>Zn>As=Cd. The comprehensive indices revealed that the probability was 15.62% for the sample locations at no alarm level, while the

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21407031).

²⁰¹⁶年6月17日收稿(Received: June 17, 2016).

^{*} 国家自然科学基金(21407031)资助.

^{* *} 通讯联系人,Tel:13639110513, E-mail:hxfswjs@gznu.edu.cn

probabilities were 3.13%, 40.63%, 21.87% and 18.75% for sample locations at the levels of early warning, light warning, medium warning and serious warning, respectively. The results indicated that the ecological environment in this area has been adversely affected to some extent, and thus the treatment of heavy metals pollution should be strengthened in the future.

Keywords: heavy metals, organic matter, effect, warning assessment.

土壤是人类生存与发展不可缺少的物质基础,也是支撑城市发展的空间及生态基础[1-2].随着工业 化和城市化的推进,土壤中重金属的积累越来越严重,从而对环境和生态系统造成危害,进入生态系统 中的重金属可以通过食物链传递损害人体健康,故土壤重金属污染成为当前备受关注的环境问题.有机 质作为土壤的重要组成部分,不仅是土壤肥力的主要指标,也是植物营养元素的源泉之一,且对土壤的 物理、化学和生物学性质都有很大的影响[34].有机质含量和组成不仅影响土壤重金属的积累,而且能与 重金属元素形成络合物,影响重金属的形态与迁移转化,进而影响土壤重金属的有效性[5].有机质与重 金属离子的络合、鳌合作用也能对水体中重金属离子的固定和迁移有着极其重要的影响,同时还具有一 定的还原能力,可促进土壤溶液中的汞和镉等金属与类金属元素形成硫化物而沉淀,减少水溶态含量, 从而降低毒性[6].因此,有关土壤有机质与重金属之间相互关系的研究对重金属污染防治与修复具有指 导意义.

近年来煤的燃烧与利用产生了大量气体污染物,并通过大气运输、沉降及地表径流等途径进入土壤 和水体中,对生态环境造成危害.随着燃煤量的增大,燃煤排放中重金属的危害已引起众多学者关注[7]. 单平等[8]应用统计学和地理信息系统方法分析了燃煤电厂周边表层土壤中汞含量的空间分布特性,结 果表明汞含量与当地背景值相比均有一定程度的增加,污染程度随着与电厂距离的增大而递减,同时受 主导风向影响呈现明显的条带分布,并对燃煤电厂周围土壤中汞的污染进行风险评价.方风满等[9] 探讨 了芜湖燃煤电厂周边水平方向及垂直剖面的土壤中砷、汞含量分布特征,表明距电厂 1 km 以外,随距离 增大而减小,其中汞含量在主导风向上明显大于非主导风向,而 As 含量在不同风向上基本无差异;此 外,土壤汞含量随剖面深度的增加明显减少,而砷在剖面上的分布规律不明显.

贵州拥有丰富的煤炭资源,燃煤电站给人类带来了很多利益,同时也向环境排放了大量的有害污染 物,其中,重金属的排放引起了一系列环境污染和生态破环问题[10],进而危害人体建康.因此对土壤环 境质量进行评价尤为重要,其作为确定污染程度和制定污染控制策略的重要参考而被广泛关注,国内外 常用的土壤环境质量评价方法主要包括: 单因素指数评价法、内梅罗综合污染指数法、地累积指数评价法 及潜在生态危害指数法等,生态风险预警评估源于生态风险评价,它更强调对生态系统可能存在风险的警 示研究,不但具有上述污染评价方法定量的特点,还能通过定量评价与警度内涵的关联,实现定性分析,以 期为合理利用城镇土地资源、提高城镇生态安全水平、保障城镇人群健康提供重要科学依据[11].

材料和方法(Materials and methods) 1

研究区概况

金沙县位于贵州省西北部,地处乌蒙山与娄山山脉的交汇处,地跨东经 105°47′—106°44′,北纬 27°07′—27°46′,全县总面积 2524 km²,根据地貌的不同,金沙县内属低山地貌、低中山地貌及中山地貌 的区域约占总面积的 39.32%、51.34%、9.34%.由于受地势及冷暖气流的影响,金沙县各地的温度差异较 大,东南部年平均温度高达 17—18 ℃,其余地区,年平均为 15—16 ℃.该地区每年通常在 4—5 月进入 雨季,这段时间降水量和降水强度都有明显改变.进入秋季后,由于地形的影响,冷空气常滞留境内上 空,经常阴雨连绵,可长达月余.因此,金沙县具有四季分明、无霜期长、昼夜温差大、雨量充沛、干湿季明 显等气候特征.此外,研究区矿产资源丰富,境内有煤、铁、硫、磷、硅等多种矿藏,其中煤炭储量 72.77 亿吨,是全国 50 个重点产煤县之一,同时也是"西电东送"工程能源基地之一.金沙电厂 4× 125 MW机组建成投产以后,年耗标准煤量达 127.96 万吨,年发电量为 350000 万度,对拉动黔西北经济 的持续健康发展具有深远意义.

1.2 样品采集

本次对土壤样品的采集于 2015 年 7 月在贵州省毕节市金沙电厂周围进行,由于地形崎岖,经过实地考察,在综合考虑研究区地形地貌、土壤类型、气象参数及风向等特征的基础上,以电厂为中心,在不同方向和不同距离处设置辐射环形采样点(如图 1).其中东面的采样点为:1-1、1-2、1-3、1-4.东北面的采样点为:2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6.西北面的采样地点为:3-1、3-2、3-3、3-4、3-5.西面的采样点为:4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、4-6.西南面的采样点为:5-1、5-2、5-3、5-4、5-5.东南面的采样点为:6-1、6-2、6-3、6-4、6-5、6-6. 共采取了土壤样品 32 个,将采集的各土壤样品采用四分法反复取舍留取 1 kg 混合土壤,登记编号后运回实验室进行预处理,让样品进行自然风干,在室内剔除石块、植物根茎等杂质,研磨过 100 目的土壤筛,混匀后贮存于塑料自封袋密封保存以备用[12].

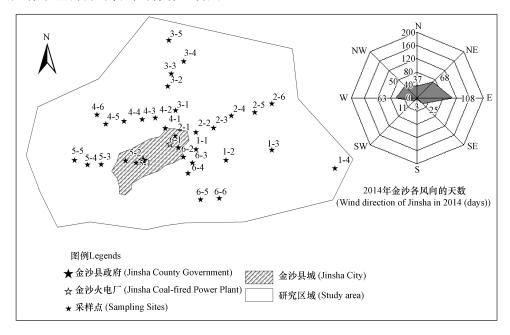


图 1 研究区采样点分布及年平均风向玫瑰图

Fig.1 The distribution of sampling locations and annually average wind direction diagram in study area

1.3 样品分析

1.3.1 土壤有机质的测定

土壤有机质含量采用油浴加热重铬酸钾容量法进行测定 $^{[13]}$.称取土壤样品 0.5~g (精确到 0.0001~g) 于消煮管中,加入过量重铬酸钾-浓硫酸溶液,170—180 $^{\circ}$ 2油浴中反应 5~min,冷却后用硫酸亚铁进行返滴定,将得出的数据带入相关公式便求得有机质的含量.

1.3.2 重金属总量的测定

由于土壤中各元素的物理、化学性质不同,因此消解及测量方法也有所区别,Pb、Cu、Zn 和 Cd 采用 三酸(HF-HNO₃-HClO₄)消解^[14],Hg 和 As 采用王水消解^[15].Cd 和 Pb 的含量采用石墨炉原子吸收光谱仪(德国,耶拿,ZEE nit 700P)测定,Cu、Zn 的含量使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国,Perkin Elmer 5300V)测定,Hg 和 As 采用非色散原子荧光光谱仪(北京,吉天,AFS-933)测定,测定结果均以干重表示.

1.3.3 重金属形态测定

采用 BCR 法对重金属顺序提取为 4 种形态^[16],分别为酸可提取态(B1):采用 0.11 $\operatorname{mol·L^{-1}}$ 的乙酸 按样液比 1 g/40 mL 在室温下振荡萃取 16 h;还原态(B2):采用 0.1 $\operatorname{mol·L^{-1}}$ 的 $\operatorname{NH}_2\operatorname{OH·HCl}$ (pH = 2.0) 溶液按样液比 1 g/40 mL 在室温下振荡萃取 16 h;氧化态(B3):先用 8.8 $\operatorname{mol·L}$ 的 $\operatorname{H}_2\operatorname{O}_2$ (pH = 2) 按样液比 1 g/20 mL 在 85 $\mathbb C$ 水浴 2 h,之后用 1 $\operatorname{mol·L^{-1}}$ 的 $\operatorname{NH}_4\operatorname{Ac}$ (pH = 2.0) 按样液比 1 g/50 mL 室温下振荡萃取 16 h;残渣态(B4):按总量分析消解法处理.每步残渣均用去离子水离心清洗后进行下一步萃取,上清液中金属元素含量的测定与总量相同.

1.3.4 质量控制

分析过程中均使用去离子水,并进行空白试验.实验所用的塑料容器均在5%的硝酸中浸泡48 h以上,玻璃容器浸泡36 h以上,经高纯水冲洗后烘干.为保证精密度,各元素均采用20%的双份平行样进行测试,控制相对偏差小于5%以满足定量分析的要求.

1.4 土壤有机质含量分析

由于有机质能够参与土壤重金属的络合与螯合作用,从而影响重金属在土壤中的迁移转化过程,土壤中有机质含量与重金属在土壤中的积累有着密切联系^[17].因此对土壤中有机质的含量进行分析尤为重要,根据中国土壤普查技术标准对土壤有机质含量进行分级研究,如下表所示:

Tabl	le 1 Classification standard for contents	of organic matter
级别 Level	等级描述 Descriptive grade	有机质含量 Contents of organic matter/(g·kg ⁻¹)
1	很丰富	>40
2	丰富	30—40
3	适中	20—30
4	较适中	10—20
5	缺乏	6—10
6	 左tt	-6

表 1 有机质含量分级标准

1.5 电厂周围土壤重金属生态风险预警评估

1.5.1 生态风险预警评估方法

生态风险预警评估源于生态风险评价,更强调对生态系统可能存在风险的警示研究,狭义预警仅指对自然资源或生态风险可能出现的衰竭或危机而建立的报警,而广义预警则涵盖了生态风险的维护及防止危机发展的过程^[18-19].对电厂周围土壤重金属进行生态风险预警评估采用 Rapant 等^[20]提出的生态风险指数法,属狭义预警,其表达式为:

$$I_{\text{ER}} = \sum_{i=1}^{n} I_{\text{ER}i} = \sum_{i=1}^{n} (C_{\text{A}i}/C_{\text{R}i} - 1)$$

式中, I_{ERi} 表示超过临界限量的第i种重金属生态风险指数; C_{Ai} 表示第i种重金属的实测含量 $(mg \cdot kg^{-1})$; C_{Ri} 表示第i种重金属的临界限量 $(mg \cdot kg^{-1})$; I_{ER} 表示待测样品生态风险指数.由于电厂周围分布有较多农用地,对土壤环境质量有一定要求,因此, C_{Ri} 采用贵州土壤背景值.

1.5.2 生态风险预警评估标准与等级

Rapant 等^[20]给出了相应生态风险划分标准,参考相关研究提出的生态风险程度描述^[21-22],将生态风险预警指数值与警度进行了概念关联^[23],如下表 2 所示.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 土壤有机质对重金属积累的影响

2.1.1 有机质的含量分析

有机质是土壤的重要组成部分,其含量的多少不仅决定着土壤的营养状况,且与重金属存在一定联系,对土壤中重金属离子的固定和迁移有着及其重要作用,并影响重金属在土壤中的积累.电厂周围土壤有机质含量的分布特征如图 2 所示,该区域土壤中有机质含量的最大值与最小值分别为:82.78 g·kg⁻¹、14.69 g·kg⁻¹,平均值为 41.54 g·kg⁻¹.西北面有机质含量最为丰富,土壤比较肥沃,研究区有机质含量分布总体上呈西北面向东南面逐渐递减的趋势.

由表 3 可以看出,研究区土壤中有机质含量大多处于较高水平,其中样点落在 1 级(很丰富)范围内的频率最高,占 53.13%,其次是第 2 级(丰富),占 25%,含量适中及较适中的区域共占 21.87%,均未出现有机质含量处于缺乏或急缺的级别.从整体上看该研究区土壤有机质含量较为丰富,能够为该地区的

农作物生长提供必备的物质条件.

表 2 土壤生态风险预警综合判别标准

Table 2 Standard of ecological risk warning in soils

风险等级 Risk level	风险指数 Risk index	预警类型 Warning type	风险程度描述 Description of risk degree
1	$I_{\rm ER} \leq 0$	无警	生态系统服务功能基本完整,生态环境基本未受干扰,生态系统结构完整,功能性强,系统恢复再生能力强,生态问题不显著,生态灾害少.
2	$0 < I_{\rm ER} \le 1.0$	预警	生态系统服务功能较为完善,生态环境较少受到破坏,生态系统尚完整,功能尚好,一般干扰下可恢复,生态问题不显著,生态灾害不大.
3	$1.0 < I_{\rm ER} \le 3.0$	轻警	生态服务功能已有退化,生态环境受到一定破坏,生态系统结构有变化,但尚可维持基本功能,受干扰后易恶化,生态问题显现,生态灾害时有发生.
4	$3.0 < I_{\rm ER} \leq 5.0$	中警	生态系统服务功能几乎崩溃,生态过程很难逆转.生态环境受到严重破坏,生态系统结构残缺不全,功能丧失,生态恢复与重建困难,生态环境问题很大,并经常演变为生态灾害.
5	$5.0 < I_{\rm ER}$	重警	生态系统服务功能严重退化,生态环境受到较大破坏,生态系统结构破坏较大,功能退化且不全,受外界干扰后恢复困难,生态问题较大,生态灾害较多

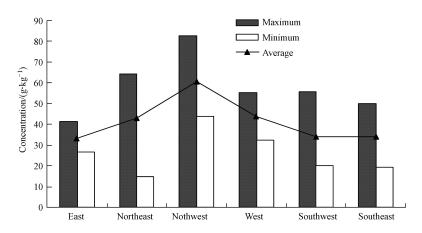


图 2 电厂周围土壤有机质含量分布特征

Fig.2 Distribution pattern of organic matter in soils around the power plant

表 3 研究区土壤有机质含量分级评价

Table 3 Grading evaluation for contents of soil organic matte in study area

级别 Level	有机质含量 Contents of organic matter/(g·kg ⁻¹)	等级描述 Descriptive grade	样点数 Sample locations
1	>40	很丰富	17
2	30—40	丰富	8
3	20—30	适中	4
4	10—20	较适中	3
5	6-10	缺乏	0
6	<6	急缺	0

利用变异系数能够反映变量的相对变异程度,变异系数(CV)的大小表示土壤特性空间变异性的大小,通常认为变异系数 $CV \le 0.1$ 时为弱变异性,0.1 < CV < 1 时为中等变异性, $CV \ge 1$ 时为强变异性^[24].该地区有机质含量的变异系数为 36.94%,这表明土壤中有机质的空间分布具有一定差异性,可能与人类活动对土壤中各成分含量的影响有关.

2.1.2 重金属形态与有机质的相关性分析

有机质能提高重金属在土壤中的固定和富集量,从而影响它们在环境中的赋存形态、迁移转化、生物有效性及毒性^[25].对土壤有机质含量与重金属 Zn、Pb、As、Hg、Cu、Cd 的各形态进行相关性分析,结果(表4)显示,有机质与各重金属元素的多个形态都存在一定的相关性,其中与 As、Cu 的 B1、B2、B3 态呈微负相关,同时与 Hg、Cd 的残渣态也呈微负相关,此外有机质与 Hg 的可还原态显著正相关,与 Cd 的酸可提取态及可氧化态相关性显著(P<0.05),说明有机质对不同重金属元素的各形态影响不同,这可能和土壤有机质与重金属各形态相互作用较为复杂有关.

表 4 有机质与重金属形态的相关系数

Table 4 Correlation between organic matter and speciation of the heavy metals

			-			
形态 Speciation			与有机质相关系数	Correlation coefficie	nt	
	Pb	As	Hg	Zn	Cu	Cd
酸可提取态(B1)	0.095	-0.04	-0.343	0.035	-0.324	0.375 *
还原态(B2)	0.006	-0.188	0.461 **	0.132	-0.086	0.258
氧化态(B3)	0.101	-0.025	0.079	0.271	-0.027	0.371 *
残渣态(B4)	0.008	0.34	-0.096	0.128	0.159	-0.027

注:*在 0.05 水平(双侧)上显著相关,**在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

Note: * Correlation is significant at the 0.05 level (two-tailed), * * Correlation is significant at the 0.01 level (two-tailed)

土壤重金属可与有机物发生多种物理、化学及生物作用,从而使重金属在土壤中表现出不同的赋存形态,土壤重金属形态常被认为是决定土壤重金属生物有效性及其环境行为的关键^[5].重金属酸可提取态能够反映近期人类排污的影响和对生物的毒性作用,该形态主要通过离子交换和吸附作用结合在颗粒表面,具有流动性,易于迁移和转化,可直接被植物体所吸收,对环境的危害较大,因此,酸可提取态对环境和生物的危害及毒性程度最高^[26].由图 3 可知,研究区重金属酸可提取态的分布总体上呈与电厂距离增大而减小的趋势,As、Cd、Pb 元素在东南面含量较高,这可能与该方位有机质含量较低有关,部分金属离子未能与有机质形成较稳定的物质,从而溶于水中的含量增加,移动性增强,此外,由于该方位的pH 值较低,H*浓度较大,使 H₂O 中 H*的电离受到抑制,造成胶体吸附阳离子的量降低,释放量增加.Cd元素在北面的含量也较高,该区域可能不仅与 pH 有关,还受到汽车尾气及其他污染源的影响.Zn、Hg、Cu元素在西南面含量较大,除了与该方位有机质含量较低有关外,还可能受研究区主导风向(东风和东北风)的影响.

2.1.3 重金属的积累

土壤中重金属的大量积累能够危害生态环境安全,并通过食物链传递影响人体健康.土壤有机质对金属离子有较大的吸收能力,能极大地降低重金属离子的活度,因此重金属常累积于有机质含量较高的表层土壤^[27],研究区土壤重金属的含量分析显示,只有 As、Cd 的平均含量未超过贵州省土壤背景值^[28],其中 As 含量最大的样点(3-5)出现在西北面,是背景值的 3.75 倍,可能与有机质在该方位含量最大有关,有机质能与重金属形成稳定的络(螯)合物,使重金属离子的生物有效性及移动性降低,从而导致其在土壤中的积累增大,此外该点还可能受到其他人类活动的影响.Hg、Cu、Pb、Zn 的平均含量都高于贵州土壤背景值,分别为背景值的 4.73、2.27、1.81、1.03 倍,很显然 Hg 的积累较为严重,应该加强对该元素进行治理.在所分析的重金属含量中,多种元素含量的最大值都出现在电厂附近,并随距离的增大而减小.Cd、Hg、Cu、Zn 元素在东面的最大含量出现在样点 1-5, As、Hg 在东北面的最大含量出现在样点 2-5、Cd、Zn 出现在样点 2-6、显然这几点的重金属积累除了受电厂污染排放的影响外,还可能受汽车尾气、土壤扬尘等其他污染源的影响,所有元素在西北面的最大含量都出现在样点 3-6、Cd、Hg、Cu、Pb 在西南面的最大含量出现在样点 5-3、该两点的重金属积累可能主要受研究区风向(东北和北风)的影响,由图 3 可知,该研究区重金属含量的总体趋势为西面大于东面,不同方向上的重金属污染程度不同,该电厂周围重金属积累受到很多因素的影响,除了有机质与风向外,还可能与地势起伏、电厂烟囱高度和人类活动等诸多因素的影响有关.

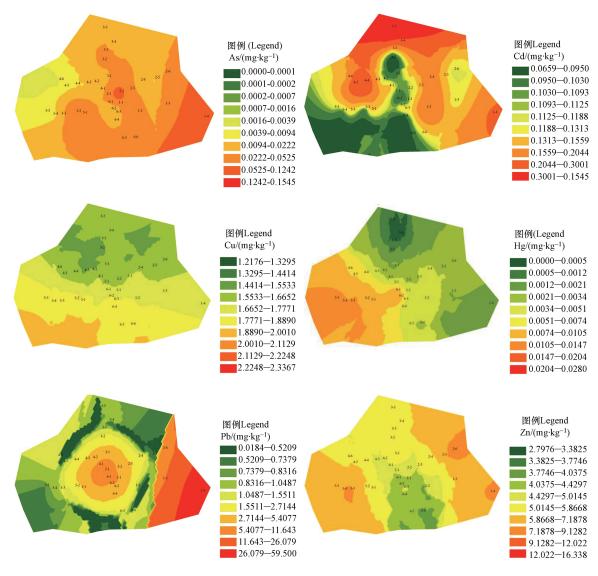


图 3 各重金属 B1 态含量分布特征

Fig.3 Distribution characteristics for B1 fraction of each heavy metal

有机质中的腐殖质对重金属离子具有强烈的吸附作用^[29],其吸附过程受 pH、温度等因素的影响,除此之外,腐殖质中存在着许多能与重金属络合与螯合的官能团,主要包括羧基(—COOH)、酚羟基(—OH)、羰基(—C —O)、氨基(—NH₂)、烯醇基(—O—)、偶氮基(—N —N)、醚基(—O—)、磺酸基(—SO₂OH)、磷酸基[—PO(OH)₂]及巯基(—SH)等^[30],使得有机质可通过络合作用与土壤中的金属离子生成各种形式的配合物^[31],具有较强的稳定性与共价性,键合力较强,不易脱落或被取代^[32],使重金属的生物有效性降低,从而在土壤中的积累增加.如图 4 所示,Zn、As、Cd 含量最大的方位与有机质保持一致,表明这几种重金属在土壤中的积累受到了有机质影响,可能与其形成了稳定的配合物.Pb、Cu、Hg 在土壤中的含量可能主要受 pH 及土壤对其吸附的影响,一方面,随着 pH 的升高,有机质对其吸附量也随着增大^[33],另一方面,由于土壤溶液中阳离子和氢氧根离子的离子积增大,从而更容易形成氢氧化物沉淀,这些沉淀又增大了土壤对金属离子的吸附力,致使其在溶液中的浓度降低^[34],从而影响重金属在土壤中的积累.

2.2 燃煤型电厂周围土壤重金属生态风险预警评估

进入环境中的重金属能够与土壤中的有机质相互作用形成稳定的络(螯)合物,延长重金属在土壤中的滞留时间,有利于重金属的固定,提高其在土壤中的富集量,从而使土壤中重金属的潜在风险概率增大.根据生态风险预警评估和分级标准对研究区土壤中的重金属进行生态风险分级评价(表 5).

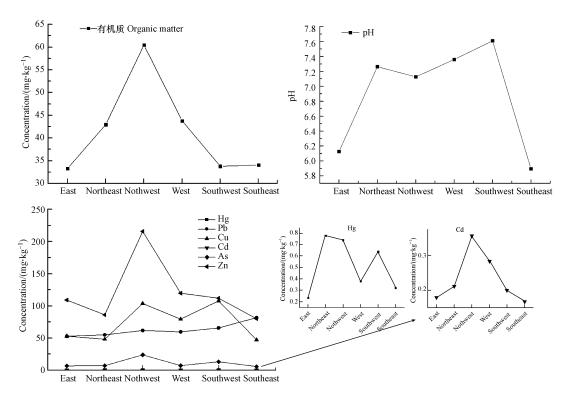


图 4 重金属、有机质、pH 的空间分布特征

Fig.4 Spatial distribution characteristics of heavy metals, organic matter and pH

表 5 研究区重金属生态风险分级评价

Table 5 Grading evaluation for the ecological risk of the heavy metals in the study area

风险指数 Risk index	Hg	As	Cd	Cu	Pb	Zn	综合 Comprehensive
$I_{\rm ER} \leq 0$	1	31	31	2	2	12	5
$0 {<} I_{\rm ER} {\leq} 1.0$	7	0	1	16	21	19	1
$1.0 < I_{ER} \le 3.0$	18	1	_	11	8	-	13
$3.0 < I_{ER} \le 5.0$	1	0	_	2	1	-	7
$5.0 < I_{\rm ER}$	5	0	-	1	0	1	6

结果表明,从单项指数看 Hg、As、Cd、Cu、Pb、Zn 处于无警级的概率分别为 3.13%、96.87%、96.87%、6.25%、6.25%、37.50%,处于预警级的概率分别为 21.87%、0.00%、3.13%、50.00%、65.62%、59.37%,Hg、As、Cu、Pb 处于轻警级的概率分别为 56.25%、3.13%、34.37%、25.00%,其他两种元素(Cd、Zn)均未出现轻警级的样点,处于中警级的重金属元素主要有 Hg、Cu、Pb,其概率分别为 3.13%、6.25%、3.13%。重警级是该方法中污染最严重的级别,位于其中的元素有 Hg、Cu、Zn,其概率分别为 15.63%、3.13%、3.13%,以上分析的重金属元素中,其单项生态风险指数处于无警以上级别的风险概率大小顺序为:Hg>Cu=Pb>Zn>As=Cd.从综合指数看研究区 15.62% 的样点处在无警级别,属于最低生态风险,有 3.13% 的样点处于预警级风险.而样点落在轻警、中警、重警级风险的概率分别为 40.63%、21.87%、18.75%,属于重警级污染的样点有:2-5、3-1、3-5、4-2、5-3、5-4.其中样点 4-2、5-3、5-4 分别位于西面和西南面,这几点的污染可能主要受研究区主导风向的影响.样点 2-5 与 3-1、3-5 分别位于电厂东北面和西北面,土壤中有机质含量较高,从而影响重金属在土壤中的积累量,导致生态风险增大.其中样点 3-1 位于电厂附近,可能主要受电厂排放的影响,而样点 2-5 和 3-5 除了受到土壤有机质及电厂排放的影响外,还可能受建筑扬尘、汽车尾气等其他污染源的影响.研究区土壤重金属污染总体上处于轻警以上级别,生态服务功能已开始退化,生态环境受到一定破坏,生态系统结构有所变化,但尚可维持基本功能,受干扰后易恶化,生态问题显现,应该加强对该地区的重金属污染进行治理.

2.3 重金属污染来源解析

通过对研究区土壤重金属相关性分析可以进一步判断重金属的来源,若重金属之间显著相关,则它们是同一来源的可能性较大.对研究区土壤样品进行分析,重金属间的 Pearson 相关性系数矩阵见表 6. 由表 6 可知, As 与 Cu、Cd、Zn 相互间都显著相关,均具有显著相关性(P<0.01),表明在研究区域内 As、Cu、Zn 及 Cd 等 4 种重金属元素极有可能具有相似的自然来源和人工来源;而 Hg、As 含量之间也具有一定的相关性,说明这两种元素可能具有相同的污染源及环境迁移途径.

Tab	le 6 Correlation	n coefficients betwe	een the heavy me	tals in soils aroun	d the power plant	
相美性 Correlation	Hg	As	Pb	Cd	Cu	Zn
Hg	1					
As	0.357 *	1				
Pb	0.118	0.164	1			
Cd	0.279	0.834 **	0.206	1		
Cu	0.321	0.691 **	0.281	0.575 **	1	
7,,	0.206	0.000 **	0.124	0.970 **	0.674 **	1

表 6 电厂周围土壤重金属的相关系数

注:*在 0.05 水平(双侧)上显著相关,**在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

Note: * Correlation is significant at the 0.05 level (two-tailed), * * Correlation is significant at the 0.01 level (two-tailed).

3 结论 (Conclusions)

- (1) 研究区土壤有机质含量丰富,平均值为41.54 g·kg⁻¹,处于1级(很丰富)水平,均未出现有机质含量处于缺乏或急缺的级别,整体分布情况呈西北面向东南面逐渐递减的趋势.
- (2) 有机质与重金属形态的相关性分析显示:有机质与各元素的多个形态都存在一定的相关性;研究区重金属酸可提取态的总体分布呈与电厂距离增大而减小的趋势, As、Cd、Pb 元素在东南面含量较高,由于该方位有机质含量较低有关,部分金属离子未能与有机质形成较稳定配合物,从而溶于水中的含量增加,移动性增强,此外可能还与 pH 值在该方位较低有关; Zn、Hg、Cu 元素在西南面含量较大,除了与该方位有机质含量较低有关外,还可能受研究区主导风向(东风和东北风)的影响.
- (3) 金沙燃煤型电厂周围受到 Hg、Cu、Pb、Zn 等多种重金属元素的污染,其中 Hg 的平均含量为贵州土壤背景值的 4.73 倍,污染较为严重,在对该地区重金属污染进行综合防治的同时应该加强对 Hg 元素进行治理.
- (4) 土壤重金属生态风险预警评估表明:在所分析的元素中,单项生态风险指数落在无警以上级别的风险概率由高到低的排列顺序为:Hg>Cu=Pb>Zn>As=Cd;研究区综合生态风险指数落在无警级别的概率为15.62%,而落在轻警、中警、重警级风险的概率分别为40.63%、21.87%、18.75%,处于重警级的样点明显受有机质、距电厂远近及风向的影响.

参考文献 (References)

- [1] POUYAT R, GROFFINAN P, YESILONIS I, et al. Soil carbon pools and fluxes in urban eco systems [J]. Environmental Pollution, 2002, 116(1): 107-118.
- [2] POST W M, KWON K C. Soil carbon sequestration and land-use change: Processes and potential[J]. Global Change Biology, 2000, 6 (3): 317-327.
- [3] BULLOEK P, GREGORY PJ. Soils in urban environment[M]. London: Blackwell Scientific Publications, 1991; 1-192.
- [4] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984;19-38.
 WEN Q X, Research methods of organic matter in soil[J]. Beijing: China Agriculture Press, 1984; 19-38 (in Chinese).
- [5] 孙花,谭长银,黄道友,等.土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J].湖南师范大学自然科学学报,2011,34(4).82-87
 - SUN H, TAN C Y, HUANG D Y, et al. Effects of soil organic matter on the accumulation availability and chemical speciation of heavy matter[J]. Journal of Natural Sciences of Hunan Normal University, 2011, 34(4): 82-87 (in Chinese).

- [6] 朱燕,代静玉. 腐殖物质对有机污染物的吸附行为及环境学意义[J]. 土壤通报, 2006, 37(6): 1224-1230. ZHU Y, DAI J Y. Research progress in the structure characterization of humus and its meaning[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(6): 1224-1230 (in Chinese).
- [7] 严莎, 凌其聪, 严森, 等. 城市工业区周边土壤-水稻系统中重金属的迁移积累特征[J]. 环境化学, 2008, 27 (2): 226-230. YAN S, LING Q C, YAN S, et al. Behaviors of heavy metals in soil-rice system around in industrial area around city[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27 (2): 226-230 (in Chinese).
- [8] 单平, 伍震威, 黄界颖, 等. 安徽某燃煤电厂周边土壤汞分布特征及风险评价[J]. 中国环境监测, 2015, 31(5): 86-92. SHAN P, WU Z W, HUANG J Y, et al. Distribution analysis and risk assessment of Hg in soil around coal-fired power in Anhui[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(5): 86-92 (in Chinese).
- [9] 方凤满,杨丁,汪琳琳,等. 芜湖燃煤电厂周边土壤中砷汞的分布特征研究[J]. 水土保持学报, 2010, 24(1): 109-113. FANG F M, YANG D, WANG L L, et al. Distribution of arsenic and mercury in soil around coal-fired power plant in Wuhu[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(1): 109-113 (in Chinese).
- [10] 张胜寒,程立国,叶秋生,等. 燃煤电站重金属污染与控制技术[J]. 能源环境保护, 2007, 21(3): 1-4. ZHANG S H, CHENG L G, YE Q S, et al. Pollution and control technologies of heavy metals for coal-fired power plants[J]. Energy Environmental Protection, 2007, 21(3): 1-4 (in Chinese).
- [11] 王军,陈振楼,王初,等. 上海崇明岛蔬菜地土壤重金属含量与生态风险预警评估[J]. 环境科学, 2007, 28(3); 647-653. WANG J, CHEN Z L, WANG C, et al. Heavy metal content and ecological risk warning assessment of vegetable soils in Chongming island, Shanghai city[J]. Environmental Science, 2007, 28(3); 647-653 (in Chinese).
- [12] YANG H, HU J W, HUANG X F, et al. Risk assessment of heavy metals pollution for Rosa sterilis and soil from planting bases located in karst areas of Guizhou province [J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 700: 475-481.
- [13] 李海玲. 土壤有机质的测定(油浴加热重铬酸钾容量法)[J]. 农业科技与信息, 2011(10): 52-53.

 LI H L. Determination of organic matter in soil (method of potassium dichromate by oil bath[J]. Science Technology and Information of Agricultural, 2011, (10): 52-53 (in Chinese).
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000; 208-209.

 LU R K. Analysis method of agricultural chemical in soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000; 208-209 (in Chinese).
- [15] 罗国兵. 冷原子吸收光谱法测定污水中总汞的两种消解方法比较[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(3): 167-168, 171. LUO G B. Comparative study of methods of digestion of sewage sample in CV-AAS determination of total mercury[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemical Analysis), 2005, 41(3): 167-168, 171 (in Chinese).
- [16] 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,等. 广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价[J]. 环境科学,2014, 35(2): 684-691. GUO P R, LEI Y Q, CAI D C, et al. Characteristics of speciation and evaluation of ecological risk of heavy metals in sewage sludge of Guangzhou[J]. Environmental Science, 2014, 35(2): 684-691 (in Chinese).
- [17] 李福燕,李许明,吴鹏飞,等. 海南省农用地土壤重金属含量与土壤有机质及 pH 的相关性[J]. 土壤, 2009, 41(1): 40-53. LI F Y, LI X M, WU P F, et al. Correlation between heavy metal pollution and basic properties of agricultural soils in Hainan province[J]. Soils, 2009, 41(1): 40-53 (in Chinese).
- [18] 赵雪雁. 西北干旱区城市化进程中的生态预警初探[J]. 干旱区资源与环境, 2004, 18(6): 1-5.

 ZHAO X Y. Study on ecological and environmental warning in course of urbanization in arid area of north-west of China[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2004, 18(6): 1-5 (in Chinese).
- [19] 何焰,由文辉.水环境生态安全预警评价与分析-以上海市为例[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(4): 1-4. HE Y, YOU W H. The ecological alarm assessment and analysis of the water environment in Shanghai [J]. Safety and Environmental Engineering, 2004, 11(4): 1-4 (in Chinese).
- [20] RAPANT S, KORDIK J. An environmental risk assessment map of the Slovak republic; application of data from geochemical atlases [J]. Environmental Geology, 2003, 44(4): 400-407.
- [21] 许学宏,纪从亮. 江苏蔬菜产地土壤重金属污染现状调查与评价[J]. 农村生态环境, 2005, 21(1): 35-37.

 XU X H, JI C L. Heavy metal pollution survey of vegetable soil in Jiangsu Province and the countermeasures[J]. Rural Eco-Environment, 2005, 21(1): 35-37 (in Chinese).
- [22] 左伟, 王依, 王文杰, 等. 区域生态安全评价指标与标准研究[J]. 地理学与国土研究, 2002, 18(1): 67-71. ZUO W, WANG Q, WANG W J, et al. Study on regional ecological security assessment index and Standard[J]. Geography and Territorial Research, 2002, 18(1): 67-71 (in Chinese).
- [23] 王登启. 设施菜地土壤重金属的分布特征与生态风险评价研究[D]. 济南:山东农业大学, 2008.
 WANG D Q. Distribution and risk evaluation of heavy metals in greenhouse vegetable soils[D]. Jinan: Shandong Agricultural University, 2008 (in Chinese).
- [24] 陈彦, 吕新. 基于 GIS 和地统计学的土壤养分空间变异特征研究-以新疆农七师 125 团为例[J]. 中国农学通报, 2005, 21(7): 389-405.

- CHEN Y, LV X. Spatial variability of soil nutrients based on geostatisics combined with GIS of the 7th agricultural division as example in Xinjiang[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2005, 21(7): 389-405 (in Chinese).
- [25] 宋杨. 冻融作用下外源有机质对东北耕地土壤中重金属 Pb 和 Cd 赋存形态的影响[D]. 长春:吉林大学, 2012. SONG Y. Effect of exogenous organic matter on the form of lead and cadmium in freeze-thaw cycles[D]. Changchun: Jilin University, 2012 (in Chinese).
- [26] 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1707-1717. GAO Y X, FENG J G, TANG L, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun reservoir upstream[J]. Environmental Science, 2012, 33(5): 1707-1717 (in Chinese).
- [27] 曹会聪, 王金达, 张学林. 东北地区污染黑土中重金属与有机质的关联作用[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1): 36-41. CAO H C, WANG J D, ZHANG X L, et al. Study on the association between heavy metals and organic matter in polluted black soil in northeast China[J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(1): 36-41 (in Chinese).
- [28] 田林锋,胡继伟,罗桂林,等.贵州百花湖沉积物重金属稳定性及潜在生态风险性研究[J].环境科学学报,2012,32(4):885-894.

 TIAN LE, HULLW, LUO C.L. et al. Ecological risk and stability of heavy metals in sediments from Lake Bailure in Cuizhou Province [L]
 - TIAN LF, HUJW, LUOGL, et al. Ecological risk and stability of heavy metals in sediments from Lake Baihua in Guizhou Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(4): 885-894 (in Chinese).
- [29] 王丹丽, 关子川, 王恩德, 等. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1): 47-49.
 WANG D L, GUAN Z C, WANG E D, et al. Adsorption of heavy metal ions onto humus[J]. Gold, 2003, 24(1): 47-49 (in Chinese).
- [30] 高文文, 刘景双, 王洋, 等. 有机质对冻融黑土重金属 Zn 赋存形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 147-151. GAO W W, LIU J S, WANG Y, et al. Effect of organic matter on fractional transformation of Zn in black soils under freeze-thaw cycle[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(1): 147-151 (in Chinese).
- [31] 胡书燕. 腐殖酸对重金属的吸附作用及金属竞争吸附特征[D]. 南京: 南京林业大学, 2008.

 HU S Y. Adsorption and competitive adsorption of heavy metals on humic acid and fulvic acid[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008 (in Chinese).
- [32] 苏伟,王洋. 冻融条件下有机质含量对土壤重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 地理与地理信息科学, 2013, 29(6): 121-124. SU W, WANG Y. Effects of organic matters on the form transformation of heavy metal Cd in black soil at the condition of freeze-thaw cycles [J]. Geography and Geo-Information Science, 2013, 29(6): 121-124 (in Chinese).
- [33] 李光林, 魏世强, 牟树森, 等. 土壤胡敏酸对 Pb 的吸附特征与影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (2): 308-312. LI G L, WEI S Q, MOU S S, et al. Absorptive characteristics and influence factors of humic acid on lead in soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23 (2): 308-312 (in Chinese).
- [34] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗, 等. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 9(10): 81-86. LIAO M, HUANG CY, XIE ZM, et al. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 9(10): 81-86 (in Chinese).