

密云水库上游铁矿区重金属在胡敏酸中的分布特征研究

聂义宁¹, 张爱星¹, 高 阳¹, 季宏兵^{1,2*}

(1.北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2.北京科技大学国家环境与能源国际科技合作基地, 北京 100083)

摘 要:以北京市密云水库上游铁矿区为研究对象,研究了不同深度(0~20 cm 和 20~40 cm)土壤样品和胡敏酸中重金属的分布特征以及重金属与胡敏酸之间的相关性。根据国际腐殖质协会提供的胡敏酸提取方法从土壤样品中提取胡敏酸,使用 ICP-MS 测定了土壤样品和胡敏酸中重金属 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量,并使用相关性分析法和富集因子法研究了重金属和胡敏酸之间的相互关系。结果表明:土壤样品中 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 在 0~20 cm 的平均含量高于 20~40 cm;胡敏酸中 V、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 在 0~20 cm 的平均含量高于 20~40 cm, Cr 和 Cd 则相反。相关性分析表明 V、Cr、Co、Ni、Cu、Cd 和 Pb 的含量与有机质含量和胡敏酸含量均表现出显著相关性, V、Co、Cu、Cr、Ni 和 Zn 的含量与胡敏酸和有机质含量之比(HA/OM)呈负相关。富集因子分析表明胡敏酸对 V、Cr、Ni、Zn 和 Pb 的结合能力不强,而对 Cu 元素的结合能力很强;0~20 cm 的胡敏酸对 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 的富集程度高于 20~40 cm, Cd 则在 20~40 cm 的胡敏酸中富集程度更高。

关键词:重金属;胡敏酸;分布特征;相关性;富集因子

中图分类号:X753 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)02-0266-08 doi:10.11654/jaes.2015.02.009

Distribution of Heavy Metals in Humic Acids of Iron Mine Soil in Upper Area of Miyun Reservoir, Beijing

NIE Yi-ning¹, ZHANG Ai-xing¹, GAO Yang¹, JI Hong-bing^{1,2*}

(1.Civil & Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2.National Environment & Energy International Cooperation, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Interaction of heavy metals with humic acid (HA) in soils may affect their movement and bioavailability. Here we measured the concentrations of heavy metals in iron mine soils and humic acids extracted from the soils at the depth of 0 to 20 cm and 20 to 40 cm in the upper area of Miyun reservoir, Beijing. Humic acids were extracted with a method from International Humic Substance Society (IHSS). The concentrations of heavy metals and humic acids were determined by ICP-MS. The relationship between humic acids and heavy metals was analyzed by correlation analysis and enrichment factor analysis. The results show that the average concentrations of V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the soils samples were higher at 0 to 20 cm than at 20 to 40 cm. The average concentrations of Cr and Cd in humic acids were lower at 0 to 20 cm than at 20 to 40 cm, but those for other metals were just opposite. Soil depth affected heavy metal association with humic acids. Significant positive correlations were found between V, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb and organic matter and HA, while significant negative correlations existed between V, Co, Cu, Cr, Ni, and Zn and the ratio of HA to OM (HA/OM). The enrichment factor analysis showed that Cu had a greater affinity, but V, Cr, Ni, Zn and Pb a weaker affinity for humic acids. Compared to soils at 20 to 40 cm, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Pb had a stronger enrichment but Cd had a weaker accumulation in the humic acids of soils at 0 to 20 cm. These results indicate that soil humic acids from different depths have different metal accumulation characteristics.

Keywords: heavy metals; humic acid; distribution; correlation analysis; enrichment factor analysis

在金属矿山采选过程中,土壤是最直接的容纳体,金属矿山采选所产生的废石、尾矿和酸性矿山废

水会造成矿区及周边土壤中重金属的累积^[1-2],累积在土壤中的重金属可通过食物链的富集作用进入人体,对人类健康造成一定程度的危害和影响。国内外学者对矿区重金属污染做了大量研究^[3-7],主要包括重金属污染来源和评价研究^[8-13]、重金属的形态和生物有效性研究^[14-18]、重金属在土壤和水体中的迁移转化和释放机理^[19-22]研究等等。

收稿日期:2014-08-06

基金项目:国家自然科学基金(41173113);中国科学院百人计划项目

作者简介:聂义宁(1991—),女,辽宁阜新人,硕士研究生,从事环境地球化学研究。E-mail:nyn1991@126.com

* 通信作者:季宏兵 E-mail:jih_0000@126.com

近年来人们逐渐认识到土壤腐殖质(Humic substances, HS)在重金属迁移转化过程中的重要作用^[23],研究表明腐殖质中有多种具有很高反应活性的官能团,它们对环境中的重金属离子具有强烈的结合能力,可以通过吸附和络合反应与重金属发生相互作用,从而影响重金属污染物在环境中的迁移转化和生物有效性^[24-25]。腐殖质是土壤有机质的重要组成部分,是由动植物及微生物残体经生物酶分解、氧化以及微生物合成等过程逐步演化形成的一类高分子芳香族醌类聚合物^[26]。胡敏酸(Humic acids, HA)是土壤腐殖质的可溶性组分之一,虽然胡敏酸在腐殖质中所占的比例很小,却是腐殖质中化学活性和不稳定性最高的组成部分^[27-28],已有学者对重金属在污染土壤中胡敏酸的分布特征进行研究。李文军对开封市土壤有机质的组成、性质和重金属赋存情况进行了初步研究,结果表明胡敏酸中 Cu 元素含量最高,其次是 Pb 和 Zn, Zn 与胡敏酸含量呈显著相关^[29]。Reyes-Solís 等^[30]对墨西哥中部一污灌区不同深度土壤中的胡敏酸和富里酸进行提取并测定了重金属 Cu、Zn、Cr 和 Pb 在土壤、胡敏酸和富里酸中的含量,结果表明 Cu 和 Zn 含量主要与胡敏酸相关,并且土壤深度会影响重金属与腐殖质的相关性。因此,研究重金属在胡敏酸中的分

布特征及相关性可以从宏观上了解重金属和胡敏酸之间的关系,为进一步从微观上研究胡敏酸的分子结构以及与重金属之间的作用机理奠定基础。

密云水库作为北京市重要的饮用水源地,相关学者对其周边矿区土壤的重金属进行了研究,主要包括重金属污染特征、形态分布和风险评价研究,但大多只是初步探讨了重金属与有机质的关系,并未深入研究腐殖质对重金属分布的影响^[31-32]。鉴于此本文选取密云水库上游铁矿区为研究对象,对区域内典型的铁矿矿区进行土壤样品采集,并使用国际腐殖质协会(IHSS)推荐的方法从土壤中提取胡敏酸,研究了 8 种重金属元素在土壤样品和胡敏酸中的分布特征,并应用相关性分析法和富集因子法研究了重金属和胡敏酸之间的相互关系。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

密云水库位于北京市密云县城北 13 km 处,地理坐标为北纬 40°23'、东经 116°50'(图 1),属于大陆型半干旱半潮湿季风型气候。密云水库于 1960 年建成,属海河流域潮白河系,分白河、潮河、内湖 3 个库区。目前为北京市最大且唯一的饮用水源地。密云水库上

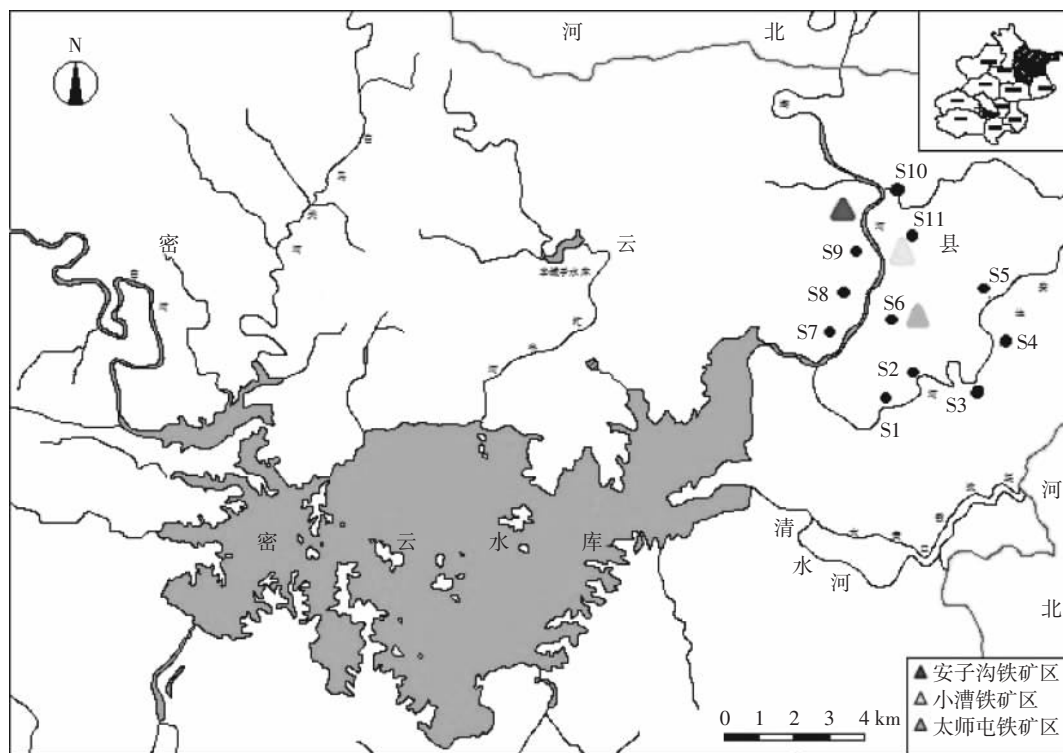


图 1 研究区域及采样点位置

Figure 1 Schematic map of studied area and sampling points

游矿产资源丰富、矿山开采频繁,矿石采选过程中产生的废石尾矿、扬尘和废水,通过风化侵蚀、大气沉降和地表径流等作用已经对区域内土壤和水系造成了一定的影响^[31]。本研究选取密云水库上游铁矿区为研究对象,包括四合铁矿区、小漕铁矿区、安子沟铁矿区、太师庄铁矿区、流河沟铁矿区(目前均已闭矿)。采用网格布点法对铁矿区土壤进行采集,采样位置见图1,采样时间为2013年9月。共设11个采样点,采集深度分别为0~20 cm和20~40 cm,即每个采样点采集0~20 cm和20~40 cm土壤样品2个,共采集土壤样品22个。所有土壤样品保存在塑封袋中,并依次进行编号。带回实验室后将其风干,去除其中较大的砂石和草根等杂质,风干后的土壤样品装入新的塑封袋中,置于阴凉干燥处备用。

1.2 样品测定方法

首先进行土壤样品的基本理化性质(pH和总有机碳)测定,然后从土壤样品中提取胡敏酸,最后对土壤原样和胡敏酸中的重金属含量进行测定。具体方法分述于下。

(1)土壤pH值测定:采用电位法,使用超纯水作为浸提剂^[33]。

(2)土壤有机质(OM)测定:使用Liqui II (Elementar)测试仪测定土壤中总有机碳(TOC)的含量,测定值乘以1.724即为有机质含量^[34]。

(3)土壤胡敏酸的提取和纯化:胡敏酸提取与纯化采用国际腐殖质协会推荐的方法,并加以改进。具体步骤为:①称取75 g土壤样品放入1000 mL塑料瓶中,用1 mol·L⁻¹ HCl调pH为1~2之间,然后加入0.1 mol·L⁻¹ HCl至液固比为10:1(10 mL:1 g)。在室温下振荡1 h,溶液稳定后移液或者低速离心分离上清液和沉淀物。②用1 mol·L⁻¹的NaOH将沉淀物pH调为7.0,然后在N₂保护下用0.1 mol·L⁻¹ NaOH调整液固比10:1。N₂条件下间歇性振荡至少4 h,静置过夜后移液或离心收集上清液。③用1 mol·L⁻¹ HCl酸化上清液,持续搅拌至pH=1.0,静置12~16 h,沉淀物即为粗制胡敏酸。④在N₂的保护下,加入少量的0.1 mol·L⁻¹的NaOH溶解胡敏酸,高速离心,分离去除悬浮物后,向溶液中加入1 mol·L⁻¹ HCl并持续搅拌至pH=1.0,静至12~16 h。离心分离胡敏酸沉淀。⑤向胡敏酸沉淀物中添加0.1 mol·L⁻¹ HCl/0.3 mol·L⁻¹ HF的混合溶液,在室温下振荡过夜。离心并重复处理,直至灰分小于1%。用水使沉淀物成泥浆状态并转移至透析袋中,用超纯水透析直至AgNO₃检测不到透析水中

的Cl⁻。冷冻真空干燥胡敏酸,4℃冰箱中避光保存。⑥使用分析天平称量冷冻干燥后的胡敏酸的质量(g),除以75 g即为胡敏酸在土壤样品中的质量分数,本文中简称为胡敏酸含量。

(4)土壤样品和胡敏酸中重金属含量测定:根据GB/T 14506.30—2010《硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分:44个元素量测定》,使用PerkinElmer,Elan DCR-e型等离子体质谱分析仪进行测定。土壤样品和胡敏酸中的重金属含量均采用此种方法测定。

1.3 富集因子评价法

采用富集因子来表征胡敏酸对重金属元素的富集程度。富集因子的计算方法是将测试样品中元素的浓度与基线中元素浓度进行对比,由此来判断表生环境介质中元素的人为污染状况。Sutherland^[35]根据富集因子的大小,将污染程度划分为5个级别,如表1所示。标准化元素常选择表生过程中地球化学性质稳定的元素作为参比,如Al、Ti、Fe、Sc等。富集因子计算公式如下:

$$EF = \frac{[X/RE]_{\text{sample}}}{[X/RE]_{\text{baseline}}}$$

式中: X 为被测试元素 i 的浓度; RE 为标准化元素的浓度;sample和baseline分别表示样品和背景。在本研究中,将土壤样品中重金属浓度作为背景值(baseline),将胡敏酸中的重金属浓度作为样品值(sample),计算出胡敏酸相对于土壤原样对重金属的富集因子。

表1 富集因子(EF)的污染判断标准

级别	EF 值	污染程度
1	<2	<1 为无污染,1~2 为轻微污染
2	2~5	中度污染
3	5~20	显著污染
4	20~40	强度污染
5	>40	极强污染

2 结果与分析

2.1 土壤样品基本理化性质及胡敏酸含量

密云水库上游铁矿区土壤的pH值、有机质含量和HA含量如表2所示。由于S2、S6、S7和S10的有机质含量较低(<0.90%),未能提取出足够量用于测试的胡敏酸,因此只对其他7个采样点14个土壤样品进行胡敏酸的提取与测试。在采样深度为0~20 cm的土壤样品中,pH大部分趋于中性(6.89~7.45);有

机质的含量范围为 0.77%~3.60%,变化范围较大,有机质的最小值出现在 S10,为安子沟铁矿区表层土,有机质的最大值出现在 S4,为庄稼地表层土;胡敏酸的含量范围为 0.028%~0.183%,平均值为 0.055%,占有机质平均含量的 2.65%。

在采样深度为 20~40 cm 的土壤样品中,pH 值的范围为 5.85~8.06,与表层土壤相比,除了 S1 和 S4 点外,pH 值差别不大;有机质的含量范围为 0.60%~2.36%,平均值为 1.28%,大部分采样点 20~40 cm 土壤的有机质含量低于表层;胡敏酸的含量范围为 0.028%~0.134%,平均值为 0.045%,占有机质平均含

量的 2.42%。与有机质相似,随着土壤深度增加,胡敏酸含量降低。

2.2 土壤样品及胡敏酸中重金属的分布特征

本研究对土壤样品和胡敏酸中的 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 含量进行了测试分析,采用海河流域土壤元素背景值^[36]作为参比,进而确定密云水库上游铁矿区土壤重金属污染情况。对各采样点重金属含量的统计学分析见表 3。结果表明,除 Pb 元素外,其他重金属含量的平均值都已经超出了海河流域土壤背景值,Cr 和 Ni 元素甚至超出了 1~2 倍。不同采样点同一深度的土壤样品中:Zn 元素含量变化不大(99.1~71.6 mg·kg⁻¹,99.5~66.6 mg·kg⁻¹),变异系数为 0.09~0.12;Cr、Ni、Cd 和 Pb 元素的含量变化范围较大,变异系数为 0.4~0.6,这 4 种元素的分布呈现一定的空间差异性,研究区域已经受到一定程度的人为活动影响^[35]。同一采样点不同深度的土壤样品中,V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的浓度变化不大,即 8 种重金属元素在 0~20 cm 和 20~40 cm 土壤中的含量基本相同,说明深度对重金属元素在土壤中的含量分布影响不大。密云水库上游铁矿区土壤样品中重金属元素平均含量从大到小为 Cr>V>Zn>Ni>Cu>Co>Pb>Cd。

表 3 显示胡敏酸结合态重金属含量与对应的土壤样品重金属含量。胡敏酸结合态的 Cr、Cu 和 Zn 元素的含量明显高于其他 5 种元素,其平均含量分别为 19.9、66.2、14.5 mg·kg⁻¹(0~20 cm)。重金属元素在不同深度的胡敏酸中的分布特征表明,不同采样点的胡敏酸中的 V、Cr、Zn 和 Cd 含量变化范围较大,特别是 Zn,而在土壤样品中 Zn 含量的空间变化不大,说明不同采样点的土壤特性不同,胡敏酸的来源不同,使得胡敏酸对 Zn 元素的吸附和结合能力也不同。除了 Cu 元素外,其他重金属元素在胡敏酸中的含量均比土壤样品中低,没有在胡敏酸中出现富集,而 Cu 元素在胡敏酸中的平均含量是土壤样品的 1.5 倍,说明胡敏酸对 Cu 元素的吸附和络合作用很强。朱先芳等^[37]研究密云水库沉积物中腐植酸对重金属的吸附结果也表明,腐植酸结合态的 Cu 含量明显高于 Cr、Ni、Mn、Cd 和 V 等金属,腐植酸比沉积物对 Cu 具有更强烈的吸附络合能力,该研究认为密云水库沉积物中的 Cu 主要来源于矿业活动和自然来源,人为来源的金属离子容易被腐植酸吸附结合。在不同深度的胡敏酸中,Cd 元素在 20~40 cm 胡敏酸中的含量比表层大,其他元素的平均含量随深度变化不大,说明不同深度的胡敏酸对重金属吸附特性差别不大。

表 2 密云水库上游铁矿区土壤 pH 值及有机质(OM)、胡敏酸(HA)含量

Table 2 pH values, organic matter and humic acid contents in soils

采样点	采样深度/cm	pH	OM/%	HA/%	(HA/OM)/%
S1	0~20	7.40	2.27	0.100	4.40
	20~40	5.85	2.27	0.125	5.51
S2	0~20	6.92	0.75	—	—
	20~40	7.30	0.81	—	—
S3	0~20	7.61	2.94	0.087	2.97
	20~40	7.92	1.72	0.034	1.96
S4	0~20	6.89	3.60	0.183	5.10
	20~40	7.83	2.36	0.134	5.70
S5	0~20	8.08	1.38	0.028	2.02
	20~40	7.88	1.49	0.033	2.22
S6	0~20	7.82	0.89	—	—
	20~40	7.29	0.60	—	—
S7	0~20	7.72	0.84	—	—
	20~40	7.60	0.81	—	—
S8	0~20	7.78	1.57	0.072	4.61
	20~40	7.65	2.01	0.049	2.46
S9	0~20	7.89	1.13	0.053	4.67
	20~40	7.62	0.93	0.028	2.99
S10	0~20	7.45	0.77	—	—
	20~40	8.06	0.69	—	—
S11	0~20	8.06	1.76	0.142	8.08
	20~40	7.91	1.64	0.134	8.17
最大值	0~20	8.08	3.60	0.183	8.08
	20~40	8.06	2.36	0.134	8.17
最小值	0~20	6.89	0.77	0.028	2.02
	20~40	5.85	0.60	0.028	2.22
平均值	0~20	6.97	1.50	0.055	2.65
	20~40	6.91	1.28	0.045	2.42

注:“—”表示未能提取出足够测试用量的胡敏酸。HA/OM 为胡敏酸和有机质含量之比。

表 3 土壤样品和胡敏酸中重金属含量(mg·kg⁻¹)的统计学分析结果
Table 3 Statistics of concentrations of heavy metals in humic acids and soils (mg·kg⁻¹)

元素	采样深度/ cm	土壤样品(n=11)					HA(n=7)				
		最大值	最小值	平均值	标准偏差	变异系数	最大值	最小值	平均值	标准偏差	变异系数
V	0~20	144	75.9	103.4	19.5	0.19	48.4	7.6	11.4	14.2	1.25
	20~40	146	76.9	103	20.9	0.20	25	11.9	10.3	4.7	0.46
Cr	0~20	333	72.9	158.2	81.2	0.51	58.2	11.9	19.9	15.9	0.80
	20~40	357	70.5	155.2	91.1	0.59	49.6	18.8	21.2	12.4	0.58
Co	0~20	32	13.9	19.3	3.5	0.18	18.5	9.8	9.4	29.1	3.10
	20~40	31.4	12.7	19.2	3.8	0.20	19.7	8.1	9	28.9	3.21
Ni	0~20	127	25.8	59.5	31.9	0.54	19.2	5.6	7.3	4.6	0.63
	20~40	135	26.9	58.8	34.1	0.58	14.9	7.9	6.9	2.5	0.36
Cu	0~20	68	28.9	45.3	13.2	0.29	204	62.1	66.2	46.8	0.71
	20~40	68.3	25	43.8	13.4	0.31	144	65.7	58.6	28.1	0.48
Zn	0~20	99.1	71.6	85.1	7.8	0.09	41.8	9.5	14.5	12.3	0.85
	20~40	99.5	66.6	81.8	9.9	0.12	37.6	11	12.9	10	0.78
Cd	0~20	0.228	0.073	0.126	0.05	0.40	0.161	0.052	0.052	0.04	0.77
	20~40	0.148	0.084	0.113	0.03	0.27	0.187	0.056	0.07	0.05	0.71
Pb	0~20	27.7	7.8	16.9	6.7	0.40	8.9	1.2	2.2	2.7	1.23
	20~40	24.5	8.4	15.6	5.8	0.37	3.6	1.8	1.7	0.8	0.47

3 讨论

3.1 土壤样品和胡敏酸各指标间的相关性分析

在对铁矿区土壤 pH 值、有机质含量、胡敏酸含量及土壤样品和胡敏酸中 8 种重金属含量进行统计分析的基础上,分析了各指标间的相关关系,得出了对应的 Pearson 相关系数,结果如表 4 和表 5 所示。表 4 是 22 个土壤样品中的重金属与其他指标的相关系数,表 5 是 14 个样品中提取的胡敏酸中的重金属与其他指标的相关系数,从中可以看出,土壤中的重金属和胡敏酸中的重金属与其他指标间的相关性是不同的。

从表 4 可以看出,V、Cr、Co、Ni、Cu、Cd 和 Pb 与有机质含量和胡敏酸含量均表现出了显著相关性($P<0.01$),并且相关系数变化趋势一致,其中 V、Cr、Co、Ni 和 Cu 与有机质和胡敏酸含量均呈显著负相关,Cd 和 Pb 与有机质和胡敏酸呈显著正相关。吕金妹^[38]对崇明东滩沉积物腐植酸与重金属的相关性研究认为,沉积物中的细颗粒物是腐植酸和微量元素的重要载体,腐植酸主要吸附到沉积物中相对较细的颗粒上从而与细颗粒物一起吸附重金属。并且 V、Cr、Co、Ni 和 Cu 之间呈两两显著正相关($P<0.01$),Cd 和 Pb 之间呈显著正相关($P<0.01$)。因此,本研究中与胡敏酸呈负相关的 V、Cr、Co、Ni 和 Cu 很有可能主要赋存于较粗颗粒,而 Cd 和 Pb 则主要来源于较细颗

粒。Cd 和 Pb 与有机质和胡敏酸显著的相关性还表明有机质中的 Cd 和 Pb 主要以胡敏酸结合态存在。同时可以看出,V、Co 和 Cu 也与胡敏酸和有机质含量之比(HA/OM)呈显著负相关,Cr、Ni、Zn 与 HA/OM 呈负相关,说明重金属在土壤中的含量不仅受有机质含量的影响,还与胡敏酸在有机质中的质量分数有关。

从表 5 可以看出,各重金属与胡敏酸的相关性很小,相关系数的绝对值 <0.4 。这说明胡敏酸中的重金属浓度与胡敏酸含量基本无关,原因是在胡敏酸的提取和纯化过程中,重金属的存在形态很可能发生了转变。一方面是非胡敏酸结合态的重金属在胡敏酸的吸附和络合作用下转化为胡敏酸结合态的重金属,另一方面是胡敏酸结合态的重金属在提纯过程中发生解吸,转化成以非胡敏酸结合态形式存在。表 5 还反映了胡敏酸中重金属元素之间的相关性,V 和 Ni、Cr、Pb 呈显著相关性($P<0.01$),V 和 Zn 也呈显著相关性。朱先芳^[37]研究认为,胡敏酸结合态金属主要来源于环境中游离态的金属离子,胡敏酸中金属含量的相关性表明金属之间有一定相似或相同的来源,因此胡敏酸结合态金属含量的大小可以反映人类活动的影响。

3.2 胡敏酸对重金属元素的富集

以土壤样品中重金属含量为背景值,对 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量与 Sc 含量进行标准化比值计算,得到各重金属在不同深度的胡敏酸中的富

表 4 土壤样品中重金属与 pH、有机质和胡敏酸含量的相关系数
Table 4 Correlation coefficients of heavy metals, pH, organic matter and humic acids in soils

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	pH	OM	HA	HA/OM
V	1											
Cr	0.676**	1										
Co	0.903**	0.855**	1									
Ni	0.662**	0.984**	0.874**	1								
Cu	0.866**	0.829**	0.924**	0.809**	1							
Zn	0.475*	0.165	0.354	0.208	0.329	1						
Cd	-0.558**	-0.623**	-0.534*	-0.561**	-0.599**	0.150	1					
Pb	-0.753**	-0.787**	-0.806**	-0.740**	-0.761**	-0.054	0.753**	1				
pH	-0.015	0.053	0.043	0.042	-0.108	-0.414	-0.056	-0.239	1			
OM	-0.647**	-0.613**	-0.633**	-0.563**	-0.707**	0.141	0.830**	0.710**	-0.252	1		
HA	-0.632**	-0.517*	-0.615**	-0.466*	-0.730**	0.010	0.608**	0.637**	-0.227	0.842**	1	
HA/OM	-0.590**	-0.357	-0.530*	-0.316	-0.668**	-0.169	0.387	0.482*	-0.031	0.550**	0.886**	1

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。下同。

表 5 土壤胡敏酸中重金属与有机质和胡敏酸含量的相关系数
Table 5 Correlation coefficients of heavy metals, organic matter and humic acids in HA

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	OM	HA	HA/OM
V	1										
Cr	0.567*	1									
Co	0.388	0.201	1								
Ni	0.622*	0.693**	-0.001	1							
Cu	-0.206	0.036	0.346	-0.090	1						
Zn	0.611*	0.180	0.221	0.457	0.149	1					
Cd	0.105	0.321	-0.032	0.078	-0.130	0.115	1				
Pb	0.924**	0.461	0.334	0.636*	0.056	0.773**	0.079	1			
OM	-0.231	-0.633*	0.106	-0.577*	0.037	-0.287	-0.333	-0.184	1		
HA	0.260	-0.216	0.252	-0.021	-0.076	-0.160	-0.408	0.229	0.698**	1	
HA/OM	0.583*	0.273	0.231	0.419	-0.103	0.006	-0.298	0.493	0.139	0.790**	1

集系数(图 2)。可以看出在不同深度的胡敏酸中,各重金属元素的富集因子变化规律是一致的。在 0~20 cm 和 20~40 cm 胡敏酸中,V、Cr、Ni、Zn 和 Pb 的富集系数均<1,说明这 5 种重金属元素在胡敏酸中没有出现富集。Co 和 Cu 元素在不同深度的胡敏酸中均出现了明显的富集,特别是 Cu 的平均富集因子>6,富集程度很高。由此可见,胡敏酸对 V、Cr、Ni、Zn 和 Pb 的结合能力不强,而对 Cu 元素的结合能力很强,胡敏酸是土壤中 Cu 离子的一个重要化学载体。Cu 可以和腐植酸中羧基和羟基功能团发生吸附络合作用,Cu 与其他离子同时存在下能够在腐殖质中竞争得到更多络合点位而形成更稳定的络合物。因此,胡敏酸对 Cu 有很大的吸附容量,胡敏酸比相应的土壤本身对 Cu 具有更强的络合能力,且胡敏酸与 Cu 形成的腐植酸络合态结构稳定,不容易发生形态改变^[37]。在 0~20

cm 的胡敏酸中 Cd 的富集因子平均值为 1,而在 20~40 cm 的胡敏酸中 Cd 的富集因子平均值为 3,最大值甚至达到 7,说明 20~40 cm 的胡敏酸对 Cd 的富集程度更高。这可能是由 20~40 cm 胡敏酸与表层胡敏酸的分子特性不同所致。不同采样点的胡敏酸结合态金属含量有明显的差异,在相同采样点不同金属元素与胡敏酸络合量也不同,表明胡敏酸与金属元素的结合不仅与胡敏酸本身结构有关,也与离子类型和环境中的离子含量有关^[37]。

4 结论

(1)密云水库上游铁矿区受采矿活动和其他人为活动影响的土壤已经受到一定程度的污染。

(2)土壤深度对土壤中的重金属含量影响不大,但对胡敏酸中的重金属含量有影响,主要是由于不同

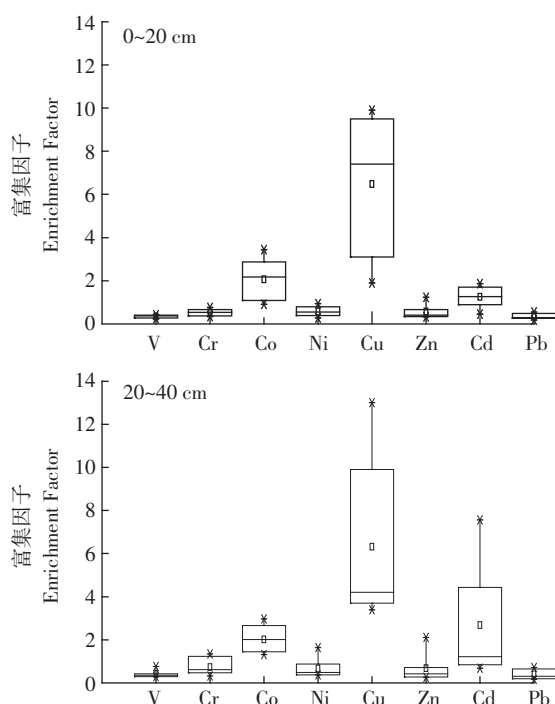


图2 胡敏酸中重金属元素富集因子

Figure 2 Enrichment factors of heavy metals in humic acids

深度土壤中的胡敏酸对重金属的吸附和结合能力不同。

(3)不同采样点同一深度的土壤样品中 Zn 元素的含量变化范围不大(变异系数为 0.09~0.12),但在相对应的胡敏酸中 Zn 元素的含量变化范围很大(0.78~0.85),说明来源于不同采样点的胡敏酸结构不同,对 Zn 的吸附特性不同。

(4)相关性分析表明重金属在土壤中的含量不仅受有机质含量的影响,还与胡敏酸在有机质中的质量分数有关。富集因子分析表明胡敏酸对 V、Cr、Ni、Zn 和 Pb 的结合能力不强,而对 Cu 元素的结合能力很强,不同深度的胡敏酸的分子特性不同。可以进一步研究胡敏酸的分子结构特性与胡敏酸对重金属结合能力之间的关系。

参考文献:

- [1] Hudson-Edwards K A, Macklin M G, Miller J R, et al. Sources, distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 72(3):229-250.
- [2] Taylor M P. Distribution and storage of sediment-associated heavy metals downstream of the remediated Rum Jungle Mine on the East Branch of the Finniss River, Northern Territory, Australia[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 92(1):55-72.
- [3] Liu G N, Yu Y J, Hou J, et al. An ecological risk assessment of heavy

metal pollution of the agricultural ecosystem near a lead-acid battery factory[J]. *Ecological Indicators*, 2014, 47: 210-218.

- [4] Nannoni F, Protano G, Riccobono F. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in Northern Kosovo[J]. *Geoderma*, 2011, 161(1-2):63-73.
- [5] Shaheen S M, Rinklebe J. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany[J]. *Geoderma*, 2014, 228-229:142-159.
- [6] Boisa N, Bird G, Brewer P A, et al. Potentially harmful elements(PHEs) in scalp hair, soil and metallurgical wastes in Mitrovica, Kosovo:The role of oral bioaccessibility and mineralogy in human PHE exposure[J]. *Environment International*, 2013, 60:56-70.
- [7] Pandey M, Tripathi S, Pandey A K, et al. Risk assessment of metal species in sediments of the river Ganga[J]. *CATENA*, 2014, 122:140-149.
- [8] Xu G, Liu J, Pei S F, et al. Distribution and source of heavy metals in the surface sediments from the near-shore area, North Jiangsu Province, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 83(1):275-281.
- [9] Gu Y G, Li Q S, Fang J H, et al. Identification of heavy metal sources in the reclaimed farmland soils of the pearl river estuary in China using a multivariate geostatistical approach[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 105:7-12.
- [10] Mamat Z, Yimit H, Ji R Z A, et al. Source identification and hazardous risk delineation of heavy metal contamination in Yanqi basin, North-west China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493:1098-1111.
- [11] Schaidler L A, Senn D B, Estes E R, et al. Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream:Temporal variability and the role of iron oxides[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490:456-466.
- [12] Xu X H, Zhao Y C, Zhao X Y, et al. Sources of heavy metal pollution in agricultural soils of a rapidly industrializing area in the Yangtze Delta of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 108:161-167.
- [13] Xu Y H, Sun Q Q, Yi L, et al. The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary(SE China):Implications for historical pollution[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493:729-736.
- [14] Liu G N, Tao L, Liu X H, et al. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132:156-163.
- [15] Luo X S, Zhou D M, Liu X H, et al. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing City, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131(1-3):19-27.
- [16] Adekunle A S, Oyekanle J A O, Baruwa S O, et al. Speciation study of the heavy metals in commercially available recharge cards coatings in Nigeria and the health implication[J]. *Toxicology Reports*, 2014, 1: 243-251.

- [17] Kumar M, Furumai H, Kurisu F, et al. Tracing source and distribution of heavy metals in road dust, soil and soakaway sediment through speciation and isotopic fingerprinting[J]. *Geoderma*, 2013, 211–212: 8–17.
- [18] Bonten L T C, Groenenberg J E, Weng L, et al. Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1–2): 303–310.
- [19] Janoš P, Vávrová J, Herzogová L, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility(leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study[J]. *Geoderma*, 2010, 159(3–4): 335–341.
- [20] Zhang W, Huang H, Tan F, et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1–3): 369–376.
- [21] Lafuente A L, González C, Quintana J R, et al. Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region[J]. *Geoderma*, 2008, 145(3–4): 238–244.
- [22] Acosta J A, Jansen B, Kalbitz K, et al. Salinity increases mobility of heavy metals in soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1318–1324.
- [23] 秦 铭, 王俊彝. 土壤腐殖质对重金属离子吸附-解吸作用的研究探讨[J]. 农业技术与装备, 2010(2): 6–7.
QIN Ming, WANG Jun-yi. The Study and discussion about adsorption-analysis effect of humus to heavy metal ion[J]. *Agricultural Technology and Equipment*, 2010(2): 6–7.
- [24] Serudo R L, de Oliveira L C, Rocha J C, et al. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg (II) studied by a multimethod approach and principal component analysis(PCA)[J]. *Geoderma*, 2007, 138(3–4): 229–236.
- [25] Burlakovs J, Klavinš M, Osinska L, et al. The impact of humic substances as remediation agents to the speciation forms of metals in soil[J]. *APCBEE Procedia*, 2013, 5: 192–196.
- [26] 武春媛, 李芳柏, 周顺桂. 腐殖质呼吸作用及其生态学意义[J]. 生态学报, 2009, 29(3): 1535–1542.
WU Chun-yuan, LI Fang-bai, ZHOU Shun-gui. Humus respiration and its ecological significance[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(3): 1535–1542.
- [27] Corvasee M, Zsolnay A, D’Orazio V, et al. Characterization of water extractable organic matter in a deep soil profile[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10): 1583–1590.
- [28] Kalbitz K, Geyer S, Geyer W. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(12): 1305–1312.
- [29] 李文军. 开封城市土壤有机质组成、性质及其重金属赋存分析[D]. 开封: 河南大学, 2009.
LI Wen-jun. Concentrations of organic matters and heavy metals in the soils in Kaifeng, China[D]. Kaifeng: Henan University, 2009.
- [30] Reyes-Solís I E, Solís C, Isaac-Olive K, et al. Fractionation analysis of trace metals in humic substances of soils irrigated with wastewater in Central Mexico by particle induced X-ray emission[J]. *Microchemical Journal*, 2009, 91(1): 129–132.
- [31] 黄兴星, 朱先芳, 唐 磊, 等. 北京市密云水库上游金铁矿区土壤重金属污染特征及对比研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1520–1528.
HUANG Xing-xing, ZHU Xian-fang, TANG Lei, et al. Pollution characteristics and their comparative study of heavy metals in the gold and iron mine soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2012, 32(6): 1520–1528.
- [32] 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 Yan-xin, FENG Jin-guo, TANG Lei, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun reservoir upstream[J]. *Environment Science*, 2012, 33(5): 1707–1717.
- [33] 李海玲. 土壤 pH 值的测定——电位法[J]. 农业科技与信息, 2011(13): 47–48.
LI Hai-ling. Potentiometry measuring method of soil pH[J]. *Agricultural Technology and Equipment*, 2011(13): 47–48.
- [34] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
BAO Shi-dan. Soil agrochemical analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2007.
- [35] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an Urban stream, Oahu, Hawaii[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39: 611–627.
- [36] 曹 峰, 李瑞敏, 王 轶, 等. 海河平原北部地区土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. 地质通报, 2010, 29(8): 1215–1219.
CAO Feng, LI Rui-min, WANG Yi, et al. Soil geochemical baseline and environmental background values in Northern Haihe plain, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(8): 1215–1219.
- [37] 朱先芳. 密云水库沉积物中腐植酸特征及其与重金属吸附作用研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2013.
ZHU Xian-fang. Characterization of sedimentary humic acid and its interaction with heavy metals from Miyun Reservoir[D]. Beijing: Capital Normal University, 2013.
- [38] 吕金妹. 崇明东滩沉积物腐植酸与重金属生物地球化学研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
LÜ Jin-Mei. The study of biogeochemistry for humic acids and heavy metals in the sediments of Chongming[D]. Shanghai: East China Normal University, 2008.