

铜陵矿区周边土壤-蔬菜系统中重金属的转移特征

豆长明¹, 徐德聪^{2,3*}, 周晓铁¹, 孙庆业³, 窦智勇³, 周平³

(1.安徽省环境科学研究院, 合肥 230061; 2.宿州学院特色种植业苗种生产工程技术研究中心, 安徽 宿州 234000; 3.安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601)

摘要:通过实地调查取样和室内分析, 研究铜陵矿区周边菜地土壤中重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)向两种蔬菜(萝卜和辣椒)可食部分的转移特征。运用5种单一提取剂DTPA、EDTA、HCl、 NH_4NO_3 和 NH_4OAc 研究了土壤中重金属的生物有效性, 并结合土壤化学性质运用多元逐步线性回归进行对比分析。结果表明, NH_4NO_3 提取态Zn和Cd以及 NH_4OAc 提取态Zn均可以较好地反映重金属的生物有效性; 土壤样品中P的含量对Zn和Cu析出有显著影响; 与果实类蔬菜相比, 根类蔬菜可食部分具有更强的富集重金属能力。土壤-蔬菜间重金属转移系数(TF)均随土壤中重金属含量增加而减小, 且TF与土壤提取态金属含量间能建立显著模型, 因此用TF来预测蔬菜中金属含量是一种可选的方法。

关键词:土壤; 重金属; 生物有效性; 蔬菜

中图分类号:X503.23 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)05-0920-08 doi:10.11654/jaes.2014.05.014

Transfer of Heavy Metals in Soil and Vegetable Systems Nearby Tongling Mining Area, China

DOU Chang-ming¹, XU De-cong^{2,3*}, ZHOU Xiao-tie¹, SUN Qing-ye³, DOU Zhi-yong³, ZHOU Ping³

(1. Anhui Academy of Environmental Science, Hefei 230061, China; 2. Characteristic Planting Seedling Production Engineering Technology Research Center, Suzhou University, Suzhou 234000, China; 3. School of Resource and Environment, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: Soil heavy metal pollution threatens human health mainly via food chain. We investigated the transfer characteristics of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd) from soils to the edible parts of two vegetable species grown in the vicinity of Tongling mining area, China. Plants and corresponding surface soil samples were collected. Five extraction procedures (DTPA, EDTA, HCl, NH_4NO_3 and NH_4OAc) were used to measure the bioavailability of soil heavy metals. Stepwise multiple linear regression analysis was used to correlate heavy metal concentrations in soils and plants. It showed that soil Zn extracted by NH_4NO_3 and NH_4OAc and soil Cd by NH_4NO_3 had good correlation with metal concentrations in the edible parts of the vegetables. Soil Pb extracted by all five extractants had no significant correlation with plant Pb concentrations. Soil phosphorus showed a determinant variable in the estimation of extractable Zn and Cu. Root vegetables showed higher accumulation of all metals than fruit vegetables in their edible parts. For all the metals studied, the correlation between the transfer factor (TF) values and extractable metal concentrations in the corresponding soils could be well described by power or exponential models. Therefore, these models may be used to estimate heavy metal accumulation in vegetables.

Keywords: soil; heavy metal; bioavailability; vegetable

重金属进入食物链的最重要途径之一是食用蔬菜, 矿区周边菜地土壤和蔬菜的污染状况及其对周边

居民的潜在危害尤其受到关注^[1-4]。然而重金属在蔬菜中的富集和转移受环境条件、土壤特性、植物种类、田间管理、植物根际环境、复合污染情况下不同污染物之间的相互作用等因素的影响^[5-7], 使得许多研究者认为土壤中重金属的有效量能更准确预测重金属在土壤与植物之间的转移, 土壤重金属的生物有效性的精确评估在风险评价中显得更为重要。尽管土壤重金属的生物有效态部分没有确切的定义, 但单一提取剂法

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 国家环保公益性行业科研专项(201009041); 宿州学院特色种植业苗种生产工程技术研究中心开放课题(2010YKF27); 安徽省环境科学研究院院长基金(2010001)

作者简介: 豆长明(1980—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事土壤重金属污染控制机理与工程研究。E-mail: doucm@sina.com

* 通信作者: 徐德聪 E-mail: szxyxdc@163.com

常被认为是首选的评价土壤重金属生物有效性的方法^[8-12],尤其对于大面积的重金属污染土壤的监测和治理。但是单一提取剂种类繁多,因而评价土壤重金属生物有效性时选择合适的提取剂和提取程序尤为重要。土壤化学性质也是影响重金属生物有效性的重要因子^[13-14],了解影响重金属总量与各种提取态含量之间关系的因子也成为研究重金属生物有效性的重要内容^[15]。对土壤重金属有效量的准确预测通常依赖于植物吸收的量与土壤中重金属含量的相关程度,且已有研究表明^[16-18],与地上部分相比,植物地下部分的重金属含量能更准确地反映重金属从土壤向植物中的转移。那么,根类蔬菜与果实类蔬菜相比是否能更准确地反映重金属从土壤向植物中的转移?它们在吸收和转移重金属过程中有无共同特征?为此,本文以铜陵矿区周边萝卜和辣椒菜地为对象,研究在多金属复合污染的情况下,土壤特性对5种单一提取剂DT-PA、EDTA、HCl、NH₄OAc和NH₄NO₃对菜地土壤中Cu、Zn、Pb和Cd提取能力的影响,并分析上述提取剂

对重金属有效性的反映能力。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

铜陵市位于安徽省东南部,长江下游南岸,属亚热带湿润季风气候,年平均气温16.2℃,年降水量1346 mm,无霜期为237~158 d,5—9月为降雨季节^[19]。区域土壤主要为棕红壤。该地区是著名的多金属(铁、铜、金、银)矿区,金属矿产地主要有位于铜陵市郊的铜官山、狮子山、新桥、凤凰山、沙滩脚等多个矿田。本研究在上述矿区周围以当地秋季主要种植蔬菜地布置采样点采集蔬菜及土壤样品。采样点见图1。

1.2 土壤、蔬菜样品采集

2011年11月对铜陵矿区周边菜地秋季种植的蔬菜进行了调查和采样。用GPS定位采样点,每个土壤样品采样点采用对角线法设置5个不同的采样位置(四角与中心位置间隔约20 m),每个位置土样均用内径为5 cm的PVC管采集0~20 cm的耕作层土

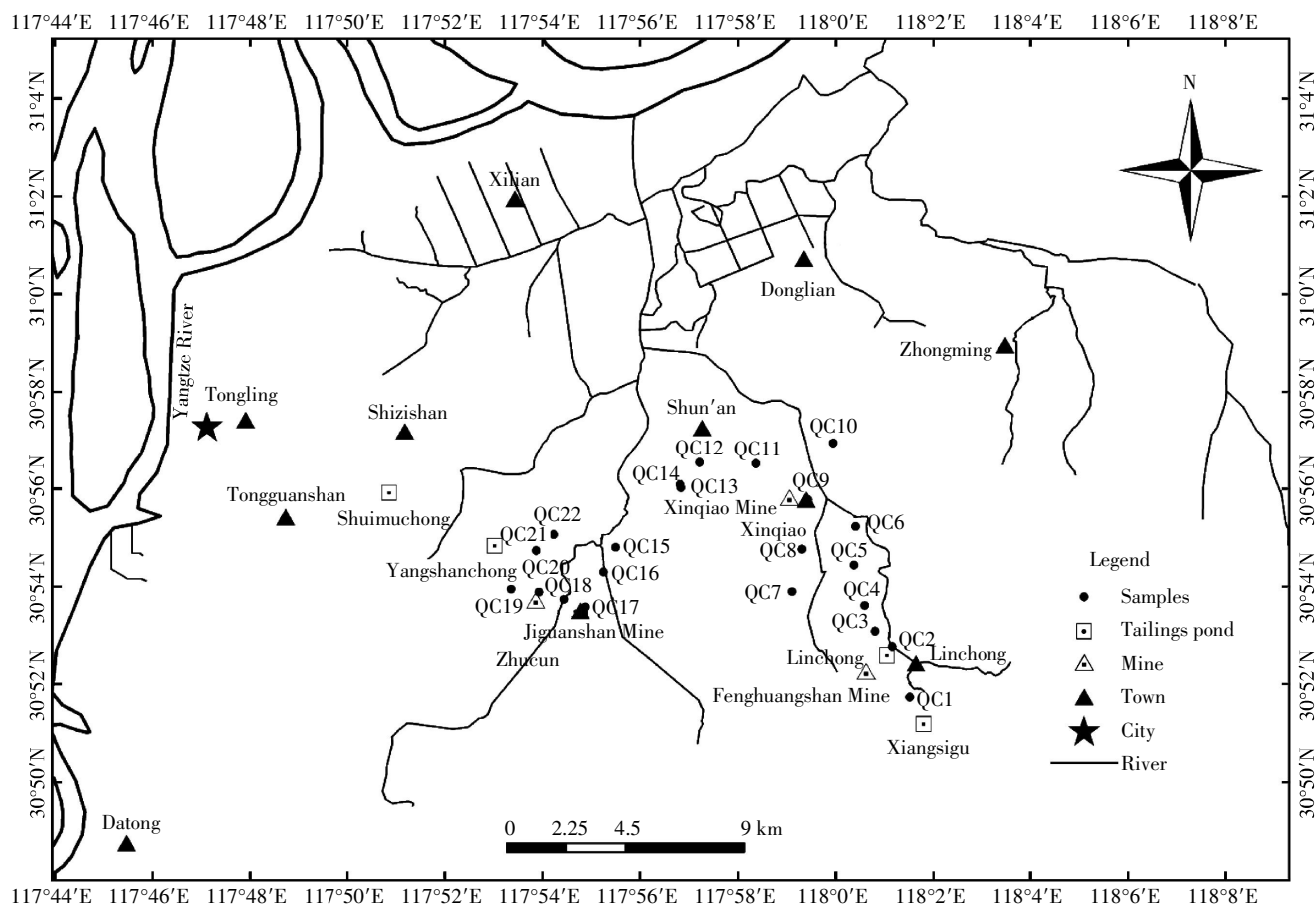


图1 采样点分布

Figure 1 Location of sampling sites

壤,然后将5个位置采集的土样充分混匀到一起作为一个样本,即每个土样由5个子样混合而成,共采集了22个土壤样本,采样点号记为QC1、QC2、…、QC22。在采集土样的对应样点采集了该区域秋季主要的两种蔬菜(萝卜和辣椒)样,蔬菜只采集可食用部分,采自多个植株(混合成一个样本)的成熟部分,如果萝卜和辣椒生长在同一样点,萝卜和辣椒分别采样,且将蔬菜样本按照对应土样号进行相同编号,共采集30个蔬菜样本(萝卜16个,辣椒14个)。样品采集后装入洁净的聚乙烯塑料袋,带回实验室分析。

1.3 样品处理和分析

蔬菜样品先用自来水冲洗干净,然后用去离子水清洗3次,晾干,称鲜重,于烘箱中70℃烘至恒重,称干重。将烘干后的样品用研钵研磨成粉末,储藏于干燥器中。土样首先去除碎石和植物残体,自然风干后用玛瑙研钵研磨,分两份:一份过2mm筛用于测定pH、速效P、速效K和提取态重金属含量;另一份过0.15mm筛,用于土壤有机质、总N、总P和总量重金属的测定。

土壤pH值采用pH计测定(土:水=1:2.5,体积比);有机质采用 $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 氧化法测定有机碳后计算^[20];总N采用硫酸-高氯酸-氢氟酸消煮,凯氏定氮仪-硼酸滴定法测定;总P采用硫酸-高氯酸-氢氟酸消煮-钼蓝比色法测定;速效P采用 $NaHCO_3$ 提取-钼蓝比色法测定;速效K采用中性醋酸铵提取-ICP测定;总量重金属用 HNO_3 和 $HF(4:1)$ 于微波消解系统(Speedwave-4, Berghof)加热消解。土壤提取态重金属的测定方法为:(1)DTPA提取法参考文献[21];(2)EDTA提取法(pH=7.0)^[22]:5.0g土中加入25mL 0.05 mol·L⁻¹ Na-EDTA振荡1h后过滤;(3) NH_4OAc 提取法(pH=7.0)^[23]:4.0g土中加入20mL 1.0 mol·L⁻¹ NH_4OAc 振荡2h后过滤;(4) NH_4NO_3 提取法参考文献[11];(5)HCl提取法^[24]:4.0g土中加入20mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl振荡2h后过滤。

蔬菜样品用 HNO_3 和 $H_2O_2(5:1)$ 于微波消解系统(Speedwave-4, Berghof)加热消解。消解后的蔬菜样品采用HR-ICP-MS(X II, USA)测定4种重金属元素

(Cu、Zn、Pb、Cd)的含量。消解后的土壤样品和各种提取态重金属元素(Cu、Zn、Pb、Cd)含量用ICP-AES(XSP Intrepid II, USA)测定。测定过程中用土壤环境标准参考样品(GBW07429)和植物环境标准参考样品(GBW10014)进行质量控制,以保证数据的准确度和精度,各元素的加标回收率在90%~104%,符合元素分析质量控制标准。

1.4 统计分析

试验数据采用SPSS 16.0软件进行统计分析、相关分析及回归方程的模拟。

2 结果与讨论

2.1 土壤化学性质

矿区周边秋季菜园土壤的化学性质见表1。土壤pH值变化范围与春季菜园土壤调查结果类似^[2],大部分样点pH值大于6.0,但平均值较春季有所下降。有机质、总N、总P、速效P和速效K含量变化范围均较大,且与当地的油菜地和小麦地(数据未发表)相比具有较高的平均含量。这可能是由于菜园土壤翻耕的次数较多,大量有机和无机肥料的添加使得土壤中的氮、磷和有机质大量积累,这与刘文娜等^[25]和刘建新^[26]的研究结果类似。此外,以上结果说明所测各项指标变化范围广,适合研究土壤性质对重金属有效性的影响。

2.2 土壤重金属总量和提取态重金属含量及其间的关系

依据土壤环境质量二级标准(GB 15618—1995: pH 6.5~7.5, Cu 100 mg·kg⁻¹, Zn 250 mg·kg⁻¹, Pb 300 mg·kg⁻¹, Cd 0.6 mg·kg⁻¹), 矿区周边秋季菜园土壤的总Cu、Zn、Pb和Cd的超标样品分别达到41%、41%、5%和77%,但只有Cu和Cd的平均含量超标(表2),尤其是Cd,其平均含量是二级标准的2倍多。但矿区周边菜园土壤中Cd的平均含量低于广东大宝山矿周边菜园土壤中Cd的含量^[9],高于或接近匈牙利^[1]和摩洛哥^[27]矿区周边菜园土壤中Cd的含量,表明菜园土壤Cd污染对该地区造成潜在的健康威胁。

用不同提取剂提取的土壤重金属含量之间存在显著差异(表2),EDTA对除Zn外所有金属元素的提

表1 土壤样品化学性质

Table 1 Chemical properties of soil samples

土壤类型	描述性统计	pH	有机质/g·kg ⁻¹	总 N/mg·kg ⁻¹	总 P/mg·kg ⁻¹	速效 P/mg·kg ⁻¹	速效 K/mg·kg ⁻¹
菜园土(n=22)	范围	5.2~7.9	13.7~69.6	216.2~2 144.1	405.6~2 942.4	4.1~690.9	59.8~573.7
	中值	6.6	21.1	879.0	832.9	108.3	138.8
	$\bar{x} \pm SD$	6.6±0.9	24.2±11.7	897.3±365.5	986.1±533.2	137.0±156.8	184.2±121.6

表 2 土壤重金属总量和提取态重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 Extractable and total heavy metal concentrations in soil samples($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土壤类型	提取方法	Cu		Zn		Pb		Cd	
		$\bar{x}\pm\text{SD}$	范围	$\bar{x}\pm\text{SD}$	范围	$\bar{x}\pm\text{SD}$	范围	$\bar{x}\pm\text{SD}$	范围
菜园土($n=22$)	Total	107 $\pm$ 85	13~298	226 $\pm$ 131	68~503	98 $\pm$ 76	25~345	1.4 $\pm$ 1.2	0.1~4.1
	DTPA	21.5 $\pm$ 18.3	2.5~76.3	13.1 $\pm$ 10.0	2.4~35.0	14.8 $\pm$ 15.8	3.3~78.3	0.5 $\pm$ 0.5	0.06~1.5
	EDTA	38.3 $\pm$ 31.4	4.7~115.3	25.1 $\pm$ 30.6	2.6~132.8	30.0 $\pm$ 27.7	6.1~120.3	0.6 $\pm$ 0.6	0.04~2.2
	HCl	27.2 $\pm$ 22.4	Nd~86.0	26.3 $\pm$ 22.4	Nd~82.7	9.2 $\pm$ 10.1	Nd~48.9	0.6 $\pm$ 0.6	0.03~2.1
	NH_4OAc	0.7 $\pm$ 0.8	Nd~3.6	1.1 $\pm$ 1.2	0.04~4.8	—	Nd	—	Nd
	NH_4NO_3	0.2 $\pm$ 0.2	Nd~0.8	3.0 $\pm$ 4.5	Nd~17.5	—	Nd~1.2	0.06 $\pm$ 0.08	Nd~0.3

注:Nd 表示未检测出;—表示过半样未检测出(不计入)。

取能力最强。此外,中性盐提取剂(NH_4OAc 和 NH_4NO_3) 的提取能力显著低于 DTPA、EDTA 和 HCl,与 Gupta 等^[11]研究结果相同。DTPA、EDTA 和 HCl 提取的重金属含量占总量重金属比例顺序均为 $\text{Cd}\geq\text{Cu}>\text{Pb}\geq\text{Zn}$, Singh 等^[28]发现 DTPA 提取的重金属含量占总量重金属比例顺序均为 Cd (38%)> Cu (28%) $\approx\text{Zn}$ (26%)> Pb (13%)。以上结果说明,DTPA、EDTA 和 HCl 对 Cd 和 Cu 的提取能力最强。

土壤提取态重金属含量与土壤性质之间的关系因研究对象的不同出现不同的结论^[14-16]。简单相关分析表明,各种提取态重金属含量与土壤重金属总量及部分土壤化学性质指标均存在显著相关关系(数据表未列),因此以土壤提取态重金属含量为因变量,重金属总量和各化学性质指标为自变量建立逐步回归模型,预测土壤溶液中重金属含量。通过比较预测值和土壤提取态重金属含量的测定值之间的关系,筛选所得 4 种元素提取态含量最佳预测模型如表 3。除 Zn 以外,所有提取态金属含量主要取决于土壤重金属总量。土壤 P 含量在 Cu 和 Zn 模型中也是一个决定性因素。在所有模型中,除 Cu 以外,均是 EDTA 提取的金属含量获得最优模型,且所有模型都是可信的(R^2 值范围 0.85~0.94)。

表 3 菜地土壤提取态重金属含量的估计模型

Table 3 Estimation models for extractable heavy metal contents in soils

元素	样本数	回归方程	提取剂	R^2	Sig
Cu	22	$y=-0.40+0.008T_M+0.002I_P$	NH_4OAc	0.90	0.000
Zn	22	$y=-27.02+0.05T_P$	EDTA	0.85	0.000
Pb	22	$y=-4.61+0.351T_M$	EDTA	0.94	0.000
Cd	22	$y=-0.16+0.51T_M$	EDTA	0.91	0.000

注: y 为土壤中提取态重金属含量; T_M 为土壤中总量重金属; I_P 为土壤中速效 P; T_P 为土壤中总 P。

土壤 pH 由于影响重金属有效性而经常被包括在预测模型中^[14,29-30],但本研究中,在提取态含量的预估中 pH 似乎并不是影响变量。此外,其他土壤性质变量进入模型中并未引起模型的重要显著性改变。如当速效 K 引入 Zn 模型中, R^2 值仅从 0.85 变为 0.88;当总 N 引入 Pb 模型中, R^2 值仅从 0.94 变为 0.96;当速效 K 引入 Cd 模型中, R^2 值仅从 0.91 变为 0.94。因此,应该首选最简单的模型(只有一个独立变量,除 Cu 以外)。

表 4 蔬菜可食部分重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,FW)Table 4 Heavy metal contents in edible parts of vegetables ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,FW)

蔬菜种类	Cu	Zn	Pb	Cd
萝卜($n=16$)	0.7 $\pm$ 0.4	9.9 $\pm$ 5.3	1.0 $\pm$ 0.9	0.05 $\pm$ 0.03
辣椒($n=14$)	1.1 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.5	0.1 $\pm$ 0.1	0.02 $\pm$ 0.01
食物重金属元素 限量标准	10	20	0.2	0.05

注:平均值 $\pm$ SD。

2.3 蔬菜重金属含量

蔬菜中重金属含量因蔬菜和元素种类有着显著差异(表 4),两种蔬菜中的元素平均含量基本表现为 $\text{Zn}>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Cd}$ 。根据国家环境保护总局食品污染物限量标准,两种蔬菜 Cu 和 Zn 的平均含量均未超标,辣椒中仅一个样 Pb 超标。但萝卜的 Pb 平均含量超标,且超标率达 88%,Zhuang 等^[4]也发现根类蔬菜与其他食用部位的蔬菜相比具有较高的 Pb 含量,所以在金属矿区周边应尽量避免栽种根类蔬菜。此外,萝卜 Cd 的超标率也达 50%。除 Cu 以外,辣椒中所有元素含量低于萝卜中相同元素含量,与 Liu 等^[31]发现果实类作物污染程度较轻的结论一致。

2.4 蔬菜重金属含量与土壤重金属含量的关系

由表 5 可知,萝卜可食部分的 Cu 含量与总量和

表 5 蔬菜中重金属含量(干重)与土壤中重金属含量的相关系数
Table 5 Correlation coefficients between heavy metal concentrations in soils and vegetables

项目	辣椒				萝卜			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
总量	0.069	0.094	-0.090	0.217	0.807**	0.399	-0.011	0.340
DTPA	-0.080	0.184	0.053	0.085	0.819**	0.370	0.024	0.361
EDTA	-0.080	0.283	-0.089	0.134	0.737**	0.176	-0.062	0.306
HCl	-0.064	0.126	-0.289	0.107	0.707**	0.254	0.182	0.311
NH ₄ OAc	0.045	0.269	—	—	0.910**	0.660**	—	—
NH ₄ NO ₃	0.056	0.235	—	-0.312	0.900**	0.668**	—	0.687**

注:**表示在 0.01 水平上差异显著。

提取态 Cu 含量呈极显著正相关($P<0.01$),而萝卜可食部分的 Zn 含量仅与 NH₄OAc 和 NH₄NO₃ 提取态 Zn 含量呈极显著正相关($P<0.01$)。此外,萝卜可食部分的 Cd 含量仅与 NH₄NO₃ 提取态 Cd 呈极显著正相关($P<0.01$)。本实验中的大部分土壤样品 NH₄OAc 提取态 Cd 含量由于低于检测限而未加以分析。可以推测,中性盐类提取剂(NH₄OAc 或 NH₄NO₃)能较好地反映 Zn 和 Cd 的生物可利用性,这与之前的一些结论相同^[2,32]。对于 Pb 而言,这两种蔬菜中 Pb 含量与土壤中总量及上述几种提取态 Pb 含量均没有显著相关关系,这与 Xu 等^[2]和 Zhao 等^[33]研究结果相同。与萝卜不同,辣椒可食部分的各重金属含量与土壤中对应总量和提取态重金属含量均无显著相关性(表 5),说明果实类蔬菜可食部分的重金属含量难以准确地反映土壤重金属被利用的情况。这与 Feng 等^[17]关于大麦、Wang 等^[16]和黄穗虹等^[18]关于蔬菜地下部分与地上部分相比更能反应土壤中重金属的生物有效性的结论一致。

在本研究中,由于多数情况下蔬菜重金属含量与土壤重金属含量(总量和提取态)及土壤化学性质(pH、有机质、总 N、总 P、速效 P 和速效 K)之间相关性较差,所以不适合将土壤重金属含量作为自变量的回归模型直接预测蔬菜可食部分重金属含量,与 Lopes 等^[15]和 Liu 等^[31]结果类似。因此,可以利用土壤-蔬菜间重金属转移系数(TF,蔬菜中重金属含量与土壤中总量或提取态重金属含量的比值,且每个采样点单独计算)代替土壤重金属含量来估算蔬菜重金属含量。此外,重金属从土壤转移到某种植物主要受诸如当地的气候以及土壤类型和化学性质等环境条件的影响^[34],正因如此,对于给定的土壤重金属含量来估计 TF 是可行的。否则,如果仅用所有采样点的平均值或中值来代表给定的土壤-植物系统的 TF,当植物

种植于土壤重金属含量较低的土壤中,转移风险将会被过高估计;反之,转移风险将会被过低估计^[35]。因此,建立了 TF 与土壤重金属含量之间的回归模型。与土壤总量重金属相比,提取态重金属含量是预测重金属在土壤与植物之间转移特征的更好参数^[15]。本研究中也对基于提取态重金属含量的转移系数进行了估计,尽管两种蔬菜的部分重金属 TF 可以同时和几种提取态(如 DTPA、EDTA 和 NH₄OAc)重金属含量间建立显著模型,但从显著性程度及 NH₄OAc 或 NH₄NO₃ 提取态 Pb 和 Cd 部分样品低于检测限考虑,最后筛选的最佳模型如图 2 和图 3 所示,对辣椒和萝卜来说,Cu、Zn、Pb 和 Cd 的最优模型都是 EDTA 提取法。从图 2 和图 3 可以看出,所有金属转移系数值均随土壤提取态重金属含量的增加而降低,而且两种蔬菜 Cu、Zn 和 Cd 转移系数与土壤提取态重金属含量的关系均可用幂函数模型表示。Baes 等^[36]也发现 Cu 和 Zn 的转移与土壤中含量呈反比例,这是由于根系分泌物与周围颗粒相互作用的结果,根系分泌物(有机酸、氨基酸糖和高分子复合物)增加了根际重金属的有效性和可溶解性^[37]。因此,如前所述,金属的吸收也受植物本身的调节。两种蔬菜的 Pb 转移系数与土壤提取态重金属含量的显著关系均能用指数函数模型表示,且 R^2 值相对较低,因此对于蔬菜 Pb 转移特征非常值得进一步研究。

3 结论

- (1)根类蔬菜比果实类蔬菜对 Zn、Pb 和 Cd 的富集能力强,建议铜陵矿区周边尽量避免种植根类蔬菜。
- (2)铜陵矿区周边菜园土壤 P 含量对 Cu 和 Zn 的析出有影响,DTPA、EDTA、HCl、NH₄NO₃ 和 NH₄OAc 这 5 种提取剂中,没有任何一种能同时反映 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的生物可利用性。NH₄NO₃ 提取态的 Zn 和

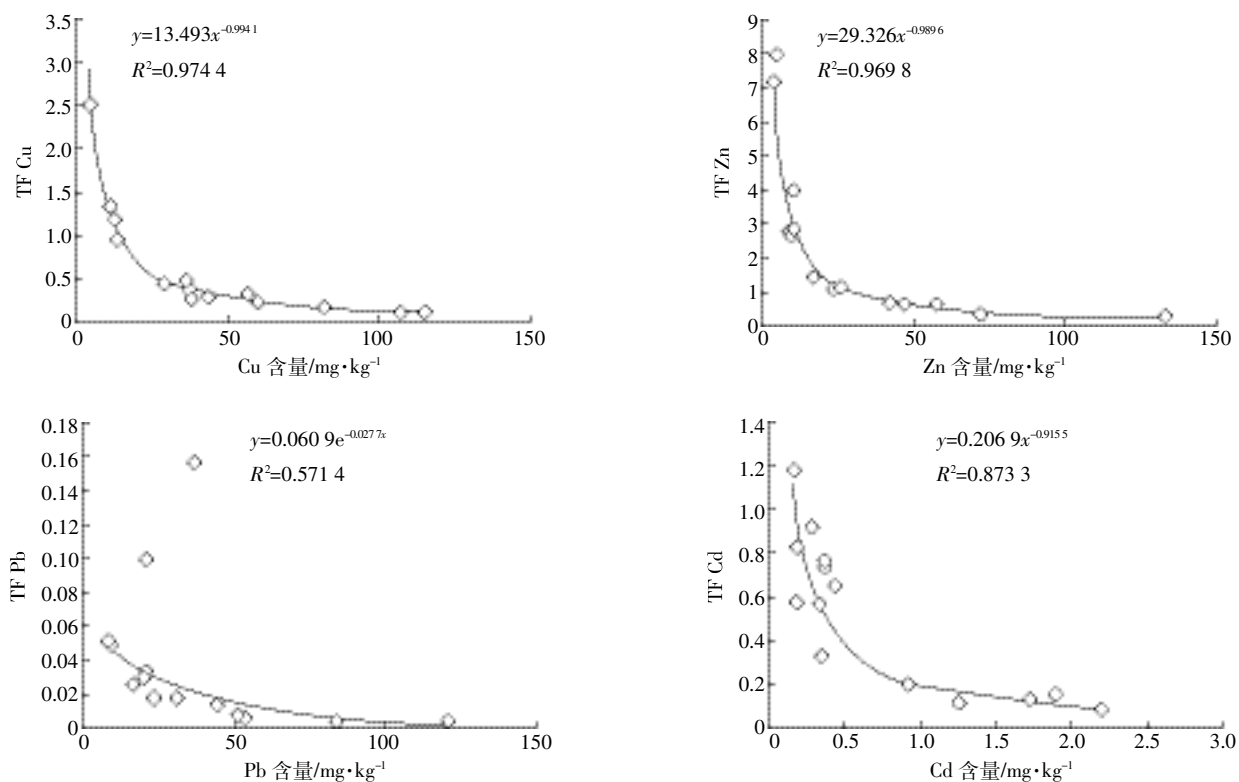


图 2 辣椒重金属转移系数与土壤 EDTA 提取态重金属含量间的函数关系

Figure 2 Transfer factors of heavy metals in pepper as function of their EDTA-extractable contents

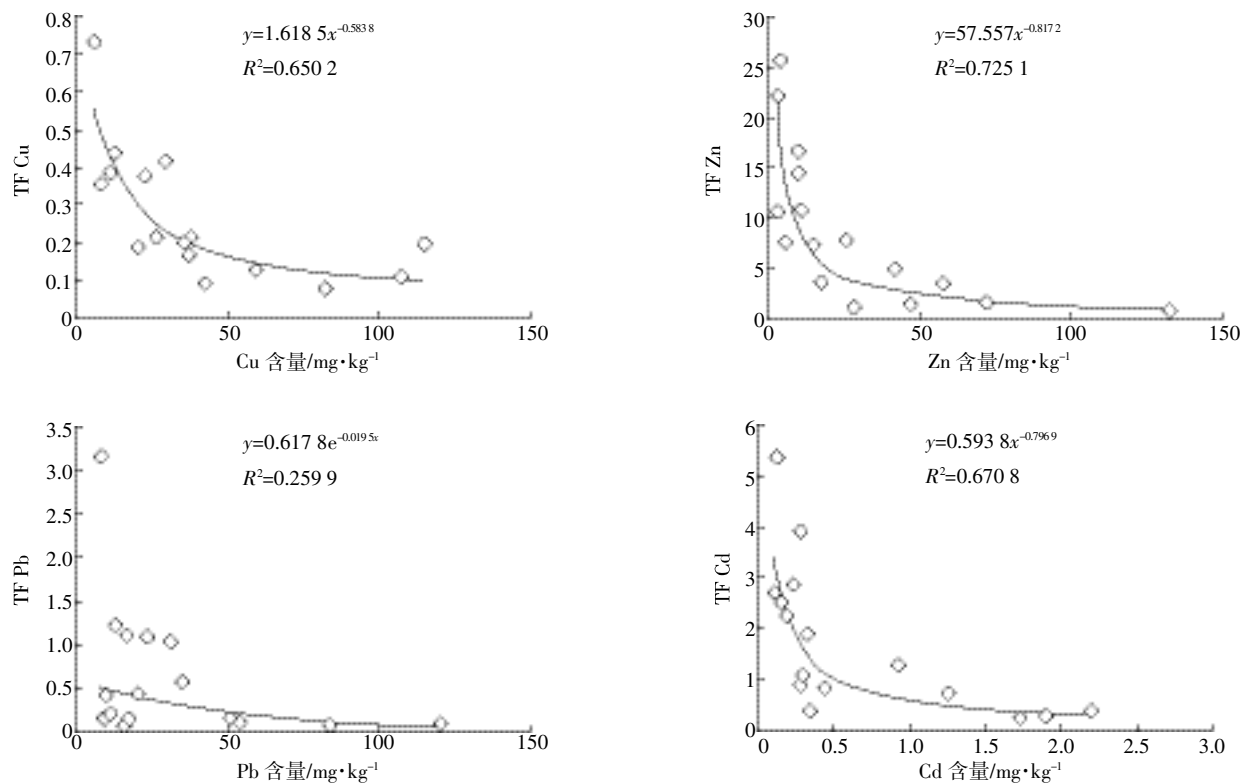


图 3 萝卜重金属转移系数与土壤 EDTA 提取态重金属含量间的函数关系

Figure 3 Transfer factors of heavy metals in radish as function of their EDTA-extractable contents

Cd 以及 NH_4OAc 提取态的 Zn 均可以较好地反映重金属的生物有效性。重金属有效性评估方法与物种及金属种类有关。

(3) 蔬菜重金属转移系数(TF)随土壤中重金属含量的增加而降低, Cu、Zn 和 Cd 的 TF 值与土壤中重金属含量之间关系均可用幂函数表示, 而 Pb 用指数函数才能建立显著模型, 且模型相关性程度较低。因此, 关于 Pb 从土壤到蔬菜的转移特征有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Sipter E, Róza E, Gruiz K, et al. Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(7): 1301–1307.
- [2] Xu D C, Zhou P, Zhan J, et al. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 90(2): 103–111.
- [3] Liu C P, Luo C L, Gao Y, et al. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, Southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3): 820–826.
- [4] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. *Science of Total Environment*, 2009, 407(5): 1551–1561.
- [5] Appel C, Ma L. Concentration, pH and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropic soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(2): 581–589.
- [6] Ralph W S, Joseph R K, Richard N B, et al. Relationship between soil lead and airborne lead concentrations at Springfield, Missouri, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 271(1–3): 79–85.
- [7] Viard B, Pihan F, Promeyrat S, et al. Integrated assessment of heavy metal(Pb, Zn, Cd) highway pollution: Bioaccumulation in soil, Gramineae and land snails[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(10): 1349–1359.
- [8] Anjos C, Magalhães M C F, Abreu M M. Metal(Al, Mn, Pb and Zn) soils extractable reagents for available fraction assessment: Comparison using plants, and dry and moist soils from the Braçal abandoned lead mine area, Portugal[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 113: 45–55.
- [9] Black A, McLaren R G, Reichman S M, et al. Evaluation of soil metal bioavailability estimates using two plant species(*L. perenne* and *T. aestivum*) grown in a range of agricultural soils treated with biosolids and metal salts[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1523–1535.
- [10] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of Total Environment*, 2005, 337(1–3): 175–182.
- [11] Gupta A K, Sinha S. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2007, 149(1): 144–150.
- [12] McBride M B, Nibarger E A, Richards B K, et al. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals[J]. *Soil Science*, 2003, 168(1): 29–38.
- [13] Mühlbachová G, Simon T, Pechová M. The availability of Cd, Pb and Zn and their relationships with soil pH and microbial biomass in soils amended by natural clinoptilolite[J]. *Plant and Soil Environment*, 2005, 51(1): 26–33.
- [14] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 84–91.
- [15] Lopes C, Herva M, Franco-Uría A, et al. Multicorrelation models and uptake factors to estimate extractable metal concentrations from soil and metal in plants in pasturelands fertilized with manure[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 166: 17–22.
- [16] Wang X P, Shan X Q, Zhang S Z, et al. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 811–822.
- [17] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, et al. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(7): 939–949.
- [18] 黄穗虹, 田 甜, 邹晓锦, 等. 大宝山矿周边污染土壤重金属生物有效性评估[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2009, 48(4): 125–129, 136.
HUANG Sui-hong, TIAN Tian, ZOU Xiao-jin, et al. Bioavailability assessment of heavy metals in the vicinity of Dabaoshan mine[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2009, 48(4): 125–129, 136.
- [19] Sun Q Y, An S Q, Yang L Z, et al. Chemical properties of the upper tailings beneath biotic crusts[J]. *Ecological Engineering*, 2004, 23(1): 47–53.
- [20] Nelson D W, Sommers L E. Total carbon, organic carbon, and organic matter[M]//2nd. Page A L(Ed.), *Methods of soil analysis, Part 2: Chemical and microbiological properties*. Madison, WI: American Society of Agronomy, 1982: 539–579.
- [21] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. *Soil Science Society of American Journal*, 1978, 42(3): 421–428.
- [22] Quevauviller P, Rauret R, Rubio G, et al. Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484)[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357(6): 611–618.
- [23] Ure A M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications[J]. *Science of Total Environment*, 1996, 178: 3–10.
- [24] Ciaralli L, Giordano R, Lombardi G, et al. Antarctic marine sediments: Distribution of elements and textural characters[J]. *Microchemistry Journal*, 1998, 59(1): 77–88.
- [25] 刘文娜, 吴文良, 王秀斌, 等. 不同土壤类型和农业用地方式对土壤微生物量碳的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(3): 406–411.

- LIU Wen-na, WU Wen-liang, WANG Xiu-bin, et al. Effects of soil type and land use pattern on microbial biomass carbon[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2006, 12(3):406-411.
- [26] 刘建新. 不同农田土壤酶活性与土壤养分相关关系研究[J]. *土壤通报*, 2004, 35(4):523-525.
- LIU Jian-xin. Correlative research on the activity of enzyme and soil nutrient in the different types of farmland[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(4):523-525.
- [27] Hamiani O E, Khalil H E, Lounate K, et al. Toxicity assessment of garden soils in the vicinity of mining areas in Southern Morocco[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2010, 177(1-3):755-761.
- [28] Singh S P, Tack F M, Verloo M G. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1998, 102(3-4):313-328.
- [29] Monterroso C, Alvarez E, Fernández Marcos M L. Evaluation of Mehlich 3 reagent as a multielement extractant in mine soils[J]. *Land Degradation Development*, 1999, 10(1):35-47.
- [30] Sauvé S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(7):1125-1131.
- [31] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead zinc mine spill (Hunan, China)[J]. *Science of Total Environment*, 2005, 339(1-3):153-166.
- [32] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1):121-130.
- [33] Zhao H R, Xia B C, Fan C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan mine, Southern China[J]. *Science of Total Environment*, 2012, 417-418(2):45-54.
- [34] Twining J R, Payne T E, Itakura T. Soil-water distribution coefficients and plant transfer factors for ^{134}Cs , ^{85}Sr and ^{65}Zn under field conditions in tropical Australia[J]. *Journal of Environment Radioactivity*, 2004, 71(1):71-87.
- [35] Wang G, Su M Y, Chen Y H, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in South-eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1):127-135.
- [36] Baes III C F, Sharp R D, Sjoreen A L, et al. A review and analysis of parameters for assessing transport of environmentally released radionuclides through agriculture[R]. ORNL-5786. Oak Ridge, TN, USA, Oak Ridge National Laboratory, 1984.
- [37] Malandrino M, Abollino O, Buoso S, et al. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2):169-178.