

用于表征三七种植区土壤中可利用态砷的化学提取剂的筛选

于冰冰^{1,2}, 阎秀兰^{2*}, 廖晓勇², 林龙勇²

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 为正确表征云南文山三七种植区土壤中植物可利用态砷, 选取 NaH_2PO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 H_2O 、 H_3PO_4 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、EDTA ($0.0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7)、 NH_4Cl ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 6 种提取剂, 比较了它们对土壤中砷的提取效果, 及其所提取的砷与三七植株各部位砷含量之间的相关关系。结果表明, NaH_2PO_4 、 H_3PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 这 3 种提取态砷与土壤总砷呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.835 9、0.817 7 和 0.881 0。 NaH_2PO_4 和 H_3PO_4 的提取效率较高, 平均提取效率分别为 6% 和 11%; 而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取效率较低, 平均仅为 0.084%。 NaH_2PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取态砷与三七主根、须根和茎部砷含量呈显著正相关, H_3PO_4 提取态砷与三七主根和须根砷含量呈显著正相关。综合考虑认为 NaH_2PO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 是最佳提取剂, H_3PO_4 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 提取剂次之, 这两种提取剂均可较好地表征土壤中砷的三七可利用性。

关键词: 三七; 砷; 植物可利用态; 化学提取剂

中图分类号: X830.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)08-1573-07

Screening of Chemical Extracting Agents for Characterizing Soil Bio-effective Arsenic on *Panax Notoginseng*

YU Bing-bing^{1,2}, YAN Xiu-lan^{2*}, LIAO Xiao-yong², LIN Long-yong²

(1. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: In order to characterize the plant availability of arsenic (As) in the soil of a *Panax notoginseng* plantation in Wenshan (Yunnan Province, China), six chemical extracting agents including $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, H_2O , $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$, $0.0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ (pH=7), $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ were selected to extract As from soil samples. The correlation between the As concentrations of the soil extracts and the total As in the soil were analyzed. The results showed that the As concentrations in the soil solutions extracted by $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ were correlated well with the total As concentration in the soils, with correlation coefficients of 0.835 9, 0.817 7, and 0.881, respectively. The extract efficiencies of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ and $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ were 6% and 11%, respectively, which were much higher than that of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The correlation of As concentrations between the extract and different parts of the plant is important for selecting appropriate chemical extracting agents. The As concentrations in the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ extracts were significant positively correlated with the As concentrations in the taproot, fiber and stem of *P. notoginseng*, whereas that of the $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ extract was significantly positively correlated only with the taproot and fiber portion. In conclusion, NaH_2PO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and H_3PO_4 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) both could be selected to characterize soil bio-effective As on *Panax Notoginseng*.

Keywords: *Panax Notoginseng*; arsenic; phytoavailability; chemical extracting agents

三七 (*Panax notoginseng*) 是我国特有的传统珍贵草本药用植物, 其用途十分广泛, 是制造药品、日用品、保健品、食品和减肥品等重要的原材料, 与人们的

日常生活密切相关。我国云南文山是三七主产区, 但近年来三七中砷等污染物出现了含量过高的现象, 直接影响到三七及相关产品的安全, 并严重制约了三七的出口贸易。

云南文山三七种植区土壤砷污染是导致三七砷含量超标的主要原因之一^[1]。土壤中的砷主要以无机砷阴离子形式存在^[2], 砷在土壤中会产生强烈的固定作用, 一方面易被土壤胶体吸附, 另一方面易和 Fe、Al、Ca 等离子结合成难溶性砷化物。不同理化性质的

收稿日期: 2011-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40801205); 国家科技支撑计划项目 (2007BAD87B01-4, 2008BADA7B02)

作者简介: 于冰冰 (1986—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染环境的风险评估。E-mail: yubb@igsnr.ac.cn

* 通讯作者: 阎秀兰 E-mail: yanxl@igsnr.ac.cn

土壤对砷的固定能力差异悬殊,相同含量的砷在不同土壤中的生物有效性和毒性可能有很大差异。土壤总砷含量对于衡量土壤砷的生物有效性和生物毒性而言意义有限^[3-4],测定土壤生物有效态砷含量对判断土壤砷的生物有效性和评价土壤砷环境风险具有十分重要的意义。

土壤重金属的生物有效态受多种因素的制约,如土壤结构、通透性、氧化还原电位、pH 以及生物因素等^[5-9]。对于土壤中重金属有效态的测定,目前应用较广的方法是化学萃取法^[10]。常用提取剂一般为弱酸、弱碱、缓冲溶液、中性盐溶液和螯合剂等,这些提取剂一般可通过离子交换作用、酸碱溶解和螯合等作用提取土壤中的重金属^[10-12]。适合的提取剂一般能够很好的表征重金属的生物有效态^[13-17]。

化学提取剂浸提的生物有效态砷可以作为反映植物有效利用土壤砷能力的重要指标,为了正确表征文山三七种植区土壤中植物可利用态砷,本研究选取了 6 种可用于土壤生物有效态砷提取的常用化学提取剂,从各种化学试剂提取态砷与土壤总砷的相关性、土壤砷提取效率以及提取态砷和三七各部位砷吸收的相关关系等方面入手,筛选出最适合的提取剂,以便用于正确评估土壤中砷对三七累积砷的影响,为评价云南文山三七种植区土壤砷污染的环境风险提供方法和依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

供试土壤和三七样品均采自云南文山壮族苗族自治州三七种植区。根据本课题组先前对三七种植区土壤砷含量调查结果,其高(60~80 mg·kg⁻¹)、中(40~

60 mg·kg⁻¹)、低(<30 mg·kg⁻¹)砷污染水平区域各设置 3 个采样点,分别取表层土壤(0~15 cm)和三七植株样,具体采样信息见表 1。

各点的混合土样采集后,自然风干,清除石子后研磨过 1 mm 筛网,用于提取态砷的测定。本研究所取土壤均为壤质粘土,其基本理化性质如下:有机质含量为 2.41%~3.46%,总 N 含量为 0.12%~0.22%,总 P 含量为 0.09%~0.13%,总 K 含量为 1.02%~1.80%,碱解 N 含量为 179.61~195.35 μg·g⁻¹,速效 P 含量为 24.77~35.80 μg·g⁻¹,速效 K 含量为 253.88~278.92 μg·g⁻¹,CEC 为 5.49~8.16 cmol·kg⁻¹,盐基饱和度为 35.04%~59.79%。

1.2 砷提取实验

选用 6 种化学提取剂(表 2),均采用统一的提取方法:准确称取 2.000 0 g 过筛(20 目)的供试土样于 50 mL 塑料离心管中,液土比按照 10:1 加入 20 mL 提取剂,(20±0.5)℃条件下于 250 r·min⁻¹ 转速 SHA-BA 水浴恒温振荡器上振荡 12 h,然后以 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液过滤至 25 mL 容量瓶中定容,并于 4℃下保存待测。提取液砷浓度采用原子荧光光谱

表 2 实验可用化学提取剂

Table 2 Extractants previously used(and reported in the current study) to predict the phytoavailability of As

提取剂	浓度/mol·L ⁻¹	参考文献
NaH ₂ PO ₄	0.5	[18]
H ₂ O		[19-20]
H ₃ PO ₄	0.2	[21]
EDTA	0.062 5(pH=7,用 HCl 调)	[22]
NH ₄ Cl	1.0	[23]
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.05	[24]

表 1 采样点供试土壤及三七各部位砷含量

Table 1 As concentrations of soils and different parts of *Panax Notoginseng* in 9 sampling sites

编号	采样地点	土壤砷含量/mg·kg ⁻¹	土壤 pH	三七植株各部位砷含量/mg·kg ⁻¹			
				主根	须根	茎	叶
1	丘北县八道哨乡鱼塘	79.53	6.16	2.93	8.07	5.45	38.5
2	丘北县八道哨乡鱼塘	68.04	6.64	1.43	4.1	4.98	0.7
3	丘北县树皮乡麦色白租	62.85	4.60	1.13	4.48	0.37	0.84
4	文山县马塘镇农人河	51.61	5.57	0.72	5.12	0.78	4.02
5	丘北县树皮乡麦色白租	44.84	5.19	0.53	1.9	0.25	2.91
6	文山县马塘镇农人河	41.17	6.16	0.56	2.93	0.55	4.53
7	马关县马白镇达号村	21.85	5.75	0.9	6.29	0.81	4.49
8	文山县古木镇莲花塘	16	4.76	1.36	3.91	1.78	2.24
9	丘北县树皮乡姑珠长冲	14.75	4.58	0.14	2.32	0.19	0.76

仪(AFS9120)分析测定。

1.4 数据统计分析

数据统计分析采用 SPASS16.0 分析软件,作图用 Origin Pro7.5 软件。

2 结果与讨论

2.1 不同化学提取剂对土壤砷的浸提效果以及影响因素分析

浸提效率指提取剂浸提的重金属量占土壤中该重金属总量的百分率,可作为表征各提取剂提取土壤砷能力的评价指标^[10,25]。图1给出了不同提取剂的浸提结果,表明 H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 的提取效率较高,砷提取效率分别为 5%~23%和 3%~10%;而 H_2O 、EDTA、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 这4种提取剂的提取效率较低,均小于1%。对于不同砷含量的土壤,6种提取剂的提取能力总体上表现为: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{EDTA} > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \geq \text{NH}_4\text{Cl}$ 。

对于同一种土壤而言,提取态砷的浸提效率主要由所选择的化学提取剂决定。本文选用的6种化学提取剂都被国内外研究者选择用于评价土壤中砷的有效性及其环境风险,其中, H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 两种提取剂的提取能力较高。Huang 等^[26]的研究表明,应用 NaH_2PO_4 从土壤中提取的砷可占总砷的38.2%。 H_3PO_4

一般可作为土壤中砷的去除剂,有效去除土壤中的砷。Zeng 等^[21]研究发现,应用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 提取某碱性土壤($79.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)中的砷,其提取效率可达到22.8%。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取态砷量占土壤砷总量的比例通常<1%^[22,27-30],这与本研究结果一致。苗春燕等^[31]用 NH_4Cl 提取酸性、中性和石灰性紫色土土壤,其提取态砷占土壤总砷的比例分别<10%、<30%和<40%。Fayiga 等^[32]发现对于砷浓度为 $131 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的碱性土壤, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 提取态砷占总砷的比例<7.6%。Madejón 等^[33]研究发现,应用 EDTA 提取不同类型土壤中的砷,其提取态砷占总砷的比例均<10%,且差异很大,对于砷浓度为 $929 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的土壤,EDTA 的提取效率仅为0.22%。综上所述,提取剂的选用对于土壤中砷的浸提效率具有决定性影响。

不同的提取剂可提取土壤中不同结合形态的砷。用 NaH_2PO_4 浸提的砷可表征砷的水溶态、可交换态和强吸附态^[34]。 H_3PO_4 的浸提能力一般较高,能够将非代换吸附态砷提取出来。 H_2O 和 NH_4Cl 浸提出的砷仅能表征土壤水溶态砷,其浸提效率一般较低^[35-39]。EDTA 作为一种络合剂,能同大多数金属离子形成稳定的水溶性络合物,可以提取多种形态的砷,包含水溶态、可交换态、强吸附态砷、非结晶/结晶态铁-氢氧化铁还原态等^[34],但在本研究中 EDTA 的提取效率偏低。

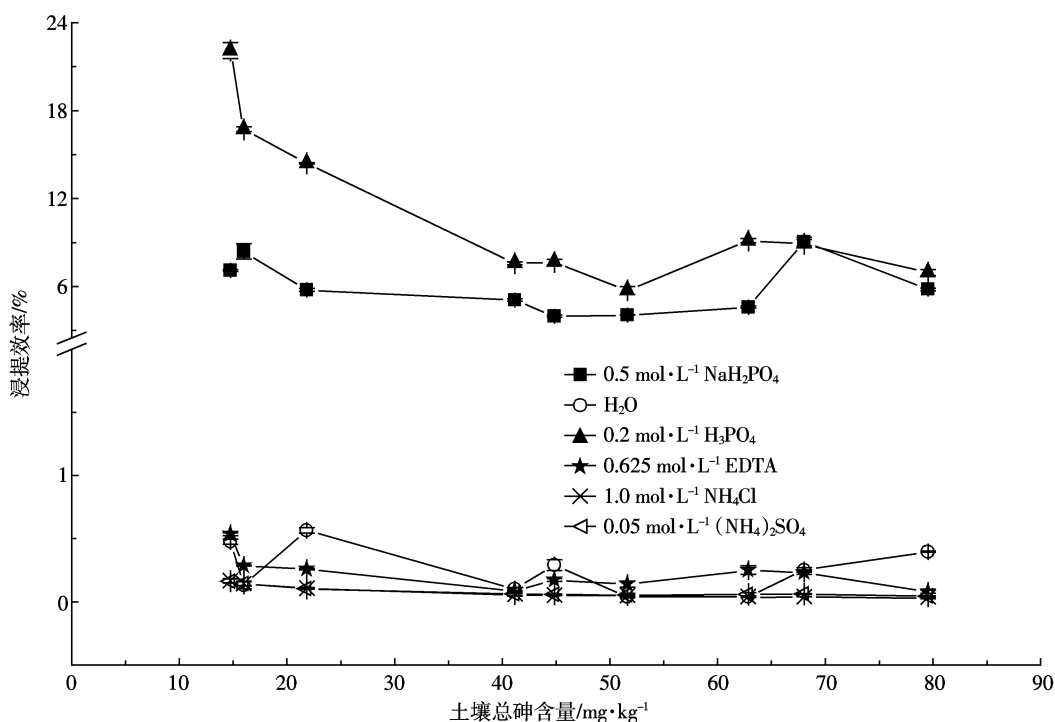


图1 不同化学提取剂的砷提取效率(%)

Figure 1 As extraction efficiency (%) of different chemical extracts

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取态砷所提取的包括水溶态和可交换态(松散结合态)^[22]。有研究者认为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取的砷在土壤中容易迁移,因而能够较好地表征土壤中砷的生物有效性及其对环境的危害性^[40]。

2.2 化学提取态砷含量与土壤总砷的关系

图2给出了6种提取剂浸提出的砷含量和土壤总砷的相关关系。可以看出, NaH_2PO_4 、 H_3PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸提的砷与土壤总砷含量均呈极显著性正相关,相关系数分别为0.835 9、0.817 7和0.881;而 H_2O 、EDTA 和 NH_4Cl 浸提的砷则与土壤总砷相关性不显著。

土壤中砷的提取效果不仅与土壤总砷浓度和砷的结合形态有关,还受土壤基本理化性质的影响,如pH值、粘粒含量、铁锰有效态含量等^[13]。不同类型的

土壤采用相同提取剂其提取效果会存在差异。Huang等^[26]研究发现,应用 NaH_2PO_4 提取蔬菜土和水稻土中的有效态砷,其与土壤总砷的相关系数分别为0.740 1和0.533 8,均达到极显著正相关关系。Zeng等^[21]研究发现, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 提取态砷量与土壤总砷呈极显著正相关,相关系数达到0.986($P < 0.01$)。应用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取土壤中的砷,砷提取态浓度与土壤总砷相关性较好^[30,41]。Wenzel等^[24]认为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取态砷可以预测潜在的土壤溶液中砷浓度。Ettler等^[19]研究发现 H_2O 生物有效态砷与供试土壤总砷浓度呈极显著正相关,相关系数为0.75($P < 0.01$),而本研究中 H_2O 提取态砷与土壤总砷不存在显著相关,这可能与土壤性质有关。EDTA作为一种络合剂,能同大多数金属离子形成稳定的水溶性络合物。Marín

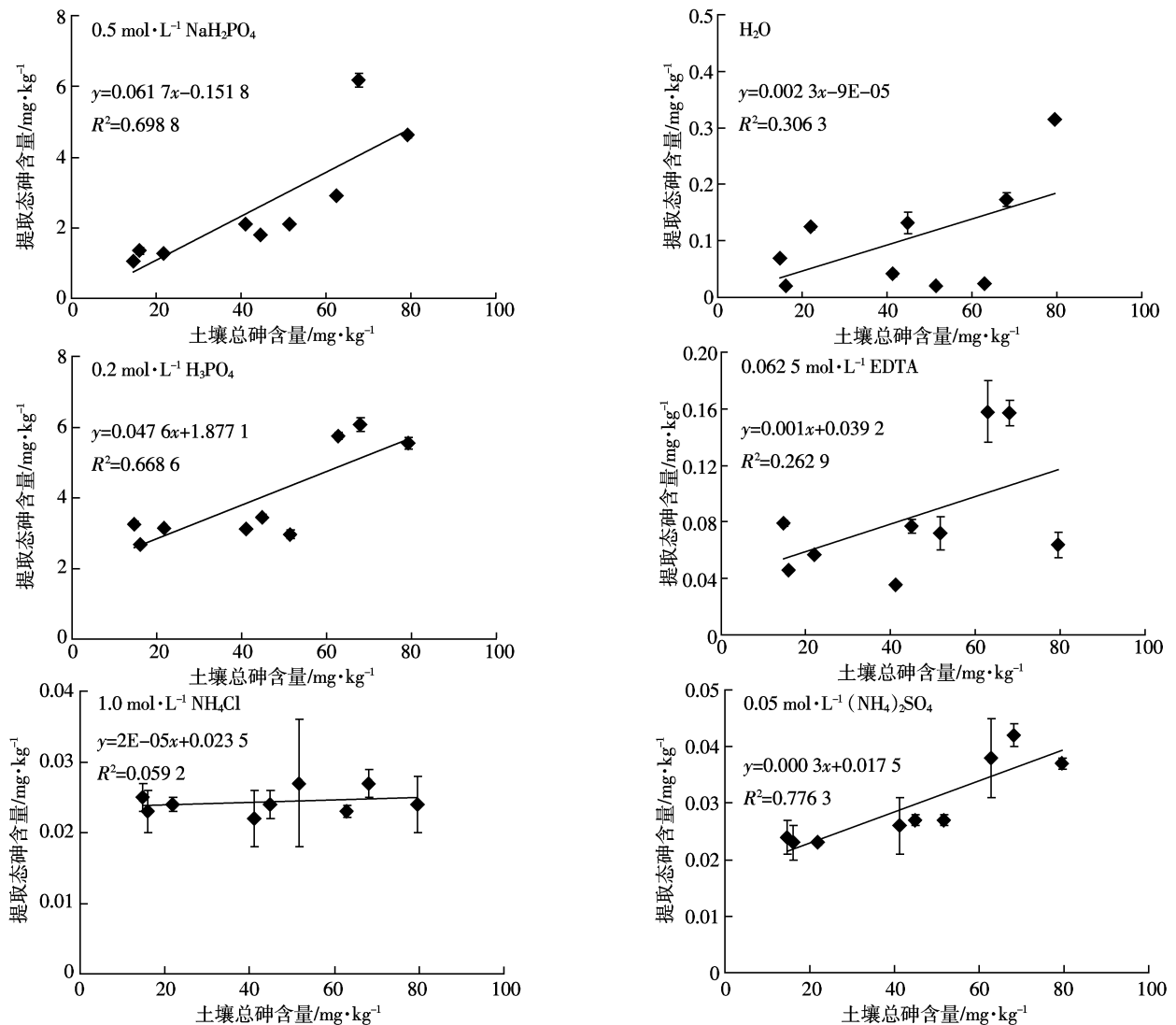


图2 6种提取剂浸提的砷浓度与土壤总砷的相关关系

Figure 2 The correlations between six kinds of extractable As concentrations and the total As concentrations of soils

等^[22]认为 $0.062\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 可作为浸提砷的单一提取剂。Madejón 等^[33]用 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 提取砷浓度为 $8.59\sim 929\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤中的砷,结果表明 EDTA 提取态砷与土壤总砷之间不存在显著相关。杨军等^[25]研究结果表明供试麦地土壤砷总量与 NH_4Cl 生物有效态之间存在极显著正相关关系,相关系数达到 $0.587(P<0.01)$ 。

2.3 各试剂提取态砷含量与三七植株各部分砷含量相关性分析

提取态砷与三七植物砷含量的相关性是筛选土壤提取剂的重要指标。三七各部位均可入药,但不同部位的药用价值不尽相同,如三七花主要用于降血压、降血脂;三七茎叶能够止血、消肿、镇痛;三七根具有生血活血,改善心肌功能,延缓衰老等功效^[42-43]。本文针对不同提取剂浸提的砷浓度与三七不同部位砷浓度的相关性开展了研究,结果见表4。 NaH_2PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取出来的砷浓度与三七主根、须根和茎3个部位砷浓度呈线性正相关,但 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 相关系数低于 NaH_2PO_4 。 H_3PO_4 提取的砷浓度与三七主根和须根这两个部位砷浓度呈正相关,相关系数分别达 0.946 和 0.971 。 H_2O 提取的砷浓度与三七叶部砷浓度呈显著正相关,相关系数为 0.707 。 NH_4Cl 提取的砷浓度仅与三七须根砷浓度呈显著正相关。EDTA 提取的砷浓度与三七各部位砷浓度不呈相关性。

土壤提取态砷与土壤总砷的相关性与提取剂种类、土壤类型和植物种类等有关。 NaH_2PO_4 的提取效率高(图1),与土壤总砷浓度呈极显著性相关(图2),并且与三七主根、须根和茎等部位砷含量显著相关(表4),应是作为表征三七可利用性砷的首选方法。 H_3PO_4 作为一种浸提能力较强的提取剂,与土壤总砷浓度呈极显著正相关,且与三七主根和须根这两个部

位砷含量也呈极显著相关,应用该提取剂浸提的砷也可很好表征三七根部可利用性砷。 H_2O 提取态砷含量与三七叶呈显著正相关性,可以考虑用该提取态砷来反应叶部累积砷能力,但该提取剂提取的砷和土壤总砷浓度相关性不显著。耿志席等^[23]发现 NH_4Cl 提取态砷含量与小白菜植株砷吸收量呈显著正相关,相关系数可达到 $0.777(P<0.05)$ 。苗春燕等^[31]通过盆栽试验,以酸性、中性、石灰性紫色土为供试土样, NH_4Cl 提取态砷与对应供试植物莴苣砷含量相关分析发现,这3种土中 NH_4Cl 提取态砷与植株砷吸收量均呈极显著正相关,相关系数分别为 $0.989\ 3$ 、 $0.979\ 3$ 、 $0.999\ 3$ 。武斌等^[44]认为在砷连续提取中, NH_4Cl 提取的砷为可交换态(松散结合态砷),最易被植物吸收利用,而本研究仅发现 NH_4Cl 提取的砷只与三七须根中砷浓度呈显著相关关系。Madejón 等^[33]对15个供试样品研究发现, $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 提取态砷与当地生长的百慕达草砷含量呈极显著正相关,相关系数为 $0.84(P<0.01)$,但本研究 EDTA 提取态砷与三七不同部位砷吸收量均无显著相关性。因此, H_2O 、 NH_4Cl 和 EDTA 并不适合用于表征云南三七种植区土壤中三七可利用性砷。

3 结论

研究6种化学提取剂对于云南文山州三七种植区土壤中砷的提取效果可知, NaH_2PO_4 、 H_3PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸提的砷与土壤总砷呈显著正相关,相关系数分别为 $0.835\ 9$ 、 $0.817\ 7$ 和 0.881 ,其中 H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 土壤总砷的浸提效率较高,分别在 $5\%\sim 23\%$ 和 $3\%\sim 10\%$ 范围内,而 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸提效率小于 1% 。从浸提出的砷与三七植株不同部位砷浓度的相关性看, NaH_2PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 两种提取态砷与三七主根、须根和茎部砷含量呈显著正相关; H_3PO_4

表4 不同提取剂浸提的砷浓度与三七不同部位砷浓度的回归分析

Table 4 Regression analysis of bioavailable As in soil and As concentrations in different parts of *Panax notoginseng*

提取剂	浸提出的砷浓度与三七不同部位砷浓度的相关系数(r)			
	主根	须根	茎	叶
$0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$	0.910**	0.858**	0.819**	0.38
H_2O	0.053	-0.182	0.541	0.707*
$0.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$	0.946**	0.971**	0.617	0.286
$0.062\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$	0.321	0.307	0.347	-0.168
$1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$	0.606	0.674*	0.534	0.066
$0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.796**	0.708*	0.765**	0.359

注:**代表0.01水平上显著;*为0.05水平上显著。

Note:**Correlation is significant at the 0.01 level; *Correlation is significant at the 0.05 level.

浸提的砷与三七地下部砷含量呈显著正相关,与三七主根和须根砷含量相关系数分别达 0.946 和 0.971 ($P<0.01$)。综合考虑, NaH_2PO_4 是云南三七种植区土壤有效砷浸提的最佳提取剂, H_3PO_4 次之,这两种提取剂可为准确评价文山州三七种植区土壤生物有效性提供有价值的依据。在以后的研究中,更应该综合考虑影响土壤砷生物有效性的多种因素,进一步改进方法的适用性,以便更好地表征三七种植区土壤中砷的植物可利用性。

参考文献:

- [1] 阎秀兰, 廖晓勇, 于冰冰, 等. 药用植物三七对土壤中砷的累积特征及其健康风险[J]. 环境科学, 2011, 32(3):880-885.
YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, YU Bing-bing, et al. Accumulation of soil arsenic by *Panax notoginseng* and its associated health risk[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3):880-885.
- [2] Turpeinen R, Pääntar-Kallio M, Kairesalo T. Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 285:133-145.
- [3] Flynn H C, Mahon V M, Diaz G C, et al. Assessment of bioavailable arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of Northern Chile[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 286:51-59.
- [4] Slaveykova V I, Wilkinson K J. Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 2(1):9-24.
- [5] Ernst W H O. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11:163-167.
- [6] Sauvé S, McBride M B, Norvell W A, et al. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 100:133-149.
- [7] 夏增禄. 中国土壤环境容量[M]. 北京: 气象出版社, 1988.
XIA Zeng-lu. China soil environmental capacity[M]. Beijing: Meteorological Press, 1988.
- [8] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 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, 19(1):81-86.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1):81-86.
- [9] 成杰民, 潘根兴, 郑金伟. 太湖地区水稻土 pH 及重金属元素有效态含量变化影响因素初探[J]. 农业环境保护, 2001, 20(3):141-144.
CHENG Jie-min, PAN Gen-xing, ZHENG Jin-wei. Factors affecting pH and availability of heavy metals in paddy soils in Taihu Lake area[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001, 20(3):141-144.
- [10] 李发生, 韩梅, 熊代群, 等. 不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6):704-706.
LI Fa-sheng, HAN Mei, XIONG Dai-qun, et al. Efficiency of some ex-
- tractants for available heavy metals from several typical soils[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2003, 22(6):704-706.
- [11] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
XIA Jia-qi. Detailed explanation of soil environmental quality standards[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1996.
- [12] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(3):245-247.
LIU Yu-rong, DANG Zhi, SHANG Ai-an, et al. Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(3):245-247.
- [13] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(3):153-158.
CHEN Fei-xia, WEI Shi-qiang. Study of chemical extraction of heavy metals in soil[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2006, 20(3):153-158.
- [14] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6):246-251.
HE Jian-qun, XU Jia-lin, YANG Ju-rong, et al. Study of the extractants for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(6):246-251.
- [15] Liu Y G, Wang X H, Zeng G M, et al. Redistribution of Pb, Zn and Cu fractions in tailing soils treated with different extractants[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(3):312-318.
- [16] 魏孝荣, 郝明德, 邵明安. 黄土高原旱地连续施用锰肥的土壤效应研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(5):800-807.
WEI Xiao-rong, HAO Ming-de, SHAO Ming-an. Effects of continuous application of manganese fertilizer on manganese behavior in dryland soils of the loess plateau[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(5):800-807.
- [17] 马建军, 朱京涛, 张淑侠, 等. 棕壤小白菜施镍生物效应及临界值[J]. 土壤, 2006, 38(4):494-498.
MA Jian-jun, ZHU Jing-tao, ZHANG Shu-xia, et al. Biological effect and critical value of nickel application on pakchoi in brown soil[J]. *Soils*, 2006, 38(4):494-498.
- [18] 黄瑞卿, 王果, 汤榕雁, 等. 酸性土壤有效砷提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3):610-615.
HUANG Rui-qing, WANG Guo, TANG Rong-yan, et al. Extraction method for available arsenic in acid soils[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2005, 24(3):610-615.
- [19] Ettler V, Mihaljevič M, Šebek O, et al. Antimony availability in highly polluted soils and sediments: A comparison of single extractions[J]. *Chemosphere*, 2007, 68:455-463.
- [20] Száková J, Tlustoš P, Goessler W, et al. Mobility of arsenic and its compounds in soil and soil solution: The effect of soil pretreatment and extraction methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172:1244-1251.
- [21] Zeng M, Liao B, Lei M, et al. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20:75-79.
- [22] Marín A, López-González A, Barbas C. Development and validation of

- extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound application to heavy metal study in mud and soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 42: 305–318.
- [23] 耿志席, 刘小虎, 李莲芳, 等. 磷肥施用对土壤中砷生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2338–2342.
- GENG Zhi-xi, LIU Xiao-hu, LI Lian-fang, et al. Effects of phosphorus fertilization on the bioavailability of arsenic in soils[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2009, 28(11): 2338–2342.
- [24] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction Procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436: 309–323.
- [25] 杨 军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉水河灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1661–1668.
- YANG Jun, CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, et al. Dynamic of heavy metals in wheat grains collected from the Liangfeng Irrigated Area, Beijing and a discussion of availability and human health risks[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(12): 1661–1668.
- [26] Huang R Q, Gao S R, Wang W L, et al. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, Southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368: 531–541.
- [27] Juhasz A L, Smith E, Weber J, et al. Effect of soil ageing on in vivo arsenic bioavailability in two dissimilar soil[J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 2180–2186.
- [28] Tang X Y, Zhu Y G, Shan X Q, et al. The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1183–1190.
- [29] Krysiak A, Karczewska A. Arsenic extractability in soils in the areas of former arsenic mining and smelting, SW Poland[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 379: 190–200.
- [30] Fedotov P S, Fitz W J, Wennrich R, et al. Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: Continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538: 93–98.
- [31] 苗金燕, 何 峰, 魏世强, 等. 紫色土外源砷的形态分配与化学、生物有效性[J]. 应用生态学报, 2005, 16(5): 899–902.
- MIAO Jin-yan, HE Feng, WEI Shi-qiang, et al. Forms and bio-availabilities of exogenous arsenic in purple soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(5): 899–902.
- [32] Fayiga A Q, Ma L Q, Zhou Q X. Effects of plant arsenic uptake and heavy metals on arsenic distribution in an arsenic-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 737–742.
- [33] Madejón P, Murillo J M, Marañón T, et al. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 290: 105–120.
- [34] Keon N E, Swartz C H, Brabander D J, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. *Environment Science Technology*, 2001, 35: 2778–2784.
- [35] Montperrus M, Bohari Y, Bueno M, et al. Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2002, 16(7): 347–354.
- [36] Cappuyns V, Herreweghe S V, Swennen R, et al. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (North Belgium)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 295: 217–240.
- [37] Herreweghe S V, Swennen R, Vandecasteele C, et al. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 323–342.
- [38] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus[J]. *Soil Science*, 1957, 84: 133–144.
- [39] Ilyin B V, Konarbayeva G A. Arsenic in soils of West Siberia as related to the regional environmental monitoring[J]. *Eurasian Soil Science*, 1996, 28: 144–150.
- [40] Gonzaga M I S, Santos J A J, Ma L Q. Phytoextraction by arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. from six arsenic-contaminated soils: Repeated harvests and arsenic redistribution[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154: 212–218.
- [41] Taggart M A, Carlisle M, Pain D J, et al. The distribution of arsenic in soil affected by the Aznalcóllar mine spill, SWS pain[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323: 137–152.
- [42] Park W H, Lee S K, Kim C H. A Korean herbal medicine, *Panax notoginseng*, prevents liver fibrosis and hepatic microvascular dysfunction in rats[J]. *Life Sciences*, 2005, 76(15): 1675–1690.
- [43] 黄文琴. 三七的临床应用功效及药理分析[J]. 医学信息, 2011, 1: 304.
- HUANG Wen-qin. Clinical application efficacy and pharmacological analysis of *Panax notoginseng*[J]. *Medical Information*, 2011, 1: 304.
- [44] 武 斌, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1467–1473.
- WU Bin, LIAO Xiao-yong, CHEN Tong-bin, et al. Comparison of five methods for fractionation of calcareous soil contaminated with arsenic[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(9): 1467–1473.