

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2017.02.013

四川花椒主产地土壤 Pb 的化学形态分析及生物有效性评价

付卓锐, 张丽, 黄伊嘉, 罗雅川, 莫开林*
(四川省林业科学研究院, 四川成都 610066)

摘要:以四川主要花椒产地的18个试验点土壤为研究对象,进行了总铅的内梅罗指数污染评价,分析了各样本铅的5种形态,比较了各主产区样本铅的生物有效性和迁移性,以及pH值对铅化学形态和生物有效性的影响。结果表明,各花椒产地土壤中残渣态铅含量均显著高于各样地土壤中的其他四种形态,铁锰态铅含量均显著高于有机态铅、碳酸盐态铅和交换态铅。pH值>7的土壤样本中生物有效性和迁移性都显著低于其他样本。18个花椒供试地土壤样品中B主产区土样铅的生物有效性和迁移性显著高于A主产区,也显著高于其他主产区。按现行四川森林食品产地环境和产品限量标准,花椒产地土壤总铅含量有一定的超标风险,仍然需要适时监测,但四川森林食品产地环境和产品限量标准以及内梅罗污染评估结果所反映的产地土壤铅污染超标都比较片面,建议加入有效铅含量测定做辅助分析。

关键词:花椒;产地土壤;铅形态;生物有效性

中图分类号:S757.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5508(2017)02-0072-07

The Lead Chemical Speciation Analysis and Bioavailability Assessment about Main Locality Soils of Chinese Prickly Ash in Sichuan

FU Zhuo-rui ZHANG Li HUANG Yi-jia LUO Ya-chuan MO Kai-lin*
(Sichuan Academy of Forestry, Chengdu 610066, China)

Abstract: In this study, we took 18 experimental points' soils from Chinese prickly ash main production areas in Sichuan as research objects to evaluate the total lead pollution with Nemerow Index Method, analyzed 5 forms of lead in each sample, compared the lead bioavailability and mobility of samples in main production areas, and studied the effect of pH value on lead chemical forms and bioavailability. The results showed that the residual lead contents in locality soils were significantly higher than those of other 4 forms; the lead contents of Fe/Mn oxide were significantly higher than those of organic forms, carbonate forms, and exchangeable forms; the soil samples' bioavailability and mobility were much lower than others when pH > 7; the bioavailability and mobility of soil samples in main production area B were much higher than those in area A and other areas. According to the current limit standard for Sichuan forest food production environment and product, the total lead contents in locality soils of Chinese prickly ash had certain overproof risk which needed timely monitoring. However, the locality soils' lead pollution reflected by the limit standard and Nemerow assessment result was a little one-sided, so we recommended adding the determination of available lead contents to serve as auxiliary analysis.

收稿日期:2016-11-30

基金项目:四川省公益性科研院所基本科研项目 JB201616。

作者简介:付卓锐(1983-),女,硕士研究生,从事森林食品检验及监测工作。E-mail:85908408@qq.com。

通讯作者:莫开林(1970-),男,高级工程师,从事林产品质量安全检验监测工作。Tel:13982271256, E-mail:mokailin@126.com。

Key words: Chinese prickly ash, Locality soil, Pb species, Bioavailability

引言

花椒(学名: *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.), 是四川省特色香辛料类森林食品,花椒的药用和食用功效丰富深受人们喜爱,药用方面,花椒可以除湿、杀虫、镇痛、抑菌等^[1];食用方面,花椒是四川人最喜爱的香辛料,不仅口感烹香,而且还有一定的食疗功效^[2],发展花椒种植产业是将四川资源优势转化为产业优势的必然选择。

花椒具有特殊的刺激性气味,是天然的抗氯化剂,能够有效预防害虫^[3],农药超标的风险很小,但环境的恶化以及四川个别矿产区域对土壤环境重金属含量的影响,又为花椒产品的食用带来了一定的风险性。花椒土壤中重金属元素的迁移、转化及对植物的影响程度不仅与其总量有关,更大程度上由重金属在环境中的化学形态决定^[4-6]。

本文采用 Tessler 连续提取分级方法^[7,8],对四川具有代表性的花椒基地土壤中重金属铅(Pb)总量及其5种形态含量分布进行测定分析和比较研究,探讨四川主要花椒产地土壤中铅的存在形态及生物有效性。为今后花椒土壤的铅污染评价及治理提供科学依据。

1 试验材料与分析评价方法

1.1 供试土壤

按照总体方案和要求,查阅文献资料,采用实地调查的方式,根据区域花椒资源大致分布情况,选择四川省内盛产花椒的A地、B地、C地、D地、E地、F地等6个主产区域,每个花椒盛产区域选3个花椒基地面积较大的,土壤类型单一的作为本项目试验点,共18个供试基地,土壤和植物样品试材均来源于供试基地,每个基地采用网格布点各取3-5个分点,订上试验标识牌。

土壤采样参照《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395-2012)规定执行。土壤采集深度为0 cm~40 cm,当场剔除表层的石子和树根、草根等杂物,在土壤剖面内自下而上均匀挖取,各分点土壤混合均匀后按四分法取2kg混合土壤作为1个检验样品。采样完毕,将样品放于干净的聚乙烯塑料袋内,样品袋内外两面显著位置分别贴上标签。

1.2 样品处理方法

土壤样品在室温下自然干燥,充分混匀后取部分风干土壤样品研磨,过0.2 mm筛,贮于样品瓶中待分析用^[9,10]。

1.3 连续浸提方法

将土壤中的铅按如下浸提程序分为5种形态^[7,8]:

(1)可交换态铅(简称交换态Pb):称取1.00 g土壤样品于10 mL离心管中,加入10 mL 1 mol·L⁻¹ MgCl₂于常温下连续振荡45 min,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,采用ICP-AES法进行测定(下同)。

(2)碳酸盐结合态铅(简称碳酸盐态Pb):在(1)含有残渣的离心管中,加入10 mL 1 mol·L⁻¹醋酸钠(pH=5),常温下振荡4 h,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,待测。

(3)铁锰氧化物结合态铅(简称铁锰态Pb):在(2)含有残渣的离心管中,加入10 mL 1 mol·L⁻¹ NH₂·HCl在95℃下水浴4 h,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,待测。

(4)有机质结合态铅(简称有机态Pb):在(3)含有残渣的离心管中,加入10 mL 30% H₂O₂ + 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃在(85±3)℃下水浴浸提1 h,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,待测。

(5)残渣态铅(简称残渣态Pb):取出(4)残渣,烘干,然后用HNO₃-HClO₄-HF湿法消化ICP-AES法测定。

土壤总铅含量测定前处理方法:准确称取0.1 g土样于50 ml聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿后加入5 ml优级纯盐酸,于通风厨电热板上低温加热,使样品初步分解,当蒸发至约2 ml~3 ml时,取下稍冷,然后加入5 ml优级纯硝酸、4 ml氢氟酸、2 ml高氯酸,加盖后于电热板上中温加热1 h左右,然后开盖,继续加热除硅,为了达到良好的飞硅效果,应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时,加盖,使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚上的黑色有机物消失后,开盖驱赶白烟并蒸发至内容物呈粘稠状。

视消解情况,可再加入2 ml 硝酸、2 ml 氢氟酸、1 ml 高氯酸,重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且内容物呈粘稠状时,取下稍冷,用水冲洗坩埚盖和内壁,并加入1 ml 硝酸(1+5)溶液温热溶解残渣。然后将溶液转移至25 ml 容量瓶中,加入3ml 磷酸氢二铵溶液(质量分数5%)冷却后定容,摇匀备测。

1.4 分析方法及测定仪器

土壤总铅用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{HF}$ 湿法消化 ICP-AES 法测定;土壤 pH 值测定采用 1:1 水土比电位法测定;土壤铅的五种形态采用 Tessler 连续提取分级 ICP-AES 法测定;GSS-14 为质控样。

测定仪器为热电(Thermo), i-cap6000, 电感耦合等离子体光谱仪。

仪器条件为 RF 功率 150 W, 辅助气流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化气流量 $0.55 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 重复次数 3, 双向等离子观测, 短波范围: 7~15, 长波范围 5~5, 最大积分时间 30 s, 选择波长 Pb 216.9 nm。

1.5 花椒产地土壤质量风险评价方法

采用单项污染指数法: $P_i = C_i/S_i$ (式中: P_i —土壤污染物 i 的污染指数; C_i —土壤污染物 i 的实测浓度; S_i —污染物 i 的评价标准)进行评价^[11]。质量分级标准引用 HJ 332-2006“食用农产品产地环境质量评价标准”中的土壤污染分级标准(表 1)^[12]。

表 1 花椒产地土壤质量分级标准

Tab. 1 The quality grading standard of production areas

等级	综合污染指数(P)	污染程度
I	$P \leq 0.7$	清洁(安全)
II	$0.7 < P \leq 1.0$	尚清洁(警戒限)
III	$1.0 < P \leq 2.0$	轻度污染
IV	$2.0 < P \leq 3.0$	中度污染
V	$P > 3.0$	重度污染

1.6 土壤中重金属的生物有效性评价^[13]

土壤中重金属的生物有效性用系数 K 描述^[14]:

$$K = \frac{\text{可交换态} + \text{碳酸盐结合态}}{\text{各形态含量的相加}}$$

$$= \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5}$$

土壤中重金属的迁移能力用迁移系数 M 描述^[15]:

$$M = \frac{\text{可交换态}}{\text{各形态含量的相加}}$$

$$= \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5}$$

式中: $F1$ 、 $F2$ 、 $F3$ 、 $F4$ 和 $F5$ 分别为土壤中重金属的 5 种形态的含量。

2 结果与讨论

表 2 为供试土壤的 pH 值、总铅含量以及各形态铅含量的情况,供以下进行各项分析。

表 2 样地土壤 pH 值、总铅含量及各形态铅含量值

Tab. 2 pH value, total lead contents and different forms of lead contents of sample soil

指标 样地	交换态 F1	碳酸态 F2	铁锰态 F3	有机态 F4	残渣态 F5	总铅含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH 值
A1	0.7936 (0.04)	1.0056 (0.02)	6.189 (0.51)	2.8016 (0.35)	45.65 (2.31)	42.775 (2.38)	6.78
A2	1.1392 (0.15)	0.7864 (0.05)	3.138 (0.19)	2.4832 (0.68)	44.1375 (2.05)	42.6625 (2.06)	4.58
A3	0.2688 (0.02)	1.1968 (0.16)	8.784 (1.08)	3.7856 (0.66)	73.7625 (3.19)	71.6875 (3.45)	5.78
B1	4.1184 (0.27)	3.82 (0.81)	12.76 (1.84)	6.008 (1.74)	50.5125 (2.48)	40.925 (3.40)	5.03
B2	2.6592 (0.43)	2.6264 (0.45)	8.926 (1.00)	4.3872 (0.47)	30.65 (1.77)	40.8625 (1.41)	4.72
B3	1.2568 (0.25)	0.5128 (0.12)	18.01 (1.05)	5.228 (0.66)	40.3125 (1.55)	52.6375 (1.90)	5.63
C1	0 (0.00)	1.0001 (0.21)	2.34 (0.46)	0.084 (0.02)	101.565 (10.93)	96.3175 (8.40)	8.45
C2	0 (0.00)	0.624 (0.13)	2.868 (0.82)	0.6 (0.11)	98.7 (5.81)	92.1 (9.05)	8.1
C3	0.0552 (0.01)	0 (0.00)	5.276 (1.09)	1.2152 (0.31)	49.575 (3.51)	45.375 (1.01)	7.74
D1	0.0216 (0.00)	0 (0.00)	5.556 (1.43)	1.1936 (0.17)	33.175 (2.48)	33.4 (1.06)	7.75
D2	0.0888 (0.03)	0 (0.00)	5.74 (1.51)	0.8784 (0.13)	31.5125 (0.54)	69.825 (5.86)	8.13
D3	0.0176 (0.00)	0 (0.00)	3.683 (0.57)	0.3736 (0.58)	34.8 (4.42)	32.425 (1.20)	8.06
E1	0 (0.00)	0.1664 (0.01)	1.24 (0.24)	0.7608 (0.09)	44.825 (3.23)	39.1625 (5.70)	8.11
E2	0 (0.00)	0.3768 (0.06)	2.922 (0.40)	0.792 (0.04)	49.35 (4.80)	44.5125 (5.50)	7.78
E3	0 (0.00)	0.1768 (0.02)	1.262 (0.25)	0.9528 (0.28)	45.95 (4.09)	46.775 (2.33)	7.39
F1	0.1096 (0.01)	0.1584 (0.02)	1.569 (0.36)	0.2264 (0.08)	55.9375 (6.02)	48.525 (2.70)	8.05
F2	0.0184 (0.00)	0 (0.00)	3.643 (0.42)	0.324 (0.05)	27.05 (1.35)	25.5875 (2.45)	8.23
F3	0.0648 (0.01)	0 (0.00)	4.254 (0.35)	0.3928 (0.04)	25.8125 (2.09)	47.8625 (3.03)	7.45

注:表中样品铅含量为供试地土壤的各类别均值,下方括号内表示 3 个重复样本的标准偏差。

2.1 不同花椒产地土壤总铅含量分析及内梅罗污染评估

林业标准 LY/T1678-2014 中将土壤总铅含量的限量值据土壤 pH 值的不同定为 3 个限量值,分别为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH} < 6.5$)、 $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$) 和 $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH} > 7.5$), 根据内梅罗指数评价方法中的单因子污染指数,分别按照各自土样 pH 值对应的土壤铅 Si 限量标准 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 计算出不同花椒试验点土壤样品铅的污染情况,结合土壤质量分级标准,

将不同花椒产地土壤总铅的内梅罗污染指数评价结果如表 3 所示。

表 3 不同花椒土壤中总铅的内梅罗污染指数评价

Tab. 3 The Status Quo of Nemerow Pollution Index of lead in *Zanthoxylum bungeanum* soils

采样点	pH 值	含量检测 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Si 限量值	单项污染 指数(Pi)	污染等级
A1	6.78	42.78	60	0.71	尚清洁(警戒限)
A2	4.58	42.66	50	0.85	尚清洁(警戒限)
A3	5.78	71.69	50	1.43	轻度污染
B1	5.03	40.93	50	0.82	尚清洁(警戒限)
B2	4.72	40.86	50	0.82	尚清洁(警戒限)
B3	5.63	52.64	50	1.05	轻度污染
C1	8.45	96.32	70	1.38	轻度污染
C2	8.10	92.10	70	1.32	轻度污染
C3	7.74	45.38	70	0.65	清洁(安全)
D1	7.75	33.40	70	0.48	清洁(安全)
D2	8.13	69.83	70	1.00	轻度污染
D3	8.06	32.43	70	0.46	清洁(安全)
E1	8.11	39.16	70	0.56	清洁(安全)
E2	7.78	44.51	70	0.64	清洁(安全)
E3	7.39	46.78	60	0.78	尚清洁(警戒限)
F1	8.05	48.53	70	0.69	清洁(安全)
F2	8.23	25.59	70	0.37	清洁(安全)
F3	7.45	47.86	60	0.80	尚清洁(警戒限)

从表 3 可以看出,不同花椒基地的 18 个试验点中,根据内梅罗指数评价方法,花椒产地土壤的总铅污染情况如下:清洁(安全的)有 7 个;尚清洁(警戒限)6 个;轻度污染 5 个,分别为 A3、B3、C1、C2 和 D2 基地。从整体情况来看,按照现行四川森林食品产地环境和产品限量标准,花椒产地土壤的总铅含量仍然需要适时监测,且有一定的超标风险。

2.2 不同花椒产地土壤铅化学形态分析

在重金属铅的 5 种形态中,可交换态的金属元

素是指吸附在粘土、腐殖质及其他成分上的金属,靠扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤胶体表面,对环境变化敏感,很容易通过离子交换从土壤中萃取出来,易迁移转化被植物吸收^[16]。可反映人类近期排污影响及对生物毒性作用^[17]。

碳酸盐结合态通常指与碳酸盐共沉淀存在于土壤中的那部分重金属,对环境条件特别是土壤 pH 值最敏感,当土壤 pH 值下降时,容易发生迁移转化^[18]。

铁锰氧化物结合态一般是重金属与铁锰氧化物结合以矿物的外囊物和细粉散颗粒存在,活性的铁锰氧化物比表面积大,吸附或共沉淀阴离子而成^[19]。铁锰氧化物结合态反映人文活动对环境的污染^[20]。这部分重金属是较强的离子键结合的化学形态,当环境中的氧化还原电位降低或缺氧时,可能造成二次污染^[13]。

有机结合态是土壤中各种有机物如动植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等与土壤中重金属螯合而成^[16],当有机质分解时会逐渐释放。

残渣态金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,是自然地质风化过程的结果^[16],性质稳定,正常条件下不易被释放,故在整个土壤生态系统中对食物链的影响较小。

从图 1 不同花椒产地供试土壤中 5 种铅化学形态的分析柱形图中可以明显看出,残渣态铅含量均显著高于各样地土壤中的其他 4 种形态,铁锰态铅含量均显著高于有机态铅、碳酸盐态铅和交换态铅,从整体看来,各样地土壤中交换态铅和碳酸盐态铅对 5 种形态总含量所占的比例均较少。

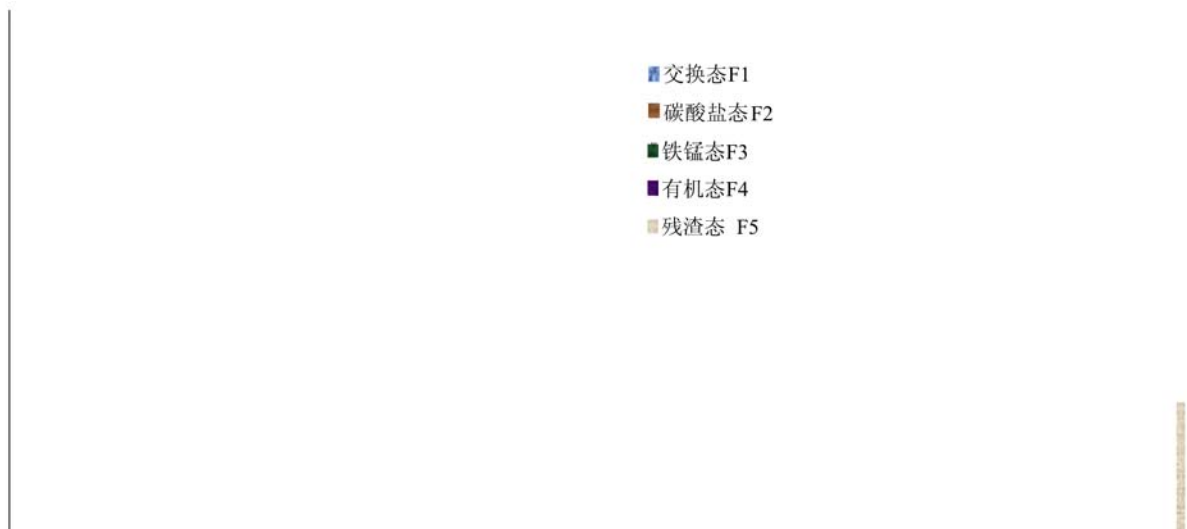


图 1 不同花椒土壤中五种铅化学形态分析图

Fig. 1 Speciation analysis table for 5 lead chemical forms in different Chinese prickly ash soil

2.3 不同花椒产地土壤铅的生物有效性分析

不同花椒产地土壤中铅的生物有效性(K值)以及迁移性(M值)分别如图2和图3所示,K值和M值越高产地土壤中铅被吸收和迁移的风险越大。由图2可以看出,18个花椒供试地土壤样品中B2铅的生物有效性最高,K值高达0.11,B2和B1的生物有效性显著高于A2、A1和B3,显著高于A3。B和A主产区的生物有效性显著高于E、C、D、F主产区,花椒吸收铅在B和A主产区的风险显著高于其他主产区,根据K值结果,建议加大对B、A花椒主产区土壤和产品样品的监测力度。

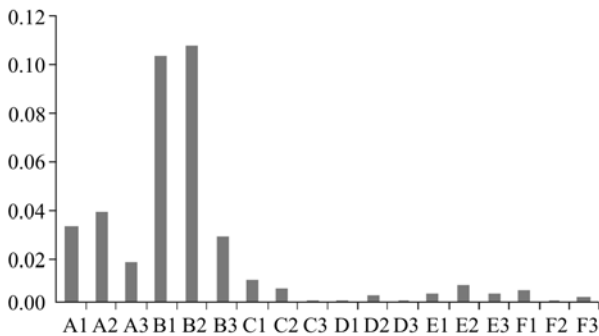


图2 不同花椒土壤样品中铅的生物有效性K值

Fig. 2 Bioavailability K value of lead in different Chinese prickly ash soil samples

土壤中重金属的迁移系数M反映重金属元素的迁移能力。由图3可以看出,18个花椒供试地土壤样品中B1、B2铅的迁移性最高,M值高达0.05,B区域主产地铅的迁移性显著高于A主产区显著高于D、F、C、E主产区,即B和A主产区铅的迁移风险相比较而言显著高于其他主产区,根据M值结果,建议加大对B、A花椒主产区土壤和产品样品的监测力度。

从2.1不同花椒产地土壤总铅的内梅罗污染评估结果显示,C1、C2和D2基地供试土样与A3、B3基地都为轻度污染,但结合不同花椒产地土壤中铅的生物有效性以及迁移性结果来看,C1、C2和D2(均为轻污染)基地土壤样品的生物有效性和迁移性均较低。且A3(轻污染)基地土壤样品的生物有效性和迁移性显著低于A1、A2(尚清洁)基地土壤样品,B3(轻污染)基地土壤样品的生物有效性和迁移性显著低于B1、B2(尚清洁)基地土壤样品。由此可见,根据现行四川森林食品产地环境和产品限量标准以及内梅罗污染评估结果所反映的产地土壤铅污染超标都比较片面,建议加入铅的有效含量测

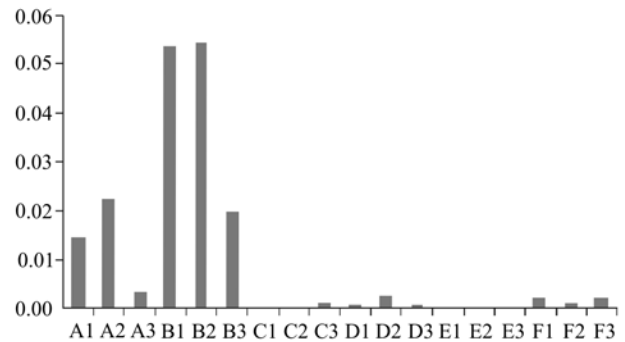


图3 不同花椒土壤样品中铅的迁移性M值

Fig. 3 Mobility M value of lead in different Chinese prickly ash soil samples

定做辅助分析。

2.4 土壤pH值对铅化学形态的影响分析

不同花椒产地土壤中pH值对铅化学形态的影响分析如图4所示,横轴(X轴)均为不同土壤样本的pH值,纵轴(Y轴)均为不同铅形态含量(mg/Kg)。分析图4中pH值对不同土壤样本5种铅化学形态的影响趋势,发现pH值>7的土壤样本中交换态铅的含量显著低于其他低pH值土壤样本中交换态铅的含量,碳酸盐态铅和有机态铅含量与pH值的关系也有类似趋势,铁锰态铅和残渣态铅与土壤pH值的关系无显著趋势。

2.5 土壤pH值对铅生物有效性影响分析

不同花椒产地土壤中pH值对铅生物有效性和迁移性的影响如图5所示,横轴(X轴)为不同土壤样本的pH值,纵轴(Y轴)为铅生物有效性和迁移性的比值。分析图5中pH值对不同土壤样本铅生物有效性和迁移性的影响趋势,发现,随着土壤样本pH值的增加,土壤铅的生物有效性和迁移性呈现出一定的规律,pH值>7的土壤样本中生物有效性和迁移性都较低,在一定程度上说明,碱性的花椒产地土壤中铅迁移和被植物吸收的风险均较低。

3 结论

在花椒产业中,重金属铅的污染不仅使土壤质量下降,而且会降低花椒产品的品质,危害人们身体健康。本研究以四川主要花椒产地的18个试验点土壤为研究对象,进行了总铅的内梅罗指数污染评价,分析了各样本铅的5种形态,比较了各主产区样本的铅生物有效性和迁移性,以及pH值对铅化学形态和生物有效性的影响。

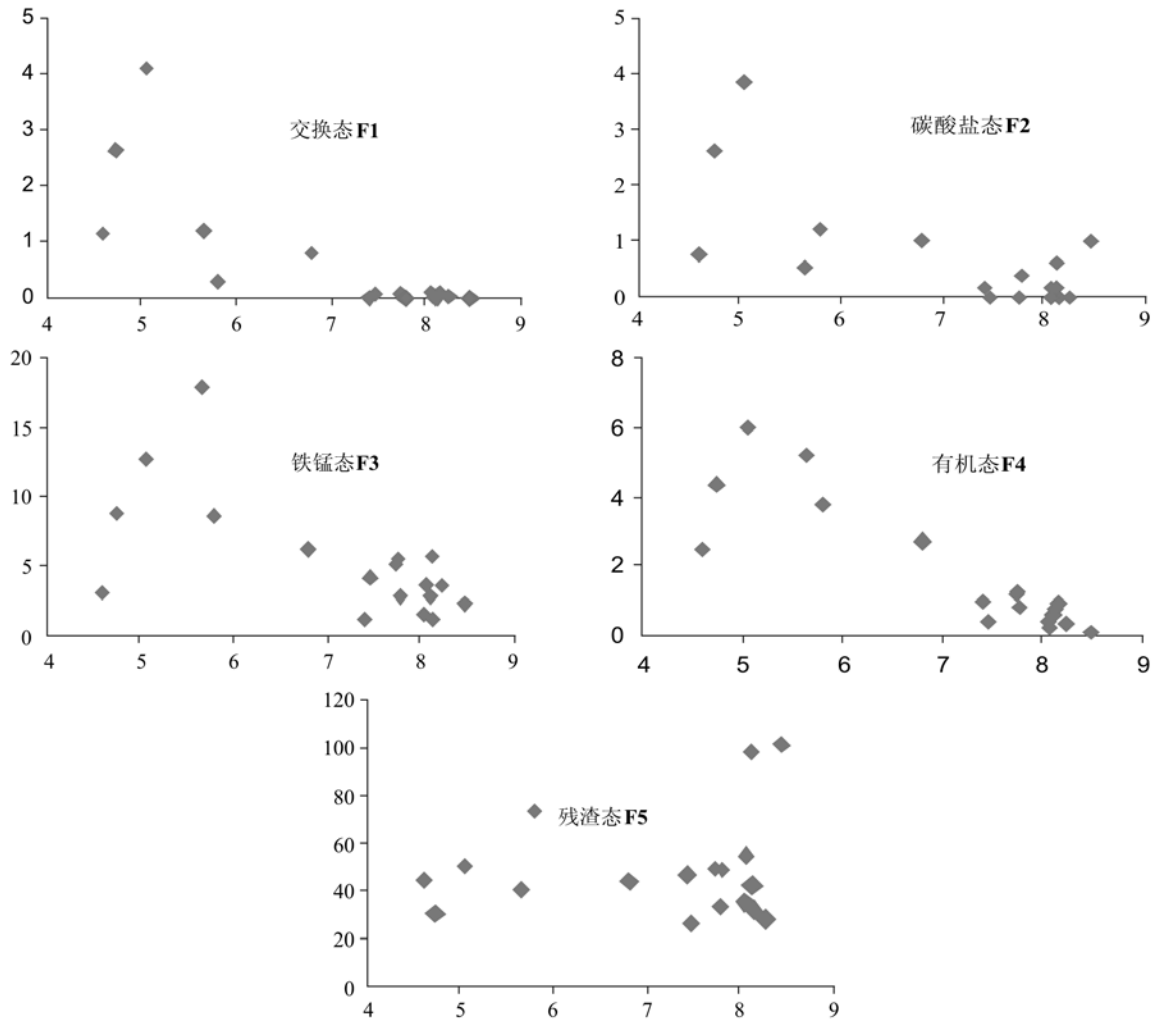


图 4 不同花椒土壤样品 pH 值对铅化学形态的影响

Fig .4 Effect of different Chinese prickly ash soils samples' pH value on lead chemical forms

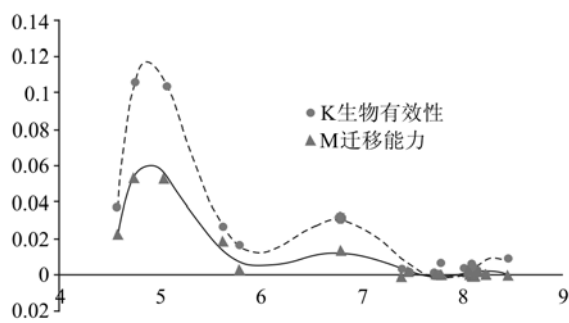


图 5 不同花椒土壤样品 pH 值对铅生物有效性和迁移性的影响

Fig .5 Effect of different Chinese prickly ash soils samples' pH value on lead bioavailability and mobility

(1) 根据内梅罗指数评价方法,18 个花椒产地土样,清洁(安全的)有 7 个,尚清洁(警戒限)6 个,轻度污染 5 个,按照现行四川森林食品产地环境和产品限量标准,花椒产地土壤总铅含量有一定的超

标风险,仍然需要适时监测。

(2) 各花椒产地土壤中残渣态铅含量均显著高于各样地土壤中的其他 4 种形态,铁锰态铅含量则均显著高于有机态铅、碳酸盐态铅和交换态铅 3 种形态。

(3) 18 个花椒供试地土壤样品中,B 和 A 主产区的生物有效性和迁移性显著高于其他主产区, B 和 A 主产区铅迁移和被植物吸收的风险相对较高,建议加大对 B、A 花椒主产区土壤和产品中铅指标的监测力度。

(4) 现行四川森林食品产地环境和产品限量标准以及内梅罗污染评估结果所反映的产地土壤铅污染都尚不完善,建议加入有效铅含量测定做辅助分析。

(5) pH 值 >7 的土壤样本中生物有效性和迁移性都较低,在一定程度上说明,碱性花椒产地土壤中

铅迁移和被植物吸收的风险均较低。

参考文献:

- [1] 中国药典委员会. 中国药典(2005年版一部)[M]. 北京:化学工业出版社.
- [2] 黄成就. 中国植物志(第二分册)[M]. 北京:科学出版社, 1997, 43:8.
- [3] 聂霄艳. 花椒提取物对玉米象和赤拟谷盗的控制作用研究[D]. 西南大学硕士学位论文, 2007.
- [4] Impellitteri C A, Saxe J K, Cochran M, et al. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils; Modeling the partitioning of potential bioavailable copper and zinc from solid to soil solution[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(06): 1380~1386.
- [5] Fernandez A J, Temero M, Barragan F J, et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation[J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000(02): 123~136.
- [6] Sastre J, Hernandez E, Rodriguez R, et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 32(09): 261~281.
- [7] Tessler A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844~851.
- [8] 石元值, 康孟利, 马立锋, 等. 茶园土壤中铅形态的连续浸提测定方法研究[J]. *茶叶科学*, 2005, 25(1): 276~282.
- [9] LY/T 1210-1999 森林土壤样品的采集与制备[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [10] 石元值, 韩文炎, 马立锋, 等. 不同茶园土壤中外源铅的形态转化及其生物有效性[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(6): 1117~1124.
- [11] 丁立忠, 尚素微, 柴振林. 浙江省山核桃中重金属含量及质量安全评价[J]. *江西农业学报*, 2011, 23(8): 151~152.
- [12] HJ 332-2006 食用农产品产地环境质量评价标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [13] 赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅、镉、铬的分布特征和生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(8): 1573~1577.
- [14] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals[M]. 2nd Edn. Springer, New York: 2001: 61~90.
- [15] Maiz I, Arambarri I, Garcia R, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environ Pollut*, 2000, 110: 3~9.
- [16] 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, 13(2): 154~155.
- [17] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2002, 3(3): 25~35.
- [18] Singh A K, Bennee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River Tributary of the lower Ganga, India[J]. *Environ, Geol*, 1999, 39(01): 91~98.
- [19] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊, 等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. *环境科学研究*, 2001, 14(5): 20~22.
- [20] Wiese SBO, Macleod C L, Lester J N. A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames Estuary, United Kingdom[J]. *Estuaries*, 1997, 20(3): 483~493.