

土法炼锌导致 Cd 对土壤-农作物系统污染的研究

闭向阳^{1,2}, 杨元根¹, 冯新斌¹, 李非里^{1,3}, 李广辉^{1,2}, 孙力^{1,2}

(1.中国科学院地球化学研究所,环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院北京研究生院,北京 100039; 3.浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310032)

摘要: 采用现场取样及室内分析方法,研究了贵州省赫章县的土法炼锌活动导致 Cd 对当地土壤-农作物系统的污染状况及规律。结果表明,炼锌污染土壤 Cd 含量高达 5.3~144.7 mg·kg⁻¹,且 Cd 在土壤中的累积程度随着冶炼时间的增长而加剧。形态分析结果显示,土壤中的 CaCl₂ 和 DTPA 提取态 Cd 分别占全量的 2.47%~16.80%和 3.18%~10.11%,随着 Cd 在土壤中累积时间的加长,CaCl₂ 和 DTPA 提取态 Cd 的百分含量均呈显著下降趋势。土壤污染导致农作物体内 Cd 的明显蓄积,玉米、土豆和大豆三类当地主要农作物可食部分 Cd 含量分别为 1.8、4.8 和 2.0 mg·kg⁻¹,分别超过国家粮食卫生标准 9、24 和 10 倍。相关分析结果显示,CaCl₂ 提取态 Cd 与农作物中 Cd 含量没有相关关系,而 DTPA 提取态 Cd 和全量 Cd 与农作物根和茎叶中 Cd 含量显著正相关。

关键词: 土法炼锌; Cd; 土壤; 农作物

中图分类号: S154.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2006)04-0828-06

Cadmium Contamination in the Soil-crop System Induced by Local Zinc Smelting Activities in Hezhang County, Guizhou Province

BI Xiang-yang^{1,2}, YANG Yuan-gen¹, FENG Xin-bin¹, LI Fei-li^{1,3}, LI Guang-hui^{1,2}, SUN Li^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The soil-crop system was seriously contaminated by cadmium due to local zinc smelting activities with indigenous methods in Hezhang County, Guizhou Province. Cadmium concentrations in vicinity soils were as high as 5.3~144.7 mg·kg⁻¹, and were increasing with the lengthening of the smelting history. Generally, contamination level of Cd decreased with distance from the smelting area though this trend differed somewhat in different smelting areas. The vertical distribution of Cd in soil profile showed that Cd was mainly enriched in the top soil (0~5 cm), however, the deep layer soil (50~60 cm) was also contaminated by Cd to some extent. Chemical fractions of Cd were extracted by 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ and 0.005 mol·L⁻¹ DTPA, the results showed that the CaCl₂ extractable and DTPA extractable fraction accounted for 2.47%~16.80% and 3.18%~10.11% of the total content, respectively. In addition, these percentages would decrease notably with increasing residence time of cadmium in soil. Cadmium contamination in soil resulted in high level Cd content in crop tissues. Cadmium content in edible parts of maize, potato and soybean averaged 1.8 mg·kg⁻¹, 4.8 mg·kg⁻¹ and 2.0 mg·kg⁻¹, respectively, which were 9, 24 and 10 times higher than the maximum permit limit in China. Correlation analyses demonstrated that soil CaCl₂ extractable Cd was not correlated with Cd concentrations in crops, whereas the DTPA extractable fraction and total Cd concentration were correlated significantly with the Cd concentration in roots, stems and leaves of crops.

Keywords: zinc smelting with indigenous methods; cadmium; soil; crop

收稿日期:2005-08-31

基金项目:中国科学院和贵州省“西部之光”项目;国家自然科学基金资助项目(40473049);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-443)

作者简介:闭向阳(1979—),男,博士研究生,研究方向为矿山环境地球化学。

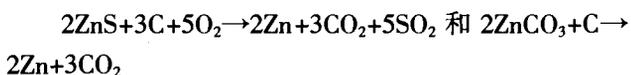
通讯联系人:冯新斌 E-mail:fengxinbin@vip.skleg.cn

Cd 作为一种有毒的重金属污染元素长期以来一直备受关注^[1-4]。环境中的 Cd 主要来源于岩石的风化及人为活动的带入。由于 Cd 是 Zn 的伴生元素,在锌矿中常常具有较高的 Cd 含量,锌矿的开采及冶炼就成为人为活动造成环境 Cd 污染的重要途径。国内外均有锌矿冶炼厂周围环境遭受 Cd 污染的广泛报道^[5-7]。而位于黔西北的赫章县是我国著名的土法炼锌集散地,有着 300 多年的炼锌历史,长期的没有任何环保措施的土法炼锌对该区的环境造成了严重的污染,导致了 Cd、Pb、Zn 和 Hg 等重金属在土壤、水体、大气中的高度积累^[8,9]。研究表明,炼锌点附近土壤中 Cd 含量已高达 5.3~144.7 mg·kg⁻¹,而 Cd 在土壤中较 Cu、Pb、Hg 等元素具有更高的生物有效性^[10,11],因而也更容易进入食物链危害人体健康。

本文试图对赫章县土法炼锌活动造成的 Cd 对土壤-农作物系统的污染进行探讨,以进一步了解 Cd 污染对当地居民人身健康的可能潜在威胁。

1 区域概况

赫章县位于贵州省西北部乌江六冲河上游,东经 104°10'~105°03', 北纬 26°46'~27°28'。其平均海拔 1 996 m。冬有凝冻,夏无酷暑,年平均气温 13.4℃。年平均降雨量 854.1 mm。区内主要土壤类型为黄棕壤,其次有石灰土、紫色土等。主要农作物为玉米和土豆(种植面积大于 80%),其次有大豆(黄豆)和荞麦等。土法炼锌炉一般沿着山谷及河道两侧分布,冶炼矿石主要为闪锌矿(ZnS)和菱锌矿(ZnCO₃),两种矿石中 Cd 含量分别为 438~1 289 mg·kg⁻¹ 和 304~1 291 mg·kg⁻¹。冶炼原理可简单概括为



具体操作是将矿石和煤(主要起还原作用)混合装入直径为十几厘米,深 60~70 cm 的陶制坩埚内,坩埚四周再填上煤(起加热作用),通过煤的燃烧将矿石熔融,再根据沸点的不同将 Zn 蒸发提炼出来,冶炼过程中,未回收的其他金属 Cd、Pb、Hg 等被大量释放到大气或残留于矿渣中。

2 样品采集和测试方法

在赫章县选择了 3 个具有不同炼锌历史的土法炼锌点作为研究对象:猫猫厂(冶炼历史>100 年)、水塘村(50 年冶炼历史)和野马川(10 年冶炼历史)。分别采集了土壤和农作物样品。农作物主要采集了当地

的主要品种(玉米、土豆和大豆),并同时采集其根部的土壤。另外还采集了典型的土壤剖面样品。

新鲜土壤先过 6 mm 筛,再过 2 mm 筛,剔除所有异物,在室温下(25℃)风干,然后用玛瑙研钵磨至 100 目以下,密封保存。农作物样品分为地下(根)、地上(茎叶)及果实 3 部分,依次用自来水、去离子水清洗后,放入烘箱低温烘干并测定其水分含量。土壤样品加 HNO₃ 和 HF 后,用高压密封罐法消解^[12];植物样品加 HNO₃ 和 H₂O₂ 后用微波消解法消解^[13]。消解液中 Cd 的含量用带石墨炉的 Perkin-Elmer 5100PC 型 AAS 测定。

同时,以 CaCl₂ 和 DTPA 作为提取剂,运用简化连续法^[14]研究了耕作土壤中 Cd 的形态,其中第一步 CaCl₂ 提取态为可交换态(包括水溶态)的金属,第二步 DTPA 提取态包括络合态的、吸附态的以及碳酸盐结合态的金属。具体操作方法为:称取 3 g 土壤样品加入 30 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液,室温振荡 2 h,离心分离;上一步提取后的土壤用去离子水洗 2 次,离心弃去废液后,再在样品中加入 6 mL 0.005 mol·L⁻¹ DTPA、0.1 mol·L⁻¹ TEA 和 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 混合溶液(pH=7.3±0.05),室温振荡 4 h,离心分离。两步提取液中 Cd 含量用带石墨炉的 Perkin-Elmer 5100PC 型 AAS 测定。

土壤及植物样品分析过程采用美国国家标准土壤(NIST SRM 2710)和中国标准植物(GBW07602、GBW07603)作为质量控制参考物质。

3 结果与讨论

3.1 土壤中全量 Cd 的分布特征

3 个采样区域土壤 Cd 含量列于表 1。由表 1 可知,土法炼锌活动造成了 Cd 对土壤的严重污染,受污染土壤 Cd 含量高达 5.34~144.68 mg·kg⁻¹,并且 Cd 在土壤中的积累程度随着冶炼时间的增长而加剧。具有最长炼锌历史的猫猫厂耕作土壤中 Cd 的平均含量高达 79.73 mg·kg⁻¹,水塘村(50 年冶炼历史)为 65.11 mg·kg⁻¹,而冶炼历史最短的野马川在 10 年的冶炼过程中也使土壤中的 Cd 积累到了 9.97 mg·kg⁻¹。这些含量超过贵州省土壤背景值和国家规定的土壤最高允许含量 1~3 个数量级,同时也高于国内同样受铅锌矿开采、冶炼污染的地区广西(土壤 Cd 含量为 0.87~22.6 mg·kg⁻¹)^[9] 和湖南(土壤 Cd 含量为 2.25~11.07 mg·kg⁻¹)^[4]。

通常金属冶炼区域附近土壤中重金属的含量随

表 1 污染土壤中全量 Cd 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 1 Cadmium concentrations in soils($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土法炼锌点	最小值	最大值	平均值	标准差
猫猫厂 (22)	13.35	144.68	79.75	7.99
水塘村 (12)	10.64	141.41	65.10	10.68
野马川 (26)	5.34	22.18	9.34	0.62
中国土壤环境质量标准 ^[5]			0.30	
贵州省土壤背景值 ^[14]			0.13	

注:括号内为样品数。

随着与冶炼厂距离的增加而逐渐降低^[7],本研究也发现了类似现象。但是不同土法炼锌点,土壤 Cd 含量在水平分布上存在一定的差异。位于猫猫厂和野马川的土壤样品均顺着山谷于炼锌点的下风向采集。在猫猫厂,随着距炼锌点及其废渣堆距离的增加,土壤 Cd 含量显著下降,见图 1。土壤 Cd 含量在距炼锌点及其废渣堆 50 m 的范围内为 $101.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($71.84\sim 144.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),100 m 远下降为 $74.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($36.37\sim 102.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),200 m 远为 $22.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($13.35\sim 30.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。而在冶炼历史较短的野马川炼锌点,土壤高含量的 Cd 出现在距炼锌点及其废渣堆 20 m 的范围内,以后随着与炼锌点及其废渣堆距离的改变而没有明显变化;与猫猫厂相比,其土壤 Cd 含量明显低得多。这表明古老的炼锌点附近土壤不仅受到炼锌烟尘沉降的长期影响,同时废渣中重金属的释放对附近土壤中 Cd 的积累也具有重要贡献。相对而言,炼锌历史短土法炼锌点,土壤中 Cd 可能主要来自炼锌烟尘的沉降,而废渣释放来源的 Cd 在短期内可能处于次要地位。吴攀等^[17]也曾指出表生条件下炼锌废渣中重金属的释放是一个缓慢的过程。

土壤剖面中 Cd 的分布规律显示,Cd 主要积累于土壤表层(0~5 cm),深层含量显著降低,见图 2。Li 等^[18]

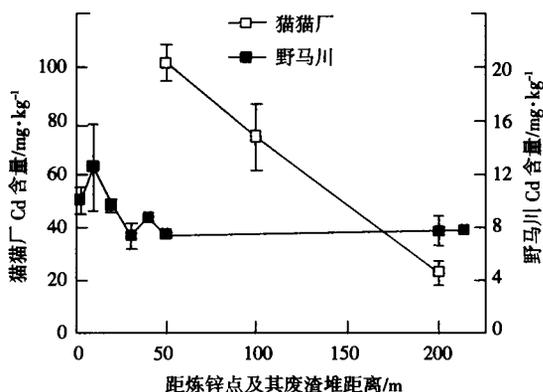


图 1 土壤 Cd 水平分布特征

Figure 1 Distribution of Cd in surface soils

用表层土壤与深层土壤(50~60 cm)元素含量比值(也称富集率)反映重金属在土壤表层的富集程度,并计算出 Cd 在冶炼厂附近的表层土中具有较高的富集率(10.4)。采用该方法计算出本区 3 个土壤剖面中 Cd 同样具有较高的表层富集率(5.4~14.8)。虽然深层土壤 Cd 含量相对表层较低,但其绝对含量仍较高($0.60\sim 2.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),表明深层土壤也遭受了一定程度的 Cd 污染。

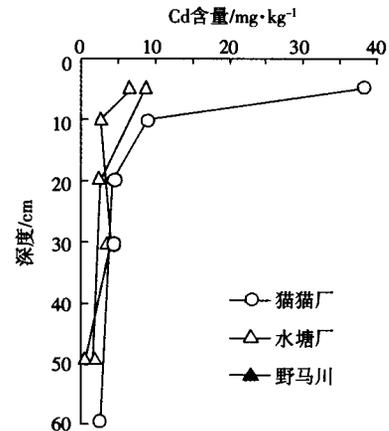


图 2 土壤剖面中 Cd 分布特征

Figure 2 Distribution of Cd in soil profile

3.2 土壤中 Cd 的形态分布特征

土壤中不同形态 Cd 含量及其百分率列于表 2。由表 2 可知,土壤中 CaCl_2 提取态和 DTPA 提取态 Cd 所占全量的比例均较低,在 3 个采样区域的平均值分别为:2.47%~16.80%和 3.18%~10.11%。然而其绝对含量却很高,分别达 $1.49\sim 2.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.72\sim 6.41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,如此高含量的活动态 Cd 引起的环境效应不容忽视。

众多研究发现,重金属在土壤中的滞留时间是影响其活动性的重要因素^[19,20]。本研究中,炼锌历史越长表明其污染土壤中 Cd 的滞留也就越长。由表 2 可知,土壤 CaCl_2 提取态 Cd 的百分含量从冶炼历史最短的野马川到冶炼历史最长的猫猫厂呈显著下降的趋势,由 16.80%降低到 2.47%;DTPA 提取态 Cd 的百分率总体上也呈明显下降趋势。 CaCl_2 和 DTPA 所提取的是金属活动性最强的部分,该结果表明 Cd 的活动性随着其在土壤中滞留时间的增加而显著降低,McLaughlin^[21]的研究也发现了相同的现象。这可能是随着金属元素在土壤中停留时间的加长,活动态金属可能会因土壤次生矿物或有机质的吸附、络合、沉淀而转变为活性较低的结合形态,同时还可能由于淋失

表 2 污染土壤中不同形态 Cd 的含量及百分率

Table 2 Cd concentrations in different soil extraction fractions and their percentages in total contents

土法炼锌点		CaCl ₂ 提取态				DTPA 提取态			
		最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差
猫猫厂 (22)	含量/ mg·kg ⁻¹	0.15	11.73	1.82	0.51	0.79	7.59	3.18	0.40
	百分率/%	0.48	15.79	2.47	0.68	0.96	12.93	4.92	0.74
水塘村 (12)	含量/ mg·kg ⁻¹	0.25	7.93	2.50	0.55	2.91	8.68	6.27	0.50
	百分率/%	0.25	33.18	7.84	3.17	6.05	44.54	12.98	2.98
野马川 (26)	含量/ mg·kg ⁻¹	0.18	2.62	1.49	0.11	0.20	1.50	0.73	0.07
	百分率/%	2.39	35.89	16.38	1.41	2.49	22.87	8.04	0.87

注:圆括号内为样品数。

和植物的吸收而减少。

3.3 农作物中 Cd 的积累

玉米、土豆和大豆 3 类农作物 Cd 含量列于表 3。从表中可看出 Cd 在土豆中含量最高,可食部分 Cd 含量高达 4.78 mg·kg⁻¹,远远超过国家规定粮食中的最高允许含量 0.2 mg·kg⁻¹。Liu 等^[4]研究也发现在土壤重污染区,Cd 在块茎类作物中(芋头)具有最高的含量。玉米和大豆可食部分 Cd 含量分别为 1.81 和 2.01 mg·kg⁻¹,分别超过国家标准 9 倍和 10 倍,而中国北方无污染区玉米和大豆中 Cd 含量仅为 0.003 7 和 0.1 mg·kg⁻¹^[23]。通常植物吸收的重金属元素主要富集在根部,少量迁移至地上部分。而研究区 3 类农作物茎叶中的 Cd 具有与根部相当的含量,说明 Cd 在当地农作物体内具有较强的迁移能力。

生物富集系数(植物体内元素含量/土壤中该元素含量)表征了植物对土壤中元素的富集能力。研究区 3 类农作物对 Cd 的富集系数为 0.07~0.99,平均为 0.40,见图 3,这与 Liu 等^[4]的研究结果相似。而通常植物对 As 的富集系数仅为 0.01~0.1^[24],Cu、Pb 等则一般小于 0.2^[3,4],表明这 3 类农作物对 Cd 有较强的吸收能力。根据富集系数算出不同农作物对土壤 Cd 的累积能力大小为大豆>玉米>土豆;作物不同部位对 Cd 的累积能力大小为根>茎叶>果实。其中值得注意的是,虽然土豆在 3 类农作物中 Cd 含量最高,但其对 Cd 富集系数却最低。这可能由于土豆种植地土壤中 Cd 含量普遍较高(平均 74.1 mg·kg⁻¹),而土豆中的 Cd 等重金属元素在其积累到一定程度后并不会随着土壤 Cd 含量的增加而继续增加。Dudka 等^[25]研究发现,当土壤 Cd 含量大于 60 mg·kg⁻¹ 时,土豆中 Cd 含量呈现下降趋势。

3.4 土壤不同形态 Cd 含量与农作物中 Cd 含量之间的相关关系

土壤中不同形态 Cd 含量与农作物不同部位 Cd

表 3 农作物中 Cd 含量(mg·kg⁻¹,干重)

Table 3 Cadmium content in crops(mg·kg⁻¹, dry wt)

农作物种类	器官	最小值	最大值	平均值	标准差
玉米(32)	根	2.00	18.60	7.70	0.66
	茎叶	1.78	26.25	7.82	1.16
	果实	0.19	6.79	1.81	0.36
土豆(6)	根	6.53	15.60	10.30	1.39
	茎叶	9.50	12.96	11.24	0.56
	果实	2.66	7.65	4.78	0.75
大豆(10)	根	2.13	14.53	8.51	1.15
	茎叶	2.28	13.76	6.29	1.06
	果实	0.71	4.51	2.01	0.43
中国食品卫生标准 ^[22]				0.2	

注:括号内为样品数。

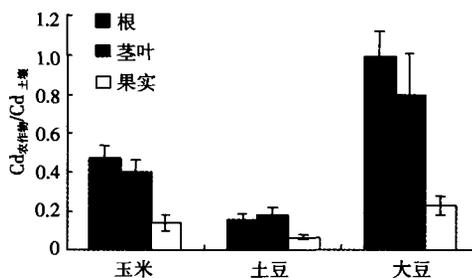


图 3 农作物不同部位对 Cd 的富集系数

Figure 3 Enrichment coefficient of Cd in different parts of crops

含量相关分析结果列于表 4。

由表 4 可知,CaCl₂ 提取态 Cd 与农作物中 Cd 含量没有显示出显著的相关性。而 DTPA 提取态 Cd 与农作物根及茎叶中 Cd 含量呈显著的正相关关系,同时全量 Cd 也与农作物根和茎叶中的 Cd 含量呈显著正相关。另外,Cd 在农作物果实部位中的含量与土壤中任何形态的 Cd 都不显示相关性。

CaCl₂ 提取态金属相当于水溶态和可交换态,这部分金属虽然通常被认为是活动性最强而且最容易被植物吸收的,但是其与植物吸收的金属之间并不表现出良好的相关性,Hua 等^[26]的研究也证实了这一

表 4 土壤不同形态 Cd 含量与农作物不同部位 Cd 含量间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients of Cd in different parts of crops and different Cd pools in soils

作物部位	CaCl ₂ 提取态 Cd	DTPA 提取态 Cd	全量 Cd
根	0.019	0.337*	0.353*
茎叶	0.111	0.513**	0.471**
果实	-0.206	-0.105	0.270

注:* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。

点。加之 CaCl₂ 提取态 Cd 在研究区土壤中的相对含量较低,推测该提取态相对于整个土壤金属库来说对植物有效态金属的贡献可能不占据重要地位。DTPA 提取态与全量 Cd 与农作物中 Cd 含量的显著正相关关系表明他们在一定程度上能作为评价土壤中 Cd 的植物有效性或毒性的标准。农作物果实中 Cd 含量与土壤各形态 Cd 含量的不相关表明,金属元素在作物果实部位中的积累可能更多的是受植物本身生理机制等其他因素的影响^[27],而不是单纯受金属含量的控制。

4 结论

土法炼锌导致了研究区土壤 Cd 的严重污染,污染土壤 Cd 含量高达 5.34~144.68 mg·kg⁻¹,且炼锌时间越长,污染越严重。年代久远的炼锌区域土壤同时受到炼锌烟尘及废渣堆重金属释放的双重影响,而短期的炼锌点附近土壤 Cd 污染主要来自炼锌烟尘的沉降。在污染土壤中 Cd 主要富集于表层,深层 Cd 含量显著降低,但其也受到一定程度的污染。形态分析结果显示土壤中 CaCl₂ 提取态和 DTPA 提取态 Cd 分别占全量的 2.47%~16.80%和 3.18%~10.11%。随着 Cd 在土壤中累积时间的增加,CaCl₂ 提取态与 DTPA 提取态 Cd 的百分含量均呈显著下降趋势。

土壤污染导致农作物体内 Cd 的明显蓄积,玉米、土豆和大豆 3 类当地主要农作物可食部分 Cd 含量平均分别为 1.8、4.8 和 2.0 mg·kg⁻¹,分别超过国家粮食卫生标准 9、24 和 10 倍。相关分析结果显示 CaCl₂ 提取态 Cd 与农作物中 Cd 含量没有相关关系。而 DTPA 提取态 Cd 和全量 Cd 与农作物根和茎叶中 Cd 含量显著正相关,表明它们在一定程度上可以作为评价土壤中 Cd 的植物有效性或毒性的标准。

参考文献:

[1] Satarug S, Baker J R, Urbenjapol S, et al. A global perspective on cad-

mium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population [J]. *Toxicology Letters*, 2003, 137: 65-83.

[2] McLaughlin M J, Singh B R. Cadmium in soil and plants: a global perspective. In: McLaughlin M J, Singh B R, editors. *Cadmium in soil and plants* [M]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishing, 1999. 13-21.

[3] Cui Y J, Zhu Y G, Zhai R H, et al. Transfer of metals from soil to vegetable in an area near a smelter in Nanning, China [J]. *Environmental International*, 2004, 30: 785-791.

[4] 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 the Total Environment*, 2005, 339: 153-166.

[5] 李永涛,刘科学,张池,等.广东大宝山地区重金属污染水田土壤的 Cu Pb Zn Cd 全量与 DTPA 浸提态含量的相互关系研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6): 1110-1114.

[6] 杨清伟,束文圣,林周,等.铅锌矿废水重金属对土壤-水稻的复合污染及生态影响评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(4): 385-390.

[7] James F V, Michael H R. Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 11-16.

[8] 杨元根,刘丛强,吴攀,等.贵州赫章土法炼锌导致的土壤重金属污染特征及微生物生态效应 [J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 131-138.

[9] Feng X B, Li G H, Qiu G L. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang county, Guizhou, China-Part 1: mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface waters [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 6223-6230.

[10] Singh B R, McLaughlin M J. Cadmium in soils and plants. In: McLaughlin M J, Singh B R, editors. *Developments in Plant and Soil Sciences* [M]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishing, 1999. 257-268.

[11] McBride M B. Toxic metals in sewage sludge-amended soil: has promotion of beneficial use discounted the risks? [J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8: 5-19.

[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.

[13] Tüzen M. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2003, 74: 289-297.

[14] Maiz I, Esnaola M V, Millin E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure [J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 206 (2-3): 107-115.

[15] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].

[16] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990. 379.

[17] 吴攀,刘丛强,杨元根,等.土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 109-113.

[18] Li X, Thornton I. Multi-element contamination of soil and plants in old mining areas, U.K. [J]. *Applied Geochemistry*, 1993, 2(Supple): 51-56.

[19] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from

- environmental pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 4259–4264.
- [20] Joner E J, Leyval C. Time-course of heavy metal uptake in maize and clover as affected by root density and different mycorrhizal inoculation regimes [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2001, 33(5): 351–357.
- [21] McLaughlin M J. Ageing of metals in soils changes bioavailability [J]. *Environ Risk Assess*, 2001, 4: 1–6.
- [22] GB 15201—94, 食品中镉限量卫生标准[S].
- [23] Zhang Z W, Watanabe T, Shimbo S, et al. Lead and cadmium contents in cereals and pulses in north-eastern China [J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 220: 137–145.
- [24] Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, et al. Field trial to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and remediation with iron oxides [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 311: 19–33.
- [25] Dudka S, Piotrowska M, Terelak H. Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study [J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(2): 181–188.
- [26] Hua F M, Quan S X, Zhen Z S, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 , and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137: 231–240.
- [27] Yang X E, Baligar V C, Foster J C, et al. Accumulation and transport of nickel in relation to organic acids in ryegrass and maize grown with different nickel levels [J]. *Plant and Soil*, 1997, 196: 271–276.

致谢：样品采集过程中得到了贵州省环科院和贵州省赫章县环保局的大力协助,特致谢忱。