

大宝山矿周边污染土壤重金属生物有效性评估^{*}

黄穗虹¹, 田甜¹, 邹晓锦¹, 周小勇¹,
PALANINAICKER Senthilkumar¹, 仇荣亮^{1,2}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;
2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 分析了6种单一提取剂 HCl、DTPA、CaCl₂、NH₄NO₃、MgCl₂、去离子水对大宝山矿周边上坝村受污染菜地(生菜、芥菜、蕹菜)土壤中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 生物可利用性的指示能力。结果表明: 3种菜地的 HCl、DTPA 提取态的 Pb, CaCl₂、NH₄NO₃ 和 MgCl₂ 提取态的 Zn, CaCl₂ 提取态的 Cd 可以较好地反映金属的生物有效性; 而3种蔬菜中的 Cu 与土壤6种提取态的 Cu 均没有显著的相关性。土壤样品中铁锰氧化物对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的固定作用直接影响该4种重金属的析出, 并且 Cu、Cd 和 Pb 所受的影响要强于 Zn。结果还表明, 与地上部分相比蔬菜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。

关键词: 重金属; 生物有效性; 提取剂; 大宝山

中图分类号: X171 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)04-0125-06

Bioavailability Assessment of Heavy Metals in the Vicinity of Dabaoshan Mine

HUANG Suihong¹, TIAN Tian¹, ZOU Xiaojin¹, ZHOU Xiaoyong¹,
PALANINAICKER Senthilkumar¹, QIU Rongliang^{1,2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In this study, the predictive ability of six extractants (HCl, DTPA, CaCl₂, NH₄NO₃, MgCl₂ and deionized water) was investigated with respect to bioavailability of Pb, Zn, Cu and Cd in three types of vegetable planted soils, which were collected from Shangba Village near Dabaoshan mine. The results showed that Pb extracted by HCl and DTPA and the Zn extracted by CaCl₂, NH₄NO₃ and MgCl₂ had good correlation with metals concentrations in the three vegetables. Among six extractants, CaCl₂ extractable Cd showed the best correlation with bioavailable Cd. Extracted Cu by all six extractants had no significant correlation with Cu concentrations in vegetables. HCl- and DTPA-extractable Fe and Mn concentrations were very high in soils, which indicated that most of Pb, Zn, Cu, and Cd were tightly bound with these fractions and this might be responsible for low extraction rate. Comparing with Pb, Cu and Cd, Zn was least affected by Fe and Mn oxides. Moreover, the heavy metal concentrations in roots could be more reasonable indices to investigate the transfer from soil than those in shoots.

Key words: heavy metals; bioavailability; extractants; Dabaoshan mine

^{*} 收稿日期: 2008-09-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)重点项目(2007AA061001); 国家高技术研究发展计划(863计划)探索项目(2007AA06Z305); NSFC-广东联合基金重点项目(U0833004); 广东省自然科学基金团队项目(06202438)

作者简介: 黄穗虹(1984年生), 女, 硕士研究生; 通讯作者: 仇荣亮; E-mail: eesqrl@mail.sysu.edu.cn

由重金属造成的环境污染问题以及对人体产生的危害一直被人们关注,而对不同形态重金属的生物有效性的研究已成为现在环境科学研究的一个热点问题^[1-3],它对于重金属污染的修复以及相关法律法规的制定都有重要的指导意义。重金属的生物有效性是指能对生物产生毒性效应或被生物吸收的性质,可由间接的毒性数据或生物体浓度数据评价^[4]。究竟哪种重金属形态是植物的可利用态目前未有定论,因为受土壤类型、植物种类、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],重金属的生物可利用性会有差异。评价土壤重金属的生物有效性有很多方法,比较常用的有单一提取剂法和连续提取法^[3,8],对于大面积的重金属污染土壤的监测和治理,单一提取剂由于其简单的操作过程而成为首选,但是单一提取剂种类繁多,即使同一种提取剂对不同的土壤也会产生不同的效果。本文以广东大宝山矿区周边受污染的上坝村的生菜、芥菜和蕹菜 3 种菜地为对象,研究在 Pb、Zn、Cu 和 Cd 多金属复合污染的情况下,6 种单一提取剂 HCl、DTPA、CaCl₂、NH₄NO₃、MgCl₂、去离子水对菜地土壤中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的提取能力,并分析上述提取剂对重金属生物可利用性的反映能力。

1 材料与方法

1.1 样品采集

土壤与植物样品采自受重金属复合污染较严重的大宝山上坝村菜地,每种蔬菜(生菜、芥菜、蕹菜)样品及其根际土样各 10 个,即植物和土壤样品各共 30 个。

1.2 样品分析

土壤样品自然风干,研磨过 20 目筛备用。土壤重金属全量用硝酸-盐酸 4:1 方法消解,土壤

pH 值以土水比 1:2.5 混合,振动搅拌 1 min,然后静止 30~60 min,用 pH 计(DELTA 320)测定读数。土壤提取态的测定方法为:0.1 mol/L HCl(土水比 1:25)、0.01 mol/L CaCl₂(土水比 1:5)、1 mol/L MgCl₂(土水比 1:8)、1 mol/L NH₄NO₃(土水比 1:2.5)、去离子水(土水比 1:2)、DTPA(土水比 1:10),混合后振荡 2 h,离心过滤。

植物样品先用自来水洗去表面污垢,然后用去离子水进行反复洗涤,洗净后晾干,65℃烘 48 h 后取出,分为地上地下两部分。植物样品中重金属含量用硝酸-高氯酸 4:1 方法消解。最后将上述土壤和植物的重金属提取液用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA) 测定。

为保证实验数据的质量和精度,以中国环境监测总站环境标准物质土壤(ESS-3)和西红柿(ESP-1)进行分析质量控制。质控样测定均值和平行样偏差都在规定要求范围内。在实验中每一种样品都设置 3 个平行,且设置空白样品以保证实验的精度。实验中的数据处理和分析用软件 EXCEL2003 和 SPSS1 6.0 完成。

2 结果与讨论

2.1 蔬菜和土壤重金属含量

采集土样的 pH 值在 5.10~8.29 之间,土壤中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量的平均值分别为:116、224、198、1.1 mg/kg。对照土壤环境质量标准(GB15618-1995)的二级标准,Pb、Zn、Cd 和 Cu 的超标样品分别达到 3%、30%、90% 和 100%。

3 种蔬菜中地上、地下部分的重金属含量均远远超过国家蔬菜卫生标准限值(表 1)。除了生菜、蕹菜中 Zn 地上部分含量略大于地下部分外,其他金属均更多地积累于地下部分。

表 1 蔬菜样品的重金属含量¹⁾

Table 1 Total concentrations of heavy metals in the vegetable samplesg

mg/kg

蔬菜种类	Pb	Zn	Cu	Cd
生菜地上	5.59 ± 3.18	164.3 ± 97.8	18.4 ± 6.6	2.11 ± 1.14
生菜地下	11.46 ± 9.46	132.8 ± 84.0	42.0 ± 17.5	2.53 ± 1.48
芥菜地上	4.04 ± 3.17	73.4 ± 28.0	31.6 ± 4.5	1.31 ± 0.90
芥菜地下	8.50 ± 7.03	120.7 ± 59.1	112.2 ± 35.0	2.31 ± 1.03
蕹菜地上	5.33 ± 3.65	130.3 ± 122.7	17.0 ± 4.7	1.73 ± 1.99
蕹菜地下	6.93 ± 4.04	120.2 ± 106.6	30.5 ± 10.3	2.11 ± 1.07
蔬菜卫生标准限值	0.2 (GB18406.1.2001)	20 (GB13106-94)	10 (GB15199-94)	0.05 (GB18406.1.2001)

注:表中数据为均值±标准偏差,n=3

2.2 6 种提取剂提取能力的比较及分析

由表 2 可知，6 种提取剂对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的提取能力不尽相同。HCl 均有最高的提取量；其次是 DTPA，但 DTPA 对 Cd 的提取量很少，均低于检测限；水提态的重金属含量最少。而 CaCl₂、NH₄NO₃、MgCl₂ 的提取能力也因金属种类不同而不

同。其中 MgCl₂ 和 NH₄NO₃ 分别对 Pb 和 Zn 的提取效果最好，平均值分别为 0.34 和 5.14 mg/kg；而 NH₄NO₃ 和 MgCl₂ 对 Cu 的提取量相当且强于 CaCl₂，其平均值分别为 1.22、1.24 和 0.76 mg/kg。只有 CaCl₂ 提取的 Cd 能检出，平均值为 0.05 mg/kg。

表 2 各提取剂对土壤样品中重金属的提取量
Table 2 Extractable heavy metal concentrations in soil samples by different extractants mg/kg

项目	HCl	DTPA	NH ₄ NO ₃	MgCl ₂	CaCl ₂	H ₂ O	Total
Pb	生菜 18.25 ± 5.25	11.35 ± 3.91	0.04 ± 0.05	0.31 ± 0.40	ND	ND	121.51 ± 34.34
	芥菜 17.15 ± 8.71	10.30 ± 5.88	0.04 ± 0.04	0.37 ± 0.49	ND	0.01 ± 0.01	96.83 ± 21.17
	蕹菜 17.35 ± 6.17	12.06 ± 4.51	0.04 ± 0.04	0.32 ± 0.34	ND	0.05 ± 0.06	114.39 ± 40.16
Zn	生菜 32.97 ± 4.08	19.49 ± 10.40	6.22 ± 6.55	3.93 ± 3.77	3.74 ± 3.64	0.38 ± 0.36	217.91 ± 10.40
	芥菜 34.16 ± 11.72	19.14 ± 11.39	3.78 ± 4.56	3.37 ± 3.37	4.14 ± 3.33	0.60 ± 0.75	216.18 ± 74.88
	蕹菜 34.66 ± 11.66	21.27 ± 16.51	5.42 ± 6.59	4.35 ± 5.01	4.18 ± 3.29	0.51 ± 0.36	228.54 ± 75.18
Cu	生菜 30.72 ± 6.49	30.35 ± 7.21	1.17 ± 0.35	1.21 ± 0.36	0.73 ± 0.30	0.97 ± 0.31	20.902 ± 42.25
	芥菜 28.70 ± 8.4	27.88 ± 11.39	1.37 ± 0.51	1.26 ± 0.21	0.81 ± 0.22	1.06 ± 0.23	189.19 ± 55.58
	蕹菜 30.46 ± 11.8	29.95 ± 14.25	1.12 ± 0.46	1.25 ± 0.42	0.75 ± 0.26	1.20 ± 0.39	200.79 ± 76.77
Cd	生菜 0.17 ± 0.05	ND	ND	ND	0.04 ± 0.04	ND	1.1 ± 0.3
	芥菜 0.15 ± 0.06	ND	ND	ND	0.05 ± 0.05	ND	1.0 ± 0.4
	蕹菜 0.18 ± 0.07	ND	ND	ND	0.05 ± 0.05	ND	1.2 ± 0.4

注：ND—未检出，表中数据为均值±标准偏差，n = 3

HCl 的提取能力比 DTPA 强，一方面是由于在用 DTPA 提取的过程中，金属离子与 DTPA 形成带负电的 Me-DTPA，而近一半的土壤样品呈酸性，在质子的作用下带负电的 Me-DTPA 容易被重新吸附在土壤固体上；另一方面，对于被铁锰氧化物或者碳酸盐等难溶物质所固定的重金属，DTPA 只能提取出难溶物质表面所固定的重金属^[2]；因为土样中 HCl 提取态 Fe、Mn 含量是 DTPA 提取态的 2.0 ~ 45.5 倍（表 3），并且除了 Zn 以外，HCl 提取态的重金属含量与 Fe、Mn 含量均显著相关（*P*

<0.05 和 *P* <0.01）（表 4），因此 HCl 则可溶解更多的难溶物质（如铁锰氧化物），使被固定的重金属更多地释放出来^[2]。表 4 还反映出上坝村土壤中的 Zn 受 Fe、Mn 氧化物的影响比较小，而 Cu、Cd 受 Fe、Mn 氧化物的影响较大，Pb 受 Fe 氧化物影响大于 Mn 氧化物。这说明重金属被提取出来的程度与其在土壤中的赋存状态有关，土壤中的 Fe、Mn 氧化物对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的固定作用直接影响了这 4 种污染元素的析出，其中 Cu、Cd 和 Pb 所受的影响要强于 Zn。

表 3 菜地土壤中 HCl、DTPA 提取态铁锰含量
Table 3 Extractable Fe and Mn concentrations by HCl and DTPA mg/kg

项目	HCl-Fe	DTPA-Fe	HCl-Mn	DTPA-Mn
生菜 (n = 10)	平均值 3378	98.1	66.6	33.7
	含量范围 869 ~ 4393	14.0 ~ 194	19.2 ~ 129	14.0 ~ 90.3
	占总铁/锰的比例/% 15.2	0.43	15.2	7.67
芥菜 (n = 10)	平均值 3423	75.3	56.8	24.3
	含量范围 2446 ~ 4622	11.5 ~ 152.6	31.0 ~ 101.1	11.6 ~ 56.1
	占总铁/锰的比例/% 15.6	0.34	15.1	6.48
蕹菜 (n = 10)	平均值 3464	79.8	74.4	31.7
	含量范围 1059 ~ 4947	10.3 ~ 163	19.6 ~ 156.5	14.7 ~ 67.9
	占总铁/锰的比例/% 15.2	0.35	15.2	6.46

表 4 重金属 HCl、DTPA 提取态含量间的相关性分析

Table 4 Pearson correlation coefficients between heavy metals extracted by HCl and DTPA

项目	HCl-Fe	HCl-Mn	DTPA-Fe	DTPA-Mn
HCl-Pb	0.455 *	NS	DTPA-Pb	NS
HCl-Zn	NS	NS	DTPA-Zn	NS
HCl-Cu	0.525 **	0.514 **	DTPA-Cu	0.423 *
HCl-Cd	0.454 *	0.486 **	DTPA-Cd	-

* 和 ** 分别表示在 0.05 和 0.01 水平下达到显著相关; NS 无显著相关性, - 金属提取态在检测限以下。

CaCl_2 、 NH_4NO_3 、 MgCl_2 这 3 种提取剂的溶质浓度不同, CaCl_2 为 0.01 mol/L、而 MgCl_2 和 NH_4NO_3 均为 1 mol/L。1 mol/L MgCl_2 含较高浓度的 Cl^- , 可与溶液中的重金属离子形成可溶态复合物, 降低重金属被再次吸附到土壤基质上的机率; 0.01 mol/L 的 CaCl_2 因 Cl^- 离子强度相对较小, Cl^- 离子的作用不显著^[1,9]。1 mol/L 的 NH_4NO_3 有太大的离子强度, 会干扰 ICP 的分析结果, 此外其在提取过程中会形成 $\text{Me}(\text{NH}_3)^{n+}$ 络合物, 并释放出 H^+ (例如 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2\text{H}^+$), 导致提取液的 pH 值下降^[2]。虽然 pH 值的降低可使金属的提取量增多, 但亦夸大了重金属的生物可利用性。综合而论有以下几个原因可能会影响上述 3 种可交换提取剂的提取能力: ① Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 三者的吸附交换能力不同, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$ ^[10]; ② 较高浓度的氯离子可与重金属形成可溶络合物, 不易发生再吸附; ③ NH_4^+ 提取过程中形成 $\text{Me}(\text{NH}_3)^{n+}$ 的络合物, 释放出 H^+ ; ④ 提取剂的溶质浓度不同。虽然这 4 个因子都会影响提取剂提取重金属的量, 但是针对不同的金属, 因为金属的理化性质不同, 起主导作用的因子亦会有所不同, 从而导致结果有很大差异。由于因子②③④的影响, 一般情况下, 1 mol/L MgCl_2 和 1 mol/L NH_4NO_3 对重金属的提取量大于 0.01 mol/L CaCl_2 的提取量, 如本实验中 MgCl_2 和 NH_4NO_3 对 Pb 和 Cu 的提取量都大于 CaCl_2 。但也存在特殊情况^[2], 对于浓度远小于 Pb、Cu 的 Cd 而言, 提取过程中提取剂浓度对提取量的影响会降低, 此时因子①可能起主导作用, 往往表现如表 3 中的 CaCl_2 提取的 Cd 的量要大于 MgCl_2 和 NH_4NO_3 。

2.3 蔬菜重金属含量与土壤重金属提取态含量的相关性分析

由表 5 可知, 芥菜地上、地下部分的 Pb 与 HCl、DTPA、 MgCl_2 提取态的 Pb 呈显著相关 ($P < 0.05$), 尤其与 HCl、DTPA 提取态的 Pb 表现为极显著相关 ($P < 0.01$); 生菜地下部分的 Pb 规律与

此类似, 这与前人对油菜^[12]和菜豆^[1]的研究结果相似。相比而言, HCl、DTPA 提取剂能较好地反映 Pb 的生物可利用性。这 3 种蔬菜中 Cu 含量与土壤中 Cu 的存在形式没有显著相关关系。对于 Zn 而言, 3 种蔬菜地上、地下部分的 Zn 与 CaCl_2 、 NH_4NO_3 、 MgCl_2 这 3 种可交换态的 Zn 均达极显著相关 ($P < 0.01$)。由于大宝山流域土壤中可交换态的 Zn 含量较高^[13], 所以受酸性废水污染的大宝山周边土壤中 Zn 多以可交换态无机盐离子的形式被这 3 种蔬菜吸收。3 种蔬菜中的 Cd 只与 CaCl_2 提取态的 Cd 有很好的相关性。这分别与 CaCl_2 、 NH_4NO_3 提取态的 Zn、Cd 与豆中的 Zn、Cd 含量和 CaCl_2 提取态的 Zn 与大麦地下部分、草和莴苣中的 Zn 含量均显著相关的研究结果相似^[1,12,14]。

蔬菜不同部位的重金属含量与土壤中重金属提取态含量的相关性存在差异 (见表 5)。生菜的地下部分的 Pb 含量与 HCl、DTPA 及水提取态的 Pb 含量, 地下部分的 Cd 含量与 CaCl_2 提取态的 Cd 含量都有显著的相关性; 但是生菜地上部分的 Pb、Cd 含量与各提取态的 Pb、Cd 含量均无显著相关关系。芥菜和蕹菜的地上地下部分 Pb、Cd 含量与土壤中 Pb、Cd 有效态含量的相关性规律亦类似。这说明蔬菜地下部分的重金属含量可以较准确地反映土壤重金属被利用的情况。这与大麦、玉米和土豆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^[14-16]。

3 结 论

(1) 在 HCl、DTPA、 CaCl_2 、 NH_4NO_3 、 MgCl_2 和去离子水这 6 种提取剂中, HCl 的提取能力最强, 其次是 DTPA, 去离子水的提取能力最弱。 CaCl_2 、 NH_4NO_3 、 MgCl_2 这 3 种可交换态的提取剂, 针对不同的金属提取能力会有差别。大宝山土壤中的铁锰对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的固定作用直接影响这 4 种重金属的析出, 且 Pb、Cu、Cd 所受的影响大于 Zn。

(2) HCl、DTPA 提取的 Pb、可交换态提取剂

(CaCl_2 、 NH_4NO_3 和 MgCl_2) 提取的 Zn 和 CaCl_2 提取的 Cd 可以较好地反映大宝山矿周边的污染土壤中重金属的生物有效性; 3 种蔬菜中的 Cu 含量与土壤中的 Cu 全量及 6 种提取态的 Cu 含量无显著相关性。

(3) 蔬菜地下部分的重金属含量可较准确地反映重金属从土壤向植物中的转移, 而地上部分的重金属含量对于某些蔬菜来说可能并非一个好的重金属生物可利用性的好的指标。

表5 土壤中重金属提取态含量与蔬菜中的重金属含量的相关系数

Table 5 Pearson correlation coefficients of heavy metal concentrations between vegetables and soils extracted by different extractants

项目	生菜地下部分				生菜地上部分			
	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd
HCL	0.758 *	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
CaCl_2	-	0.765 **	NS	0.639 *	-	0.763 *	NS	NS
NH_4NO_3	NS	0.761 *	NS	-	NS	0.774 **	NS	-
MgCl_2	NS	0.819 **	NS	-	NS	0.769 **	NS	-
H_2O	0.813 **	NS	NS	-	NS	0.682 *	NS	-
DTPA	0.868 **	0.749 *	NS	-	NS	NS	NS	-

项目	芥菜地下部分				芥菜地上部分			
	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd
HCL	0.880 **	NS	NS	NS	0.801 **	NS	0.660 *	NS
CaCl_2	-	0.793 **	NS	0.889 **	-	0.793 **	NS	0.889 **
NH_4NO_3	NS	0.766 **	NS	-	NS	0.818 **	NS	-
MgCl_2	0.666 *	0.775 **	0.662 *	-	0.674 *	0.785 **	NS	-
H_2O	NS	0.624	NS	-	NS	0.707 *	NS	-
DTPA	0.790 **	NS	NS	-	0.656 *	NS	NS	-

项目	莴菜部分				莴菜部分			
	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd
HCL	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
CaCl_2	-	0.958 **	NS	0.907 **	-	0.791 *	NS	0.733 *
NH_4NO_3	NS	0.982 **	NS	-	NS	0.855 **	NS	-
MgCl_2	NS	0.898 **	NS	-	NS	0.915 **	NS	-
H_2O	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	-
DTPA	NS	NS	NS	-	NS	NS	NS	-

* 和 ** 分别表示在 0.05 和 0.01 水平下达到显著相关; NS 无显著相关性, - 金属提取态在检测限以下。

参考文献:

- [1] MEERS E, SAMSON R, TACK F M G, et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris* [J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, 60: 385 - 396.
- [2] ETTLER V, MIHALJEVIČ M, ŠEBEK O, et al. Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments—Analytical and thermodynamic approaches [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 602: 131 - 140.
- [3] 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 Materials, 2007, 149: 144 - 150.
- [4] 朱熥婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 10 (5): 163 - 166. ZHU Yanwan, SHEN Renshui, QIAN Qinwen. Sequential extraction of the five components of heavy metals in soil [J]. Soils, 1989, 10(5): 163 - 166.
- [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: 581 - 589.
- [6] TAKASHI K, KAZUTOSHI S, KAZUNARI N, et al. Characterization of copper-resistant bacterial community in rhizosphere of highly copper-contaminated soil [J]. European Journal of Soil Biology, 2001, 37: 95 - 102.

(下转第 136 页)

- Sea[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2007, 90: 1925.
- [4] XIA X K, SHE Z G., LIN Y C., et al. ^1H and ^{13}C NMR assignments for five anthraquinones from the mangrove endophytic fungus *Halorosellinia* sp. (No. 1403) [J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2007, 45: 1006.
- [5] XIA X K, YANG L G., SHE Z G., et al. Two new acids from mangrove Endophytic fungus (No. ZZ13) [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2008, 44: 416.
- [6] 何亚琼, 胡丰林, 左登平, 等. 一种被毛抱中天然色素的提取分离和结构鉴定[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(11): 121.
- HE Y Q, HU F L, ZUO D P., et al. Isolation and identification of a natural pigment from mycelia of a strain of *Hirsutella* sp. [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2007, 33(11): 121.
- [7] PETTIT G R, ZHANG Q W, PINILLA V, et al. Isolation and structure of Gustastatin from the Brazilian Nut Tree *Gustavia hexapetala* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 983.
- [8] JEAN D W, JEAN W, ALAIN F K W, et al. Alkaloids from *Oriopsis glaberrima* Engl. (Rutaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2006, 57: 475.
- [9] DAI J Q, KARSTEN K, ULRICH F, et al. Metabolites from the Endophytic Fungus *Nodulisporium* sp. from *Juniperus cedre* [J]. *Eur J Org Chem*, 2006: 3498.
- [10] MUTANYATTA J, MATAPA B G, SHUSHU D D, et al. Homoisoflavonoids and xanthenes from the tubers of wild and *in vitro* regenerated *Ledebouria graminifolia* and cytotoxic activities of some of the homoisoflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62: 797.
- [11] MANTAS Deretey E, FERRETTI F H, et al. Structural analysis of flavonoids with anti-HIV activity [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2000, 504: 171.
- [12] 李安生, 吴绍熙. 体外抗真菌药物敏感性实验的方法学进展 [J]. *国外医学: 皮肤性病学分册*, 1997, 23(5): 265.
- LI A S, WU S X. Process in methodology of *in vitro* anti-fungal susceptibility tests [J]. *Foreign Medical Sciences: Section of Dermatology and Venereology*, 1997, 23(5): 265.
-
- (上接第 129 页)
- [7] 郑振华, 周培疆, 吴振斌. 复合污染研究的新进展 [J]. *应用生态学*, 2001, 16(3): 469-473.
- ZHENG Zhenhua, ZHOU Peijian, WU Zhenbin. New advances in research of combined pollution [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(3): 469-473.
- [8] TESSIER A, COMBELL P G C, BISSON M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-850.
- [9] GOMMY C, PERDRIX E, GALLOO J C, et al. Metal speciation in soil: extraction of exchangeable cations from a calcareous soil with a magnesium nitrate solution [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1998, 72: 27-45.
- [10] 徐畅, 高明. 土壤中镁的化学行为及生物有效性研究进展 [J]. *微量元素与健康研究*, 2007, 24(5): 51-54.
- XU Chang, GAO Ming. The development of research about transfoemation and bioavailability of magnesium in soil [J]. *Study of Trace Element and Health*, 2007, 24(5): 51-54.
- [11] PUEYO M, LÓPEZ-SANCHEZ J F, RAURET G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504: 217-226.
- [12] SINGH B R, NARWAL R P. Plant Availability of Heavy Metals in a Sludge-Treated Soil: II. Metal Extractability Compared with Plant Metal Uptake [J]. *Journal of Environment Qulity*, 1984, 13: 344-349.
- [13] 邹晓锦, 仇荣亮, 黄穗虹. 大宝山矿区重金属污染对作物的生态毒性研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2006, 26(增刊): 479-483.
- ZOU Xiaojin, QIU Rongliang, HUANG Suihong. Effect of mining contamination in Dabao mountain on plant ecotoxicity [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(Sup.): 479-483.
- [14] FENG M H, SHAN X Q, ZHANG S Z, 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.
- [15] BRUN L A, MAILLET J, HINSINGER P, et al. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111: 293-302.
- [16] CHAIGNON V, SANCHEZ-NEIRA I, HERRMANN P, et al. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vinegrowing area [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 123: 229-238.