

简化连续提取法评价污染土壤中 Zn、Cd 的植物有效性

闭向阳^{1,2}, 杨元根¹, 冯新斌^{1*}, 李非里^{1,3}, 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, 杭州 310032)

摘要:以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA}$ 作为提取剂, 用简化的 3 步连续提取法对贵州省赫章县土法炼锌污染土壤中 Zn、Cd 的形态进行了分析. 结果显示, 污染土壤中 Zn、Cd 主要以残渣态的形式存在, CaCl_2 提取态和 DTPA 提取态 Zn、Cd 平均仅占全量的 0.63%、3.91% 和 10.94%、10.13%. 土壤中不同形态 Zn、Cd 含量与玉米中 Zn、Cd 含量的相关分析结果显示, CaCl_2 提取态金属与玉米中金属含量没有显著的相关关系, 而 DTPA 提取态、残渣态以及总量 Zn、Cd 与玉米根、茎叶中 Zn、Cd 含量显著正相关. 这些结果表明 CaCl_2 提取态 Zn、Cd 对土壤中该元素的植物有效性可能不具有重要贡献, 而 DTPA 提取态金属和金属总量在一定程度上能作为评价土壤中元素植物有效性的标准.

关键词: Zn; Cd; 污染土壤; 玉米; 连续提取; 植物有效性

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)04-0770-05

Evaluation of Phytoavailability of Zinc and Cadmium in Contaminated Soils by a Short Sequential Extraction Procedure

BI Xiang-yang^{1,2}, YANG Yuan-gen¹, FENG Xin-bin¹, LI Fei-li^{1,3}, 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: Cultivated soils and maize samples from heavy metal contaminated locations affected by zinc smelting activities were collected in Hezhang County, Guizhou Province. Chemical fractions of zinc and cadmium (extracted by $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ and $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA}$) were evaluated by using a short three-step sequential extraction procedure. Results showed that Zn and Cd in soil were dominated by residual fraction, while the CaCl_2 extractable and DTPA extractable fraction are only accounted for 0.63%, 3.91% for Zn, and 10.94%, 10.13% for Cd, respectively. Correlation analyses demonstrated that soil CaCl_2 extractable metals were not correlated with maize metal concentrations, whereas the DTPA extractable fraction, residual fraction and total Zn and Cd concentrations were correlated significantly with the metal concentrations in maize roots, stems and leaves. These results indicated that CaCl_2 extractable fraction may not pay important role on metal phytoavailability in the studied soils. While DTPA extractable fraction and total metal concentrations can be employed to evaluate metals phytoavailability.

Key words: zinc; cadmium; contaminated soil; maize; sequential extraction; phytoavailability

重金属元素以不同的地球化学形态存在于土壤中, 这些形态与其活动性、生物有效性密切相关. 因此, 关于土壤重金属形态的分析方法一直以来都是国际环境界不衰的研究主题. 针对土壤中重金属形态的提取和分离, 已经建立了大量的方法, 根据操作过程, 可分为单一形态的单独提取法^[1-3]和多种形态的连续提取法^[4-7]. 由于连续提取法能详细区分土壤中重金属的不同形态及其具有的不同生物有效性而被人们广泛采用, 其中, 应用最为广泛的为 Tessier 于 1979 年提出的 5 步提取方法^[4]和欧共体参比司的 3 步提取法 (BCR 方法)^[5, 6]. 然而, 这些方法无一例外的存在实验周期长以及长时间提取过

程中金属元素易发生再吸附等缺点^[8]. 因此, 本文参考 Maiz 等^[7]研究方法, 试图运用简便快捷的连续提取方法来研究污染土壤中 Zn、Cd 的形态分布, 进而评价其植物有效性.

1 材料与方法

1.1 样品采集

收稿日期: 2005-07-01; 修订日期: 2005-09-02

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, 主要研究方向为矿山环境地球化学.

* 通讯联系人

采样点位于贵州省西北部的赫章县. 该县是我国著名的土法炼锌集散地, 有着 300 多年的炼锌历史, 长期以来没有任何环保措施的土法炼锌对该地区的环境造成了严重污染^[9,10]. 本次研究在不同炼锌点及废渣堆附近采集了耕作层 (0~10cm) 土壤样品及生长于其上的玉米样品. 新鲜土壤先过 6mm 筛, 再过 2mm 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. 玉米样品分为根、茎叶和果实 3 部分, 依次用自来水、去离子水仔细清洗后, 放入烘箱杀青后低温烘干, 粉碎后密封保存.

1.2 分析方法

土壤中 Zn、Cd 的形态分析参考 Maiz 等^[7]采用 3 步连续提取方法. 第一步用 CaCl_2 提取可交换态 (包括水溶态) 金属. 由于 CaCl_2 不会改变土壤 pH 值, 并且二价的阳离子在悬浮液中有较好的凝聚作用, Ca 本身还是土壤中的主要金属元素, 因此是比较理想的提取剂^[11]. 第 2 步用 DTPA 提取土壤中潜在可活动态金属 (包括络合态的、吸附态的以及碳酸盐结合态的金属). DTPA 有较强的络合能力和较高的提取选择性, 且其提取的金属与植物吸收的金属元素之间通常有较好的相关性, 因而常被用来研究植物可利用态金属^[1,12]. 前 2 步提取后剩余样品用强酸消解代表残渣态金属. 具体操作方法如下:

①称取 3g 土壤样品加入 30mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, 室温振荡 2h, 离心分离.

②上一步提取后的土壤用去离子水洗 2 次, 离心弃去废液. 再在样品中加入 6mL $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEA 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 混合溶液 ($\text{pH} = 7.3 \pm 0.05$), 室温振荡 4h, 离心分离.

③上一步提取后的土壤用去离子水洗 2 次, 离心弃去废液. 剩余土壤用 HNO_3 和 HF 混合酸消解.

植物样品称取 0.5g, 加入 5mL HNO_3 和 3mL H_2O_2 , 利用微波消解法消解^[13].

所有提取液和消解液中 Zn、Cd 含量用带石墨炉的 Perkin-Elmer 5100PC 型 AAS 测定.

土壤 pH 值测定方法为 15g 土壤加 45mL 去离子水, 待溶液平衡后用 pH 计测定, 研究样品 pH 的测定结果为 5.9 (4.4~7.5). 土壤有机质含量用烧失量换算, 研究样品平均值为 3.87% (0.71%~6.44%).

1.3 分析质量控制

土壤分析过程采用美国国家标准土壤 (NIST

SRM 2710) 作为质量控制参考物质. 标准样品 Zn、Cd 的参考含量为 $(6952 \pm 91) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(21.8 \pm 0.2) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 实测 Zn、Cd 含量为 $6934 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $27.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (3 步连续提取加和), 回收率分别达 99.7% 和 125%, 落在 Li 等^[14]提出的 Tessier 连续提取法的回收率范围内. 表明本文采用的 3 步连续提取的分析方法可靠.

植物样品的分析采用中国标准植物 GBW07602 和 GBW07603 (灌木枝叶) 作为质量控制参考物质.

2 结果与讨论

2.1 土壤中 Zn、Cd 含量及形态分布特征

土壤中不同形态 Zn、Cd 含量列于表 1. 本研究用 3 步连续提取含量的加和近似代替土壤总量金属含量. 由表 1 可知, 土法炼锌活动导致重金属在研究区土壤中高度积累, Zn、Cd 含量高达 $5835 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $32.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远远超过了当地土壤背景值和我国规定的限制值, 同时也明显高于国内同样受铅锌矿开采、冶炼污染的地区^[17,18].

土壤中重金属的形态分析结果显示, Zn、Cd 主要以残渣态形式存在. CaCl_2 提取态和 DTPA 提取态 Zn 仅占土壤总 Zn 含量的 0.63% 和 3.91%; Cd 相对较高, 分别占 10.94% 和 10.13%, 表明污染土壤中 Cd 较 Zn 有更高的活动性. 虽然活动态 (CaCl_2 提取态 + DTPA 提取态) 金属所占的比例相对较低, 但其绝对含量却很高 (平均为 Zn: $179.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd: $4.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 由此引起的环境效应不容忽视. 本研究采用的连续提取中 CaCl_2 提取态加上 DTPA 提取态相当于 Tessier 5 步连续提取中的可交换态加碳酸盐结合态, 杨元根^[9]等曾用 Tessier 法研究了该区土壤中 Zn、Cd 的形态, 发现可交换态加碳酸盐结合态 Zn、Cd 分别占总量的 3%~20% 和 40%~75%, 这明显高于本研究用 CaCl_2 和 DTPA 提取的结果. Maiz 等^[19]的研究也发现了类似的现象. 这是由于 Tessier 法连续提取的第一步采用的是高浓度的盐作为提取剂 ($0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2), 其提取量相对于低浓度的提取剂要高得多^[7], Houba 等^[20]和 Novozamsky 等^[21]研究指出 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液与土壤溶液的实际性质最为接近, 而用更高浓度的盐作为提取剂则可能会过高估计土壤中的可交换态金属.

2.2 玉米中 Zn、Cd 分布特征

玉米不同部位 Zn、Cd 含量测定结果见表 2. 从表 2 可看出, 土壤重金属污染造成了植物体内重金

表 1 污染土壤中不同形态 Zn、Cd 的含量及其占总量的百分率

Table 1 Zn and Cd concentrations of different soil extractable fractions and their percentages to total metal concentrations

形态	Zn (n=32)				Cd (n=32)			
	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差
CaCl ₂ 含量/mg·kg ⁻¹	<0.1	207.0	23.6	49.1	0.04	7.93	1.68	1.44
提取态 百分率/%	0	3.22	0.63	0.99	0.17	35.89	10.94	10.67
DTPA 含量/mg·kg ⁻¹	8.9	386.0	155.9	150.6	0.39	8.68	2.96	2.84
提取态 百分率/%	1.57	9.46	3.91	2.00	1.80	44.55	10.14	7.34
残渣态 含量/mg·kg ⁻¹	255.9	22 838	5 656	6 726	2.37	131.23	27.99	31.90
残渣态 百分率/%	87.81	98.31	95.46	2.67	22.27	96.17	78.92	15.18
总计	244.7	23 232	5 835	6 871	6.56	141.41	32.62	34.33
贵州省土壤背景值 ^[15]			82.4				0.13	
中国土壤最低限制值 ^[16]			200				0.3	

属的积累,玉米果实中 Zn、Cd 含量分别超过国家食品卫生标准 6 倍和 9 倍。Zn 在玉米不同部位中的分布规律为:根 > 茎叶 > 果实;Cd 为:根 ≈ 茎叶 > 果实。从中可看出,重金属主要富集于玉米的地下部分,但与地上部分的差异不显著,尤其是 Cd,其在玉米茎叶中的含量甚至超过了根部,说明污染土壤中 Zn、Cd 在玉米体内具有较强的迁移能力。相关分析显示玉米不同部位中 Zn 和 Cd 含量存在显著的正相关关系($r = 0.438 \sim 0.682$, $p < 0.01 \sim 0.05$),表明 Zn 和 Cd 在植物体中具有相似的吸收、迁移与富集机制,这与 Brekken 等^[24]研究结果相似。另外,值

得注意的是玉米果实中 Zn 相对于 Cd 的富集程度要高,这可能是由于玉米对 Zn 的耐性较 Cd 强,研究区土壤中高含量的 Zn 可能对玉米没有产生毒害作用,致使玉米吸收的 Zn 可以大量迁移至果实部分。相对而言,Cd 对玉米的毒害性可能就要大得多。Cui 等^[25]的研究也证实,在相似污染程度下,玉米对 Cd 的毒害性要比 Zn 敏感得多。

2.3 土壤不同形态 Zn、Cd 含量与玉米 Zn、Cd 含量关系

土壤中不同提取形态 Zn、Cd 含量与玉米不同部位 Zn、Cd 含量相关分析结果列于表 3。由表 3 可

表 2 玉米不同部位 Zn、Cd 含量(干重)/mg·kg⁻¹Table 2 Concentrations of Zn and Cd in different parts of maize/mg·kg⁻¹

玉米部位	Zn				Cd			
	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差
根 (n=32)	28.6	2 391	895	629	2.00	18.60	7.70	3.72
茎叶 (n=32)	89.1	1 803	575	424	1.78	26.25	7.82	6.46
果实 (n=24)	75.9	1 158	327	257	0.19	6.79	1.81	1.78
中国食品卫生标准 ^[22,23]			50				0.2	

知,土壤 CaCl₂ 提取态 Zn、Cd 与玉米中 Zn、Cd 含量之间没有显示出显著的相关关系。而 DTPA 提取态 Zn、Cd 与玉米根、茎叶中 Zn、Cd 含量显著正相关。残渣态 Zn、Cd 同样与玉米根和茎叶中 Zn、Cd 呈不同程度的正相关关系。3 步连续提取加和代表的总量金属与玉米中金属含量的相关性显示出与残渣态相同的信息。另外,玉米果实中 Zn、Cd 含量与土壤中任何形态 Zn、Cd 都不显示相关性。

土壤中 CaCl₂ 提取态金属相当于水溶态和可交换态,由于这一步提取的金属离子与土壤中的金属元素处于平衡状态,主要受土壤的物理化学性质的影响(如 pH、Eh 等),因此这部分金属虽然通常被

认为是活性最强而且最容易被植物吸收的^[1,3,19],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点。Hammer 等^[27]研究指出,植物对土壤中元素的吸收不只局限于单一的某种形态。加之 CaCl₂ 提取态金属在研究区土壤中所占比例较低,因此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 Zn、Cd 与玉米根、茎叶中 Zn、Cd 含量的显著正相关关系表明该提取态能作为评价土壤中元素植物有效性的标准。然而残渣态金属与植物中金属含量的显著正相关暗示了 DTPA 对土壤

有效态金属的提取可能存在不完全的现象. 因为 DTPA 提取态仅包括络合态的、吸附态的以及碳酸盐结合态的金属, 不能提取铁锰氧化物结合态和有机结合态的金属元素, 而这些形态的金属在某些条件下也是对植物有效的, 例如 Maiz 等^[19] 研究就发现, 污染土壤中生长的某些草本植物中的 Fe、Cr、Ni 和 Pb 含量仅与土壤铁锰氧化物结合态和有机结合态金属相关.

金属总量与玉米中金属含量的显著正相关关系说明其在一定程度上亦能评估土壤中元素的植物有

效性, 尤其是对 Zn 元素. Davies^[28] 在对一长时间开采的铅矿周围土壤的研究中也发现, 土壤中 Pb 的总量可用于较好地评价其对萝卜的生物有效性. 同时, 金属总量还可能是影响其植物有效性的重要因素, 这可从金属总量与 DTPA 提取态金属之间的显著正相关 ($r=0.888\sim 0.890$, $p<0.01$) 得到佐证.

玉米果实中金属含量与土壤各形态金属含量的不相关表明金属元素在玉米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^[29], 而不是单纯的受金属含量的控制.

表 3 土壤不同形态 Zn、Cd 含量与玉米不同部位 Zn、Cd 含量间的相关系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficients of soil Zn and Cd concentrations in different extractable fractions with those in different parts of maize

玉米部位	Zn				Cd			
	CaCl ₂ 提取态	DTPA 提取态	残渣态	总量	CaCl ₂ 提取态	DTPA 提取态	残渣态	总量
根 ($n=32$)	0.246	0.535**	0.631**	0.631**	0.102	0.487**	0.386*	0.403*
茎叶 ($n=32$)	0.335	0.804**	0.853**	0.855**	0.049	0.405*	0.298	0.313
果实 ($n=24$)	0.337	0.160	0.204	0.204	-0.161	-0.176	-0.088	-0.105

1) * $p<0.05$, ** $p<0.01$

3 结论

贵州省赫章县的土法炼锌活动导致了重金属元素对当地土壤、植物的严重污染. 本文用简化的 3 步连续提取法对污染土壤中 Zn、Cd 的形态进行了分析. 结果表明, 土壤中 Zn、Cd 主要以残渣态的形式存在, CaCl₂ 提取态和 DTPA 提取态 Zn、Cd 平均仅占全量的 0.63%、3.91% 和 10.94%、10.13%. 土壤中不同形态 Zn、Cd 含量与玉米中 Zn、Cd 含量的相关分析结果显示, CaCl₂ 提取态金属与玉米中金属含量没有显著的相关关系, 表明该提取态金属可能对土壤中该元素的植物有效态不具重要贡献; DTPA 提取态和残渣态 Zn、Cd 与玉米根、茎叶中 Zn、Cd 含量的显著正相关说明 DTPA 提取态金属含量能作为评价土壤中元素植物有效性的标准, 但该方法可能存在对植物有效态金属提取不完全的现象; 金属总量与玉米中金属含量的显著正相关关系说明其在一定程度上亦能评估土壤中元素的植物有效性, 同时其还可能是影响元素植物有效性的重要因素.

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.

参考文献:

- [1] Quevauviller P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis i. Standardization [J]. Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(5): 289~299.
- [2] Quevauviller P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis ii. Certified reference materials [J]. Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(10): 632~643.
- [3] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment [J]. Science of Total Environment, 1996, 178(1-3): 21~28.
- [4] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844~851.
- [5] Adamo P, Denaix L, Terribile F, et al. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (Southern Italy) [J]. Geoderma, 2003, 117(3-4): 347~366.
- [6] Janoš P, Herzogová L, Rejnek J, et al. Assessment of heavy metals leachability from metallo-organic sorbent-iron humate with the aid of sequential extraction test [J]. Talanta, 2004, 62(3): 497~501.
- [7] 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.
- [8] Howard J L, VandenBrink W J. Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract desorption [J]. Environmental Pollution, 1999, 106: 285~292.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, **21**(6-7): 451~468.
- [12] Fuentes A, Lloréns M, Sáez J, *et al.* Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(8): 1039~1047.
- [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] Li X D, Coles B J, Ramsey M H, *et al.* Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES [J]. *Chemical Geology*, 1995, **124**: 109~123.
- [15] 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, 367: 379.
- [16] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S]. 1995.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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]. *Environmental Pollution*, 2000, **110**(1): 3~9.
- [20] Houba V J G, Novozamsky I, Lexmond T M, *et al.* Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1990, **21**(19~20): 2281~2290.
- [21] Novozamsky I, Lexmond T M, Houba V J G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51**(1-4): 47~58.
- [22] GB 13106-91, 食品中锌限量卫生标准[S]. 1991.
- [23] GB 15201-94, 食品中镉限量卫生标准[S]. 1994.
- [24] Brekken A, Steinnes E. Seasonal concentrations of cadmium and zinc in native pasture plants: consequences for grazing animals [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **326**: 181~195.
- [25] Cui Y S, Dong Y T, Li H F, *et al.* Effect of elemental sulphur on solubility of soil heavy metals and their uptake by maize [J]. *Environment International*, 2004, **30**: 323~328.
- [26] Hua F M, Quan S X, Zhen Z S, *et al.* A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **137**: 231~240.
- [27] Hammer D, Keller C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**: 1561~1569.
- [28] Davies B E. Interrelationships between soil properties and the uptake of Cadmium, Copper, Lead and Zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus-sativus* L.) [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1992, **63**(3-4): 331~342.
- [29] 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.