

蔬菜根际环境钒的形态变化及植物有效性

侯 明^{1,2}, 黄以峰¹, 何剑亮¹, 韦月翠¹

(1.桂林理工大学化学与生物工程学院,广西 桂林 541004; 2.桂林理工大学广西环境工程与保护评价重点实验室,广西 桂林 541004)

摘要:通过盆栽试验和 Tessier 连续提取法,研究了蔬菜根际和非根际土壤中钒的形态分布与植物有效性。结果表明,钒在根际和非根际土壤中主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在,钒的含量随其形态不同而变化:当土壤中钒添加量从 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,根际土壤交换态钒的百分率增加了 9.89%,碳酸盐结合态钒增加了 9.38%,铁锰氧化物结合态钒增加了 9.99%,残渣态钒的百分率下降了 33.6%。土壤添加的钒量增加时,钒的迁移能力增强,使蔬菜的生物量显著降低,蔬菜对钒的吸收作用增强:钒添加量从 0 增至 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,蔬菜鲜质量降低了 41.65%,而蔬菜中 85%以上的钒积累在根部。根际土壤中碳酸盐结合态钒含量对植物的根、茎叶中钒含量有显著影响,碳酸盐结合态钒与蔬菜鲜质量呈显著负相关。

关键词:钒;形态;蔬菜;根际环境;植物有效性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)07-1353-05

Speciation and Phyto-availability of Vanadium in Vegetable Rhizosphere

HOU Ming^{1,2}, HUANG Yi-feng¹, HE Jian-liang¹, WEI Yue-cui¹

(1.College of Chemistry and Biological Engineering Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2.Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment Guilin University of Technology, Guilin 541004,China)

Abstract: The tessier sequential extraction technique was adopted to study the speciation and phyto-availability of vanadium in vegetable rhizosphere and non-rhizosphere by a pot experiment. Results showed that vanadium speciation in vegetable rhizosphere and non-rhizosphere was mainly residual and Fe-Mn oxide-bound species, and content of every vanadium species varied with its speciation. With increasing of the additive vanadium in soil from $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, content of different vanadium species in rhizosphere also increased; exchangeable species increased by 9.89%, carbonate-bound species by 9.38%, and Fe-Mn oxide-bound species by 9.99%, whereas residual species decreased by 33.6%. Higher content of the additive vanadium in soil resulted in increasing of transfer competence of vanadium and absorption of vanadium by vegetable. When content of additive vanadium reached $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, biomass of vegetable was decreased by 41.6%, while content of additive vanadium was higher than $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, vanadium in vegetable more than 85% was accumulated in vegetable root. Vanadium content in root, stem and leaf of vegetable was affected obviously by content of the carbonate-bound vanadium species in rhizosphere, with the correlation coefficient 0.992 6, 0.992 7 respectively. There was obviously a negative correlation between fresh mass of vegetable and content of the carbonate-bound vanadium species in rhizosphere, with a correlation coefficient -0.995 4.

Keywords: vanadium; speciation; vegetable; rhizosphere; phyto-availability

长期以来,人们对汞、镉、砷、铬等重金属污染物在土壤环境中的行为有比较系统的认识,而关于钒的研究较少。钒常以微量形式广泛存在于环境和生物体

收稿日期:2008-12-08

基金项目:广西自然科学基金(桂科自 0728218,桂科自 0679005);广西环境工程与保护评价重点实验室研究基金(桂科能 0701k013);广西高校人才小高地建设“环境工程”创新团队资助计划项目(桂教人[2007]71);广西壮族自治区教育创新人才基地资助项目

作者简介:侯 明(1957—),女,博士,教授,研究方向为环境分析化学。

E-mail:glhou@glite.edu.cn

中,钒含量在一定范围内对动植物是有益的,但当元素钒在人体内的累积达一定浓度时,可引起人体呼吸系统、神经系统、肠胃系统、造血系统的损害及新陈代谢的改变,甚至致死^[1]。曾昭华等^[2]对全国 29 个省、市、自治区土壤中钒元素含量与癌症的关系研究表明,土壤钒元素及其含量直接影响农作物及地下水钒元素含量,进而通过食物链进入人体,胃癌、大肠癌死亡率与钒元素有关。由于近年来化石能源消耗量持续增加,以及钒在催化剂和合金制造等行业的广泛应用,导致大气、水体和土壤中钒的含量逐步升高,因此,对

土壤-植物系统中钒的富集与形态分布特征等进行研究,是了解钒在食物链循环中重要作用的基础,具有十分重要的意义。

研究发现^[3-4],重金属总量的单一指标很难反映其毒性、生物可利用性和迁移性,而重金属在环境中存在的形态对环境能产生潜在的影响,有些赋存形态能被生物所吸收利用,从而能够有效地评价其化学行为。国内外科学家对土壤钒分布及影响因素进行了研究^[5-6],Poledniok J、汪金舫和黄艺等^[7-9]研究了土壤钒的存在形态,表明残留态钒含量占绝对多数,可交换态和有机结合态钒量大小可揭示一个地区土壤钒的污染状况;钒还对植物生长发育有重要的作用和影响,Wilkison R E^[10]的研究认为钒能减少高粱根尖对钙的吸收;汪金舫和胡莹等^[11-12]分别就钒对大豆和水稻的毒害进行了研究,发现随着土壤中钒含量的增加,大豆植株和水稻干物质量减少,根系生长不良,最后导致减产,而关于菜地土壤根际钒的赋存状况及其植物有效性方面的研究少有报道。笔者通过盆栽试验,研究了蔬菜根际钒的形态分布特征;通过研究不同蔬菜的不同部位对钒的积累以及蔬菜钒含量与土壤各形态钒量的相关关系,探讨了对蔬菜钒的积累影响较大的土壤钒形态,从而揭示土壤钒的植物有效性和迁移性。

1 材料与方法

1.1 供试材料

以桂林市花园村菜地土壤作盆栽试验的土壤,其基本性质见表1。供试作物为本地生长期较长且常见的蔬菜,品种为上海青小白菜(*Brassica chinensis*)。

表1 土壤的部分理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil

pH	w(有机质)/ g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹ 土	w(N)/ g·kg ⁻¹	w(P)/ g·kg ⁻¹	w(K)/ g·kg ⁻¹	w(V)/ mg·kg ⁻¹
5.74	11.24	7.43	1.08	0.93	16.4	94.97

1.2 试验方法

1.2.1 盆栽试验

土壤经风干,除去石块和垃圾,磨细并过2 mm筛,每千克土壤施N(尿素CO(NH₂)₂)0.2 g,P₂O₅(KH₂PO₄)0.2 g,K₂O(K₂SO₄)0.1 g作底肥,以粉末形式加入土中混匀,按每个塑料花盆盛土壤3 kg,其中0.20 kg土壤装入根际袋中,再将根袋埋入装有同样土样的盆中。试验设置为5种处理,分别加入不同的钒量(以

NH₄VO₃形式加入):0、25、50、100、200 mg·kg⁻¹,5种处理含8个重复,陈化15 d后,分别播种上海青小白菜,出苗后定株为每盆5株,蔬菜生长期用蒸馏水浇灌,生长50 d后收获。

1.2.2 样品的采集和制备

蔬菜植株按地上部和根部分别取样。植物按根、茎叶分别取样,洗净切碎,放入烘箱,95℃杀青15 min,60℃烘干后,用高速万能粉碎机粉碎过0.90 mm筛,装入样品袋,置于干燥器中保存备用。

分别采集根袋内与根袋外的土样作为根际土壤和非根际土壤样品,土壤样品经风干,玛瑙研钵磨碎,过0.152 mm筛(形态分析用)和0.080 mm筛(测定钒总量用),烘干并在干燥器中保存备用。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤钒形态分析方法

准确称取适量土壤样品,按照 Tessier^[13]连续提取法程序(表2)进行提取。

每一步提取完成后,上层清液移入25 mL比色管中,分别加入适量HNO₃溶液和EDTA溶液,采用石墨炉-原子吸收光谱法测定(TAS-900型分光光度计,北京普析通用仪器有限公司)。同时进行平行试验、空白试验和对照试验,分析质量用国家标准试样(NGS-01,NGS-02)监控。

1.3.2 土壤、植物中总钒的分析方法

土壤样品用HF+HClO₄+HNO₃溶剂,两段式微波消解;蔬菜样品用HNO₃+H₂O₂四段式微波消解,消化液均用石墨炉原子吸收光谱法(TAS-900型原子吸收分光光度计)测定其总钒含量。

2 结果与讨论

2.1 添加钒量对根际和非根际土壤中钒形态的影响

采用连续提取法,测得盆栽蔬菜根际与非根际土壤中钒形态含量分布如表3。

由表3可知,钒在根际和非根际土壤中主要形态分布情况大致相同。当土壤中未添加钒,土壤中的钒主要以残渣态形式存在,占总钒量的86%以上;可交换态钒很低,约为1%。土壤中钒的添加量≤50 mg·kg⁻¹时,土壤中钒形态分布依次为:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机态>碳酸盐结合态>可交换态;但当添加钒量≥100 mg·kg⁻¹时,残渣态>铁锰氧化物结合态>可交换态>碳酸盐结合态>有机态。可见,土壤钒的影响无论是轻度污染还是重度污染,钒除了以稳定的残渣态存在外,还可能大部分与除无定型铁

表2 Tessier 连续提取法
Table 2 Tessier sequential extraction procedures

形态名称	加入试剂	提取温度和时间
可交换态	1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ (pH 7.0)	(25±1)℃恒温 连续振荡 1 h
碳酸盐结合态	1 mol·L ⁻¹ NaAc(pH 5.0, HAc 调节)	(25±1)℃恒温 连续振荡 5 h
铁锰氧化物结合态	0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl [w(HAc)25%]	(96±3)℃恒温 断续振荡 6 h
有机物结合态	(1) 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ +w(H ₂ O ₂)30% (2) w(H ₂ O ₂) 30%; (3) 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac [w(HNO ₃)20%]	(1)(85±2)℃恒温 断续振荡 2 h (2)(85±2)℃恒温 断续振荡 3 h (3)(25±1)℃恒温 连续振荡 30 min
残渣态	HF+HClO ₄ +HNO ₃	微波消解

表3 蔬菜根际与非根际土壤钒形态分布(mg·kg⁻¹)
Table 3 Vanadium speciation in rhizosphere and non-rhizosphere potted plant soils(mg·kg⁻¹)

土壤位置	钒添加量	可交换态		碳酸盐结合态		铁锰氧化物结合态		有机物结合态		残渣态		形态总量
		w(V)	占总量/%	w(V)	占总量/%	w(V)	占总量/%	w(V)	占总量/%	w(V)	占总量/%	
非根际	0	0.290	0.29	0.090	0.09	6.871	7.04	2.314	2.37	88.01	90.2	97.58
	25	0.827	0.66	0.937	0.75	23.11	18.6	5.200	4.18	94.31	75.8	124.4
	50	1.704	1.14	3.715	2.49	39.74	26.6	8.349	5.59	95.63	64.1	149.1
	100	9.318	4.73	6.490	3.30	59.53	30.3	11.85	6.03	109.4	55.7	196.7
	200	31.35	10.5	28.06	9.40	100.0	33.6	27.87	9.34	110.8	37.3	298.3
根际	0	1.286	1.31	1.052	1.07	8.479	8.64	2.570	2.61	84.74	86.4	98.14
	25	5.193	4.21	3.855	3.12	26.26	21.3	5.256	4.26	82.67	67.1	123.2
	50	9.258	6.22	6.859	4.61	40.98	27.6	7.512	5.05	84.11	56.6	148.7
	100	16.03	8.10	13.26	6.70	60.54	30.6	13.48	6.82	94.51	47.8	197.8
	200	42.17	14.1	37.41	12.5	93.72	31.3	25.71	8.59	100.4	33.5	299.4

以外的其他形态的铁氧化物相结合,使残渣态和铁锰氧化物结合态成为土壤钒的主要存在形式。随着土壤钒添加量的增加,根际与非根际土壤中可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态钒占总量的百分率增大,其中根际土壤交换态钒的百分率明显增大,有机结合态钒的百分率变化不大,而残渣态钒的百分率迅速降低。当土壤中钒添加量从25 mg·kg⁻¹增加到200 mg·kg⁻¹时,根际与非根际土壤中交换态钒的百分率分别从4.21%和0.66%增至14.1%和10.5%,碳酸盐结合态钒的百分率分别从3.12%和0.75%增至12.5%和9.4%,铁锰氧化物结合态钒的百分率分别从21.3%和18.6%增至31.3%和33.6%,但残渣态钒的百分率分别从67.1%和75.8%降低至33.5%和37.3%。其中根际土壤交换态钒的百分率增加了9.89%,碳酸盐结合态钒增加了9.38%,铁锰氧化物结合态钒增加了9.99%,残渣态钒的百分率下降了33.6%。这些结果表明,随着钒添加量的增加,土壤中钒的形态发生了由残渣态向交换态和铁锰氧化物结合态钒的转化,使土壤中稳定态钒向有效态钒转化,其中根际土壤变化明显,钒的形态变化提高了钒

的生物有效性。

与非根际土壤比较,若钒添加量相同,根际土壤中交换态和碳酸盐结合态钒的百分率增加,铁锰氧化物结合态和有机结合态钒的百分率变化不大,残渣态钒的百分率显著下降。如当钒添加量为100 mg·kg⁻¹时,非根际土壤中交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态钒占总量的百分率分别为4.73%、3.30%、30.3%、6.03%和55.7%,相应的根际土壤中钒的形态百分率分别为8.10%、6.70%、30.6%、6.82%和47.8%。其中根际土壤中交换态钒占总量的百分率增加了3.37%,碳酸盐结合态钒增加了3.40%,铁锰氧化物结合态和有机结合态钒变化不大,而残渣态钒的百分率下降了10.9%,这些变化表明,当土壤种植蔬菜后,土壤中的残渣态钒主要向交换态和碳酸盐结合态等有效态钒转化,使钒的生物活性增强,对农作物的影响增大。

2.2 蔬菜对土壤钒的吸收特征

表4列出蔬菜收获后地下和地上部分的生物量以及蔬菜中钒的浓度。

结果表明,随着土壤中钒量的增加,蔬菜鲜质量

表4 盆栽试验蔬菜生物量和钒吸收量

Table 4 Biomass and vanadium uptake in the vegetables during pot experiment

添加 V/ mg·kg ⁻¹	蔬菜鲜质 量/g·pot ⁻¹	蔬菜各部位吸收 V 的含量/mg·kg ^{-1*}			蔬菜 V 总量/ mg·kg ⁻¹	
		w _根	根占 总量/%	w _{茎叶}		
0	170.4	0.049 0	73.1	0.018 0	26.9	0.025 7
25	165.1	0.464	77.8	0.132	22.2	0.326
50	153.5	1.53	84.1	0.288	15.9	0.892
100	132.1	3.17	88.7	0.403	11.3	2.45
200	99.52	7.18	89.2	0.865	10.8	5.66

注: * 蔬菜中钒含量以干重计算。

呈降低趋势:当钒添加量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,蔬菜鲜质量比未添加钒时低 3.2%;钒量增至 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,则蔬菜鲜质量降低了 41.6%。加钒处理土壤的蔬菜植株中钒浓度明显高于不加钒处理的植株,蔬菜对钒的积累有随土壤中钒浓度增大呈增加的趋势,表明土壤中的钒是蔬菜作物积累钒的重要来源。当土壤钒的添加量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,蔬菜根钒浓度为总量的 77.8%;当钒添加量 $\geq 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,蔬菜根钒浓度约为总量的 88.7%。若继续增加土壤钒的添加量,蔬菜根和茎叶对钒积累的百分率变化很小。可见,蔬菜作物对土壤钒的吸收主要集中在根部,植物根系积累钒量普遍比茎叶积累钒量要高得多,且随着土壤添加钒浓度的增加而增加。植物根部吸收钒后会迅速向茎叶细胞转移,当地上部茎叶积累钒达一定含量时,便对植物的生理特性产生破坏作用。试验结果表明,土壤钒添加量达 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,蔬菜发芽受到抑制,植株矮小且生长缓慢。显然,钒的毒害作用使土壤的酸碱度及氧化还原等性质发生变化,抑制了植物对水分和养分的吸收,从而影响了蔬菜的正常生长,导致蔬菜长势不良,其生物量减少。

2.3 根际土壤钒形态与植物有效性

为调查根际土壤中钒形态与植物吸收的关系,将土壤各形态钒含量与蔬菜地上部和地下部中平均含钒量进行了相关分析和显著性检验,结果如表 5。

由表 5 可知,根际土壤中的钒除残渣态外,其余形态与蔬菜的根、茎叶吸收的钒含量均呈显著正相关关系,表明植物根系对土壤钒的吸收主要与钒的形态有关。其中,蔬菜根、茎叶以及蔬菜吸收的总钒量与根际钒的碳酸盐结合态的相关关系极为显著,其相关系数分别为 0.992 6、0.992 7、0.993 6 ($r > r_{0.01}$);其次为可交换态,相关系数分别为 0.982 3、0.988 7、0.992 2。而

表5 根际土壤钒形态与蔬菜鲜质量及根、茎叶、总钒含量的相关关系

Table 5 Correlation of rhizosphere soil vanadium species and root, stem and leaf, and biomass of vegetable

根际土壤 V 形态	蔬菜根部	蔬菜茎叶部	蔬菜总量	蔬菜鲜质量
总量	0.997 2	0.995 2	0.994 7	-0.997 1
可交换态	0.982 3	0.988 7	0.992 2	-0.974 9
碳酸盐结合态	0.992 6	0.992 7	0.993 6	-0.995 4
铁锰氧化物结合态	0.981 6	0.986 9	0.975 2	-0.992 0
有机结合态	0.987 2	0.984 6	0.982 9	-0.975 5
残渣态	0.689 4	0.641 8	0.696 8	-0.746 9

注: $n=5$, $r_{0.05}=0.878$, $r_{0.01}=0.959$ 。

根际土壤中钒的各形态含量与蔬菜鲜质量呈负相关,其中,碳酸盐结合态与蔬菜鲜质量的负相关程度最密切,相关系数为 -0.995 4**, 残渣态与蔬菜鲜质量的负相关性不显著,其相关系数为 -0.746 9。这些结果表明,蔬菜根际土壤钒的碳酸盐结合态增加促进了植物对钒的吸收,而植物对钒的积累导致钒的毒害作用增强,植株生长不良、生物量降低。由于在植物生长过程根际土壤物理、化学和生物性质的变化,可能导致土壤钒的碳酸盐结合态溶解能力增大,当少量的可交换态被植物吸收使其含量降低时,碳酸盐结合态就会成为植物吸收的主要形态,所以植物根际碳酸盐结合态对植物中钒含量贡献最大。植物对钒的吸收受到钒的形态影响,在植物生长过程中,植物根际环境的物理、化学和生物反应同样也会影响土壤钒的形态分配,这是一个复杂的生物化学过程,其中的机理有待进一步研究探讨。

3 结论

(1)当钒添加量相同,根际与非根际土壤中钒的主要存在形式相似,均为残渣态和铁锰氧化物结合态;但根际土壤和非根际土壤中钒的不同形态的含量不同,根际土壤交换态钒和碳酸盐结合态钒含量显著高于非根际。随着土壤钒添加量的增加,土壤钒的残渣态向交换态和碳酸盐结合态转化,钒的生物活性增强;此形态变化在根际土壤中尤为显著,表明蔬菜根际微域环境使土壤钒的生物有效性增强,有利于蔬菜对钒的吸收,从而使土壤钒的毒性增大。

(2)蔬菜的生物量及蔬菜对钒的积累与土壤钒的污染程度有关,随着土壤钒添加量的增大,其迁移能力增强、生物活性增强,使蔬菜鲜质量降低,蔬菜对钒的积累量增大;当土壤添加钒量 $\geq 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,蔬菜

对钒的吸收 85%以上集中在根部。

(3) 根际土壤中碳酸盐结合态钒含量的增大对植物的根、茎叶中钒含量增加的贡献极为显著,其次为交换态钒,而碳酸盐结合态钒与蔬菜鲜质量呈显著负相关。

参考文献:

- [1] Rawal S B, Singh M V, Salhan A, et al. Influence of vanadium on acclimatization of humans to high altitude[J]. *International Journal of Biometeorology*, 1997, 40: 95–98.
- [2] 曾昭华, 廖苏平, 曾雪萍. 中国癌症与土壤环境中钒元素的关系[J]. 吉林地质, 2002, 21(3): 93–98.
ZENG Zhao-hua, LIAO Su-ping, ZENG Xue-ping. The relation between the cancer in China and V element in the soil environment [J]. *Jilin Geology*, 2002, 21(3): 93–98.
- [3] RAURET G. Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46: 449–455.
- [4] Tokaliolu S, Kartal S, Elci L. Determination of heavymetals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure[J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 413: 33–40.
- [5] 汪金舫, 刘 铮. 钒在土壤中的含量分布和影响因素[J]. 土壤学报, 1994, 31(1): 61–67.
WANG Jin-fang, LIU Zheng. Vanadium distribution and its affecting factors in soils of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31(1): 61–67.
- [6] Pedro Tume, Jaume Bech, Lluis Longan, et al. Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain)[J]. *Ecological Engineering*, 2006(27): 145–152.
- [7] Poledniok J, Buhl F. Speciation of vanadium in soil[J]. *Talanta*, 2003, 59: 1–8.
- [8] 汪金舫, 刘 铮. 土壤中钒的化学结合形态与转化条件的研究[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 34–39.
WANG Jin-fang, LIU Zheng. Studies on chemical forms of vanadium in soil and their transformation[J]. *China Environmental Science*, 1995, 15(1): 34–39.
- [9] 黄 艺, 张仕鹏, 倪师军, 等. 矿业城市攀枝花土壤中微量元素钒的形态分布研究[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(11): 28–33.
HUANG Yi, ZHANG Shi-peng, NI Shi-jun, et al. Study on speciation analysis of vanadium in soil of mining city panzhihua[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2005, 12(11): 28–33.
- [10] Willkison R E, Duncan R R. Vanadium influence on calcium adsorption by sorghum root tips[J]. *Plant Nutrition*, 1993, 10(2): 126–132.
- [11] 汪金舫, 刘 铮. 钒对大豆幼苗的毒害与土壤特性关系[J]. 土壤与环境, 1999, 8(3): 208–211.
WANG Jin-fang, LIU Zheng. Toxicity of vanadium on soybean seedlings and relationship with soil characteristics[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 1999, 8(3): 208–211.
- [12] 胡 莹, 黄益宗, 刘云霞, 等. 钒对水稻生长的影响——溶液培养研究[J]. 环境化学, 2003, 22(5): 507–510.
HU Ying, HUANG Yi-zong, LIU Yun-xia, et al. Toxicity of vanadium to rice plants[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(5): 507–510.
- [13] Tessier 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.