

Fe³⁺对3种水生植物吸收不同形态砷的影响

马 丽, 王海娟, 杨晓燕, 胡拥军, 王宏宾*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

摘要: Fe在As的生物地球化学循环中起着重要作用。采用室内水培法, 运用色谱-原子荧光联用技术研究了在外源不同形态砷[亚砷酸盐 As(Ⅲ)、砷酸盐 As(V)和二甲基砷(DMA)]处理下, 通过添加不同浓度 Fe³⁺(0~2.0 mg·L⁻¹)对黑藻(*Hydrilla verticillata*)、大藻(*Pistia stratiotes*)和凤眼莲(*Eichhornia crassipes*)3种水生植物生物量、总砷吸附量和吸收量的影响, 重点考察了培养液中和植物体内砷形态的变化。结果表明, 3种植物对各形态砷吸附较少, 以吸收为主。Fe³⁺添加后, As(Ⅲ)培养下, 大藻和凤眼莲体内的总砷含量显著增加; As(V)培养下, 3种植物体内的总砷含量均显著增加; DMA培养下, 3种植物体内的总砷含量均无显著变化。培养液砷形态分析结果显示, As(Ⅲ)培养下, 10 d后3种植物培养液中的As(Ⅲ)均转化为As(V); As(V)培养下, 高浓度Fe³⁺显著减少了黑藻和凤眼莲培养液中As(V)的含量; DMA培养下, Fe³⁺显著减少凤眼莲培养液中DMA的含量。植物不同部位As形态分析结果显示, As(Ⅲ)或As(V)培养下, 添加Fe³⁺后大藻根部As(V)和As(Ⅲ)含量均显著增加, 凤眼莲根部仅As(V)含量显著增加; As(Ⅲ)培养下, 添加Fe³⁺后大藻茎叶内As(Ⅲ)含量显著增加, 凤眼莲茎叶内As(V)含量显著增加; As(V)培养下, 添加Fe³⁺后黑藻茎叶内As(V)和As(Ⅲ)含量均显著增加, 但大藻和凤眼莲茎叶仅As(Ⅲ)含量显著增加; DMA培养下, Fe³⁺的添加能显著增加凤眼莲根部的DMA含量, 高浓度Fe³⁺(2 mg·L⁻¹)添加能显著增加凤眼莲茎叶内DMA含量。因此, 一定浓度的Fe³⁺能够增加植物对砷的吸收, 在利用大型水生植物治理砷污染水体时, Fe³⁺的合理使用能增加植物修复的效果。

关键词: 砷; Fe³⁺; 水生植物; 砷形态

中图分类号: X171.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)06-1111-11 doi:10.11654/jaes.2013.06.005

The Uptake of Different Arsenic Forms in Three Aquatic Plants as Affected by Fe³⁺

MA Li, WANG Hai-juan, YANG Xiao-yan, HU Yong-jun, WANG Hong-bin*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Ferrous(Fe) plays an important role in the biogeochemical cycle of arsenic(As). In the present research, the uptake of different As forms as affected by Fe³⁺ was investigate in three aquatic plants(*Hydrilla verticillata*, *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes*). These plants were cultured using hydroponics. Chromatography hyphenated atomic fluorescence spectrophotometry was used to determine total arsenic contents and its speciation in the culture solution and plant body. The three plants were exposed to culture solution with different As forms(As(V), As(Ⅲ) or DMA) and different Fe³⁺ concentrations(0~2 mg·L⁻¹). The plant biomass, total As adsorption and absorption were also evaluated. The results showed that As accumulation mainly occurred via biological uptake rather than physicochemical adsorption. Total As contents in *P. stratiotes* and *E. crassipes* exposed to As(Ⅲ) and in three plants exposed to As(V) increased with the addition of Fe³⁺. However, the total As contents in the three plants were not affected by Fe³⁺ addition at DMA treatment. Results from As speciation analysis in culture solution showed that after 10 days of incubation, As(Ⅲ) was transformed to As(V) at As(Ⅲ) treatment. As(V) concentrations in culture solution of *H. verticillata* or *E. crassipes* exposed to As(V) were decreased when high concentration of Fe³⁺ was added. DMA concentrations in the culture solution of *E. crassipes* exposed to DMA were also decreased with the addition of Fe³⁺. Results from As speciation analysis in plant parts(root and shoot) showed that root As(V) and As(Ⅲ) contents in *P. stratiotes*, and root As(V) contents in *E. crassipes* increased with the addition of Fe³⁺ at As(Ⅲ) or As(V) treatment. At As(Ⅲ) treatment, the shoot As(Ⅲ) contents in *P. stratiotes*, and the

收稿日期: 2012-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(30960080); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(2012HB007)

作者简介: 马 丽(1987—), 女, 云南宜良人, 硕士研究生, 主要从事污染生态学研究。E-mail: ysdjj2006@126.com

* 通信作者: 王宏宾 E-mail: whb1974@126.com

shoot As(V) contents in *E. crassipes* increased with the addition of Fe^{3+} . At As(V) treatment, the shoot As(V) and As(III) contents in *H. verticillata*, and the shoot As(III) contents in *P. stratiotes* and *E. crassipes* increased with the addition of Fe^{3+} . At DMA treatment, the DMA contents in the roots of *E. crassipes* increased with the addition of Fe^{3+} . The DMA contents in the shoots of *E. crassipes* increased with the addition of high concentration of Fe^{3+} ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). This work indicated that a suitable concentration of Fe^{3+} could increase As uptake of aquatic plants and improve the remediation efficiency of As-contaminated water.

Keywords: arsenic; Fe^{3+} ; aquatic plants; arsenic speciation

饮用水中的砷污染直接威胁人体健康,而灌溉用水中的砷首先污染土壤,然后通过农作物的吸收、转运和富集在植物体内积累,并通过食物链间接对人体产生危害^[1]。近几年来,随着砷超富集植物的发现,利用水生植物修复砷污染水体的方法引起了越来越多的关注^[2-3]。在理论方面,研究砷在水生植物体内的吸收、积累、转运、存储和解毒固然重要,但是,如何通过环境条件的改变增加水生植物对砷的吸收、加快砷污染水体的生态修复也是当务之急。

Fe在As的生物地球化学循环中起着关键作用^[4],因为Fe氧化物较特殊的表面性质以及As和Fe的共沉淀作用,湿生植物和稻类根部形成的铁鞘(iron plaque)限制了As的移动性,从而影响植物对As的积累^[5]。一些研究发现Fe对植物吸收As的关系极为密切,植物根部的铁鞘对砷酸盐有较强的吸附作用,把砷酸盐阻留在根表面,从而促进植物根细胞对砷的吸收^[4]。Rahman等^[6]研究了磷和铁两种离子对大型水生植物紫背浮萍吸收砷酸盐和二甲基砷酸的交互作用,结果表明,砷酸盐的吸收与磷酸盐的吸收呈负相关但和铁离子的吸收呈正相关,根表面铁鞘的吸附作用明显有助于增加植物砷吸收量。Blute等^[7]的研究表明,As被铁鞘吸附的量远远超过和Fe共沉淀的量。

Fe^{3+} 是铁鞘的主要成分^[7-8]。我们先前的研究结果表明, Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更能促进水生植物对As的吸收^[9]。但是,环境中As的存在形态非常复杂,有无机的砷酸盐As(V)、亚砷酸盐As(III)和有机砷化合物等,关于 Fe^{3+} 影响下水生植物如何对各形态砷进行吸收的研究仅有零星报道,如Chen等^[10]的研究表明铁鞘增加了水稻对亚砷酸盐As(III)的吸收,但减少了对砷酸盐As(V)的吸收;Blute等^[7]运用XANES技术分析宽叶香蒲(*Typha latifolia*)根部鞘壳中的As形态,表明As(III)占20%,As(V)占80%。

黑藻(*Hydrilla verticillata*)、大藻(*Pistia stratiotes*)和凤眼莲(*Eichhornia crassipes*)都是大型水生植物,在我国分布广泛,生物量很大,生长也较迅速,并对砷具有一定的吸收和耐性,如能合理搭配并运用到砷污

染水体修复中,将会带来较大的生态和环境效益。为了探明 Fe^{3+} 主要是增强水生植物对砷的吸附,还是真正吸收到植物体内,以及不同形态As处理下 Fe^{3+} 添加后植物砷形态的变化,本研究以沉水植物黑藻、漂浮植物大藻和凤眼莲为研究对象,在室内水培条件下,研究外源添加不同浓度 Fe^{3+} 对这3种植物吸收As(III)、As(V)和DMA的影响,重点运用色谱-原子荧光技术研究3种植物培养液中和体内砷形态的变化。

1 材料与方法

1.1 植物材料

实验材料黑藻(*H. verticillata*)、凤眼莲(*E. crassipes*)采自云南省昆明理工大学校园内捞鱼河清洁水域,大藻(*P. stratiotes*)采自昆明市西山区农家清洁水域。植物采集后,除去其他杂质,用大量自来水和蒸馏水洗净,培养于1/10 Hoagland营养液中。3种植物在温室适应培养3周后,分别选取生长旺盛、大小一致的植株进行10 d的水培试验。

1.2 植物培养

参照钟正燕等^[12]的培养方法,选用容积为2.5 L的塑料小桶作容器,培养液含有1/10 Hoagland营养液、各形态砷和 Fe^{3+} 的不同浓度。具体为:

(1)砷添加:3种形态砷分别以 As_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{AsNaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式单独添加,考虑到这3种形态砷中As(III)的毒性最强,各形态砷添加浓度依次设定为:As(III) $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,As(V) $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,DMA $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,As离子浓度以纯As计,添加剂均为分析纯。

(2)铁盐添加设计:以 FeCl_3 作为添加剂加入,以纯Fe计量。设4个浓度梯度:对照($0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),低浓度($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),中浓度($1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和高浓度($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

每个处理均设置3个重复,每桶分别培养约30.0 g植物,所有培养在温室自然光照下完成,气温变化为 $18 \sim 25^\circ\text{C}$,相对湿度70%~85%。

1.3 植物收获、砷吸附量和鲜重的测定

3种植物均在培养10 d后收获,收获时采集少量

培养液直接进行砷形态分析。植物用蒸馏水和去离子水各冲洗数遍后,参照 Zhang 等^[1]的方法用 500 mL 预冷的淋洗液浸泡 20 min 以去除质外体中的砷,淋洗液由 1 mmol·L⁻¹K₂HPO₄、5 mmol·L⁻¹2-(N-吗啡啉)乙磺酸(MES)和 0.5 mmol·L⁻¹Ca(NO₃)₂ 组成。植物整株浸泡于淋洗液中,收集淋洗液,并将植株用滤纸吸干表面水分后称量其鲜重,淋洗液在 4 ℃下保存,备用干砷含量的分析测定。

1.4 总砷的测定

1.4.1 样品处理

用淋洗液浸泡后收获的植物取整株用烘箱 105 ℃ 杀青 30 min, 在 70 ℃下烘干至恒重, 磨碎并充分混匀。称取 0.2 g 左右植物样品, 用 HNO₃-H₂O₂ 法在多孔电热消化器(北京博瑞赛科技有限责任公司, AED 型)上消化。为防止砷的挥发, 消化温度控制在 120 ℃ 以下。消化液经洗涤、转移、过滤并定容至 25 mL, 后转移至白色塑料样品瓶中于 4 ℃下保存。

1.4.2 分析方法

淋洗液和植物总砷的测定用原子荧光法(北京瑞利仪器有限公司, AF-610D 型), 具体参考文献[13-14]。仪器工作条件: 负高压 250 V, 灯电流 50 A, 载气 700 mL·min⁻¹, 辅助气体 300 mL·min⁻¹, 原子化方式火焰法, 载流 5% HCl, 还原剂 KBH₄(10 g·L⁻¹)+NaOH(5 g·L⁻¹)。样品测量前需用 5%(V/V)HCl 按一定稀释倍数加入硫脲+抗坏血酸(60 g·L⁻¹)还原。

As 标准贮备液购自国家标准物质中心, 总砷测定回归方程为 $y=116.93x+202.45$ ($R^2=0.999\ 9$), 方程式中 y 为荧光强度, x 为标样浓度。

1.5 砷形态分析

1.5.1 样品处理

收获后的植物洗净后, 将根和茎叶分开, 先用真

空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司, FD-1C-50 型)在 -40 ℃下冻干, 后磨碎并充分混匀。植物样品中砷形态的提取参照 Xue 等^[2]和 Xu 等^[14]的方法, 主要为: 称取 0.1 g 左右的样品粉末, 加入 10 mL 20 mmol·L⁻¹ KH₂PO₄(pH5.9), 充分研磨后转移至 10 mL 离心管, 超声辅助提取 1 h 后高速冷冻离心 30 min (10 000 r·min⁻¹), 上清液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤用于砷形态的测定。

1.5.2 分析方法

砷形态分析在色谱-原子荧光联用仪(北京瑞利仪器有限公司, AF-610D2 型)上进行, 方法参照有关文献^[15-17]。色谱分离条件如下: 色谱柱型号 Hamilton PRP-X100, 规格 250×4.1 mm (10 μm), 柱温 25 ℃, 平衡时间 30 min, 进样体积 200 μL, 流动相 20 mmol·L⁻¹ KH₂PO₄(pH5.9), 流动相流速 1 mL·min⁻¹。原子荧光仪器条件: 负高压 250 V, 灯电流 70 A (主/辅电流: 55/15), 载气 600 mL·min⁻¹, 辅助气体 500 mL·min⁻¹, 原子化方式火焰法, 载流 10% HCl, 还原剂 KBH₄(20 g·L⁻¹)+KOH(2 g·L⁻¹)。

As(Ⅲ)、As(V)和 DMA 标准贮备液购自国家标准物质中心(GBW08667、GBW08666、GBW08669)。测定得出的 3 种形态砷的标准曲线见表 1, 图 1 为标样(a)和样品(b)的色谱图。

表 1 3 种形态砷的标准曲线

Table 1 Standard curves of arsenic speciation analysis

砷形态	保留时间/min	回归方程	相关系数
As(Ⅲ)	2.90	$y=39.074x-27.135$	0.999
DMA	3.97	$y=34.268x-5.366$	0.999
As(V)	11.19	$y=34.573x+17.413$	0.999

注: x 为浓度(单位: ng·mL⁻¹); y 为荧光强度。

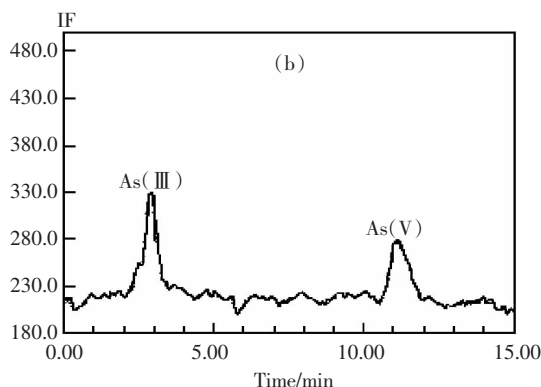
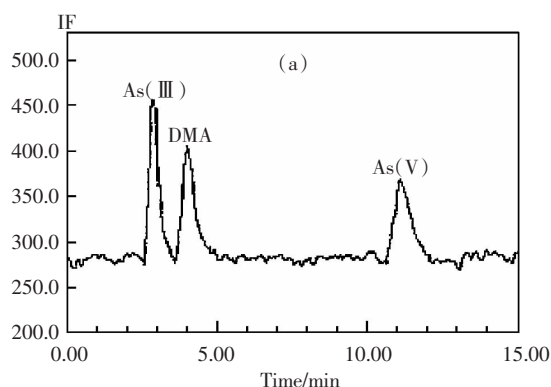


图 1 标样(a)和样品(b)砷形态的色谱图

Figure 1 Chromatograms of As species in standard(a) and plant samples(b)

1.6 数据处理

植物对砷的吸附量=淋洗液中砷的含量×淋洗液体积(500 mL)/植物鲜重

植物体内总砷含量=样品砷含量×稀释倍数×消化定容体积(25 mL)/植物烘干质量

植物中各形态砷含量=样品各形态砷含量×提取液体积(10 mL)/植物冻干质量

运用统计分析系统(SAS)进行方差分析,多重比较采用 Tukey's HSD 法,显著性水平 P 取 0.05。

2 结果与分析

2.1 不同形态砷处理下 Fe^{3+} 对植物生物量的影响

由图 2 可知,不同植物种类和 As 形态对植物生物量的影响显著,各形态砷处理下,与对照(不加 Fe^{3+} ,下同)相比,各浓度 Fe^{3+} 的加入均未对黑藻和凤眼莲的生物量产生显著影响。但是,在 As(Ⅲ)处理下,添加 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 显著增加了大藻的生物量;在 As(V)处理下,添加低、中浓度的 Fe^{3+} 则显著降低了大藻的生物量;在 DMA 处理下,各浓度 Fe^{3+} 的加入均未对 3 种植物的生物量产生显著影响。

2.2 不同形态砷处理下 Fe^{3+} 对植物吸附砷的影响

从图 3 可以看出,在 10 d 的实验周期中,3 种植物对砷的吸附量很少。As 形态、植物种类和 Fe^{3+} 浓度以及 3 种因素之间的交互作用对植物吸附砷含量均有显著影响。As(Ⅲ)处理下,与对照相比, Fe^{3+} 的添加显著抑制了黑藻对砷的吸附,中间浓度的 Fe^{3+} 显著增加了大藻对砷的吸附,高浓度的 Fe^{3+} 显著增加了凤眼莲对砷的吸附。As(V)处理下,各浓度 Fe^{3+} 的添加均显著增加了大藻对砷的吸附,中、高浓度 Fe^{3+} 的添加显著增加了凤眼莲对砷的吸附。DMA 处理下,与对照相比, Fe^{3+} 的添加未显著影响 3 种植物对砷的吸附。

2.3 不同形态砷处理下 Fe^{3+} 对植物吸收砷的影响

图 4 显示 As 形态、植物种类和 Fe^{3+} 浓度以及这 3 种因素之间的交互作用对植物吸收总砷含量均有显著影响。As(Ⅲ)处理下,与对照相比, Fe^{3+} 的添加对黑藻体内总砷含量无显著影响,但对大藻和凤眼莲的影响较为显著。随着 Fe^{3+} 浓度的增加,大藻和凤眼莲体内总砷显著增加;As(V)处理下,与对照相比, Fe^{3+} 的添加均显著增加了 3 种植物体内的总砷含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,3 种植物体内的总砷含量呈先增加后减少的趋势,但其含量均显著高于对照;DMA 处理下,与对照相比, Fe^{3+} 的添加对 3 种植物体内的总砷含量影响不显著。

2.4 不同浓度 Fe^{3+} 对 3 种植物培养液中砷形态的影响

培养 10 d 后各处理培养液中的砷形态如表 2 所示。 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(Ⅲ)培养下,3 种植物的各个处理中,培养液中的 As(Ⅲ)均转变为 As(V)。随着 Fe^{3+} 浓度的增加,3 种植物培养液中 As(V)的含量变化不显著。对于同一 Fe^{3+} 处理浓度,3 种植物之间培养液 As(V)的含量均无显著差异。

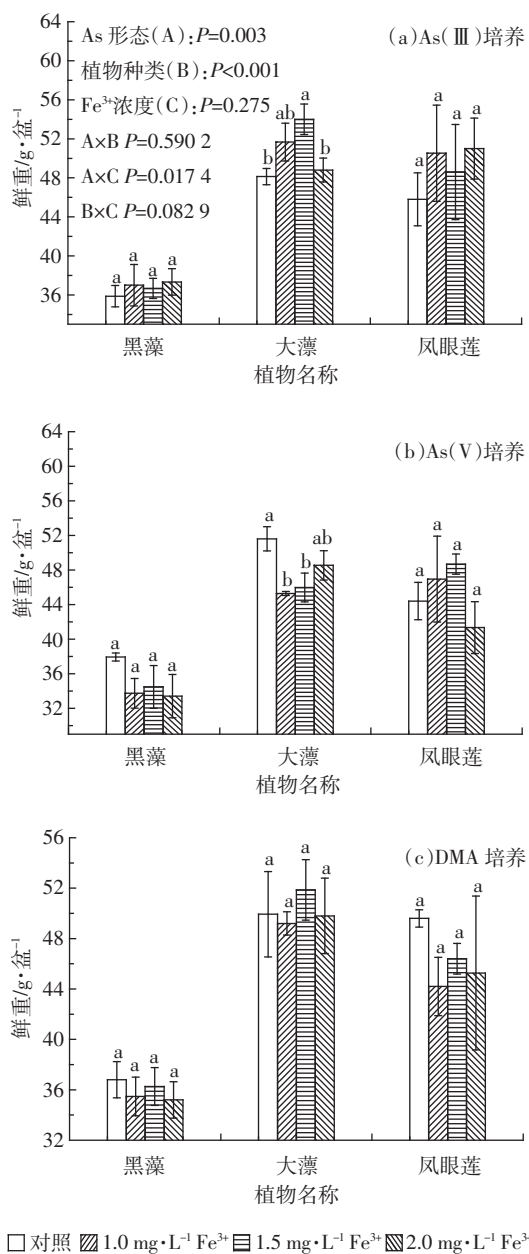
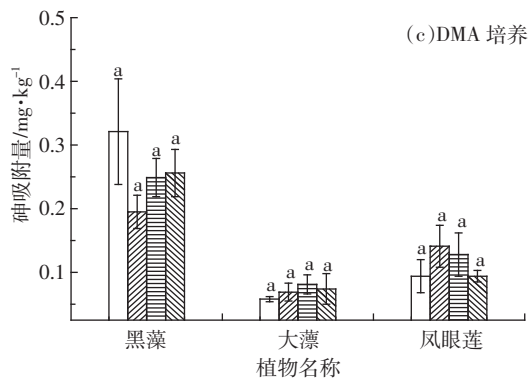
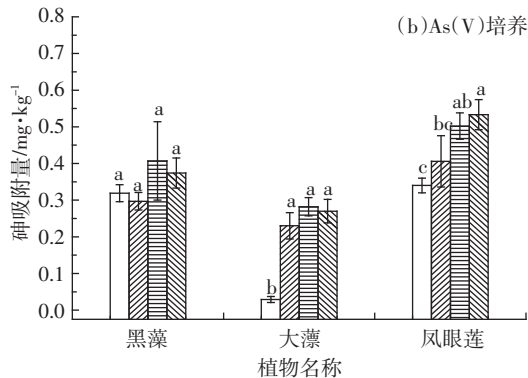
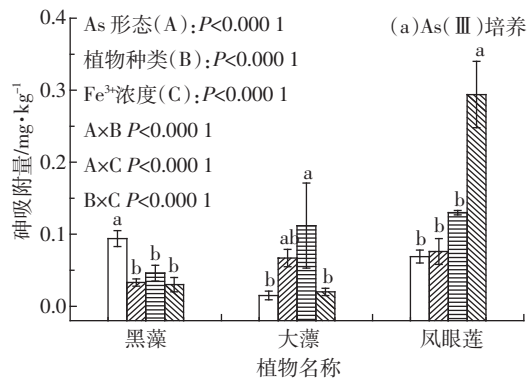


图 2 不同砷形态处理下 Fe^{3+} 对植物生物量的影响
Figure 2 Effect of Fe^{3+} on the biomass of plants exposed to different As species

3 mg·L⁻¹ As(V)培养下,对于 3 种植物的各个处理,培养液中 As(V)均未发生形态变化。Fe³⁺的添加显著影响黑藻和凤眼莲培养液中 As(V)的含量,与对照相比,添加高浓度的 Fe³⁺显著减少了黑藻和凤眼莲培养液中 As(V)的含量。对于同一 Fe³⁺处理浓度,在低浓度 Fe³⁺(1 mg·L⁻¹)处理下,3 种植物间培养液 As(V)的含量均无显著差异;但高浓度 Fe³⁺(2 mg·L⁻¹)处理下,大藻培养液的 As(V)含量显著高于凤眼莲和黑藻(表 2)。

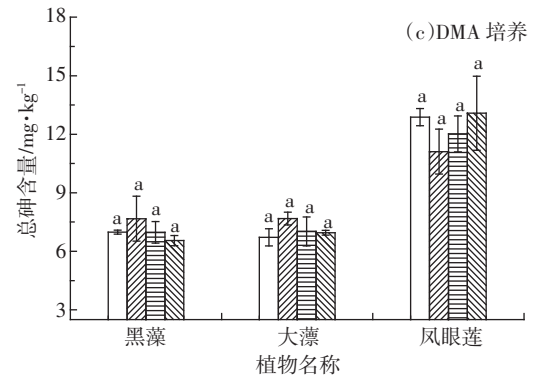
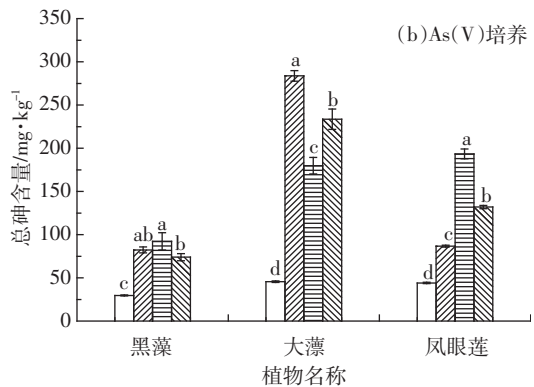
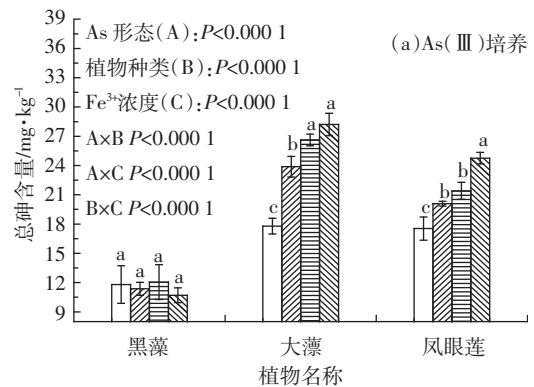


□ 对照 ▨ 1.0 mg·L⁻¹ Fe³⁺ ▤ 1.5 mg·L⁻¹ Fe³⁺ ▩ 2.0 mg·L⁻¹ Fe³⁺

图 3 不同砷形态处理下 Fe³⁺对植物砷吸附量的影响

Figure 3 Effect of Fe³⁺ on the total arsenic adsorption of plants exposed to different arsenic species

在 3 mg·L⁻¹ DMA 培养下,3 种植物的各个处理,培养液中 DMA 均未发生形态变化。Fe³⁺的添加对黑藻和大藻培养液中的 DMA 的含量的影响不显著,但对凤眼莲培养液中 DMA 的含量影响显著。与对照相比,各浓度 Fe³⁺的添加显著减少凤眼莲培养液中 DMA 的含量。对于同一 Fe³⁺处理浓度,在中、高浓度 Fe³⁺(1.5、2.0 mg·L⁻¹)处理下,3 种植物培养液 DMA 含量均无显著差异;但在低浓度 Fe³⁺(1 mg·L⁻¹)处理下,凤眼莲培养液中 DMA 的含量显著低于大藻(表 2)。



□ 对照 ▨ 1.0 mg·L⁻¹ Fe³⁺ ▤ 1.5 mg·L⁻¹ Fe³⁺ ▩ 2.0 mg·L⁻¹ Fe³⁺

图 4 不同砷形态处理下 Fe³⁺对植物砷吸收量的影响

Figure 4 Effect of Fe³⁺ on the total arsenic absorption of plants exposed to different arsenic species

表 2 不同浓度 Fe^{3+} 对 3 种植物培养液中砷形态的影响Table 2 Effect of Fe^{3+} concentrations on As speciation in culture solution of three plants exposed to different As species

培养液 As 形态	Fe^{3+} 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	黑藻			大藻			凤眼莲		
		As(Ⅲ)	DMA	As(V)	As(Ⅲ)	DMA	As(V)	As(Ⅲ)	DMA	As(V)
As(Ⅲ)	对照(0)	—	—	0.259±0.006aA	—	—	0.239±0.016aA	—	—	0.266±0.010aA
	Fe^{3+} (1.0)	—	—	0.257±0.031aA	—	—	0.253±0.013aA	—	—	0.263±0.010aA
	Fe^{3+} (1.5)	—	—	0.247±0.017aA	—	—	0.259±0.014aA	—	—	0.225±0.022aA
	Fe^{3+} (2.0)	—	—	0.220±0.004aA	—	—	0.253±0.017aA	—	—	0.196±0.057aA
As(V)	对照(0)	—	—	2.550±0.086aB	—	—	2.915±0.042aA	—	—	2.872±0.094aA
	Fe^{3+} (1.0)	—	—	2.571±0.159aA	—	—	2.646±0.115aA	—	—	2.661±0.173abA
	Fe^{3+} (1.5)	—	—	2.252±0.152abB	—	—	2.737±0.234aA	—	—	2.661±0.141abAB
	Fe^{3+} (2.0)	—	—	2.158±0.071bC	—	—	2.769±0.083aA	—	—	2.456±0.004bB
DMA	对照(0)	—	2.813±0.298aA	—	—	2.886±0.131aA	—	—	2.837±0.106aA	—
	Fe^{3+} (1.0)	—	2.619±0.207aAB	—	—	2.854±0.066aA	—	—	2.336±0.110bB	—
	Fe^{3+} (1.5)	—	2.626±0.320aA	—	—	2.834±0.382aA	—	—	2.340±0.168bA	—
	Fe^{3+} (2.0)	—	2.519±0.219aA	—	—	2.788±0.167aA	—	—	2.482±0.071bA	—

注:“—”表示未检出,数字后小写字母表示同一植物不同 Fe^{3+} 处理浓度间的差异(纵向),大写字母表示不同植物相同处理之间的差异(横向),同一列(或行)中,字母不同表示差异显著($P < 0.05$),字母相同则表示差异不显著($P > 0.05$)。

2.5 不同浓度 Fe^{3+} 对 3 种植物体内砷形态的影响

2.5.1 植物根部砷形态的变化

2.5.1.1 As(Ⅲ)培养

黑藻由于其根部严重退化,对根部砷形态的研究主要侧重于大藻和凤眼莲。图 5(a)显示 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(Ⅲ)培养下,砷在大藻和凤眼莲根部主要以 As(V)形态存在,少量以 As(Ⅲ)形态存在;与对照相比,低浓度的 Fe^{3+} 显著增加了大藻根部 As(V)的含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,根部 As(V)含量呈先增加后减少的趋势,但其含量均高于对照。中、高浓度 Fe^{3+} 添加后,大藻根部 As(Ⅲ)含量也显著增加。对于凤眼莲而言,中、高浓度 Fe^{3+} 添加后,其根部 As(V)含量显著增加。

2.5.1.2 As(V)培养

图 5(b)显示, $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(V)培养下,大藻根部砷主要是以 As(V)和 As(Ⅲ)形态存在,As(V)略高于 As(Ⅲ),但凤眼莲根部主要以 As(V)形态存在。与对照相比, Fe^{3+} 的添加同时增加了大藻根部 As(V)和 As(Ⅲ)的含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,As(V)的含量呈先增加后减少的趋势,但其含量均高于对照;与对照相比, Fe^{3+} 的添加显著增加了凤眼莲根部 As(V)的含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,凤眼莲根部 As(V)含量也呈先增加后减少的趋势,但其含量均高于对照。

2.5.1.3 DMA 培养

图 5(c)显示, $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DMA 培养下,大藻和凤眼莲根部砷主要是以 DMA 的形态存在。与对照相比, Fe^{3+} 的添加对大藻根部 DMA 含量无显著影响,但凤

眼莲根部 DMA 含量显著增加。

2.5.2 植物茎叶部砷形态的变化

2.5.2.1 As(Ⅲ)培养

沉水植物黑藻的茎叶直接与培养液接触,加之其根退化,黑藻对 3 种形态砷的吸收也主要在茎叶部;而大藻和凤眼莲是漂浮植物,主要与培养液接触的是根部,其茎叶内的砷主要是通过植物体内相关通道向上转运。图 6(a)显示, $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(Ⅲ)处理下,3 种植物茎叶部砷主要以 As(Ⅲ)的形态存在。就黑藻而言,与对照相比, Fe^{3+} 的添加未显著增加其茎叶部 As(Ⅲ)和 As(V)的含量;但对于大藻, Fe^{3+} 的添加显著影响其茎叶的 As(Ⅲ)含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,大藻茎叶内 As(Ⅲ)含量显著增加,但 Fe^{3+} 对 As(V)的含量无显著影响;对于凤眼莲而言,与对照相比, Fe^{3+} 的添加对其茎叶内 As(Ⅲ)含量的影响不显著,但对 As(V)的含量影响显著, Fe^{3+} 的添加显著增加了凤眼莲茎叶内 As(V)的含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,其茎叶内 As(V)含量呈先增加后减少的趋势,但含量均高于对照。

2.5.2.2 As(V)培养

图 6(b)显示, $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(V)培养下,3 种植物茎叶内砷主要以 As(Ⅲ)形态存在。对于黑藻,与对照相比, Fe^{3+} 的添加显著增加了其茎叶内 As(Ⅲ)含量,随着 Fe^{3+} 浓度的增加,As(Ⅲ)含量呈先增加后减少的趋势,但其含量均显著高于对照,中、高浓度 Fe^{3+} 的添加也显著增加了黑藻茎叶内 As(V)含量;对于大藻,与

对照相比,Fe³⁺的添加显著增加了其茎叶内As(Ⅲ)含量,中等浓度的Fe³⁺(1.5 mg·L⁻¹)对As(Ⅲ)增加量最大,随着Fe³⁺浓度的增加,As(Ⅲ)含量呈先增加后减少的趋势,但其含量均显著高于对照,Fe³⁺的添加则对As(V)含量无影响;对于凤眼莲而言,与对照相比,Fe³⁺的添加显著增加了其茎叶内As(Ⅲ)含量,且Fe³⁺浓度越高,As(Ⅲ)增加量越大,但中、高浓度Fe³⁺的添加对凤眼莲茎叶内的As(V)含量无显著影响。

2.5.2.3 DMA 培养

图 6(c)显示,3 mg·L⁻¹ DMA 处理下,3 种植物茎

叶部砷主要是以 DMA 的形态存在;Fe³⁺的添加对黑藻和大藻茎叶内的 DMA 含量均无显著影响,但高浓度Fe³⁺的添加显著增加了凤眼莲茎叶内的 DMA 含量。

2.6 添加 Fe³⁺对 As 归趋的影响

整个实验过程中,培养液中的 As 一部分由植物吸附,一部分由植物吸收,剩余的则留在培养液中。以 3.0 mg·L⁻¹ As(V)培养下添加 1.5 mg·L⁻¹ Fe³⁺为例,表 3 显示不同植物和不同 Fe³⁺浓度对植物砷吸附量、砷吸收量和培养液剩余砷含量影响均显著,不同植物和不同 Fe³⁺浓度之间的交互作用对植物砷吸附量和砷

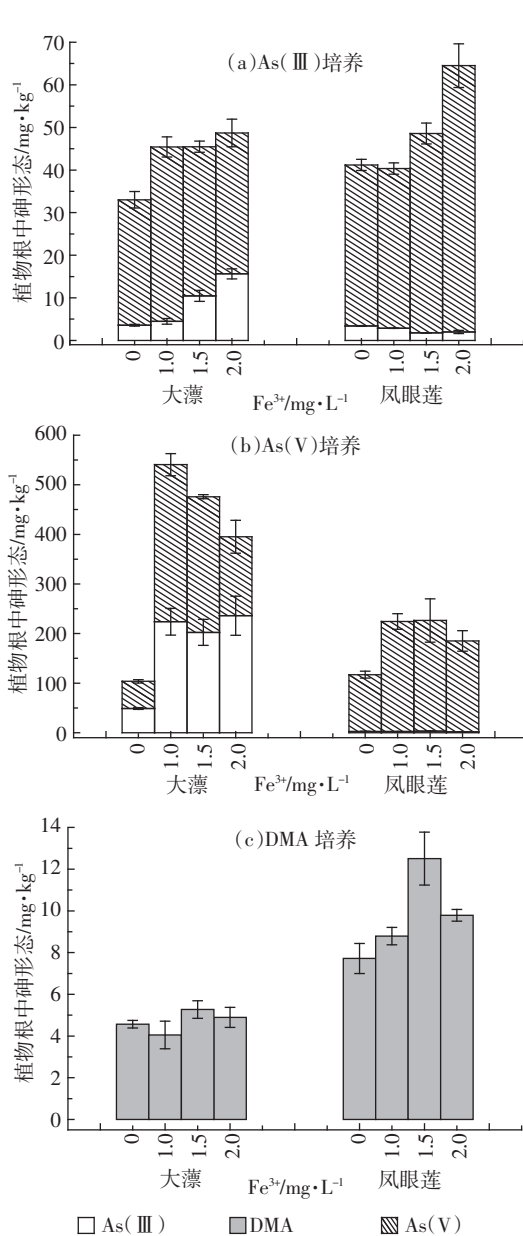


图 5 不同浓度 Fe³⁺对植物根部砷形态的影响

Figure 5 Effect of Fe³⁺ concentrations on arsenic speciation in roots of plants exposed to different arsenic species

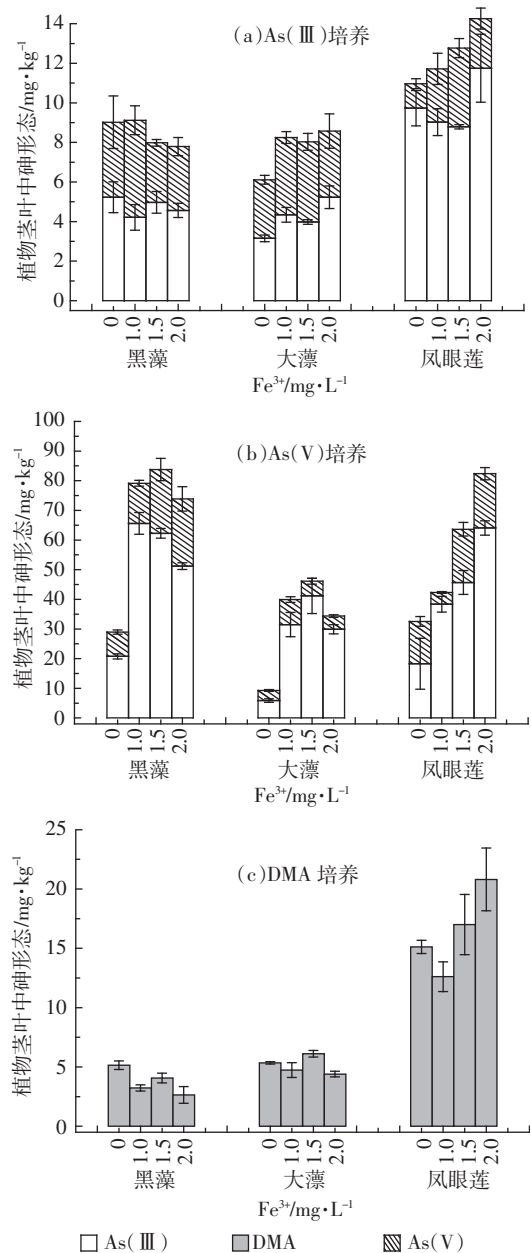


图 6 不同浓度 Fe³⁺对植物茎叶部砷形态的影响

Figure 6 Effect of Fe³⁺ concentrations on arsenic speciation in shoots of plants exposed to different arsenic species

吸收量影响显著。 Fe^{3+} 的添加增加了植物对As的吸附和吸收量,而培养液中的砷含量有所减少,各处理中As含量趋于平衡。

3 讨论

本研究运用色谱-原子荧光联用分析技术测定了不同浓度 Fe^{3+} 的添加对3种水生植物吸收As(Ⅲ)、As(V)和DMA的影响,从低、中、高浓度 Fe^{3+} 添加后3种植物对砷的吸附总量、吸收总量、培养液和植物组织(根和茎叶)中砷形态的变化等方面,较为系统地探求3种植物在不同 Fe^{3+} 浓度处理下对不同形态砷吸收的影响,为进一步研究水环境中As-Fe交互作用提供依据。

3.1 添加 Fe^{3+} 对植物总砷吸附和吸收量的影响

水生植物对As的吸收过程复杂,不同类型的水生植物对As的吸收、富集能力也不同^[18],Robinson等^[19]研究认为水生植物对砷的富集是植物表面对砷的物理化学吸附作用,提出铁氧化物会增强这种作用。本研究表明 Fe^{3+} 添加后,植物对不同形态砷的吸附量有一些改变,但不完全是增加的,因植物而异,可能与植物的生活型有关(图3a),还与水环境中的砷化学形态有密切关系(图3b,3c)。

本研究表明植物对As是以直接吸收为主的,As(V)培养下,外源添加 Fe^{3+} 显著增加了植物体内总砷的含量(图4a、图4b)。这可能是因为Fe的存在,丰富了植物根际As的含量,从而促进植物后续对As的吸收^[20]。湿生植物根表面的铁氧化物是As的强吸附剂,增强了植物对As的可利用性,从而Fe的存在显著增加了植物对砷的吸收^[4]。值得注意的是,As(V)培养时,随着外源 Fe^{3+} 浓度的增加,3种植物体内的总砷含量呈先增加后减少的趋势(图4b),这说明一定浓度

的 Fe^{3+} 能增加植物对砷酸盐的吸收,但 Fe^{3+} 过量后也会削弱这种作用。有研究认为,低浓度的Fe对植物的影响比高浓度更显著,可能是由于Fe-As的结合变得饱和后,多余的Fe达不到相同的作用^[21]。过量的 Fe^{3+} 不会显著促进植物对As的吸收,植物根部过量的Fe会隔离As,从而形成一个屏障,减少植物对As的吸收^[22]。

3.2 添加 Fe^{3+} 对植物培养液砷形态的影响

培养液中砷含量和形态的变化可以间接反映植物对As的吸收情况。本研究发现As(Ⅲ)培养下,各个处理培养液中的As(Ⅲ)均转变为As(V),而As(V)和DMA培养下未发生形态变化。这与Duester等^[23]研究结果一致,As(Ⅲ)在培养过程中形态发生了持续的氧化。As(Ⅲ)对种子的萌发率、胚芽鞘长、根长、鲜重、干重和含水率等的抑制作用明显高于As(V)^[24],若As(Ⅲ)氧化成As(V)后,毒性将显著减少,可能是植物对As(Ⅲ)胁迫适应的一种机制。植物可能是通过渗氧或者分泌其他物质从而改变了根际的氧化还原状态,把As(Ⅲ)氧化为As(V),从而减少了砷的毒害^[25];培养液中As(Ⅲ)的氧化也可能在微生物作用下进行,Mathews等^[26]的研究表明,在砷超富集植物蜈蚣草(*Pteris vittata*)的培养液中,As(Ⅲ)在微生物的作用下很快氧化成As(V),1 d后在As(Ⅲ)培养液中,As(V)含量达到18%~67%。

As(V)培养下,高浓度 Fe^{3+} 的添加显著减少了黑藻和凤眼莲培养液中As(V)含量(表2),这也间接证明 Fe^{3+} 的添加会增加植物对As(V)吸收,从而减少了培养液中As的含量。Rahman等^[6]发现,暴露于砷酸盐中的紫背浮萍(一种漂浮植物),其组织中的砷含量和Fe的浓度呈正相关,而暴露于DMA却无此现象。而本研究却发现在DMA培养下,对于凤眼莲而言,

表3 As(V)培养时添加 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 对As归趋的影响

Table 3 Effect of $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ addition on As fate in As(V)-exposed experiment

植物名称	Fe^{3+} 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	实验前培养液砷含量/ $\text{mg} \cdot \text{盆}^{-1}$	总砷吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{盆}^{-1}$	总砷吸收量/ $\text{mg} \cdot \text{盆}^{-1}$	实验后培养液砷含量/ $\text{mg} \cdot \text{盆}^{-1}$
黑藻	对照(0)	6	0.012±0.001	0.731±0.011	5.099±0.172
	Fe^{3+} (1.5)	6	0.014±0.003	2.057±0.100	4.053±0.274
大藻	对照(0)	6	0.001±0.000	0.235±0.006	5.829±0.084
	Fe^{3+} (1.5)	6	0.013±0.001	0.826±0.051	4.927±0.421
凤眼莲	对照(0)	6	0.015±0.001	0.196±0.009	5.743±0.188
	Fe^{3+} (1.5)	6	0.024±0.002	0.941±0.022	4.791±0.254
双因素方差分析					
植物之间(A)			$P<0.000\ 1$	$P<0.000\ 1$	$P=0.000\ 3$
Fe^{3+} 浓度之间(C)			$P<0.000\ 1$	$P<0.000\ 1$	$P<0.000\ 1$
A×C			$P=0.000\ 5$	$P<0.000\ 1$	$P=0.885\ 3$

Fe³⁺显著减少培养液中DMA的含量,说明Fe³⁺对该植物吸收DMA也有一定的影响,可能即便属于同一种生活型的植物,因植物种类不同,Fe³⁺对植物吸收砷的影响亦存在差异。

3.3 添加Fe³⁺对植物体内砷形态的影响

仅从植物体内总砷含量的变化不能很好地解释Fe³⁺对3种植物吸收不同形态砷的影响,因为植物吸收到体内的砷可能会发生一定程度的迁移和转化,从而改变其形态。已有的文献表明,砷酸盐的还原和砷的甲基化是植物体内砷形态转化的主要过程^[27]。就漂浮植物大藻和凤眼莲而言,其吸收砷的部位主要是根,而沉水植物黑藻由于根退化,其茎叶成为砷的主要吸收部位。本研究发现,添加Fe³⁺主要增加了植物根部As(V)的含量,但同时也增加了植物茎叶部As(Ⅲ)的含量。

As(Ⅲ)培养下,大藻和凤眼莲根部主要是As(V),这主要是由于一方面溶液中的As(Ⅲ)在培养过程中发生了氧化,这两种植物可能直接将培养液中的As(V)吸入根内;也可能在实验开始时植物能直接吸收一部分As(Ⅲ),但吸收入根后发生了进一步的氧化^[26]。Chen等^[10]的研究表明铁鞘增加了水稻根部对As(Ⅲ)的吸收,但减少了对As(V)的吸收。他们认为由于根部的铁鞘对As(V)有较强的亲和力,把As(V)阻隔在根的表面,即附着在铁鞘上的As(Ⅲ)似乎比As(V)更容易解吸出来,从而水稻根部对As(V)的吸收比As(Ⅲ)少^[4]。我们研究的结果与此相反,可能是由于本研究培养时间仅为10 d,铁鞘的形成厚度以及所起到的对As(V)的阻隔作用有限。有研究表明,铁鞘对重金属吸收的促进或抑制作用与铁膜厚度和根际pH有关,当根表面铁鞘足够厚时,对碱菀(*Aster tripolium* L.)^[28]和水稻^[29]Zn的吸收起阻碍作用;当铁鞘数量过少,植物对Zn的吸收反而有所增加。在铁鞘尚未有足够厚度时,对于培养液中已氧化成的大量As(V)便没有较好的阻隔作用,因此根对As(V)的吸收反而增加。

在As(Ⅲ)或As(V)培养下,3种植物茎叶内的砷形态主要的是As(Ⅲ),这主要是因为吸收到植物体内的As发生了还原,很多研究结果都证明吸收到植物体内的砷酸盐被还原为亚砷酸盐^[2,30-31],而检测到了砷酸盐还原酶的存在是更有力的证据^[30]。Fe³⁺的添加显著增加了植物体内As(Ⅲ)的含量,究其原因,对于有根的水生植物来说,Fe³⁺可能先增加根部对As(V)的吸收,进而影响了茎叶内As(Ⅲ)的含量,因为大多

数植物体内存在As(V)的还原现象,吸收到根部的As(V)越多,体内还原的As(Ⅲ)越多。这也能合理地解释为什么Fe³⁺添加后,植物茎叶部对As(Ⅲ)的吸收随根部As(V)的含量同时增加。

然而,一般认为铁鞘形成的主要部位是植物的根部^[4-5],对于黑藻这种根很少甚至退化的沉水植物,Fe³⁺的添加也能显著增强其茎叶内As(V)或As(Ⅲ)的含量,这也可能是由于Fe改变了植物对As的耐受性。Fe是植物必需的微量营养元素,植物体内90%的Fe存在于叶绿体中,主要参与植物体叶绿素的合成,少量As促进了幼苗对Mg、Fe、Mn等元素的吸收,有利于叶绿素的合成^[32]。李玉龙等的^[33]研究表明Zn毒害条件下补充Fe可以通过提高龙葵体内FeSOD₂和CAT1基因的表达,提高抗氧化酶的活性,从而提高了龙葵对Zn的耐性。林小青等^[34]的研究也表明适宜浓度的Fe-Mn处理能从提高叶绿素和可溶性糖含量、降低丙二醛(MDA)水平和维持高水平的保护酶(超氧化物歧化酶SOD、过氧化物酶POD、过氧化氢酶CAT)活性等方面,提高胭脂草对Fe-Mn复合胁迫环境的耐受性。我们可以推测Fe³⁺添加可能也改变了植物的一些逆境生理,减少了As对植物的毒害,增加了植物对As的耐性,从而在一定程度上增加了植物对As的吸收,这方面需要进一步深入研究。

此外,一些研究认为,Fe³⁺不会对植物吸收DMA产生影响^[6]。本研究发现,Fe³⁺的添加对大藻根和茎叶以及黑藻茎叶内的DMA含量均无影响,却能显著增加凤眼莲根部的DMA含量,且高浓度Fe³⁺的添加也显著增加了凤眼莲茎叶内DMA含量(图5c,6c),这说明Fe³⁺也会影响一些植物对DMA的吸收,其原因可能是植物对DMA和As(V)具有不同的吸收通道^[3],Zhao等^[4]的研究显示植物吸收砷酸盐主要是通过磷酸盐载体,吸收亚砷酸盐和甲基砷则通过根瘤菌-26等水通道蛋白载体,DMA也不能被Fe膜吸附^[3],所以Fe³⁺增加凤眼莲对DMA吸收的原因尚不明确。另外,DMA培养下的各处理下,凤眼莲根部和茎叶内的DMA含量显著高于黑藻和大藻,说明凤眼莲对DMA的吸收能力较强,也可能是因为凤眼莲对DMA有特殊的转运通道,需要进一步深入研究。

4 结论

(1)在本研究的室内水培条件下,3种植物对各形态As以吸收为主,吸附量都很少。Fe³⁺添加后,在

As(V)或 As(Ⅲ)培养下,植物对砷的吸附量有一些改变,但不完全是增加的,可能与植物的生活型有关。

(2)在 As(V)培养下,Fe³⁺添加后植物体内总砷含量显著增加,高浓度 Fe³⁺的添加也显著减少了黑藻和凤眼莲培养液中 As(V)含量。因此,Fe³⁺能增加水生植物对 As(V)的吸收,有利于水体中砷的去除。

(3)在 As(V)培养下,随着外源 Fe³⁺浓度的增加,3种植物体内的总砷含量呈先增加后减少的趋势,说明一定浓度 Fe³⁺才能显著促进植物对 As 的吸收,但过量的 Fe³⁺反而会削弱这种作用。

(4)3种水生植物培养液中的 As(Ⅲ)都发生了氧化,而吸收到植物体内的 As(V)发生了还原。在 As(V)培养下,Fe³⁺的添加主要是增强了大藻和凤眼莲根部对砷酸盐 As(V)的吸收,同时增加了植物茎叶内的 As(Ⅲ)含量,黑藻根严重退化,但 Fe³⁺添加也能显著增加其茎叶内的 As(Ⅲ)含量。

(5)Fe³⁺添加能显著增加凤眼莲根部 DMA 含量,而对黑藻和大藻无影响。凤眼莲对 DMA 可能有特殊的转运通道,其对 DMA 吸收能力比黑藻和大藻强。

参考文献:

- [1] Zhang X, Lin A J, Zhao F J, et al. Arsenic accumulation by the aquatic fern *Azolla*: Comparison of arsenate uptake, speciation and efflux by *A. caroliniana* and *A. filiculoides*[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 1149–1155.
- [2] Xue P Y, Yan C Z. Arsenic accumulation and translocation in the submerged macrophyte *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle[J]. *Chemosphere*, 2011, 85: 1176–1181.
- [3] Rahman M A, Hasegawa H, Ueda K, et al. Arsenic accumulation in duckweed (*Spirodela polyrhiza* L.): A good option for phytoremediation[J]. *Chemosphere*, 2007, 69: 493–499.
- [4] Zhao F J, McGrath S P, Meharg A A. Arsenic as a food chain contaminant: Mechanisms of plant uptake metabolism and mitigation strategies[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2010, 61: 535–559.
- [5] Liu W J, Zhu Y G, Hu Y, et al. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza Sativa* L.)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(18): 5730–5736.
- [6] Rahman M A, Hasegawa H, Ueda K, et al. Arsenic uptake by aquatic macrophyte *Spirodela polyrhiza* L.: Interactions with phosphate and iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 356–361.
- [7] Blute N K, Brabander D J, Hemond H F, et al. Arsenic sequestration by ferric iron plaque on *Cattail* roots[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(22): 6074–6077.
- [8] Wang T G, Peverly J H. Oxidation states and fractionation of plaque iron on roots of common reeds[J]. *Soil Science Society of America*, 1996, 60: 323–329.
- [9] 潘义宏. 阳宗海大型水生植物对砷的吸收、富集特征及机理[D]. 昆明: 昆明理工大学硕士学位论文, 2011.
- [10] PAN Yi-hong. Arsenic uptake, accumulation and possible mechanisms in macrophytes growing in Yangzong Lake, Yunnan Province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [11] Chen Z, Zhu Y G, Liu W J, et al. Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots[J]. *New Phytologist*, 2005, 165: 91–97.
- [12] 钟正燕, 王宏斌, 王海娟, 等. 砷形态对黑藻和竹叶眼子菜有机酸含量的影响[J]. *生态学报*, 2012, 32(16): 5002–5013.
- [13] ZHONG Zheng-yan, WANG Hong-bin, WANG Hai-juan, et al. Effects of arsenic speciations on contents of main organic acids in *Hydrilla verticillata* and *Potamogeton malaianus*[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(16): 5002–5013.
- [14] 宋德东, 刘乔芳. 氢化物原子荧光法测定海水中的砷[J]. *中国环境监测*, 2011, 2(27): 48–49.
- [15] SONG De-dong, LIU Qiao-fang. Determination of arsenic in sea water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 2(27): 48–49.
- [16] 赵斌, 陈志兵, 董丽. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中汞砷[J]. *岩矿测试*, 2010, 3(29): 319–321.
- [17] ZHAO Bin, CHEN Zhi-bing, DONG Li. Determination of Hg, Se and As in plant samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Miner Analysis*, 2010, 3(29): 319–321.
- [18] Xu X Y, McGrath S P, Zhao F J. Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots[J]. *New Phytologist*, 2007, 176: 590–599.
- [19] He B, Fang Y, Jiang G B, et al. Optimization of the extraction for the determination of arsenic species in plant materials by high-performance liquid chromatography coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 1705–1711.
- [20] Yuan C G, He B, Gao E L, et al. Evaluation of extraction methods for arsenic speciation in polluted soil and rotten ore by HPLC-HGAFS analysis[J]. *Microchim Acta*, 2007, 159: 175–182.
- [21] Johannes T E, Vekoslava S, Zdenka S. Speciation of inorganic arsenic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC-HGAFS and selective co-precipitation combined with FI-HGAFS[J]. *Water Research*, 2002, 36: 2967–2974.
- [22] 潘义宏, 王宏斌, 谷兆萍, 等. 大型水生植物对重金属的富集与转移[J]. *生态学报*, 2010, 30(23): 6430–6441.
- [23] PAN Yi-hong, WANG Hong-bin, GU Zhao-ping, et al. Accumulation and translocation of heavy metals by macrophytes[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(23): 6430–6441.
- [24] Robinson B, Kim N, Marchetti M, et al. Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2006, 58: 206–215.
- [25] Otte M I, Dekkers M J, Rozema J, et al. Uptake of arsenic by *Aster tripolium* in relation to rhizosphere oxidation[J]. *Canadian Journal of Botany*, 1991, 69: 2670–2677.
- [26] Rahman F, Naidu R. The influence of arsenic speciation (AsⅢ & AsⅤ) and concentration on the growth, uptake and translocation of arsenic in vegetable crops (*Silverbeet* and *Amaranth*): Greenhouse study[J]. *En-*

- Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31: 115–124.
- [22] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, et al. Do phosphorus nutrition and iron plaque alter arsenate(As⁵⁺) uptake by rice seedlings in hydroponic culture? [J]. *New Phytologist*, 2004, 162: 481–488.
- [23] Duester L, Vander Geest H G, Moelleken S, et al. Comparative phyto-toxicity of methylated and inorganic arsenic-and antimony species to *Lemna minor*, *Wolffia arrhiza* and *Selenastrum capricornutum* [J]. *Microche Mical Journal*, 2011, 97: 30–37.
- [24] 杨桂娣, 郭徐魁, 陆锦池, 等. 不同价态无机砷对水稻种子萌发的影响[J]. 农产品加工学刊, 2009, 4: 34–35.
YANG Gui-di, GUO Xu-kui, LU Jin-chi, et al. Effect of different inorganic arsenic species on germination of rice seed [J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2009, 4: 34–35.
- [25] 王焕校. 污染生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 108–109.
WANG Huan-xiao. Pollution ecology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002: 108–109.
- [26] Mathews S, Ma L Q, Rathinasabapathi B, et al. Arsenic transformation in the growth media and biomass of hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 8024–8030.
- [27] 刘文菊, 赵方杰. 植物砷吸收与代谢的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 1: 56–62.
LIU Wen-ju, ZHAO Fang-jie. A brief review of arsenic uptake and metabolism in plants [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 1: 56–62.
- [28] Otte M L, Rozema J, Koster L, et al. Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L.: Interaction with zinc uptake [J]. *New Phytologist*, 1989, 111 (2): 309–317.
- [29] 张西科, 张福锁, 毛达如. 根表铁氧化物胶膜对水稻吸收 Zn 的影响[J]. 应用生态学报, 1996, 7(3): 262–266.
ZHANG Xi-ke, ZHANG Fu-suo, MAO Da-ru. Effect of root iron plaque on zinc uptake by rice [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1996, 7(3): 262–266.
- [30] 王利红, 尹西翔, 段桂兰, 等. 生物体砷代谢解毒机制的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37: 8144–8147.
WANG Li-hong, YIN Xi-xiang, DUAN Gui-lan, et al. Developments in understanding mechanisms of arsenic metabolism and detoxification in organisms [J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2009, 37: 8144–8147.
- [31] Duan G L, Zhou Y, Tong Y P, et al. ACDC25 homologue from rice functions as an arsenate reductase [J]. *New Phytologist*, 2007, 174: 311–321.
- [32] 郝玉波, 刘华琳, 慈晓科, 等. 砷对玉米生长抗氧化系统及离子分布的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(12): 3183–3190.
HAO Yu-bo, LIU Hua-lin, CI Xiao-ke, et al. Effects of arsenic on maize growth, antioxidant system, and ion distribution [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(12): 3183–3190.
- [33] 李玉龙, 高峰, 孙建杭, 等. Fe 对龙葵幼苗 Zn 毒害耐受性的影响 [J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(10): 1334–1339.
LI Yu-long, GAO Feng, SUN Jian-hang, et al. Effects of Fe supplementation on *Solanum nigrum* seedling growth under Zn toxicity [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(10): 1334–1339.
- [34] 林小青, 李凤玉, 翁燕霞. Mn²⁺-Fe²⁺复合胁迫对胭脂草逆境生理指标的影响[J]. 亚热带植物科学, 2012, 41(3): 33–37.
LIN Xiao-qing, LI Feng-yu, WENG Yan-xia. Effects of Mn²⁺-Fe²⁺ combined stress on physiological indexes of *Rivina humilis* [J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2012, 41(3): 33–37.