

湿地植物根表的铁锰氧化物膜

刘文菊, 朱永官

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 10085)

摘要: 湿地植物根系具有泌氧能力, 使其根表及根际微环境呈氧化状态。因而, 土壤溶液中一些还原性物质被氧化, 如 Fe^{2+} , Mn^{2+} , 形成的氧化物呈红色或红棕色胶膜状包裹在根表, 称为铁锰氧化物膜。铁锰氧化物膜及其根际微环境是湿地植物根系吸收养分和污染物的门户, 势必会影响这些物质的吸收。主要综述了铁锰氧化物膜的形成和组成, 以及根表形成的氧化物膜的生态效应, 也就是氧化物胶膜对植物根系吸收外部介质中的养分及污染物质——重金属离子的影响。

关键词: 湿地植物; 铁锰氧化物膜; 生态效应; 重金属污染物; 养分

Iron and Mn plaques on the surface of roots of wetland plants

LIU Wen-Ju, ZHU Yong-Guan (Research Center for Eco-environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 25(2): 358~363.

Abstract: Ferrous and other reducing forms of metals or metalloids become phytotoxic due to their increasing solubility in waterlogged soils. The roots of many wetland plant species are able to release oxygen and / or oxidants into the rhizosphere, resulting in the oxidation of ferrous to ferric iron and the precipitation of iron oxide or hydroxides on the root surface in the form of a plaque. The nature of plaque formation could reflect the biochemical conditions in the rhizosphere, which may be a function of wetland plant species and / or the properties of soil and solution chemistry. Iron plaque is commonly formed on the surfaces of roots of wetland plants, including *Oryza sativa*, *Typha latifolia* and *Phragmites communis*. It may be amorphous or crystalline, in the forms of ferric hydroxides, goethite and lepidocrocite. Since iron (hydro) oxides possess some functional groups that may react with some cations and anions in soils, they have high adsorption capacity to some elements. Therefore, Fe plaque deposited on the root surface of wetland plants also provides a reactive substrate for metal (loid) sequestration—Mn, Zn, Pb, Cu, P and As. Acting as an entrance for nutrients and pollutants into wetland plants, iron plaque may be a barrier to take up heavy metals or a reservoir to enhance uptake of nutrient elements depending on the amounts of plaque formed on the root surface. However, the mechanisms and degree of iron plaque influencing on metal (loid) uptake by plants are not yet to be resolved. The role of iron plaque on the surface of roots is important for us to develop a practical approach to reducing heavy metal uptake or regulating the nutrition of wetland plants.

It is therefore necessary to investigate the ecological functions and uptake mechanism of iron plaque. This paper provides a conclusive review on the following subjects: (1) Iron and Mn plaques were formed on the surface of wetland plants roots. It is necessary for aquatic plants to form plaque that there are enough Fe and Mn amounts in the substrates and an oxidizing situation in the environment; (2) The composition and properties of plaques; (3) The accumulation of heavy metal on the iron and Mn plaques; (4) The effect of plaques on uptake of nutrients by wetland plants; (5) The effect of iron and Mn plaques on uptake of pollutants (focus on heavy metal) by wetland plants; (6) It is better to understand the mechanisms of metal-(loid) sequestration in the plaques to use X-ray absorption spectroscopy and X-ray fluorescence microtomography. Moreover, The analytical methods to measure amounts of Fe and Mn plaques should be improved.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40225002, 30370821)

收稿日期: 2003-12-02; **修订日期:** 2004-07-15

作者简介: 刘文菊 (1971~), 女, 河北景县人, 博士生, 副教授, 主要从事植物营养与环境科学研究。E-mail: wenjuli71@hotmail.com

Foundation item: the National Natural Science Foundation of China (No. 40225002 and 30370821)

Received date: 2003-12-02; **Accepted date:** 2004-07-15

Biography: 刘文菊, Ph. D. candidate, Associate professor, mainly engaged in plant nutrition and environmental science. E-mail: wenjuli71@hotmail.com

Key words: wetland plant; iron plaque; heavy metal; nutrients

文章编号:1000-0933(2005)02-0358-06 中图分类号:Q945,Q948 文献标识码:A

近年来,利用自然湿地和人工湿地系统处理污水的研究日益受到重视.这两种生态系统中对污染物的净化能力是与湿地中生存的植被分不开的.这些湿生植物,既包括沉水植物、挺水植物,也有渍水环境中的陆生植物、非开花植物、松柏类植物(裸子植物)、单子叶植物及双子叶植物等.湿生植物长期生长在淹水或渍水条件下,而淹水的土壤通常具有厌氧性、氧分压低、氧化还原电位低等特点,由于物理、化学及生物的还原作用,土壤中各种氧化物的溶解度不断提高,使得土壤溶液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $\text{As}(\text{III})$ 等还原性物质的离子浓度急剧增加^[1].如果这些还原态的离子被植物大量吸收,就会对其产生毒害作用,严重影响这些湿生植物的正常生长.然而,长期生长于渍水土壤条件下的植物在其进化过程中获得了适应淹水环境的保护机制,其中根表形成红棕色的铁锰氧化物膜将其根系包裹起来而减少了对还原性物质的吸收是保护机制之一.研究发现,这些湿地植物无论是在淡水环境还是咸水环境,根系都有形成铁胶膜的能力(表 1).铁锰氧化物膜的形成是湿地生态系统内部反应的重要组成部分之一,不仅可以影响铁锰元素和其它一些重金属元素的存在形态及其植物有效性,可能对根际有机物质的降解和微生物的多样性也有一定的贡献,但这方面的研究未见报道。

目前对根表铁锰氧化物膜的研究主要集中在两个方面,(1)根据氧化物膜的特性和存在部位的重要性(根表和根际),研究根表形成的氧化物膜对重金属在土壤-野生的湿生植被(香蒲 *Typha latifolia* L.;碱菰 *Aster tripolium* L.)体系中迁移的影响.大多数是针对重金属污染问题,国内外有关氧化物膜修复有机污染物或有机-无机复合污染的研究尚未见报道;(2)对于栽培作物如水稻,研究其根表铁锰氧化膜对养分的富集、吸收和对重金属污染的控制问题。

1 根表铁锰氧化物膜的形成

已有的研究表明,长期生长在渍水条件下的植物,为了适应环境,其地上部和根系的形态结构均发生了特殊的变化,既通气组织在湿地植物体内大量形成,这种特殊的变化使植株可以通过叶片将大气中的氧气输送到根系,由根系将这部分氧气和其它的氧化性物质释放到根际,使渍水土壤中大量存在的还原性物质 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化,如 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$,通过根系这种连续的氧化作用所形成的铁锰氧化物可在水稻或其他湿地植物的根表及质外体沉积,呈胶膜状态包裹在根表^[3,4].植物根表形成的铁锰氧化物胶膜呈红棕色,覆盖在主根、侧根和根毛上,一般情况下,根尖有少量的铁膜形成,而根毛区、伸长区是铁膜形成较多的部位.如果植物根系的氧化能力强,其周围的根际土壤也能发生氧化作用形成红棕色的膜。

1.1 铁锰氧化物膜形成的条件

在渍水条件下要形成铁锰胶膜,必须具备两个条件:①植物生长介质中必须有充足的铁、锰供应;②处于局部氧化状态的生存环境.铁、锰是土壤中含量较为丰富的元素,土壤中铁的氧化物包括赤铁矿(hematite($-\text{Fe}_2\text{O}_3$))、磁铁矿(Fe_2O_3)、针铁矿(goethite、 $\alpha\text{-FeOOH}$)、纤铁矿(lepidocrocite)和水铁矿(ferrihydrite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).此外,铁锰还可以与土壤中的阴离子形成碳酸铁、硫酸铁、磷酸铁、硅酸铁等物质,或者以更为复杂的铁、锰、锌共氧化物存在.但由于锰膜形成需要的氧化还原电位比铁膜要高,因此,氧化物膜中铁膜的沉积量一般高于锰膜.铁膜占主要地位,而锰膜形成的数量较少,这可能与植物种类、生长介质中铁锰的供应量和二者不同的沉积速率有关^[4,5].Bacha 和 Hossner^[6]研究表明铁在根表沉积的速率是锰的 42 倍.虽然锰膜在数量上不占优势,但与铁膜相比,锰膜具有更大的表面活性和更强的催化能力,对根系吸附和富集一些重金属作用程度强于后者^[5,7]。

根周围环境的氧化状态主要是由根系的氧化作用决定的.在渍水土壤中,植物根系发生氧化作用的机制主要有两种.一是根系释放的氧气,二是根系分泌的一些氧化性物质,包括一些氧化酶类.此外,铁氧化细菌和甲烷氧化细菌对于根表铁膜的形成起一定作用^[8,9].根系释放到介质中的氧气,是通过植物的通气组织从叶片运输到根的.这种通气组织是随植物成熟而形成的一种解剖结构,或者是由于渍水环境所诱导而形成的.这些从地上部输送下来的氧气数量比较大,生长 3 周的水

表 1 已发现的根表有铁胶膜形成的植物^[2]

Table 1 Formation of iron plaque on plant species found		
植物种类 Plant species	资料来源 References	
剪股颖 <i>Agrostis matsumurae</i> Hack. Ex Honda	McLaughlin 等,1985	
碱菰 <i>Aster tripolium</i> L.	Otte, 1991	
燕麦 <i>Avena sativa</i> L.	Bartlett, 1961	
雀麦 <i>Bromus japonicus</i> Thunb.	Bartlett, 1961	
苔草 <i>Carex</i> L.	Conlin 和 crowder,1987	
苏格兰欧石南 <i>Erica cinerea</i> L.	Jones 和 Etherington,1970	
羊胡子草 <i>Carex filipes</i> Fr. et Sav	Gagnon, 1987	
半边莲 <i>Lobelia chinensis</i> Lour.	Sand-Jensen 等,1982	
睡菜 <i>Menyanthes trifoliolate</i> L.	Gagnon, 1967	
沼湿草 <i>Molinia cerulea</i> (L.) Moench	Armstrong 和 Boatman, 1967	
水稻 <i>Oryza sativa</i> L.	Greipsson 和 Crowder,1991	
芦苇 <i>Phragmites australis</i> Trin.	St.-Cyr 和 Crowder,1991	
梯牧草 <i>Phleum pratense</i> Linn.	Bartlett,1961	
眼子菜 <i>Potamogeton distinctus</i> A. Bennett	Armstrong 和 Boatman, 1967	
川曼藻 <i>Ruppia rostellata</i> Koch	Thursby, 1984	
香蒲 <i>Typha latifolia</i> L.	Macfie 和 Crowder, 1987	
大米草 <i>Spartina anglica</i> C. E. Hubb	Otte, 1991	
酸模 <i>Rumex acetosa</i> Linn.	Laan 等,1989	

稻幼苗期根系释放的氧气量是其呼吸作用需要量的 9 倍^[10]。因此通过通气组织从叶片输送到根部的氧气,是水稻根表形成铁氧化物胶膜的主要因素。然而,一些试验发现,根系所释放的氧气只占沼湿草(*Molinia cerulea* (L.) Moench) 和睡菜(*Menyanthes trifoliata* L.) 根际氧化作用的 1/9,其余的根际氧化作用应归因于根系分泌的氧化性物质。这可能是由于植物种类不同,其根系氧化作用的机制存在差异。研究发现,水稻根的提取物具有把 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺ 的能力。其中的活性物质是一种过氧化物酶系或者一种对铁有专一性作用的酶类。后来的研究表明,水稻根中既有过氧化物酶类又有过氧化氢酶^[11],并且根表的氧化还原酶系也对根际氧化有重要作用。

铁膜形成的程度与数量的多少与植物种类及生长的环境有关,如生长季节、温度及淹水时间的长短(表 2)。

1.2 铁锰膜的组成及性质

一般情况下,铁膜较锰膜更容易形成,对铁膜的组成及性质研究的较多。Bacha 和 Hossner^[6]和 Chen^[3]等利用 X-射线衍射技术证明水稻根表形成的铁膜其主要组成为含 α-FeOOH 和 γ-FeOOH 的结晶态铁矿。Taylor 等^[13]的扫描电镜结果表明,无论是室内水培试验样品还是野外采集的宽叶香蒲(*Typha latifolia*) 样品,根细胞间和细胞表面沉积的铁膜主要为无定型态的铁,铁膜不仅向根际扩展的深度能达到 15~17μm,而且铁的沉积可以渗透到根系的外皮层,深度约为 3 层细胞的厚度。植物种类不同,铁膜沉积或渗透的位置和深度不同。Batty 等^[14]的试验结果与上述的结论存在分歧,后者认为芦苇(*Phragmites australis* Trin.)根系表面能形成明显棕红色的铁膜,其主要以无定型态不均匀的分布在根表,没有发现铁膜向表皮细胞的渗透和铁膜对细胞造成的脱落及多角型的变化。Hansel 等^[15]研究同样认为铁膜可连续在湿地植被-草芦(*Phalaris arundinacea*)根表形成,用 X-射线荧光观察根的横切面,发现铁膜以环状在表皮上面沉积,其主要是由水铁矿(Ferrihydrite)(63%)组成,还含有较少的针铁矿(goethite)(32%)和最少量的菱铁矿(siderite)(5%)。

以上的研究结果虽然认为铁氧化物膜的组成存在结晶态和无定型态之分,但其共同点是都认为 Fe(Ⅲ)是铁膜中的主要组分。然而有些研究认为芦苇根表铁氧化物膜中除了含 Fe(Ⅲ)外,还存在一定量的 Fe(Ⅱ)(约 30%左右),因此铁膜不仅是由于根际氧化作用,而且在一定程度上是由于根系表面形成了 Fe(Ⅱ)化合物,如 Fe(Ⅱ)的碳酸盐^[16,17]。然而,Hansel 等^[12,15]利用 XAFS 扫描草芦和香蒲根系的横切面,结果表明氧化物中的确有 Fe(Ⅱ)存在,但数量很少。铁存在的形态和数量受多种因素的影响,因此,确定氧化物膜中铁形态是一项复杂的工作。

此外,根表氧化物膜除了含有铁锰外,还包含金属和非金属的一系列元素,如 Al、As、Cd、Cr、Hg、Ni、Pb、Cu、Zn 和 P、S、Cl 等。

X-射线荧光显微断层图谱表明根表铁锰氧化物胶膜主要组成为铁锰的氧化物及其水合物^[14],它有特殊的电化学特性,属于两性胶体,因此胶膜可以通过离子之间的吸附-解吸、氧化-还原、有机-无机的络合等作用方式改变根际环境中重金属阳、阴离子的存在形态,从而影响这些离子的生物有效性^[7,18]。

2 土壤中铁锰氧化物对重金属元素的富集作用

土壤中形成的铁锰氧化物及其水合氧化物表面很少或没有永久性电荷,其电荷来源于表面基团对质子的吸附解吸,从而决定了铁氧化物对土壤中重金属阳离子和某些阴离子具有吸附作用。

研究表明,土壤中铁锰氧化物及其包被在土壤粘粒表面的铁锰氧化物胶膜对土壤中重金属离子有富集作用。针铁矿作为铁氧化物的组分之一,对两价重金属阳离子 Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺、Zn²⁺ 有强烈的吸附作用,并改变了这些元素在固液两相中的分配比例,从而影响了其在介质中的移动性和生物有效性^[19]。同样,土壤中的锰氧化物也可富集介质中的铅,表土氧化锰吸附的铅可高达 2%。在铁锰氧化物膜对重金属阳离子的富集作用中,除了吸附作用外,还存在离子与氧化物的共沉淀作用,因此,铁锰氧化物与重金属阳离子之间的相互关系是相当复杂的。

作为两性胶体,铁锰氧化物及其水合氧化物的表面也可以吸附土壤中的阴离子,如 PO₄³⁻、CO₃²⁻、AsO₄³⁻,而被氧化物吸附的这些阴离子同样可以和其他阳离子结合,在一定程度上改变了这些金属阳离子的有效性,其有效性改变的方向和强弱程度因介质的环境条件(如 pH 值、离子浓度)而定。近年来,砷的水体及土壤污染日益受到关注,人们试图从物理、化学及生物学的角度去探索降低或修复砷污染的途径。其中,铁锰氧化物作为一种修复剂,具有活跃的表面特性,可以通过与不同形态的砷发生作用

表 2 不同季节根表形成铁膜的数量^[12]

Table 2 Seasonal Fe concentrations in root tissues		
植被种类 Plant species	生长季节 Growing seasonal	铁膜数量 (mg/kg RDW) Fe concentrations in root surface
草芦 <i>Phalaris arundinacea</i>	2 月 February	15000 a *
	7 月 July	59000 c
	9 月 September	28000 b
宽叶香蒲 <i>Typha latifolia</i>	11 月 November	45000 c
	2 月 February	32000 a
	7 月 July	56000 b
	9 月 September	24000 a
	11 月 November	29000 a

* 相同字母代表两浓度之间差异不显著 Concentrations in the same column followed by the same letter are not significantly different (*P* < 0. 05)

以减轻或消除水体及土壤的砷污染。

铁锰氧化物对五价砷和三价砷都有较强的吸附能力,但这种吸附能力是由环境的氧化状态和铁氧化物的矿物组成决定的。一般在氧化条件下,五价砷为主要存在形态,土壤中的砷主要与土壤颗粒表面的无定型铁氧化物或水合铁矿发生吸附和共沉淀作用而存在。此外,砷在氧化物表面的反应也受环境因素的影响^[20]。Dixit 和 Hering 的研究结果表明,pH 值强烈影响着铁氧化物—铁水合氧化物对 As(Ⅲ)和 As(V)吸附。较高的 pH 值(pH>7~8),氧化物表面对 As(Ⅲ)的吸附能力强。若 pH 值低于 5~6,则对 As(V)的吸附较强^[21]。与砷酸根相比,铁氧化物对磷酸盐有更强的结合能力,土壤中的磷酸盐可将砷酸根从土壤颗粒上代换下来^[15]。此外,铁氧化物形态的转化同样影响着土壤中砷的有效性,水合铁矿向针铁矿发展可减少砷结合位点的密度,从而一部分吸附态砷由氧化物表面解吸出来。

总之,土壤中存在的铁锰氧化物对重金属有富集作用,这种作用直接关系着土壤溶液中离子的浓度,同样也影响着这些元素在土壤中的迁移、存在形态及其生物有效性。

3 湿地植物根表铁锰氧化物膜的生态效应

根表铁锰氧化物胶膜是植物根系氧化活动的结果。它对植物的生长可产生促进或抑制作用,其作用的方向和程度主要取决于膜的厚度及外界环境条件。一些学者已经注意到了水稻和其它湿地植物根表存在的铁锰氧化物胶膜对其吸收养分和某些重金属元素的影响。一种观点认为,湿地植物之所以能在淹水和受污染较严重的恶劣环境下生存,主要是根表有氧化物膜包裹,由于形成的氧化膜可以吸附、氧化-还原、固定土壤溶液中大量存在的金属离子,并成为这些离子进入根系组织的阻碍层,减少其毒害作用^[17,18,22~24]。另一种观点认为,根表铁锰胶膜是养分的储存库,对根系吸收养分起促进作用^[2,3,5,25]。

由此可见,根表铁锰氧化物膜的生态作用主要体现在两方面:(1)养分富集或养分吸收障碍层;(2)重金属元素的富集库或吸收障碍层。

3.1 土样采集铁锰氧化物膜对植物吸收养分元素的影响

一般认为氧化膜可在近根的区域富集养分,这些养分可以在介质中养分缺乏时被活化吸收。试验表明,铁膜中含有铁、锰、磷、镁、硫、氯等植物所必需的营养元素,它们吸附在膜上或与铁共同沉淀于氧化膜中。已发现根表覆有铁膜的苔草(*Carex L.*)、香蒲(*Typha latifolia*)、水稻(*Oryza sativa L.*)植株体内的磷、硫、镁、锌浓度要比无铁膜覆盖的高^[3,10,23,25~27]。Otte 等^[18]提出,湿生植物(碱菰,*Aster tripolium L.*)根表铁膜能富集土壤中的锌,并且铁膜数量在 500~2000 nmolFe/cm² 能促进碱菰对锌的吸收及转运。Zhang 等^[26,27]也认为水稻根表沉积的铁膜对生长介质中的营养元素锌和磷有富集作用。当铁膜的数量在 0.2~24.5mgFe/g RDW 范围内,随着铁膜数量的增加,磷的吸收量呈增加的趋势。但铁膜数量增加到 28.3mgFe/g RDW 时,水稻体内的磷含量不增加反而减少。氧化膜对水稻吸收锌也存在同样的影响趋势。这说明铁膜是根系吸收养分的富集库还是障碍层,主要取决于铁膜的数量。Christensen 和 Sand-Jensen^[28]在研究水生植被——山梗菜(*Lobelia dortmanna*)吸收磷方面也得到了类似的结果。

总之,植物根表铁锰膜在一定程度上是一个土壤养分富集库,但此养分库的富集能力是由多种因素决定的,如根表沉积氧化物膜的厚度、生存环境中养分元素的浓度、土壤中铁锰的含量和植物自身的氧化能力等。

3.2 铁锰氧化物膜对植物吸收重金属元素的影响

水培试验表明,根表覆有铁膜的水稻对铜、镍毒性的忍受能力明显高于根表无铁膜的水稻,然而,他们发现铁膜不影响铜进入根内。氧化膜之所以能降低铜毒害的原因可能是铜在根皮层被铁钝化^[23,25]。由此他们进一步推论,从生长介质到膜,从膜到根系,从根系到地上部的过程中,膜对金属元素吸收的影响因元素种类而异。后来的试验结果进一步表明铁膜还可减轻过量锌对水稻的毒害作用^[29]。Batty 等^[14]研究认为生长在 pH 值较高(6.0)条件下的芦苇,形成的铁膜较厚,铁膜的存在可减少植株对铜、锰的吸收而成为障碍层。pH 值 3.5 时形成的铁膜相对很薄,对铜、锰的吸收影响不大。铁膜对以阴离子形式存在的砷酸根和亚砷酸根同样具有较强地亲和力。Otte 等^[30]研究发现,碱菰根表铁膜可通过氧化-还原作用改变介质中砷的存在形态,将毒性很强的 As(Ⅲ)转化为毒性较弱的 As(V),这是植物一个重要的去除砷毒害的机制。

然而,以上两种观点并不是完全对立的,而是对立的统一。Zhang 等^[26,27]的研究表明,水稻根表铁膜是重金属锌、镉的障碍层还是养分元素磷、锌的富集库取决于铁膜的厚度或老化程度。Christensen 和 Sand-Jensen^[28]的试验结果表明根表铁锰膜的形成可降低山梗菜(*Lobelia dortmanna*)对磷的吸收。因此,作为根系吸收物质的门户,具有不同厚度和处于不同老化程度的铁锰氧化物胶膜在一定条件下可以钝化污染物的活性,成为减少根系吸收污染物的屏障;当条件改变后,铁锰氧化膜还可以活化养分及污染物,成为根际污染物的富集库或营养储存库,从而促进植物对物质的吸收和积累。氧化膜所具有的这种“两面性”主要取决于膜的厚度及重金属污染物在铁锰胶膜上的空间分布结构和与之发生相互作用的方式。因此,氧化物膜的厚度和老化程度、及影响胶膜厚度和老化程度的内因(基因型)和外因(外界环境条件)是一个亟待解决的理论和实践问题。

然而,湿地植物根表铁锰氧化膜对富集和吸收重金属离子的能力除了与氧化膜自身的性质有关外,还受植物种类的影响。

在水培条件下,对于分别生长在锌、铅、镉环境中的香蒲,根表有无铁膜对其自身的生长和对重金属的忍耐能力均无明显影响。因此,铁膜并不是影响锌、铅、镉吸收和转运的主要阻碍层,根系组织才是铅、镉吸收的主要屏障^[24,31]。Ye 等^[32]的另一个研究结果也表明,香蒲根表沉积的铁膜既不能增强其对铜、镍毒性的忍受能力也不能促进香蒲植株的生长。这与其他人有关芦苇、水稻的研究报道存在出入,这可能是由于植物种类的差异造成的。张西科等研究根系氧化能力不同的水稻品种对磷、锌的吸收规律,认为存在“根系氧化能力不同的水稻品种—根表形成铁膜的数量不同—富集在铁膜上的磷、锌的数量不同—水稻的磷、锌营养状况不同”的连锁关系^[33]。

综上所述,一些研究在铁锰膜与植物根系吸附和富集养分、重金属之间的关系方面的确取得了一定的进展,但有些问题仍不能从根本上解决,阴阳离子在膜上的空间分布特征及其在膜上与铁锰发生相互作用的化学行为等,因此,对于铁锰氧化物膜的作用机理也没有一些更为明确的结论。问题的症结之一是没有将先进的数量和影像结构分析技术与该研究相结合。近年来,以同步辐射为基础 X-射线吸收光谱分析(XAS)技术、X-射线吸收良好结构分析技术(XAFS)、X-射线微探针、X-射线荧光影像技术(XRF)和显微-X 射线吸收边缘光谱分析技术在矿物、有机物乃至生物样品上的成功应用与发展^[15,34,35,36],为研究膜对根系吸收阴阳离子的作用机制提供了关键的技术条件。此外,目前常用的氧化物膜厚度或数量的测定方法也存在一些弊端,所使用的 DCB 浸提液(碳酸氢钠+柠檬酸三钠+连二硫酸钠)虽然可以将铁锰氧化物完全从根表浸提下来而不破坏或损伤细胞膜,但是由于加入了强还原剂连二硫酸钠,使膜上吸附固定的可变价态离子均以还原态形式被溶解在 DCB 浸提液中,对于能够在根表发生氧化还原反应的物质而言,使用该方法不能真正测定出膜中所固定的多价态离子的含量。因此氧化物膜厚度或数量的测定方法应与现代化学分析技术结合是非常必要的。

总之,湿地植物根表沉积的铁锰氧化膜是客观存在的,作为营养物质和污染物进入植物体内的门户,研究铁锰氧化物的作用机理及其形成的调控机制有重要的经济及生态意义,并可为正确评价养分和污染物迁移转化行为提供合理的依据。今后应重点在分子生物学水平上研究铁锰氧化物膜的形成及作用机制,进一步明确铁锰氧化物膜存在的必要性,为选育对污染物低吸收、低积累的可食植物品种及提高食品质量、保证食品安全提供理论依据,为解决湿地系统中的重金属污染提供合理的防治和修复措施。

References:

- [1] Armstrong W. The oxidising activity of roots in water-logged soils. *Physiol. Plant.*, 1967, **20**: 920 ~ 926.
- [2] Crowder A A, St.-Cyr L. Iron oxide plaque on wetland roots. *Trends in Soil Sci.*, 1991, **P1**: 315~329.
- [3] Chen C C, Dixon J B, Turner F T. Iron coatings on rice roots: Morphology and models of development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, **44**: 1113~1119.
- [4] Crowder A A, Colman D W. Formation of Manganese oxide plaque on rice roots in solution culture under varying pH and manganese (Mn^{2+}) concentration conditions. *J. Plant Nutri.*, 1993, **16** (4): 589~599.
- [5] Ye Z H, Cheung K C, Wong M H. Copper uptake in *Typha latifolia* as affected by iron and manganese plaque on the root surface. *Can. J. Bot.*, 2001, **79**: 314~320.
- [6] Bacha R E, Hossner L R. Characteristics of coating formed on rice roots as affected by iron and manganese additions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, **41**: 931~935.
- [7] St-Cyr L, Crowder A A. Manganese and copper in the root plaque of *Phragmites australis*(Cav.) Trin. ex Steudel. *Soil Sci.*, 1990, **149** (4): 191~198.
- [8] Emerson D, Weiss J V, Megonigal J P. Iron-oxidizing bacteria are associated with ferric hydroxide precipitates (Fe-plaque) on the roots of wetland plants. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, **65**(6): 2758~2761.
- [9] King G M, Garey M A. Ferric iron reduction by bacteria associated with the roots of freshwater and marine macrophytes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, **65**(10): 4393~4398.
- [10] Crowder A, Macfie S M. Seasonal deposition of ferric hydroxide plaque on roots of wetland plant. *Can. J. Bot.*, 1986, **64** : 2120~2124.
- [11] Ando T, Yashda S, Nishiyama I. Nature of oxidizing power of rice roots. *Plant Soil*, 1983, **72** : 57~71.
- [12] Hansel C M, La Force M J, Fendorf S, *et al.* Spatial and temporal association of As and Fe species on aquatic plant roots. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36** (9): 1988~1994.
- [13] Taylor G J, Crowder A A, Rodden R. Formation and morphology of an iron plaque on the roots of *Typha latifolia* L. grown in solution culture. *Am. J. Bot.*, 1984, **71** (5): 666~675.
- [14] Batty J M, Wheeler B D, *et al.* The effect of pH and plaque on the uptake of Cu and Mn in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel. *Ann. Bot.*, 2000, **86** : 647~653.

[15] Hansel C M, Fendorf S, Sutton S, *et al.* Characterization of Fe plaque and associated metals on the roots of mine-waste impacted aquatic plants. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35** (19): 3863~3868.

[16] Wang T G, Peverly J H. Oxidation states and fractionation of plaque iron on roots of common reeds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, **60**: 323~329.

[17] Wang T G, Peverly J H. Iron oxidation states on root surface of a wetland plant. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, **63**: 247~252.

[18] Otte M L, Rozema J, Koster L, *et al.* Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L.: interaction with zinc uptake. *New Phytol.*, 1989, **111**: 309~317.

[19] Trivedi P, Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34** (11): 2215~2223.

[20] Jain A, Loeppert R H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.*, 2000, **29**: 1422~1430.

[21] Dixit T, Hering J G. Comparison of arsenic (Ⅰ) and arsenic (Ⅲ) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 2003 (18), **37**: 4182~4189.

[22] Taylor G J, Crowder A A. Uptake and accumulation of heavy metals by *Typha latifolia* in wetlands of the Sudbury, Ontario region. *Can. J. Bot.*, 1983, **61**: 63~73.

[23] Greipsson S. Effect of plaque on roots of rice on growth and metal concentration of seeds and plant tissues when cultivated in excess Cu. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, **25**: 2761~2769.

[24] Ye Z H, Baker A J M, Wong M H, *et al.* Zinc, lead and cadmium accumulation and tolerance in *Typha latifolia* as affected by iron plaque on the root surface. *Aquat. Bot.*, 1998, **61**: 55~67.

[25] Greipsson S, Crowder A A. Amelioration of copper and nickel toxicity by iron plaque on roots of rice (*Oryza sativa*). *Can. J. Bot.*, 1992, **70**: 824~830.

[26] Zhang X, Zhang F, Mao D. Effect of Fe plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*Oryza sativa* L.): zinc uptake. *Plant Soil*, 1998, **202**: 33~39.

[27] Zhang X, Zhang F, Mao D. Effect of Fe plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*Oryza sativa* L.): phosphorus uptake. *Plant Soil*, 1999, **209**: 187~192.

[28] Christensen K K, Sand-Jensen K. Precipitated iron and manganese plaques restrict root uptake of phosphorus in *Lobelia dortmanna*. *Can. J. Bot.*, 1998, **72**: 2158~2163.

[29] Greipsson S. Effect of iron plaque on roots of rice on growth of plants in excess zinc and accumulation of phosphorus in plants in excess copper or nickel. *J. Plant Nutri.*, 1995, **18** (8): 1659~1665.

[30] Otte M L, Dekkers M J, Rozema J, *et al.* Uptake of arsenic by *Aster tripolium* in relation to rhizosphere oxidation. *Can. J. Bot.*, 1991, **69**: 2670~2677.

[31] Ye Z H, Baker AJM, Wong M H, *et al.* Zinc, lead and cadmium tolerance, uptake and accumulation in populations of *Typha latifolia* L. *New Phytol.*, 1997a, **136**: 469~480.

[32] Ye Z H, Baker AJM, Wong M H, *et al.* Copper and nickel uptake, accumulation and tolerance in *Typha latifolia* with and without iron plaque on the root surface. *New Phytol.*, 1997b, **136**: 481~488.

[33] Zhang X K, Yin J, Liu W J, *et al.* Study on P, Zn nutritional status of rice species with different oxidizing capacity of roots. *Chinese J. Plant Nutri. Fertil.*, 2002, **8**(4): 54~57.

[34] Yun W, Pratt S T, Miller R M, *et al.* X-ray imaging and microspectroscopy of plants and fungi. *J. Synchrotron. Rad.*, 1998, **5**: 1390~1395.

[35] Pickering I J, Prince R C, George M J, *et al.* Reduction and coordination of arsenic in Indian Mustard. *Plant Physiol.*, 2000, **122**: 1171~1177.

[36] Suzuki Y, Kelly S D, Kemner KM, *et al.* Nanometre-size products of uranium bioreduction. *Nature*, 2002, **419**: 134.

参考文献:

[33] 张西科. 尹君. 刘文菊,等. 根系氧化能力不同的水稻品种磷锌营养状况的研究. 植物营养与肥科学报, 2002, **8** (4): 54~57.