

有机酸在超积累植物重金属解毒机制中的作用*

朱艳霞, 魏幼璋, 叶正钱, 杨肖娥

(浙江大学 环境与资源学院 农业化学研究所, 浙江 杭州 310029)

[摘要] 有机酸是植物体内一种重要的金属配体, 在超积累植物的解毒机制中具有重要作用。文章综述了有机酸参与超积累植物对重金属的吸收、运输、积累和解毒过程的生物学机制, 最后对其存在问题进行了分析, 并展望了未来的发展方向。

[关键词] 有机酸; 超积累植物; 重金属; 解毒机制

[中图分类号] X131.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)07-0121-06

随着工业和农业的发展, 土壤重金属污染日益严重。由于长期生活在高浓度的重金属离子环境中, 一些植物不仅产生了抵抗重金属毒害的防御机制, 而且能够在其体内积累比其他植物高百倍以上重金属, 这些植物被称为超积累植物^[1]。超积累植物耐重金属毒害的机制复杂多样, 其中最主要和最普遍的机制是通过诱导金属配位体的合成, 形成金属配位体复合物^[2]。植物体内存在多种金属配位体, 主要包括有机酸、氨基酸、植物络合肽(PC)和植物金属硫蛋白(MT)^[3]。其中有机酸广泛存在于植物体内和根际环境中, 是一种带有1个或多个羧基功能团的低分子量碳氢化合物, 易与金属发生络合或螯合作用。不同有机酸络合能力的差异, 主要依赖于其分子结构组成(主碳链上羟基和羧基基团的相对位置)。能有效地解除重金属毒害的有机酸一般具有成对的OH/COOH依附在两个相邻的碳原子上(如柠檬酸和酒石酸)或两个COOH直接相连(如草酸), 能与重金属形成五元或六元环状结构。在多数情况下, 有机酸与重金属形成的五元或六元环结构最稳定。

有机酸本身所具有的特性决定了其特有的不可替代的功能^[4], 如作为重金属元素的配基, 有机酸与重金属配位结合, 参与重金属元素的吸收、运输、积累等过程, 从而促进植物对重金属的超积累, 达到解毒植物体内重金属的目的^[5]。研究^[6]发现, 植物体内或根际区域螯合重金属的有机酸主要包括: 草酸(Oxalic Acid)、苹果酸(Malate Acid)、柠檬酸(Citric Acid)^[6]等。因此, 明确有机酸在超积累植物重金属解毒机制中的作用, 将有助于深入了解植物耐重金属胁迫的生理和分子机制, 对重金属污染植物修复技术的成功应用和推广具有十分重要的作用。现将有机酸在超积累植物重金属解毒机制中的作用综述如下。

随着工业和农业的发展, 土壤重金属污染日益严重。由于长期生活在高浓度的重金属离子环境中, 一些植物不仅产生了抵抗重金属毒害的防御机制, 而且能够在其体内积累比其他植物高百倍以上重金属, 这些植物被称为超积累植物^[1]。超积累植物耐重金属毒害的机制复杂多样, 其中最主要和最普遍的机制是通过诱导金属配位体的合成, 形成金属配位体复合物^[2]。植物体内存在多种金属配位体, 主要包括有机酸、氨基酸、植物络合肽(PC)和植物金属硫蛋白(MT)^[3]。其中有机酸广泛存在于植物体内和根际环境中, 是一种带有1个或多个羧基功能团的低分子量碳氢化合物, 易与金属发生络合或螯合作用。不同有机酸络合能力的差异, 主要依赖于其分子结构组成(主碳链上羟基和羧基基团的相对位置)。能有效地解除重金属毒害的有机酸一般具有成对的OH/COOH依附在两个相邻的碳原子上(如柠檬酸和酒石酸)或两个COOH直接相连(如草酸), 能与重金属形成五元或六元环状结构。在多数情况下, 有机酸与重金属形成的五元或六元环结构最稳定。

1 有机酸促进超积累植物对重金属的吸收

1.1 根际分泌有机酸活化土壤中的重金属

在土壤环境中, 重金属主要以以下几种形态存在: (a) 水溶态, 指游离于土壤溶液中的重金属离子或土壤溶液中可溶性的重金属化合物; (b) 交换态, 指位于离子交换位点上和专性吸附在无机土壤组分上的重金属离子; (c) 有机结合态; (d) 沉淀或难溶态复合物; (e) 存在于硅酸盐矿物结构中的重金属^[7]。水溶态的重金属可以被超积累植物直接吸收, 而对于交换态、有机结合态和难溶态复合物的重金属而言, 均需通过调节土壤环境因子来提高其重金属的释放量^[7]。植物对金属的修复能力不仅与其从土壤中提取重金属速率有关, 而且与土壤中重金属的存在形态有关^[8], 而超积累植物的根系分泌物(特别是有机酸)可以改变土壤中重金属的存在形态, 促进植物对重金属的吸收。

超积累植物对重金属有较强的吸收和积累能力, 不仅表现在介质中重金属浓度较高时, 而且也表现在介质中重金属浓度较低时, 其地上部的重金属

* [收稿日期] 2005-09-15

[基金项目] 浙江省自然科学基金项目(Z504219)

[作者简介] 朱艳霞(1980-), 女, 河南南阳人, 在读硕士, 主要从事植物微量元素营养研究。

[通讯作者] 魏幼璋(1945-), 男, 浙江余姚人, 教授, 博士生导师, 主要从事植物微量元素营养研究。

浓度比普通植物高 100 倍以上^[9-10]。如 McGrath 等^[10]采用 1 mol/L 的 NH_4NO_3 , 提取 Zn 超积累植物遏蓝菜 (*Thlaspi caerulescens*) 的根际和非根际土壤中的可移动态 Zn 发现, 遏蓝菜根际和非根际土壤中的可移动态 Zn 含量明显下降, 但根际和非根际土壤中可移动态 Zn 减少的量仅占遏蓝菜吸收总 Zn 量的 10%。Knight 等^[11]也发现, 种植遏蓝菜后, 土壤溶液中 Zn, Cd 浓度显著下降, 且游离 Zn, Cd 离子所占的比例也下降, 但土壤溶液中 Zn, Cd 减少的量仅占遏蓝菜吸收总 Zn, Cd 量的 1%。这可能是由于超积累植物能改变根际环境, 活化根际土壤中的重金属, 促进植物吸收, 从而减少了土壤溶液中重金属含量。

目前, 大量的研究^[12-15]表明, 超积累植物根系能够分泌大量有机酸, 如 Miyasaka 等^[13]报道, 耐铝型菜豆品种根系分泌的柠檬酸是铝敏感型菜豆的 10 倍; Delhaize 等^[14]发现, 耐铝基因型小麦品种 (ET3) 根系分泌的苹果酸是铝敏感型小麦品种 (ES3) 的 5~10 倍; Pellet 等^[15]发现, 耐铝型玉米品种分泌的柠檬酸是铝敏感型玉米品种的 10 倍。超积累植物根系分泌的有机酸能够络合重金属或酸化根际, 从而促进了土壤重金属的溶解和根系对重金属的吸收^[16-17]。Inskip 等^[18]指出, 根系分泌的有机酸对结合 Fe, Zn 有较重要的作用。土壤溶液中重金属离子通过与有机酸结合, 降低了土壤液相中金属离子浓度, 维持了金属离子在土壤液相与固相中的平衡, 使重金属从土壤颗粒表面解吸, 由不溶态转变成成为可溶态, 提高了重金属在土壤溶液中的移动性。

以上研究表明, 超积累植物分泌有机酸可能是其活化土壤重金属、超积累重金属的一条重要途径。有机酸(如草酸、苹果酸、柠檬酸等)主要在线粒体中通过三羧酸或 Krebs 循环产生, 少量有机酸通过乙醛酸循环体产生, 主要储存在液泡中。生长在同一环境中的不同植物种类、品种, 甚至同一植物的不同组织, 其有机酸水平均有差异。此外, 在环境胁迫条件下, 有机酸的生物合成、积累、运输及根系分泌能力会显著提高^[19]。但是, 超积累植物如何调控有机酸的分泌, 还有待于进一步研究。

1.2 有机酸促进植物对重金属的吸收

土壤溶液中重金属离子与有机酸结合, 提高了其在土壤溶液中的移动性, 而移动性的增加会引起通过质流、扩散等作用到达根系重金属的量增加, 使根系有更多的机会与重金属接触。Blaylock 等^[20]、Huang 等^[21-22]、Wu 等^[23]分别证实了柠檬酸可以增

加印度芥菜、玉米、豌豆等植物的重金属含量, 促进 Pb 从根系向地上部运输。

在根际土壤中, 溶解的重金属通过质外体或共质体途径进入根系。但这些重金属究竟是以阳离子形态还是以金属螯合物形态被吸收, 目前仍有争议。根据传统理论, 植物吸收的金属形态主要是非复合的自由离子^[24]。阳离子进入植物细胞的过程有两种方式: 一种是被动的扩散, 离子顺着本身的浓度梯度或细胞的电化学势流动; 一种是离子的主动传递, 这种传递过程需要能量。这两种过程均与细胞膜的结构有关^[25], 这是因为有机酸具有较强的极性, 易与膜成分中的极性基团相互作用, 与生物膜结合并插入或透过膜, 使膜的一系列功能发生变化, 如增加植物细胞膜的透性, 提高跨膜运输量^[26], 从而促进重金属通过细胞膜及植物对重金属的吸收。现在有研究^[27-28]表明, 络合态的金属可以被植物吸收。Blaylock 等^[20]和 Huang 等^[22]也认为, 螯合态 Pb 能直接被根系吸收并向地上部运输。此外, 金属离子-络合物还可能通过根系内皮层和凯氏带的裂隙处被吸收^[29]。

但是, 重金属究竟是以离子形态或金属-有机酸络合物形态被超积累植物吸收还是两种形态被同时吸收, 吸收机理如何, 尚需进一步证明。

2 有机酸促进重金属从根系到地上部的转运

重金属一旦进入根系, 可贮存在根系或运输到地上部。有研究^[30]表明, 在中度污染的土壤中, 遏蓝菜根系中约有 90% 积累 Zn 量可以向地上部运输, 而在非超积累植物 *Thlaspi ochrolecum* 根系中, 仅有 32% 积累 Zn 量向地上部运输。这可能是因为超积累植物组织中的重金属大部分以可溶态存在, 易于向地上部分运输。对其以何种可溶态运输, 研究人员也进行了相关研究^[31]。

重金属可以以游离的金属离子形态或以重金属-有机酸络合态进入根系, 但是在此过程中游离的金属离子不仅与酶活性中心或蛋白质中的巯基结合, 而且还能取代金属蛋白中的必需元素, 导致生物大分子构象改变、酶活性丧失及必需元素缺乏, 干扰细胞的正常代谢过程^[32]。此外, 重金属还能干扰其他物质在细胞中的运输过程(如 Al^{3+} 能抑制 Ca^{2+} 的吸收和运输)^[33]。细胞质中的重金属可与细胞质中的有机酸、氨基酸、多肽和无机物等结合, 通过液泡膜上的运输体或通道蛋白转入液泡中。据 Math-

ys^[34]报道, 与非超积累植物相比, 遏蓝菜的苹果酸和芥子油甙含量更高, 此外 Mathys 还提出了遏蓝菜耐 Zn 机制: 吸收的 Zn 首先与苹果酸结合, 然后以苹果酸 Zn 盐形态转移入液泡后发生解离, 解离的 Zn 离子再与芥子油甙结合, 形成一种比苹果酸 Zn 盐更稳定的化合物而贮存于液泡中, 解离的苹果酸返回液泡外重新与其他 Zn 离子结合。

有研究^[35]表明, 超积累植物并不是以重金属-有机酸络合物的形态运输的, 而是以植物络合肽(PC)作为载体将重金属从细胞质运至液泡中, 并在液泡中发生解离, 再与有机酸结合, 以重金属-有机酸络合物形态贮存于液泡中。Zenk^[36]的研究表明, 金属-PC螯合物的生物合成过程为: 重金属离子经细胞壁和细胞膜, 进入细胞质并激活PC合成酶, 在胞质内以谷胱甘肽(GSH)作为底物, 酶促合成PC, 而PC随即螯合金属离子, 生成金属-PC螯合物, 使重金属离子失去活性^[37], 从而保护一些酶免受损害, 金属-PC螯合物在ATP的作用下可通过液泡膜转运至液泡, 在酸性条件下, 液泡中金属离子则与有机酸结合并在该处积累, 同时释放出PC, 使其进一步降解为各种氨基酸, 这些氨基酸可再转移至细胞质参与新PC的合成。

对于超积累植物而言, 重金属区隔于液泡中, 对重金属运转到植物地上部是不利的, 因而在超积累液泡膜上, 可能存在一些特殊的运输体, 能把暂时贮存在液泡中的金属装载到木质部导管, 然后再由木质部向叶片卸载。有关木质部重金属究竟以何种形态运输, 研究^[38]发现, 木质部细胞壁的阳离子交换量高, 会严重阻碍金属离子向上运输。因此, 非离子态的金属络合体(如Cd-柠檬酸复合物)在蒸腾流中的运输更有效。有研究^[39-40]结果表明, Ni超积累植物比非超积累植物具有更高浓度的有机酸, 但酸种类因植物而异。Lee等^[41-42]发现, Ni-柠檬酸复合物可能是Ni运输的主要形态, 在一些超积累植物中, 柠檬酸含量与Ni含量呈显著性正相关。Ma等^[43]通过对荞麦木质部汁液铝的存在形态进行分析发现, 木质部铝主要是以Al-柠檬酸复合物形式存在, 而且木质部汁液中有机酸也主要是柠檬酸, 表明铝是以Al-柠檬酸复合物形式在木质部中运输的; 荞麦根系和叶片中的铝均是以Al-草酸(1:3)复合物形式存在。因此, 可判定铝由根系向木质部运输及木质部向叶片卸载的这两个过程发生了配体交

换, 分别由草酸转变为柠檬酸, 再由柠檬酸转变为草酸。但是 Tolra 等^[44]的研究表明, 遏蓝菜地上部的可溶性Zn浓度分别与苹果酸浓度和草酸浓度间有高度的正相关, 而在根系中则缺乏这种关系, 故可认为有机酸的积累可能是阴阳离子平衡的结果, 而不是一种特殊的忍耐机制。

以上研究表明, 有机酸可能参与了超积累植物体内重金属的运输。但是, 目前的研究还具有很大的推测性, 还有待于进一步的试验证明。除有机酸外, 植物体内的氨基酸、植物络合素、金属硫蛋白、无机物质等也可能作为配体, 参与重金属的运输。

3 有机酸参与重金属的积累与贮存

进入超积累植物体内的重金属通过与细胞壁结合而区隔于液泡中, 或分别与有机物质和无机物质结合形成络合物等方式, 降低了其在植物体内的浓度, 从而降低了其毒性, 进一步在植物体内积累了比其他普通植物高百倍以上重金属。有机酸在重金属的积累与贮存中发挥了较大作用。

由 Kersten 等^[40]和 Pelosi 等^[45]的研究结果可知, 2种Ni超积累植物体内80%的Ni以Ni-柠檬酸和Ni-苹果酸复合物形式存在, 另外4种植物体内的Ni则以Ni-柠檬酸复合物和阳离子型水合物存在(表1)。Kr mer 等^[46]的研究也表明, 在非致死Ni的供用水平下, Ni超积累植物 *Thlaspi goesingense* 地上部(28±7)%的Ni被柠檬酸螯合, 且主要分配在液泡中。Salt 等^[47]利用X射线吸收光谱分析遏蓝菜体内Zn的结合基团发现, 遏蓝菜地上部Zn主要为柠檬酸结合态(约占地上部总Zn量的38%), 其次依次为游离的水合阳离子(约占地上部总Zn量的26%)、组氨酸结合态(约占地上部总Zn量的15%)、细胞壁结合态(约占地上部总Zn量的12%)和草酸结合态(约占地上部总Zn量的9%); 木质部的Zn主要以水合阳离子形态运输(约占木质部总Zn量的79%), 其余的Zn与柠檬酸结合(约占木质部总Zn量的21%)。

综上所述, 作为一种重要的金属配体, 有机酸与进入植物体内的重金属结合, 大大降低了重金属与细胞内重要的蛋白及酶结合的机会, 从而降低了重金属对植物的毒害。有机酸可能是超积累植物耐重金属毒害的一个重要机制。

表 1 Ni 在 7 种 Ni 超积累植物体内的存在形态^[40, 45]
Table 1 Nickel complexes in 7 species hyperaccumulators of nickel^[40, 45]

种类 Species	测定方法 Tests used				Ni/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ni 存在形态/% Form of Ni		
	S	H	G	M		阳离子型 水合物 A quo	Ni- 柠檬酸 Ni- citrate	Ni- 苹果酸 Ni- malate
庭荠属植物 <i>Alyssum bertolonii</i>	X	-	X	X	5 000	未测定 Not known		
脚骨脆属植物 <i>Casearia silvanae</i>	X	-	X	X	1 490	33	67	
鼠鞭草属植物 <i>Hybanthus floribundus</i>	-	-	X	X	1 300	5	95	
叶下株属植物 <i>Phyllanthus serpentinus</i>	X	-	X	X	38 100	18	42	40
九节属植物 <i>Psychotria douarrei</i>	X	X	X	X	13 400	21	16	63
三角车 <i>Rinorea bengalensis</i>	X	-	X	X	5 000	7	93	
柞木属植物 <i>Xylosma vincentii</i>	X	-	X	X	3 750	36	64	

注: S 交联葡聚糖分离柱 G-10; H. 高效液相色谱; G. 气相色谱; M. 质谱; X. 采用; - . 未采用。
Note: S Sephadex G-10 column; H. HPLC; G. GC; M. MS; X. Used; - . Not used

4 问题与展望

如前所述, 有机酸广泛存在于植物体内, 参与植物对金属的吸收、运输、积累和解毒过程, 是植物超积累重金属的重要生物学机制。近年来, 有关有机酸在植物忍耐或超积累金属中作用的研究, 已取得了不少进展, 但有些问题还有待深入研究。如不同植物分泌的有机酸种类不同, 即使同一种植物在不同的重金属胁迫下其分泌的有机酸也不同, 其分泌机制如何、以及植物体内有机酸的新陈代谢如何、不同种

类不同重金属之间有何差异, 均有待于进一步研究。目前, 对于有机酸促进重金属在植物体内的运输, 在很大程度上仍处于推测阶段, 关于其运输机制的直接证明还需研究人员进行大量研究工作。有关有机酸对超积累植物重金属解毒机制的报道, 仍停留在有机酸分析、鉴定及基本理化性质的推测阶段, 而对其生理及分子机制研究较少。今后研究的重点是有机酸促进超积累植物吸收、运输和积累重金属的生理及分子生物学机制, 以及相关的基因控制。

[参考文献]

[1] Brooks R R, Lee J, Reeves R D, et al Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium species of indicator plants[J]. J Geochem Explor, 1997, 7: 49-57.

[2] Cobbett C S, Goldsbrough P B. Mechanisms of metal resistance: phytochelatins and metallothioneins[M]//Terry N, Banuelos G. Phytoremediation of Contaminated Soil and Water. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000: 247-269.

[3] Rauser W E. Structure and function of metal chelators produced by plants[J]. Cell Biochem Biophys, 1999, 31: 19-48.

[4] Marschner H. Mineral nutrition of higher plants[M]. London: Academic Press, 1995: 65-69.

[5] Zhang Y X, Chai T Y. Research advances on the mechanisms of heavy metal tolerance in plants[J]. Acta Botanica Sinica, 1999, 41(5): 453-457.

[6] Kramer U, Cotter-Howells J D, Charnock J M, et al Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel[J]. Nature, 1996, 379: 635-638.

[7] 董社琴, 李小雯, 周健, 等. 超积累植物对重金属元素吸收机理的探讨[J]. 应用研究, 2004(1): 64-66.

[8] 骆永明. 强化植物修复的螯合诱导技术及其环境风险[J]. 土壤, 2000(2): 57-59.

[9] Brown S L, Chaney R L, Angle J S, et al Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and metal tolerant *Silene vulgaris* grown on sludge-amended soils[J]. Envir Sci Technol, 1995, 29: 1581-1585.

[10] McGrath S P, Shen Z G, Zhao F J. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils[J]. Plant and Soil, 1997, 188: 153-159.

[11] Knight B, Zhao F J, McGrath S P, et al Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution[J]. Plant and Soil, 1997, 197: 71-78.

[12] Marion S N, Mente M N, Lena S, et al Organic acids exudation by wild Herbs in response to elevated Al concentrations[J]. Annals of Botany, 2001, 87: 769-775.

[13] Miyasaka S C, Bute J G, Howell R K, et al Mechanism of aluminum tolerance in snapbeans: root exudation of citric acid[J]. Plant Physiol

- ol, 1991, 96: 737-743
- [14] Delhaize E, Ryan P R, Randall P J. Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.): II. Aluminum-stimulated excretion of malic acid from root apices[J]. Plant Physiol, 1993, 103: 695-702
- [15] Pellet D M, Grunes D L, Kochian L V. Organic acids exudation as an aluminum tolerance mechanism in maize[J]. Planta, 1995, 196: 788-795
- [16] Jones D L, Darrah P R, Kochian L V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake[J]. Plant and Soil, 1996, 180: 57-66
- [17] Zang F, Romheld V, Marschner H. Release of zinc mobilizing root exudates in different plant species as affected by zinc nutritional status[J]. J Plant Nutr, 1991, 14(7): 675-686
- [18] Inskeep W P, Comfort S D. Thermodynamic prediction for the effect of root exudates on metal speciation in the rhizosphere[J]. J Plant, 1986, 9(3-7): 567-586
- [19] Lopez-Bucio J, Nieto-Jacobo M F, Ramirez-Rodriguez V, et al Organic acid metabolism in plants: from adaptive physiology to transgenic varieties for cultivation in extreme soils[J]. Plant Sci, 2000, 160: 1-13
- [20] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 860-865
- [21] Huang J W, Cunningham S D. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation[J]. New Phytol, 1996, 134: 75-84
- [22] Huang J W, Chen J J, Berti W R, et al Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 800-805
- [23] Wu J, Hsu F C, Cunningham S D. Chelate-Assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake and translocation constraints[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1898-1904
- [24] Chaney R L. Metal speciation and interaction among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental food-chains [M]//Kramer J R, Allen H E. Metal speciation, theory, analysis, and application. Chelsea: Lewis Publishers, 1998: 219-260
- [25] Jiao X Z, Li L, Cheng Y C, et al The effect of cationic surfactant cetyltrimethyl ammonium chloride on K^+ uptake by excised wheat roots[J]. Acta Phytophysiol Sin, 1980, 6(3): 315-322
- [26] Liao M, Huang C Y. Effects of organic acids on the toxicity of cadmium during ryegrass growth[J]. J Appl Ecol, 2002, 13(1): 109-112
- [27] Jiang X J, Luo Y M, Zhao Q G, et al Soil Cd availability to Indian Mustard and environmental risk following EDTA addition to Cd-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2003, 50: 813-818
- [28] Lesage E, Meer E, Vervaeke P, et al Enhanced phytoextraction: II. Effect of EDTA and citric acid on heavy metal uptake by *Hylianthus annuus* from a calcareous soil[J]. International Journal of Phytoremediation, 2005, 7: 143-152
- [29] Bell P F, Chaney R L, Angle J S. Free metal activity and total metal concentrations as indices of micronutrient availability to barley [*Hordeum vulgare* (L.) 'Klages'] [J]. Plant Soil, 1991, 130: 51-62
- [30] Zhao F J, Shen Z G, McGrath S P. Solubility of zinc interactions between zinc and phosphorus in the hyperaccumulator *Thaeruscens* [J]. Plant Cell and Environment, 1998, 21: 108-114
- [31] Judith S W, Peddick W. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration[J]. Environment International, 2004, 30: 685-700
- [32] Van A F, Clijsters H. Effects of metal on enzyme activity in plants[J]. Plant Cell and Environment, 1990, 13: 195-206
- [33] Rengel Z, Elliott D C. Mechanisms of aluminum inhibition of net $^{45}Ca^{2+}$ uptake by *Amaranthus* protoplasts[J]. Plant Physiol, 1992, 98: 632-638
- [34] Mathys W. The role of malate, oxalate and mustard oil glucosides in the evolution of zinc-resistance in herbage plants[J]. Physiol Plant, 1977, 40: 130-136
- [35] Senta H, Andreas W, Jochen B, et al Phytochelatin synthase protein is induced in *B. brassica juncea* leaves after prolonged Cd exposure[J]. Journal of Experimental Botany, 2003, 54(389): 1833-1839
- [36] Zenk M H. Heavy metal detoxification in higher plants[J]. Gene, 1996, 179: 21-30
- [37] Kneer R, Zenk M H. Phytochelatin protect plant enzymes from heavy metal poisoning[J]. Phytochemistry, 1992, 31: 2663-2667
- [38] Strasdeit H, Duhme A K, Kneer R, et al Evidence for discrete Cd (SCYs) 4 units in cadmium phytochelation complex from EXAFS spectroscopy[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1991, 16: 1129-1130
- [39] Brooks R R, Shaw S, Marfil A A. The chemical form and physiological function of nickel in some Iberian *Alyssum* species[J]. Physiol Plant, 1981, 51: 167-170
- [40] Kersten W J, Brooks R R, Reeves R D, et al Nature of nickel complexes in *Psychotria douarrei* and other nickel-accumulating plants[J]. Phytochemistry, 1980, 19: 1963-1965
- [41] Lee J, Reeves R D, Brooks R R, et al Isolation and identification of a citrate-complex of nickel from nickel-accumulating plants[J]. Phytochemistry, 1977, 16: 1503-1505

- [42] Lee J, Reeves R D, Brooks R R, et al. The relation between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants[J]. *Phytochemistry*, 1978, 17: 1033-1035
- [43] Ma J F, Hiradate S. Form of aluminum for uptake and translocation in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) [J]. *Planta*, 2000, 211: 355-360
- [44] Tolra R P, Poschenrieder C, Barelo J. Zinc hyperaccumulation in *T. caerulescens*: II. Influence on organic acids[J]. *J Plant Nutr*, 1996, 19: 1541-1550
- [45] Pelosi P, Fiorentini R, Galoppini C. On the nature of nickel compounds in *Alyssum bertolonii* Desv. - II [J]. *Agric Biol Chem*, 1976, 40: 1641.
- [46] Krmer U, Pickering I J, Prince R C, et al. Subcellular localization and speciation of nickel in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species[J]. *Plant Physiol*, 2000, 122: 1343-1353
- [47] Salt D E, Prince R C, Backer A J M, et al. Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 713-717.

Function of organic acids in heavy metal tolerance mechanism in hyperaccumulator

ZHU Yan-xia, WEI You-zhang, YE Zheng-qian, YANG Xiao-e

(College of Environmental and Resource, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029, China)

Abstract: The contamination of heavy metals in soils is a serious problem. Organic acids such as citric, oxalic and/or malic acid, are important metal chelators in hyperaccumulator. A review is given on the participation of organic acids in the absorption, transport and accumulation of heavy metal tolerance mechanism in hyperaccumulator and existing problems in the recent studies and development projects in the future.

Key words: organic acid; hyperaccumulator; heavy metal; tolerance mechanism

(上接第 120 页)

Abstract ID: 1671-9387(2006)07-0116-EA

Construction of mathematic model for solar greenhouse cucumber balanced fertilization in the sandy land

MU Da-wei¹, ZOU Zhi-rong¹, WANG Lan-ying²

(1 College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Agricultural College, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot, Inner Mongolia 010019, China)

Abstract: By means of quadratic component rotational design, the experiment was conducted in order to get an optimized fertilization scheme for high yield cucumber production. A mathematic model involving the N, P, K and cucumber yield was established by computer optimization under the condition of sandy land with a sand content of 237.6 g/kg. Based on the model, the paper analyzed the effect of single factor and interaction of N, P, K, the marginal yield and the optimal fertilizer application. Under this soil condition, the result showed that the amount of N, P₂O₅ and K₂O for the highest yield were 264.28, 82.94, 290.34 kg/hm² and 114.045.30 kg/hm² respectively.

Key words: sandy land; solar greenhouse; cucumber cultivation; balanced fertilization; mathematic model