土壤-植物体系中锌镉稳定同位素分馏研究进展

张鹏^{1,2}, 杨文俊^{1,2}, 邓腾灏博³, 晁元卿^{1,2}, 王诗忠^{1,2*}, 仇荣亮^{1,2}, 汤叶涛^{1,2*}

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275;

2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室(中山大学), 广州 510275;

3. 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广州 510275

* 联系人, E-mail: wshizh2@mail.sysu.edu.cn; eesty@t@mail.sysu.edu.cn

2018-06-19 收稿, 2018-08-03 修回, 2018-08-10 接受, 2018-08-28 网络版发表

国家自然科学基金(41371315, 41771343, 41701369)、广东省科技计划(2014A050503032)和广东省农业科学院院长基金(201801)资助

摘要 稳定同位素分馏技术对于示踪土壤-植物体系中重金属的迁移转化过程具有重要作用. 本文阐述了土壤-植物体系中锌镉迁移转化主要涉及的土壤根际过程、根系吸收过程和根部-地上部转运过程及其对应产生的同位素分馏特征. 在土壤根际过程, 土壤固相相对锌、镉的吸附解吸反应影响重金属在土壤溶液中的移动性和同位素组成: 锌轻同位素、镉重同位素倾向于被土壤固相释放进入土壤溶液; 植物根系活化作用则导致土壤固相结合体的锌重同位素的释放. 根系吸收过程影响土壤-植物间的同位素分馏: 质外体吸附锌重同位素, 共质体吸收过程中低亲和力转运系统产生锌轻同位素富集, 高亲和力转运系统基本不产生分馏或略产生锌轻同位素富集; 植物根系存在含硫基团结合镉, 并且仅有低亲和力转运系统对镉轻同位素进行吸收转运. 在根部-地上部转运过程, 根部区室化作用影响植物体内重金属的迁移和地上部同位素组成: 锌重同位素、镉轻同位素倾向于在根部储存, 导致锌轻同位素、镉重同位素向地上部迁移. 在土壤-植物体系中, 锌镉同位素分馏现象存在明显差异, 反映出植物对锌镉元素不同的吸收、转运和储存机制.

关键词 土壤, 植物, 锌, 镉, 稳定同位素分馏

锌(Zn)是高等植物的必需微量元素之一, 对植物体内酶、蛋白质等的功能及活性具有重要作用^[1], 但在高浓度(通常为大于300 mg kg⁻¹)下会造成发育迟缓、萎黄病等毒性症状^[2]. 镉(Cd)是一种具有显著生理毒性的重金属元素, 可引起植物生长缓慢、叶片发黄等现象^[3]. 由于人类活动产生大量的Zn和Cd污染物迁移进入土壤, 对土壤环境质量造成严重损害, 并影响植物生长和人体健康. 对于Zn和Cd重金属污染土壤, 植物修复技术因其原位、成本低及环境友好等优点而备受关注. 在土壤-植物体系中, 研究Zn和Cd的迁移转化过程与植物对其的吸收耐性机制属于重要内容^[4-7].

稳定同位素分馏的相关研究始于H, C, O, N, S等

元素^[8]. 由于同位素具有不同的相对原子质量, 在一些物理、化学及生物反应中, 同位素会以不同比例分配于反应物与产物之间, 即同位素分馏^[9]. 同位素的分馏主要受动力学和热力学平衡反应的影响. 动力学反应是由于轻重同位素具有不同的反应速率而导致, 轻同位素相较重同位素会更快速地从反应物向产物中迁移, 如蒸发、扩散等过程. 热力学平衡反应中, 重同位素一般能够与其他物质形成更稳定的化学键, 导致同位素在反应物与产物间有不同的分配, 如氧化还原、络合、吸附解吸、沉淀和溶解等反应^[9]. 借助稳定同位素分馏现象, 可以研究元素在迁移过程中发生的动力学或热力学平衡反应, 确定污染物

引用格式: 张鹏, 杨文俊, 邓腾灏博, 等. 土壤-植物体系中锌镉稳定同位素分馏研究进展. 科学通报, 2018, 63: 2944–2953

Zhang P, Yang W J, Deng T H B, et al. Stable isotope fractionation of zinc and cadmium in soil-plant system: A review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2944–2953, doi: 10.1360/N972018-00417

的源汇关系,说明污染物在不同库的分配比例。

随着多接收器电感耦合等离子体质谱(multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)的发展, Zn和Cd等过渡元素的同位素组成能够更精确地测定^[9], 并被应用于研究元素的地球化学循环过程。Zn在自然界中存在5个稳定同位素⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn和⁷⁰Zn^[10], 本文中Zn的轻、重同位素组成由 $\delta^{64}\text{Zn}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 表征。Cd主要具有8个稳定同位素¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd和¹¹⁶Cd^[10], 目前多采用 $\delta^{110}\text{Cd}$ 和 $\delta^{114}\text{Cd}$ 来表征Cd的轻、重同位素。通过研究土壤-植物体系中的Zn同位素组成, 发现土壤、植物根部与地上部间存在同位素分馏: 植物整体相对土壤主要富集Zn轻同位素, 其中根系相对土壤基本富集Zn重同位素, 地上部相对根部富集轻同位素。土壤固相对Zn的吸附解吸^[11]、植物对土壤中Zn的活化^[12]、吸收及转运^[13-15]等过程均可能导致同位素分馏。Cd与Zn属于同族过渡金属元素, 化学性质类似, 但同位素分馏机制并不一致: 存在植物地上部和整体相对土壤富集Cd重同位素^[16], Cd在植物体内的迁移转化则导致地上部同位素组成都重于根部^[17,18]。通过土壤-植物体系的Zn/Cd同位素分馏, 可以研究Zn/Cd同位素在土壤固液相间的迁移、植物对其的吸收转运和储存等过程中发生的动力学或热力学反应, 有助于理解植物对其吸收和耐性机制。

本篇综述的目的是: (1) 介绍Zn和Cd稳定同位素的测定分析方法; (2) 总结土壤-植物体系中Zn/Cd稳定同位素分馏的研究, 探讨Zn/Cd在该体系中迁移转化过程与同位素分馏的联系; (3) 对比体系中Zn和Cd稳定同位素分馏机制的差异, 揭示植物对Zn和Cd不同的吸收和耐性机制。

1 锌镉稳定同位素的测定分析

稳定同位素的测定分析通常包括消解、纯化、质量歧视校正、结果表达等步骤。在经过消解后, 由于样品中含有的杂质会干扰同位素的测定, 因此通常需要采用离子交换树脂等进行提纯^[19]。而由于仪器产生的质量歧视效应, 导致测得的同位素比值会偏离真实比值, 因此需要进行校正, 校正方法通常有双稀释剂法、标准-样品匹配法和外标法等^[20]。

Zn同位素组成的具体测试步骤主要参考Cloquet等人^[21]和Tang等人^[22]的方法。首先将土壤、植物等样品经过HNO₃-HCl-HF-H₂O₂消解。分离纯化过程采

用AGMP1阴离子交换柱进行。纯化后的样品经蒸干用1 mL 6 mol/L HCl溶解后, 用MC-ICP-MS测定Zn的稳定同位素组成。Zn同位素组成的校正可采用向样品溶液中添加Cu NIST 976标准溶液或⁶⁷Zn-⁶⁴Zn双稀释剂^[23]进行, 并在测试过程中通过标准品-样品-标准品的测试序列进一步修正误差。

Cd同位素组成的测试分析方法包括: 将土壤、植物样品采用HNO₃-HCl-HF-H₂O₂消解。对于消解所得的样品溶液, Wombacher等人^[24]首先采用离子交换树脂双柱法进行分离纯化, 即使用Biorad AGI-X8阴离子交换树脂去除大部分基体物质, 并用2 mol/L HNO₃洗脱Cd, 然后通过Eichrom TRU Spec树脂去除Sn, 以6 mol/L HNO₃洗脱Cd。随后Cloquet等人^[25]采用步骤较为简单的离子交换树脂单柱法, 通过AGMP1离子交换树脂, 以不同浓度HCl溶液洗涤洗脱Cd: 1.2 mol/L HCl和0.3 mol/L HCl去除基质, 0.012 mol/L HCl洗脱Zn, 0.0012 mol/L HCl洗脱Cd。纯化后的样品使用MC-ICP-MS经过质量歧视校正测定Cd同位素组成。早期研究中常采用标准-样品匹配法进行校正^[25,26], 目前研究多采用双稀释剂法, 如向待测样品中加入¹¹¹Cd-¹¹³Cd双稀释剂^[16,27], 该方法使得Cd同位素的测试精度得到提高。

元素同位素组成的计算公式为

$$\delta^{x/y}\text{M}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^x\text{M}}{{}^y\text{M}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^x\text{M}}{{}^y\text{M}} \right)_{\text{std}} - 1 \right] \times 1000, \quad (1)$$

其中 x, y 表示元素M的同位素种类。本文Zn同位素组成均以标准物质IRMM-3702计算, Cd同位素组成统一换算至标准溶液NIST SRM 3108 Cd。

A, B库间的Zn同位素分馏程度表示为 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{A-B}}$:

$$\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{A-B}} = \delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{A}} - \delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{B}}. \quad (2)$$

Cd同位素分馏程度以 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{A-B}}$ 表示。

2 土壤-植物体系锌镉稳定同位素分馏机制

在土壤-植物体系中, Zn和Cd等重金属主要分布于土壤固相、土壤溶液和植物等库中。重金属在土壤-植物体系中的迁移转化主要涉及: 土壤根际过程、根系吸收过程以及根部-地上部转运过程等。在这些重要过程中均会产生不同程度的同位素分馏。

2.1 土壤根际过程

在土壤-植物体系中, 土壤是重金属的主要来源。

重金属的可移动性和生物有效性与其在各物相中的形态密切相关. 在土壤固相中, Zn和Cd可吸附于有机质或铁锰氧化物等. 在土壤溶液中, Zn的赋存形态包括: 自由离子态, OH^- , CO_3^{2-} 和 NO_3^- 等无机离子结合态, EDTA, NTA和柠檬酸等有机结合态^[28]; Cd在土壤溶液中主要以 Cd^{2+} 形式存在, 部分与 HS^- , OH^- , HCO_3^- 等离子结合, 或结合于有机质等^[29,30]. 土壤环境中重金属的形态分布主要由沉淀溶解、吸附解吸和络合等^[31]反应过程控制, 并受到土壤矿物组成、土壤pH、土壤有机质及氧化还原条件等理化性质的影响^[32].

(i) 土壤固相-液相吸附解吸过程产生的同位素分馏. 土壤矿物对金属同位素的选择性吸附是造成土壤固相-液相同位素分馏的重要因素. 实验表明, 在黑云母花岗岩与盐酸或草酸的溶解过程中, 均发现淋洗液富集Zn轻同位素, 而土壤固相富集重同位素^[11]. Cd重同位素则不易与土壤矿物结合, 导致Cd重同位素具有较强的移动性. Cd与水钠锰矿的吸附实验表明, 矿物表面吸附Cd轻同位素, 而重同位素被留在溶液中($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{溶液-矿物}}=2.42\%\pm 1.21\%$)^[33]; 铅锌矿区含硫矿物的风化作用也会导致土壤渗滤液富集重同位素($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{渗滤液-矿物}}=0.40\%\pm 0.50\%$)^[34]. 同时, 土壤固相与土壤溶液的Zn, Cd同位素组成会受到pH、有机质等影响. 土壤理化条件的改变将导致吸附解吸反应、沉淀反应等发生, 影响重金属形态并导致同位素分馏. 随着溶液pH的升高, 自由态 Zn^{2+} 比例减少, Zn与腐殖酸的结合逐渐增加; 在 $\text{pH}<6$ 的条件下, Zn与腐殖酸的络合未导致明显的同位素分馏, 而pH升高至接近中性时, 络合态Zn的同位素组成会重于自由态 Zn^{2+} ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{络合态-自由态}}=0.24\%\pm 0.06\%$)^[35]. 根据Fujii等人^[36]的理论计算表明, 柠檬酸、苹果酸等含O配体会倾向于结合Zn重同位素; 而含S有机质则倾向于结合Cd轻同位素^[37].

(ii) 植物根系活化作用对土壤中重金属的迁移与同位素组成的影响. 植物根系分泌的有机酸可降低根际环境pH, 同时有机配体与土壤溶液中的重金属结合, 两者均可促进土壤固相中重金属的释放^[38]. 由于根系活化作用涉及金属的溶解、络合等一系列反应, 将对土壤、土壤溶液甚至植物的同位素组成产生重要影响. *Agrostis capillaris*的活化使得土壤渗滤液相比空白处理富集Zn重同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{植物处理渗滤液-空白处理渗滤液}}=0.16\%\sim 0.18\%$)^[12], 说明根系活化作用引起了土壤固相结合的Zn重同位素释放进入土壤溶液. 当西红柿

幼苗生长于缺Zn土壤环境时, 其根系分泌物促进 Zn^{2+} 溶解, 导致土壤溶液富集重同位素, 植物对Zn轻同位素的富集程度减小^[39]. 而水稻等禾本科植物在缺Zn条件下则会分泌植物铁载体(PS), 促进土壤固相结合态Zn的溶解, 并与Zn重同位素结合^[13]. 植物根系活化作用对土壤中Cd同位素分馏的影响在现阶段还未得到明确研究.

2.2 根系吸收过程

(i) 植物根系质外体对金属的吸附过程. 当土壤溶液中的重金属扩散迁移到达植物根系时, 会首先与根系的细胞壁等发生反应. 例如, Zn会和根表细胞细胞壁的磷酸盐^[40]、细胞壁的羧基和羟基、纤维素的羟基官能团结合^[41]; Cd在细胞壁上的吸附量同样受到细胞壁果胶、纤维素影响^[42]. 由于磷酸盐、羧基、羟基等倾向于结合重同位素, 因此质外体吸附导致Zn重同位素的富集. John等人^[43]发现海洋硅藻(*Thalassiosira oceanica*)优先吸附Zn重同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{细胞-培养液}}=0.08\%\sim 0.52\%$). Tang等人^[15]将植物根系分为弱交换质外体、共质体和难交换质外体三部分, 水培处理的*Nocca caerulea*弱交换质外体部分Zn同位素组成与营养液接近, 而难交换质外体则与其产生了最大为0.96‰的同位素分馏, 证明质外体吸收过程会导致Zn重同位素的富集. 不同的是, 湿地植物宽叶香蒲(*Typha latifolia*)会促进根际土壤中ZnS溶解和 Zn^{2+} 轻同位素的释放, 并通过根表铁膜进行吸附($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{铁膜-土壤}}=-0.3\%\sim -0.1\%$)^[44], 造成其根表富集轻同位素.

(ii) 植物根系共质体对金属的吸收过程. 共质体对金属离子的快速吸收会在根际形成浓度梯度, 引起金属离子的释放与迁移. 浓度梯度的大小主要取决于根际环境的金属离子浓度和植物根系的吸收速率: 当根际金属离子浓度较低, 根系的吸收速率较快时, 浓度梯度越大^[45]. 由于土壤溶液中轻同位素扩散速度较快, 因此浓度梯度较大时, 植物对轻同位素的富集程度增大. Zn跨膜转运进入共质体时, 主要通过两种途径: (1) 高亲合力转运系统, 如转运载体蛋白ZIP与Zn结合; (2) 低亲合力转运系统, 如离子通道或离子泵, 其倾向于让 Zn^{2+} 通过^[46]. 高亲合力转运系统运输Zn的过程中基本不产生分馏或略微富集轻同位素^[14,15,43]; 低亲合力转运系统则会让扩散速度较快的轻同位素通过, 导致植物富集轻同位素^[46]. 根系吸收Zn的跨膜转运系统及产生的同位素分馏由

生长介质中 Zn^{2+} 浓度决定。当溶液中 Zn^{2+} 浓度较低时,根系通过高亲和力转运通道吸收 Zn ;而当 Zn^{2+} 浓度高于一定阈值时,根系吸收主要通过低亲和力转运系统。*T. oceanica*细胞内富集 Zn 轻同位素,但在低浓度处理时 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{细胞-培养液}}=-0.2\text{‰}$,高浓度处理时 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{细胞-培养液}}=-0.8\text{‰}$,说明随着培养液中 Zn 含量的增加,细胞吸收 Zn 的跨膜转运系统发生了改变,对轻同位素的吸收富集增加^[43]。生长于缺 Zn 土壤中的超富集植物*N. caerulescens*,会提高ZNT1转运蛋白基因的表达^[47],通过高亲和力转运系统吸收 Zn ,从而导致植株富集轻同位素的程度减小或富集重同位素。植物对 Cd 的吸收也导致植株与生长介质产生 Cd 同位素分馏。海洋中浮游植物(*Chlamydomonas reinhardtii*和*Chlorella* sp.)吸收 Cd 轻同位素^[48]。水培条件下,耐性植物蓖麻(*Ricinus communis*)和超富集植物龙葵(*Solanum nigrum*)整体相对营养液富集 Cd 轻同位素^[17]。土培条件下,旱伞草(*Cyperus alternifolius*)($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{根部-土壤}}=-0.28\text{‰}$)和蜈蚣草(*Pteris vittata*)($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{根部-土壤}}=-0.25\text{‰}$)根部也富集轻同位素^[18]。目前还未发现 Cd 超富集植物根部吸收过程涉及的 Cd 特定转运载体; Cd 主要以 Cd^{2+} 形式通过 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 等二价离子的转运系统进入植物根系,如ZIP转运载体等^[49]。通过低亲和力转运系统,导致植物相对生长介质富集轻同位素。但是,Wiggenhauser等人^[16]发现,土培生长的小麦(*Triticum aestivum* L.)整体相对土壤富集 Cd 重同位素($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{小麦-土壤}}=0.13\text{‰}\sim 0.39\text{‰}$),但小麦整体与土壤有效态 Cd 的同位素组成接近($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{小麦-土壤有效态}}=-0.21\text{‰}\sim 0.03\text{‰}$),表明根系吸收过程可能未导致显著的 Cd 同位素分馏,小麦与土壤的同位素组成差异来源于土壤固相相对 Cd 重同位素的释放。此外,根部与生长介质间同位素分馏的差异也可能与植物种类有关,小麦与现有水培研究的蓖麻和龙葵种类差异较大,因此还需要选择多种 Cd 耐性植物进行土培研究,从而明确土壤-植物体系中根系的同位素组成及影响因素。

2.3 根部-地上部转运过程

进入植物根部共质体的 Zn 和 Cd 元素,部分与有机酸、有机配体结合区室化在生理活性较低的部位^[50,51],部分通过木质部装载过程进入木质部导管,之后由木质部达到地上部分。在植物根部与地上部间也存在同位素分馏现象,主要原因包括:

(i) 根部区室化过程。根部细胞内有机磷酸盐与 Zn 重同位素的结合沉淀会产生同位素分馏^[14]。当植物生长介质中 Cd 含量增加时,植物根部增加植物螯合肽、谷胱甘肽和金属硫蛋白等含 S 配体的合成^[52,53]。这些含 S 配体与 Cd 螯合,并储存于液泡等部位,降低细胞质中 Cd^{2+} 含量^[54]。巯基倾向于结合 Cd 轻同位素,因而造成植物根部富集轻同位素。由于根部区室化过程对 Zn 重同位素、 Cd 轻同位素的优先结合,导致 Zn 轻同位素、 Cd 重同位素更易被木质部装载并转运至地上部分。

(ii) 随木质部汁液向上运输的木质部转运过程。 Zn 随着木质部汁液向上扩散迁移,由于该过程属于动力学分馏过程,轻同位素的 Zn^{2+} 具有较强移动性;在木质部汁液中, Zn 重同位素与苹果酸、柠檬酸、组氨酸等小分子有机酸络合^[55],还会被木质部周围组织细胞壁吸附^[56]并以主动运输方式通过转运蛋白迁移至木质部外的细胞^[57],因此木质部转运将导致植物地上部富集 Zn 轻同位素。在同一植物中,茎部长度越大,传输距离越长,叶部同位素组成会偏轻,如竹子高处叶片同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}=-0.88\text{‰}$)小于低处叶片($\delta^{66}\text{Zn}=-0.52\text{‰}$)^[58]。随着地上部转运过程的进行,叶片中积累的 Zn 含量越高,叶片对轻同位素的富集程度也会增加^[22]。在*Arabidopsis halleri*^[59]、*R. communis*^[60]等木质部汁液中,80%以上的 Cd 以离子态形式存在。由于 Cd 轻同位素与巯基结合并被贮存于根部,因此木质部中 Cd 同位素组成相对较重。 Cd 重同位素通过木质部向上迁移,导致地上部富集重同位素。蓖麻(*R. communis*)、龙葵(*S. nigrum*)^[17]、小麦(*T. aestivum*)^[16]和桦木(*Betula pubescens*)^[61]等地上部相对根部均出现 Cd 重同位素的富集。

韧皮部再分配过程:重金属元素经过木质部转运过程被卸载进入叶片并进行储存,但还可能会通过韧皮部进行再分配。韧皮部转运的方向为从成熟叶片转运到新生叶片,或从叶片转运至籽粒等贮存器官。对超富集植物*Sedum alfredii*叶片施加 ^{68}Zn ,可以发现 ^{68}Zn 由成熟叶片迅速转移至新叶^[62]。由于结合态 Zn 被储存于叶片非活性部位,在细胞质基质中的 Zn^{2+} 移动能力较强,且扩散速度更快,因此更可能作为韧皮部转运的源,并导致韧皮部转运的汇富集轻同位素。Caldelas等人^[63]测得*Phragmites australis*新叶 Zn 同位素组成相比地上部其他部分偏轻($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{新叶-其他地上部}}=-0.5\text{‰}$)。在水稻地上部, Zn 由韧皮部单向运输至籽粒

中,导致水稻籽粒中的Zn同位素组成轻于地上部其他部位^[64].宽叶香蒲的茎部Zn同位素组成轻于叶部($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{茎部-叶部}}=-0.2\text{‰}$),说明可能存在韧皮部转运过程使得Zn轻同位素从叶部再转运回茎部^[44].韧皮部在Cd的地上部转运中也具有重要作用.在拟南芥^[65]、水稻等植物的韧皮部中均含有较高含量Cd. Tanaka等人^[66]将水稻培养在含有Cd的营养液中,随着Cd浓度升高,水稻韧皮部中也有Cd被检测出,并且约有90%的Cd会通过韧皮部进入水稻籽粒中.韧皮部汁液中含有较高含量的植物螯合肽和谷胱甘肽^[67],它们与Cd结合并提高了Cd在韧皮部中长距离运输的能力,这可能会导致富集Cd的籽粒相比叶片富集Cd轻同位素.在水稻叶片和节点中,低亲和力转运基因*OsLCT1*高量表达^[68],促进Cd转运至韧皮部.关于韧皮部转运过程导致的同位素分馏还需要开展相关研究确定.

3 锌镉稳定同位素分馏机制的对比

在土壤-植物体系中,植物对Zn和Cd的根系活化、根部吸收及地上部转运过程都将产生同位素分馏,但Zn和Cd同位素分馏特征和程度存在明显差异.如图1所示,生长介质、植物根部与地上部各库中的Zn同位素组成主要特征为: $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{生长介质}} < \delta^{66}\text{Zn}_{\text{植物整体}}$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{生长介质}} < \delta^{66}\text{Zn}_{\text{根}}$, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{根}} > \delta^{66}\text{Zn}_{\text{地上部}}$.水培和土培条件下,植物根部与整体相对生长介质产生不同的Cd同位素分馏:水培条件下 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{营养液}} > \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{植物整体}}$, $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{营养液}} > \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{根}}$;土培条件下 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{土壤}} < \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{植物整体}}$.Cd从植物根部迁移到地上部产生的同位素分馏则基本一致,主要为 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{根}} < \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{地上部}}$ (图2).不同生长条件下植物Cd同位素组成差异的原因可能为:土培条件下植物根际活化过程促使土壤固相结合Cd重同位素释放并被植物吸收,导致植物相对土壤富集重同位素;植物种类的不同也可能导致植物与生长介质间同位素分馏的差异.

对比土壤-植物体系中Zn和Cd同位素分馏机制(图3),其差异主要表现在:

(1) 土壤固相-液相间,土壤矿物对Zn和Cd的吸附解吸反应影响重金属在土壤溶液中的移动性和同位素组成.土壤固相含O/N基团倾向于结合Zn重同位素、释放Zn轻同位素,导致土壤溶液中Zn轻同位素具有较强的移动性.而土壤矿物含S基团倾向于结合Cd轻同位素,使得土壤溶液富集Cd重同位素.

图1 生长介质-根部-地上部的Zn同位素分馏特征^[14,15,22,39,46,64,69,70]

Figure 1 Zn isotope fractionation between soil/solution, root and shoot^[14,15,22,39,46,64,69,70]

图2 生长介质-根部-地上部的Cd同位素分馏特征^[16,17,71]

Figure 2 Cd isotope fractionation between soil/solution, root and shoot^[16,17,71]

(2) 对于根系吸收过程,共质体跨膜转运系统对重金属的吸收过程影响土壤-植物间的同位素分馏.低亲和力转运系统倾向于使同位素组成较轻的 Zn^{2+} 通过,该动力学分馏过程导致植物整体富集轻同位素;在缺Zn土壤条件下植物由高亲和力转运系统吸收Zn,禾本科植物分泌植物铁载体结合Zn重同位素并以PS-Zn形式吸收^[13],导致植物富集轻同位素的程度减小或轻微富集重同位素.而Cd是一种具有显著生理毒性的重金属元素,在植物根系缺少Cd特异性转运载体,因此植物根系主要通过低亲和力转运系统吸收Cd^[49],导致植物富集轻同位素.

(3) 在根部区室化和向地上部转运过程中,Zn重

图3 土壤-植物体系中锌/镉的主要迁移过程和同位素分馏

Figure 3 Main processes for Zn and Cd transport and isotope fractionation in soil-plant system

同位素与含O和N基团结合^[16]并被储存在根部生理活性较低的部位, Zn轻同位素具有较强迁移能力, 因此大部分植物地上部会相对根部富集轻同位素, 而部分植物根部由于存在植物铁载体^[15]或含S基团^[36]结合Zn轻同位素, 也会造成部分器官出现重同位素富集或轻同位素富集程度减小的情况; Cd耐性植物根部通过含S基团结合Cd轻同位素, 导致Cd重同位素的移动性增强, 因此地上部出现Cd重同位素的富集. Zn和Cd在植物体内移动性的差异, 反映出植物对Zn和Cd的不同转运和储存机制: 由于Cd具有生理毒性, 因此植物将移动性较强的轻同位素区室化于根部, 减少Cd向地上部的迅速迁移, 降低Cd对地上部光合作用等生理功能的影响.

4 总结与展望

土壤-植物体系中, Zn/Cd元素迁移转化所涉及的土壤根际过程、根系吸收过程和根部-地上部转运过程都会产生不同的同位素分馏现象. 土壤根际过程中, 土壤矿物对Zn, Cd的吸附解吸和植物根系活化影响土壤固相-液相的同位素分馏: 土壤固相倾向于结合Zn重同位素并导致Zn轻同位素在土壤溶液中富集, 而Cd重同位素倾向于被土壤固相释放进入土壤溶液,

其分馏程度受土壤pH、有机质等影响; 植物根系活化作用则导致Zn重同位素由土壤固相释放, 分馏程度较小(0.16‰~0.18‰)^[1]. 根系吸收过程中, 质外体吸收和共质体吸收转运系统决定植物的同位素组成: 质外体吸附Zn重同位素, 分馏程度约为0.17‰~0.96‰^[2], 共质体吸收过程中高亲和力转运系统基本不产生同位素分馏或略微富集Zn轻同位素, 低亲和力转运系统导致植物富集Zn轻同位素, 植物-土壤间Zn同位素分馏程度主要范围为-0.58‰~-0.06‰^[2-6]; 而植物根系主要通过低亲和力转运系统吸收Cd. 根部-地上部转运过程中, 根部和地上部的同位素分馏与锌镉的根部区室化作用和木质部运输有关: Zn重同位素被储存在根部而Zn轻同位素向地上部转运, 分馏程度主要为-0.79‰~0.25‰^[2-6]且与迁移距离等有关; 而Cd轻同位素在根部与巯基结合, 地上部富集Cd重同位素, 分馏程度为-0.01‰~1.03‰^[7-10].

土壤-植物体系中Zn和Cd同位素分馏特征和程度, 在示踪其迁移转化过程并揭示植物对其耐性和富集机制等方面具有重要作用. 但目前关于植物体内的Cd同位素分馏现象的研究还较为缺乏. 当前Cd同位素测定分析方法还处于发展阶段, 分离纯化过程步骤较为复杂; 植物样品中Cd含量偏低, 对植物

样品中Cd同位素组成的测定有很高要求, 因此需要通过改进校正方法以提高测试精度. 为完善Cd同位素分馏的研究, 还将通过研究植物不同组织、器官、细胞、亚细胞等水平的Cd同位素组成及分馏, 揭示植物对Cd的吸收、赋存机制; 研究植物根系活化对Cd

迁移及生物有效性的影响及其中产生的Cd同位素分馏, 揭示土壤中重金属的活化机制; 将土壤、植物中重金属同位素组成及分馏程度和岩石、沉积物、地表水等库的研究相结合, 完善重金属在各库间的迁移转化过程, 研究金属在各库间的分布.

参考文献

- Broadley M R, White P J, Hammond J P, et al. Zinc in plants. *New Phytol*, 2007, 173: 677–702
- Davis J G, Parker M B. Zinc toxicity symptom development and partitioning of biomass and zinc in peanut plants. *J Plant Nutr*, 1993, 16: 2353–2369
- Gallego S M, Pena L B, Barcia R A, et al. Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. *Environ Exp Bot*, 2012, 83: 33–46
- Lasat M M, Baker A, Kochian L V. Physiological characterization of root Zn^{2+} absorption and translocation to shoots in Zn hyperaccumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi*. *Plant Physiol*, 1996, 112: 1715–1722
- Küpper H, Mijovilovich A, Meyer-Klaucke W, et al. Tissue- and age-dependent differences in the complexation of cadmium and zinc in the cadmium/zinc hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* (Ganges ecotype) revealed by X-ray absorption spectroscopy. *Plant Physiol*, 2004, 134: 748–757
- Milner M J, Kochian L V. Investigating heavy-metal hyperaccumulation using *Thlaspi caerulescens* as a model system. *Ann Bot-London*, 2008, 102: 3–13
- Lu L, Tian S, Zhang M, et al. The role of Ca pathway in Cd uptake and translocation by the hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *J Hazard Mater*, 2010, 183: 22–28
- Baskaran M. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer, 2011
- Wiederhold J G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 2606–2624
- Meija J, Coplen T B, Berglund M, et al. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem*, 2016, 88: 293–306
- Weiss D J, Boye K, Caldeas C, et al. Zinc isotope fractionation during early dissolution of biotite granite. *Soil Sci Soc Am J*, 2014, 78: 171–179
- Houben D, Sonnet P, Tricot G, et al. Impact of root-induced mobilization of zinc on stable Zn isotope variation in the soil-plant system. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 7866–7873
- Arnold T, Kirk G J D, Wissuwa M, et al. Evidence for the mechanisms of zinc uptake by rice using isotope fractionation. *Plant Cell Environ*, 2010, 33: 370–381
- Aucour A M, Pichat S, Macnair M, et al. Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *Arabidopsis halleri* and nonaccumulator *Arabidopsis petraea*. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9212–9217
- Tang Y T, Cloquet C, Deng T H B, et al. Zinc isotope fractionation in the hyperaccumulator *Noccaea caerulescens* and the nonaccumulating plant *Thlaspi arvense* at low and high Zn supply. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8020–8027
- Wiggenhauser M, Bigalke M, Imseng M, et al. Cadmium isotope fractionation in soil-wheat systems. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 9223–9231
- Wei R F, Guo Q J, Wen H J, et al. Fractionation of stable cadmium isotopes in the cadmium tolerant *Ricinus communis* and hyperaccumulator *Solanum nigrum*. *Sci Rep*, 2016, 6: 24309
- Wei R F, Guo Q J, Wen H J, et al. An analytical method for precise determination of the cadmium isotopic composition in plant samples using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Methods*, 2015, 7: 2479–2487
- Kong J, Guo Q J, Wei R F, et al. Measurement and application of zinc stable isotope in environmental science (in Chinese). *Chin J Ecol*, 2017, 36: 1718–1726 [孔静, 郭庆军, 魏荣菲, 等. 锌稳定同位素分析方法及其在环境科学研究中的应用. *生态学杂志*, 2017, 36: 1718–1726]
- Liu Y Z, Xiao T F, Zhu J M. Cadmium isotopes and environmental tracing (in Chinese). *Earth Environ*, 2015, 43: 687–696 [刘意章, 肖唐付, 朱建明. 镉同位素及其环境示踪. *地球与环境*, 2015, 43: 687–696]
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6594–6600

- 22 Tang Y T, Cloquet C, Sterckeman T, et al. Fractionation of stable zinc isotopes in the field-grown zinc hyperaccumulator *Noccaea caerulea* and the zinc-tolerant plant *Silene vulgaris*. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9972–9979
- 23 Bermin J, Vance D, Archer C, et al. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chem Geol*, 2006, 226: 280–297
- 24 Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K, et al. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 4639–4654
- 25 Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, et al. Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, NOD-P-1, NOD-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 2005, 29: 95–106
- 26 Cloquet C, Carignan J, Libourel G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2525–2530
- 27 Xue Z C, Rehkamper M, Schonbachler M, et al. A new methodology for precise cadmium isotope analyses of seawater. *Analyt Bioanal Chem*, 2012, 402: 883–893
- 28 Stephan C H, Courchesne F, Hendershot W H, et al. Speciation of zinc in contaminated soils. *Environ Pollut*, 2008, 155: 208–216
- 29 Kabata-Pendias A, Sadurski W. Trace elements and compounds in soil. In: *Elements and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2004. 79–99
- 30 Shahid M, Dumat C, Khalid S, et al. Cadmium bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system. *Rev Environ Contam T*, 2017, 241: 73–137
- 31 Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Sorption–bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils. *J Hazard Mater*, 2013, 261: 725–732
- 32 Sauve S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 1125–1131
- 33 Wasylenko L E, Swihart J W, Romaniello S J. Cadmium isotope fractionation during adsorption to Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 140: 212–226
- 34 Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, et al. Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering. *Environ Pollut*, 2016, 216: 9–17
- 35 Jouvin D, Louvat P, Juillot F, et al. Zinc isotopic fractionation: Why organic matters. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 5747–5754
- 36 Fujii T, Albarede F. *Ab initio* calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants and soil. *PLoS One*, 2012, 7: e30726
- 37 Yang J, Li Y, Liu S, et al. Theoretical calculations of Cd isotope fractionation in hydrothermal fluids. *Chem Geol*, 2015, 391: 74–82
- 38 Bravin M N, Garnier C, Lenoble V, et al. Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 84: 256–268
- 39 Smolders E, Versieren L, Shuofei D, et al. Isotopic fractionation of Zn in tomato plants suggests the role of root exudates on Zn uptake. *Plant Soil*, 2013, 370: 605–613
- 40 Kupper H, Lombi E, Zhao F J, et al. Cellular compartmentation of cadmium and zinc in relation to other elements in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Planta*, 2000, 212: 75–84
- 41 Straczek A, Sarret G, Manceau A, et al. Zinc distribution and speciation in roots of various genotypes of tobacco exposed to Zn. *Environ Exp Bot*, 2008, 63: 80–90
- 42 Chen G, Liu Y, Wang R, et al. Cadmium adsorption by willow root: The role of cell walls and their subfractions. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 5665–5672
- 43 John S G, Geis R W, Saito M A, et al. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *thalassiosira oceanica*. *Limnol Oceanogr*, 2007, 52: 2710–2714
- 44 Aucour A M, Bedell J P, Queyron M, et al. Zn speciation and stable isotope fractionation in a contaminated urban wetland soil-*Typha latifolia* system. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8350–8358
- 45 Deng T H B, Coquet C, Tang Y T, et al. Nickel and zinc isotope fractionation in hyperaccumulating and nonaccumulating plants. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 11926–11933
- 46 Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, et al. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytol*, 2005, 165: 703–710
- 47 Pence N S, Larsen P B, Ebbs S D, et al. The molecular physiology of heavy metal transport in the Zn/Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000, 97: 4956–4960
- 48 Lacan F, Francois R, Ji Y C, et al. Cadmium isotopic composition in the ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 5104–5118
- 49 Redjala T, Sterckeman T, Morel J L. Cadmium uptake by roots: Contribution of apoplast and of high- and low-affinity membrane transport systems. *Environ Exp Bot*, 2009, 67: 235–242

- 50 Verbruggen N, Hermans C, Schat H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. *Curr Opin Plant Biol*, 2009, 12: 364–372
- 51 Carrier P, Baryl A, Havaux M. Cadmium distribution and microlocalization in oilseed rape (*Brassica napus*) after long-term growth on cadmium-contaminated soil. *Planta*, 2003, 216: 939–950
- 52 Clemens S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 2006, 88: 1707–1719
- 53 Zhang C H, Yin X M, Gao K H, et al. Non-protein thiols and glutathione S-transferase alleviate Cd stress and reduce root-to-shoot translocation of Cd in rice. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2013, 176: 626–633
- 54 Cobbett C, Goldsbrough P. Phytochelatins and metallothioneins: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis. *Annu Rev Plant Biol*, 2002, 53: 159–182
- 55 Jouvin D, Weiss D J, Mason T F M, et al. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: Evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 2652–2660
- 56 Coudera E, Mattielli N, Drouet T, et al. Transpiration flow controls Zn transport in *Brassica napus* and *Lolium multiflorum* under toxic levels as evidenced from isotopic fractionation. *C R Geosci*, 2015, 347: 386–396
- 57 Longnecker N E, Robson A D. Distribution and Transport of Zinc in Plants. Netherlands: Springer, 1993
- 58 Moynier F, Pichat S, Pons M L, et al. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chem Geol*, 2009, 267: 125–130
- 59 Ueno D, Iwashita T, Zhao F J, et al. Characterization of Cd translocation and identification of the Cd form in xylem sap of the Cd-hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Cell Physiol*, 2008, 49: 540–548
- 60 Hazama K, Nagata S, Fujimori T, et al. Concentrations of metals and potential metal-binding compounds and speciation of Cd, Zn and Cu in phloem and xylem saps from castor bean plants (*Ricinus communis*) treated with four levels of cadmium. *Physiol Plantarum*, 2015, 154: 243–255
- 61 Pallavicini N, Engstrom E, Baxter D C, et al. Cadmium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC-ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom*, 2014, 29: 1570–1584
- 62 Lu L, Tian S, Zhang J, et al. Efficient xylem transport and phloem remobilization of Zn in the hyperaccumulator plant species *Sedum alfredii*. *New Phytol*, 2013, 198: 721–731
- 63 Caldelas C, Dong S F, Araus J L, et al. Zinc isotopic fractionation in *Phragmites australis* in response to toxic levels of zinc. *J Exp Bot*, 2011, 62: 2169–2178
- 64 Arnold T, Markovic T, Kirk G J D, et al. Iron and zinc isotope fractionation during uptake and translocation in rice (*Oryza sativa*) grown in oxic and anoxic soils. *CR Geosci*, 2015, 347: 397–404
- 65 Isaure M P, Huguet S, Meyer C L, et al. Evidence of various mechanisms of Cd sequestration in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*, the non-accumulator *Arabidopsis lyrata*, and their progenies by combined synchrotron-based techniques. *J Exp Bot*, 2015, 66: 3201–3214
- 66 Tanaka K, Fujimaki S, Fujiwara T, et al. Cadmium concentrations in the phloem sap of rice plants (*Oryza sativa* L.) treated with a nutrient solution containing cadmium. *Soil Sci Plant Nutr*, 2003, 49: 311–313
- 67 Mendoza-Cozatl D G, Butko E, Springer F, et al. Identification of high levels of phytochelatins, glutathione and cadmium in the phloem sap of *Brassica napus*. A role for thiol-peptides in the long-distance transport of cadmium and the effect of cadmium on iron translocation. *Plant J*, 2008, 54: 249–259
- 68 Uraguchi S, Kamiya T, Sakamoto T, et al. Low-affinity cation transporter (*OsLCT1*) regulates cadmium transport into rice grains. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 20959–20964
- 69 Viers J, Oliva P, Nonell A, et al. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem Geol*, 2007, 239: 124–137
- 70 Aucour A M, Bedell J P, Queyron M, et al. Dynamics of Zn in an urban wetland soil-plant system: Coupling isotopic and EXAFS approaches. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 160: 55–69
- 71 Wei R, Guo Q, Yu G, et al. Stable isotope fractionation during uptake and translocation of cadmium by tolerant *Ricinus communis* and hyperaccumulator *Solanum nigrum* as influenced by EDTA. *Environ Pollut*, 2018, 236: 634–644

Summary for “土壤-植物体系中锌镉稳定同位素分馏研究进展”

Stable isotope fractionation of zinc and cadmium in soil-plant system: A review

Peng Zhang^{1,2}, Wenjun Yang^{1,2}, Tenghaobo Deng³, Yuanqing Chao^{1,2}, Shizhong Wang^{1,2*}, Rongliang Qiu^{1,2} & Yetao Tang^{1,2*}

¹ School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

² Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology (Sun Yat-sen University), Guangzhou 510275, China;

³ Public Monitoring Center for Agro-product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510275, China

* Corresponding authors, E-mail: wshzh2@mail.sysu.edu.cn; eestyt@mail.sysu.edu.cn

Stable isotope fractionation provides a useful tool for tracing the transfer of zinc (Zn) and cadmium (Cd) in the soil-plant system. Isotope fractionation processes include equilibrium fractionation, e.g. dissolution, complexation, precipitation, and kinetic fractionation, e.g. diffusion and evaporation. Therefore, isotope fractionation of metallic element can be used to study the mechanisms of metal translocation in biogeochemical cycling. With the development of multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), Zn and Cd isotopic composition in soil and plant samples can be accurately measured. The determination of Zn and Cd stable isotope ratios usually includes sample digestion, purification and mass discrimination correction. In the soil-plant system, plants are generally enriched with heavy Zn isotopes in comparison to soils, while roots are enriched with heavy Zn isotopes in comparison to shoots. For Cd, shoots are likely to be isotopically heavier than roots. The transport processes of Zn/Cd in the soil-plant system mainly involve transport in rhizosphere, root uptake and transport within plants. The adsorption and desorption of Zn/Cd by soil minerals can affect the metal mobility and the isotope fractionation between soil solid phases and soil solution. Heavy Zn isotopes are likely to be complexed, while light Zn isotopes are more mobile in soil solution. Conversely, soil minerals tend to adsorb light Cd isotopes, thereby resulting in an enrichment with heavy isotopes in the soil solution. Among the rhizospheric processes, the secretion of root exudates and the changes in pH also have an impact on the speciation and translocation of heavy metals, which lead to the release of heavy Zn isotopes into soil solution. Root uptake process is of pivotal importance for the determination of the isotopic composition of the whole plant. The diffusion of Zn^{2+} from the soil solution to the root surface leads to a light isotopes enrichment in plant. Heavy Zn isotopes are preferentially chelated or precipitated in the root apoplast. During the transport across the root cell membranes, the low-affinity transport leads to an enrichment with light isotopes in plant, while the high-affinity transport generates little or no isotope fractionation. Specific transporter of Cd in roots has never been found yet. Therefore, Cd may be took up mainly through low-affinity transport systems and thus be enriched in light isotopes in plants. The isotope fractionation between roots and shoots is related to the sequestration of Zn/Cd in roots and the xylem transport processes. The functional groups containing oxygen and nitrogen of organic acids in plant roots tend to chelate heavy Zn isotopes, with subsequent compartmentation in root vacuoles. The light Zn isotopes could be then loaded by the xylem and transferred to the aboveground parts. Interestingly, the intensity of isotope fractionation is mainly related to the transport distance in the xylem. Contrary to Zn, light Cd isotopes mainly bind to the thiol groups in roots, leading to the enrichment in heavy isotopes in shoots. The different behaviors between Zn and Cd in isotope fractionation in the soil-plant system could reflect the distinct accumulation and tolerance mechanisms of plants in response to Zn or Cd stress.

soil, plant, zinc, cadmium, stable isotope fractionation

doi: 10.1360/N972018-00417