叶面喷施锌或硒对生菜吸收镉的拮抗作用研究*

吕选忠　宫象雷　唐　勇
(中国科学技术大学化学系, 合肥　230026)

ANTAGONISTIC EFFECT OF FOLIAR APPLICATION OF Se OR Zn ON ABSORPTION OF Cd IN LETTUCE

Lu Xuanzhong　Gong Xianglei　Tang Yong
(*Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei　230026, China*)

关键词　镉; 锌; 硒; 拮抗
中图分类号　S153.4　　**文献标识码**　A

环境污染导致水和土壤中镉等重金属元素超标, 是多年来造成农产品质量不合格的重要原因之一。农作物中的重金属元素最终会通过食物链进入人体, 对人体造成危害。因此研究如何抑制农作物对镉的吸收在理论上和应用上都有重大意义, 前人也做了一些相关的工作[1~3]。

众所周知, 硒和锌是对人体有益的微量元素。缺硒会得各种各样的疾病, 研究还表明硒具有抗癌作用[4], 近年来人们对富硒食品做了大量的研究[5]; 锌是许多金属酶的重要组成部分, 并能激活多种酶, 因此锌在生物的正常代谢过程中起着重要作用。当镉与锌、硒共存的时候, 它们之间有复杂的相互作用。

植物中镉与锌的相互作用早就被人们所关注, 但没有得出一致的结论, Wagner 等[6]认为是协同效应, Alloway 等[7]认为是拮抗效应, Thomet 等[8]认为无相互作用。从目前检索到的文献看, 多数研究表明锌镉之间存在着拮抗作用。Herren 等[9]的研究表明培养液中锌浓度在 20～80 μmol L^{-1}之间时, 随着锌浓度的增加, 谷物中镉的含量降低。Chakravarty 等[10]的研究表明, 在锌等于或大于镉的浓度时, 锌可拮抗镉的毒性。在植物中硒对镉的作用研究相对较少, 已有的研究工作[11]表明, 当硒与镉在土壤中共存时, 硒对镉表现出拮抗作用。

本文模拟镉污染的土壤条件下种植生菜, 用叶面喷施的方法对生菜进行富锌富硒强化培植, 研究了锌、硒对镉的拮抗作用; 又用连续浸取法对镉在生菜中的存在形态进行了分析, 通过与空白样的比较, 初步探讨了锌、硒与镉相互作用的机理。

1　试验方法

1.1　盆栽试验

在直径 40 cm、深 30 cm 的盆里施加 $CdCl_2$, 使镉的浓度达到其在土壤污染的平均值 20 mg kg^{-1} (大致相当于使农作物减产 10 %的含量)。在镉污染的土壤里种植生菜, 共分空白、喷硒、喷锌三组, 每组设 6 个平行样。15 d 后, 生菜长到足够的长度, 开始在生菜叶面分别喷施 500 μmol L^{-1}的锌或硒(主要成分分别是 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 或 Na_2SeO_3的营养液)。每周喷施 1 次, 分 5 次完成, 每株每次喷施 300 ml。样品采集后, 先用蒸馏水反复冲洗, 再用去离子水冲洗。冲洗后的去离子水, 测其电导率, 直至与冲洗前的去离子水电导率近似相等时, 可认为生菜表面的锌、硒已被彻底洗去。将样品切成 1～2 mm^2细块备用。

1.2　连续浸取法浸取镉

准确称取 2.000 g 鲜样, 置于烧杯中, 加入37.5 ml 提取剂, 使样品保持浸透状态, 并在 30 ℃恒温箱中放置过夜(约 17～18 h), 次日回收提取液, 再加入同体

* 作者简介: 吕选忠(1951～), 男, 副教授, 主要研究方向有生态环保、绿色化学及环境化学等, 发表论文 40 多篇, 编著有《元素生物学》等 5 本书。
E-mail: lszx@ustc.edu.cn; 电话: 0551-3606658
收稿日期: 2005-04-20; 收到修改稿日期: 2005-07-13

积的同样提取液,浸取 2 h 后再回收提取液,重复 2 次,即在 24 h 内提取 4 次,集 4 次提取液(共150 ml)于烧杯中,提取液经蒸干硝化后测定 Cd 的含量[12]。提取剂及提取顺序为 80 %乙醇、去离子水、1 mol L^{-1}氯化钠溶液、2 % 醋酸、0.6 mol L^{-1}盐酸。

根据已有工作成果[13]可知,由于金属在不同提取剂中的溶解度有很大差别,故不同提取剂的提取物反映了镉等重金属的存在形态,其中乙醇提取态(F_E)提取以硝酸盐、氯化物为主的无机盐以及氨基酸盐,去离子水(F_W)提取水溶性有机酸盐、重金属一代磷酸盐 $M(H_2PO_4)_2$等(其中 M 代表重金属 Cd,下同),氯化钠溶液提取(F_{NaCl})果胶酸盐,与蛋白质结合态或呈吸着态的重金属等,醋酸提取(F_{HA})难溶于水的重金属磷酸盐,包括二代磷酸盐($MHPO_4$)、正磷酸盐($M_3(PO_4)_2$)等,盐酸提取(F_{HCl})草酸盐等。

1.3　测定仪器与方法

镉的测定:Plasma Quad 3 等离子体质谱仪;锌的测定:Autoscan Advantage 等离子体原子发射光谱仪;硒的测定:AFS-230a 型双道原子荧光光度计。

2　结果与讨论

2.1　锌和硒的富集

试验数据表明,在镉污染的条件下,喷硒生菜吸收的硒比不喷硒的增加了 1 213 %,喷锌生菜吸收的锌较不喷锌的增加了 117 %(表 1)。

表 1　生菜中 Zn、Se 的含量(mg kg^{-1})

处理	Se	Zn	增加百分比(%)
空白	0.08 ±0.00	6.68 ±0.06	
施 Zn		14.40 ±0.10	117
施 Se	1.09 ±0.01		1 213

2.2　锌对镉的拮抗作用

试验结果表明,喷施锌对镉的吸收具有明显的拮抗作用,喷施锌使镉的吸收降低了 37.01 %(表 2)。其中醋酸浸取态镉、盐酸浸取态镉含量都有降低,以氯化钠浸取态(蛋白质态)镉含量降低最显著(图 1)。

Hill 和 Matrone[14]早在 1970 年就首先指出:化学物理性质相近的生命必需元素与有毒的重金属元素之间存在生物学上的重要相互作用。Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 有非常相近的化学性质:它们有相似的外层电子结构,都有充满电子的 d 轨道,并且都有两个外层 s 电子,它们的稳定价态都是正二价,因此 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 可以互相竞争进入生物细胞上的结合位点。镉进入植物体内后可与功能蛋白质相结合,占据酶的活性位置,使酶活性受到影响,镉可取代许多锌酶中的锌。

表 2　生菜各浸取态中镉的含量(mg kg^{-1})

处理	F_E	F_W	F_{NaCl}	F_{HA}
空白	0.196 ±0.005	0.066 ±0.001	0.524 ±0.012	0.252 ±0.008
施 Se	0.198 ±0.006	0.050 ±0.003	0.360 ±0.009	0.125 ±0.005
施 Zn	0.192 ±0.003	0.049 ±0.001	0.506 ±0.007	0.128 ±0.005

处理	F_{HCl}	F_R 1)	提取总量	Cd 降低
空白	0.078 ±0.002	ND 2)	1.116	
施 Se	0.030 ±0.001	ND	0.763	31.63 %
施 Zn	0.053 ±0.007	ND	0.703	37.01 %

1) F_R:残渣态;2) ND: < 0.01mg kg^{-1}

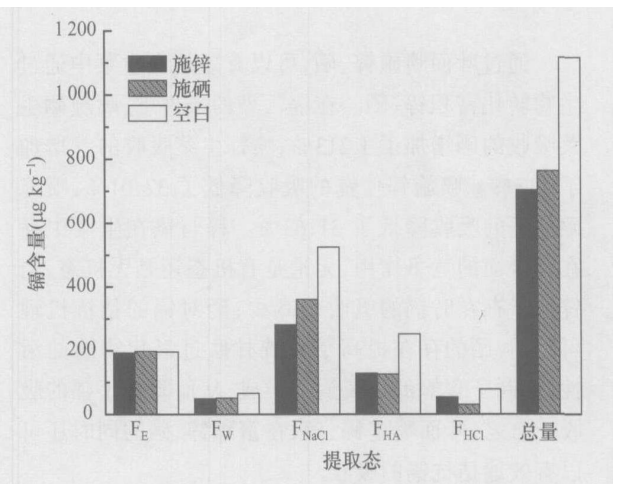

图 1　喷施锌、硒生菜与不喷施锌、硒生菜各提取态镉含量比较

本试验表明:在生菜中,当锌大量存在时,以蛋白质形态存在的镉含量显著降低,这说明生菜中当锌大量存在时抑制了镉取代锌;磷酸盐态的镉降低,可能是由于镉和锌的化合价相同、离子半径相近导致的置换作用。当锌大量存在时,无论是有机态还是无机态的镉含量都显著降低,说明锌和镉在生菜中存在全面竞争的相互作用,即锌对镉的吸收有拮抗作用。

2.3　硒对镉的拮抗作用

试验结果表明,喷施硒对镉的吸收具有明显的拮抗作用,使镉的吸收降低了 31.63 %(表 2)。其中氯化钠浸取态、醋酸浸取态和盐酸浸取态镉含量都有降低,以氯化钠浸取态(蛋白质态)镉含量降低最

显著,醋酸浸取态(磷酸盐)镉次之(图 1)。这与锌拮抗镉的顺序相同,所不同的是蛋白质态的镉降低的不如锌组明显。在动物试验中,有人认为硒对镉的拮抗作用的机理是形成了 Se-Cd 复杂化合物,这个解释显然不适用于植物实验。因为硒是谷胱甘肽过氧化物酶的活性中心,谷胱甘肽过氧化物酶在消除生物体内自由基的作用中发挥着巨大作用。有研究表明,当硒的含量小于 300 mg kg^{-1}时,大蒜中的硒全部以谷胱甘肽过氧化物酶的衍生物形态存在[5]。根据本试验结果,可以假设硒对镉的拮抗作用机理是:硒的增加,提高了谷胱甘肽过氧化物酶的活性,从而抑制了镉金属酶的形成,导致镉含量降低。至于磷酸盐态镉的降低,目前还无法给出合理的解释,尚需进一步研究。

3 结 论

通过叶面喷施锌、硒,可以有效地在生菜中通过生物转化富积锌、硒。在镉污染的条件下,喷施硒生菜吸收的硒增加了 1 213 %,喷锌生菜吸收的锌增加了 117 %。喷施锌使镉的吸收降低了 37.01 %,喷施硒使镉的吸收降低了 31.63 %。锌与镉在生菜中存在着全面的竞争作用,无论是有机态还是无机态,当锌大量存在时镉的吸收就减少;硒对镉的拮抗机理可能是:硒的存在提高了谷胱甘肽过氧化物酶的活性,抑制了含镉的金属酶的形成,从而降低了镉的吸收。总之,叶面喷施锌、硒,在富积锌、硒的同时还可以有效地拮抗镉的吸收。

参 考 文 献

[1] 周东美,郑春荣,陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究. 土壤学报, 2002, 39(1): 29～36

[2] Liao M, Xie X M. Cadmium release in contaminated soils due to organic acids. Pedosphere, 2004, 14(2): 223～228

[3] 蒋先军, 骆永明, 赵其国, 等. 重金属污染土壤的植物修复研究 Ⅰ. 金属富集植物 *Brassics juncea* 对铜, 锌, 铅, 镉污染的响应. 土壤, 2000, 37(2): 71～74

[4] Gavin E A, Helmut S. The biochemistry of selenium and the glutathione system. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2001, 10:153～158

[5] Ip C, Birringer M, Block E, *et al*. Chemical speciation influences comparative activity of selenium-enriched garlic and yeast in mammary cancer prevention. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 2 062～2 070

[6] Wagner G J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. Adv. Agron., 1993, 1: 173～212

[7] Alloway B. Heavy Metals in Soil. London: Blackie Academic Professional, 1995. 368

[8] Thomet U, Vogel E, Krahenbuhl U. The uptake of cadmium and zinc by mycelia and their accumulation in mycelia and fruiting bodies of edible mushrooms. Eur. Food Res. Technol., 1999, 209: 317～324

[9] Herrren T, Feller U. Transport of cadmium via xylem and phloem in maturing wheat shoots: Comparison with the translocation of zinc, strontium and rubidium. Annals of Botany, 1997, 80: 623～628

[10] Chakravarty B, Srivastava S. Effect of cadmium and zinc interaction on metal uptake and regeneration of tolerant plants in linseed. Agriculture Ecosystems and Environment, 1997, 61: 45～50

[11] He P P, Lu X Z, Wang G Y. Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables. Environment International, 2004, 30: 167～172

[12] 许嘉琳,鲍子平,杨居荣, 等. 农作物体内铅、镉、铜的化学形态研究. 应用生态学报, 1991, 2(3): 244～248

[13] Antonoviics I, Bradshow A D, Turner R G. Heavy metal tolerance in plants. Advances in Ecological Research, 1971, 7: 81～85

[14] Hill C, Matrone G. Chemical parameters in the study of in vivo and in vitro interactions of transition elements. Fed. Proc., 1970, 29(4): 1 474～1 481