

沉积物中典型氧化物矿物吸附的镉对芦苇的生物有效性研究

王赫^{1,2}, 贾永锋^{1*}, 刘利¹, 朱慧杰^{1,2}, 吴星^{1,2}, 王淑莹^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 选用沉积物中 5 种典型氧化物矿物: 针铁矿、磁铁矿、三水铝石、氧化铝、二氧化锰, 以水培法和单一矿物吸附 Cd 为培养基质, 以芦苇为受试植物, 研究环境中不同化学形态 Cd 即吸附在不同矿物表面 的生物有效性差别. 经过 45 d 的培养, 发现矿物吸附的 Cd 被芦苇吸收富集, 不同形态 Cd 的富集强度不同, 根组织富集量 72.70 ~ 320.44 mg·kg⁻¹, 并遵循以下规律: Al(OH)₃ > Al₂O₃ > Fe₃O₄ > MnO₂ > FeOOH. Cd 的富集特征反映了不同矿物吸附 Cd 能力和稳定性的差异. 通过采用 3 种低分子量有机酸对 Cd 的解吸, 评价了这几种矿物对镉的吸附强度. 结果表明, Cd 的解吸量遵循如下规律: 乙酸、苹果酸: Al(OH)₃ > Fe₃O₄ > Al₂O₃ > FeOOH > MnO₂; 柠檬酸: Al(OH)₃ > Al₂O₃ > Fe₃O₄ > FeOOH > MnO₂. 这与芦苇对各种矿物吸附镉的富集程度顺序基本一致. Cd 的化学形态是影响其生物有效性的重要因素.

关键词 镉; 氧化物; 吸附; 解吸; 生物有效性

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06- -

Bioavailability of Adsorbed Cd on Typical Oxides of Sediment in *Phragmites australis*

WANG He^{1,2}, JIA Yong-feng¹, LIU Li¹, ZHU Hui-jie^{1,2}, WU Xing^{1,2}, WANG Shu-ying^{1,2}

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Effects of different chemical speciation (e.g., adsorbed on different metal oxides) in environment on Cd bioavailability were studied. Goethite, magnetite, gibbsite, alumina, and manganese oxide were chosen as representatives of oxides commonly present in sediment. In cultivar system, Hoagland solution was used as nutrition supply, and single metal oxide adsorbed Cd as the only source of contamination and *Phragmites australis* was induced to study Cd bioaccumulation. After 45-day cultivation, Cd was uptake and accumulated in *P. australis*, with different bioaccumulation from 72.70 mg·kg⁻¹ to 320.44 mg·kg⁻¹ which in root followed degressive order: Al(OH)₃ > Al₂O₃ > Fe₃O₄ > MnO₂ > FeOOH. Acetic acid, malic acid and citric acid were used to demonstrate the variation of desorption of Cd from different oxides which indicated the adsorption ability and stability. Desorption of Cd by acetic acid and malic acid followed the descending order: Al(OH)₃ > Fe₃O₄ > Al₂O₃ > FeOOH > MnO₂; by citric acid was Al(OH)₃ > Al₂O₃ > Fe₃O₄ > FeOOH > MnO₂, which was consistent with the Cd accumulation in root. The chemical speciation was the main factor to affect the bioavailability of Cd.

Key words cadmium; oxides; adsorption; desorption; bioavailability

镉是一种有毒重金属元素, 20 世纪初发现镉以来, 镉的产量逐年增加, 大量的 Cd 通过“工业三废”进入环境, 造成了严重的 Cd 污染^[1]. 水体是 Cd 的重要汇, 进入水环境中的 Cd 主要与水体中的颗粒物结合, 通过吸附、络合、(共)沉淀等物理、化学作用在沉积物中富集, 因此沉积物中的 Cd 浓度远远高于上覆水体^[2]. 沉积物是有机质和各种氧化物矿物组成的混合物, 沉积物中的金属矿物的比表面积较大、具多微孔结构和大量吸附位点, 导致沉积物中大量镉吸附在金属矿物表面^[3~6].

针铁矿 (Goethite, FeOOH)、磁铁矿 (Magnetite, Fe₃O₄)、三水铝石 (Gibbsite, Al(OH)₃)、氧化铝 (Alumina, Al₂O₃) 和二氧化锰 (Manganese oxide,

MnO₂) 是沉积物中主要的氧化物矿物, 对镉具有较强的吸附能力. 由于表面结构、活性位点密度等不同, 造成对镉的吸附能力和稳定性不同, 进而吸附在其表面的 Cd 生物有效性也不同. 低分子量有机酸 (LMWOAs) 是广泛存在于沉积物中的含有羧基的小分子碳水化合物, 可与镉形成螯合物, 由于植物和微生物的代谢活动, 植物根际的有机酸含量可高达 10 mmol 级^[7,8]. 由于 Cd 与不同矿物的吸附强度和稳定

收稿日期: 2008-07-06; 修订日期: 2008-09-02
基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 国家自然科学基金项目 (40773076)
作者简介: 王赫 (1980 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染生态学及环境化学. E-mail: he.wangworld@yahoo.com.cn
* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

性的不同, LMWOAs 对 Cd 的解吸也存在差异。

重金属的生物有效性是指环境中的重金属污染物在生物传输和生物反应中被利用的程度^[9], 包括毒性效应和被生物吸收的性质^[10]。生物有效性是一个复杂的动态过程, 包括物理化学作用驱动的解吸(desorption process)和生理学作用驱动的吸收(uptake process) 2 个过程^[11]。本研究以芦苇为受试植物, 培养介质中以氧化物吸附态的 Cd 为唯一污染物, 利用植物对 Cd 的吸收直接衡量其生物有效性, 将解吸和吸收 2 个过程相结合, 并利用 LMWOAs 对不同形态 Cd 解吸的差异来评价不同矿物吸附 Cd 的生物有效性。

1 材料与方法

1.1 金属矿物吸附实验

1.1.1 供试药品

5 种矿物: 针铁矿(Goethite, α -FeOOH)、磁铁矿(Magnetite, Fe_3O_4)、三水铝石(Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$)、氧化铝(Alumina, Al_2O_3) 和二氧化锰(Manganese, MnO_2) 购于天津博迪化学试剂公司, 经 XRD 检测纯度 > 90%。

Cd 储备液, 为 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 用蒸馏水配制。

实验中所有容器均经 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸浸泡超过 24 h, 蒸馏水清洗 3 遍。

1.1.2 吸附实验

采用批次实验的方法, 向容积为 2.5 L 的陶瓷水培罐中分别加入氧化物矿物 100 g, 2 L 营养液, 用 NaOH 和 HNO_3 调节酸度至 pH 5.5, 搅拌状态下加入 50 mL Cd 储备液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Cd 吸附量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。悬浮液中 Cd 的总浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。机械搅拌下平衡 24 h。

1.2 水培实验

二年生芦苇幼苗购于北京林洁天禾生态花卉中心, 清洗根部, 在 10% Hoagland 营养液中暂养 3 周。Hoagland 营养液配方(pH 5.5 ± 0.2): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $3.57 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; H_3BO_3 $2.31 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $2.14 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; KH_2PO_4 $9.68 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; KNO_3 $2.55 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ $1.04 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; FeCl_3 $6.83 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $7.69 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; MoO_3 $1 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1×10^{-5}

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

选择长势一致的幼苗(植株高度约 25 cm)移栽于前述吸附了 Cd 的培养介质中, 在温室(自然光)培养, 每组处理重复 3 次。培养过程中, 定期向水培罐中添加营养液, 保证植物营养供给。

1.3 pH 跟踪监测

氧化物矿物基质制备和植物移栽前均调节 pH 5.5, 在富集实验过程中定期检测培养介质中 pH 变化。

1.4 根胶膜金属的 DCB 提取实验

根系表面金属含量采用改良的柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠法(DCB)^[12, 13]。将芦苇根系用蒸馏水清洗 2 遍, 再用去离子水($18.2 \text{ M}\Omega$)清洗 1 遍, 放于 30 mL 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和碳酸氢钠(NaHCO_3 , $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合溶液中, 加入 0.6 g 连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 25°C 摇床反应 60 min 后, 转移到 50 mL 容量瓶中定容, 测定其金属含量。

1.5 重金属含量测定

富集 45 d 以后, 将植物样品用蒸馏水清洗 2 遍, 留出部分根系用作 DCB 提取, 其余分成根、茎、叶三部分 105°C 杀青 20 min, 恒温(80°C)烘干至恒重。烘干的植物样品用 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (3/1, 体积比) 消煮, 150°C 加热 2 h, 210°C 1 h, 然后用 5% HNO_3 溶解、转移、定容。植物各部分及 DCB 提取根系金属浓度用原子吸收分光光度法测定, 标准物质(桃叶, GBW08501)检验整个消煮及测定过程的准确性。

根系生物富集系数(BCF) = 根中镉含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 干重) / 培养介质中镉含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 干重)

1.6 解吸实验

用低分子量有机酸模拟根际分泌物, 考察根际微环境中有机酸对吸附在矿物表面 Cd 的解吸, 为解释不同形态 Cd 的生物有效性的差异提供依据。氧化物属矿物吸附实验同上, 平衡 24 h, 分别加入 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸、乙酸和苹果酸(加入前用 NaOH 调节 pH 5.5)置于摇床(25°C , 180 r/min)进行解吸动力学实验, 支持电解质为 Hoagland 营养液, 固液比为 1:20 (g/mL), 反应期间保持 pH 5.5。

2 结果与讨论

2.1 Cd 在芦苇各部分的分布

本研究中矿物的吸附量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附平

衡后测得上清液中 Cd 的残留浓度 $\ll 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即 Cd 几乎完全吸附.培养 45 d 体系的 pH 变动范围在 5.5 ~ 6.4 之间,各矿物培养体系均略有升高,处理间无显著差异.本实验以 Hoagland 营养液作为营养物质的供给,单一矿物模拟沉积物中的矿物组分,用植物体各部分 Cd 的富集直接评价其生物有效性,简化了复杂的沉积物体系.

不同形态的 Cd 对芦苇的有效性不同,植物不同部位对 Cd 的富集也有差异(图 1).芦苇对吸附在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的 Cd 富集最多,其次是 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 ,富集最少的是与 FeOOH 和 MnO_2 结合的 Cd.芦苇根部 Cd 的富集量(以干重计)为 $72.70 \sim 320.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 1),远高于矿物介质的 Cd 含量($50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),富集系数(BCF)均 > 1 (1.45 ~ 6.41),且根部的富集量接近地上部的 10 倍,各处理 Cd 富集遵循以下规律:根 $>$ 根表(DCB) $>$ 茎 $>$ 叶.对芦苇根系表面 Cd 的 DCB 提取可知, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 介质中根系表面 Cd 含量较高($30 \sim 35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); FeOOH 、 MnO_2 根表面 Cd 含量较少(图 1).

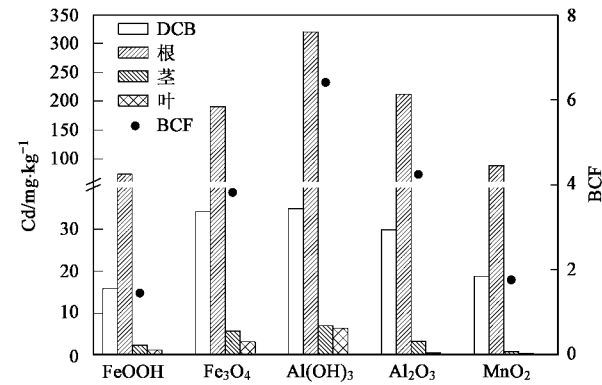


图 1 芦苇各部分 Cd 含量
Fig.1 Cd concentration in *P. australis*

芦苇是一种大型多年生挺水植物,依靠根系从沉积物中吸收营养元素^[14],污染物也通过根系吸收并富集于根部^[15],因此 Cd 向地上部的转移量较小($< 5\%$).芦苇根系发达,具多年生横走根茎,根系富集大量重金属元素对沉积物中的重金属污染物起固定作用;向地上部转移量少,可以避免富集了重金属的植物茎叶被动物啃食,重金属再次进入食物链^[15].此外,芦苇还具备生物量大、对重金属耐受性强等特点,作为构建人工湿地和处理矿山废水废渣的重要修复植物^[16].因此,研究芦苇对不同赋存形态 Cd 的有效性有重大的现实意义.

柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠法(DCB)是

目前广泛使用的根胶膜重金属提取方法^[17].芦苇根胶膜的主要成分为菱铁矿^[18],主要是由于根系呼吸作用释放的活性氧与周围铁、锰等元素在根系表面形成无定形或结晶(氢)氧化物^[19].这些金属氧化物的比表面积较大、吸附活性高,与环境中的重金属污染物通过吸附、络合、共沉淀等作用结合,进而影响重金属的环境行为^[20].目前,根胶膜对环境重金属的生物有效性及其保留机制的影响还存在争议^[21~26],有学者认为根胶膜的存在起屏障(barrier)的作用,抑制植物对重金属的吸收^[21~24];另有学者认为,根胶膜能暂时截留重金属,使其大量富集在根际周围,当环境条件改变或在生物代谢作用下,这部分重金属将转变为有效态被植物吸收^[19,25,26].本研究中,不同矿物培养体系 DCB 提取态 Cd 含量与根富集的 Cd 含量显著正相关($p < 0.05$),因此根胶膜对 Cd 起到截留作用.在自然的水-沉积物环境中,芦苇等修复植物的根系截留重金属使其大量富集,一方面起到植物固定的作用(phytostabilisation),同时,环境条件改变时促进重金属在植物体内富集,提高了修复效率.

沉积物中的重金属由于无机及有机胶体对阳离子的吸附、配位体交换、络合等作用与沉积物中的不同组分结合,因此,重金属的生物有效性与其赋存形态密切相关.用单一或连续提取法抽提沉积物中的重金属,是利用不同形态重金属的理化性质推测生物学问题,具有一定理论基础.但是,生物体是复杂的有机体,不同生物体、不同环境、生物体的不同生长阶段等因素都会影响污染物的吸收,显然用化学方法预测和评价只考虑了化学吸附/解吸过程,而未考虑生物吸收平衡.本研究为阐明沉积物中何种形态的重金属可被植物富集,不同赋存形态的富集强度如何,参考化学连续提取法将沉积物中 Cd 形态进行划分,实验室模拟矿物吸附态,用植物富集量直接评价不同矿物吸附产生的生物有效性差异,简化了环境条件,更准确地量化了 Cd 的生物有效性.

芦苇对不同矿物吸附的 Cd 富集特征体现了 Cd 的赋存形态对生物有效性的影响.由于不同矿物自身理化性质的差异造成其对 Cd 的吸附容量和稳定性不同.影响矿物吸附能力主要有以下因素:首先,矿物主要通过自身羟基与 Cd 络合,因此羟基数量对吸附能力起决定作用.其次,比表面积和吸附位点影响矿物的吸附性能,比表面积较大,吸附位点较多的矿物表面性质更加活跃,吸附能力强^[19,27,28].第三,矿物表面零质子状态点 pH_{zpc} 也与重金属的吸附相

关,当环境中 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时,矿物表面带负电,增加了金属阳离子的静电引力,吸附相对容易. 铁矿物的比表面积较大,吸附位点较多,吸附容量大于铝矿物. 此外,铁矿物(硝酸盐, $\text{pH} 7 \sim 8$)和铝矿物(硝酸盐, $\text{pH} 9 \sim 9.5$)的 pH_{zpc} 不同^[19, 27], 本研究中体系 $\text{pH} 5.5 \sim 6.4$, 低于铁、铝矿物的 pH_{zpc} , 且与含铁矿物 pH_{zpc} 较接近, 因此铁矿物对 Cd (阳离子)的排斥较小, 吸附性能强于含铝矿物^[29]. 而且,含铝化合物刺激植物根系过量分泌有机酸、糖类、氨基酸等代谢物进而增加了 Cd 的溶解性和迁移性^[29, 30]. 综上, 吸附在含铝矿物上的 Cd 的生物可利用性最高(图 1). 沉积物中的锰氧化物含量大大低于铁氧化物, 但锰氧化物的比表面积较大、零质子状态点的 pH 较低, 在相同的环境条件下, 吸附在锰氧化物表面的 Cd 更加稳定^[6, 31, 32]. 因此锰氧化物在环境中的作用不容忽视^[33, 34].

2.2 有机酸对矿物结合态 Cd 的生物有效性的影响

由图 2~4 可知,有机酸对吸附在不同矿物上 Cd 的解吸存在差异,乙酸、苹果酸对不同矿物表面 Cd 的解吸规律相似即: $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{FeOOH} > \text{MnO}_2$; 而柠檬酸为: $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeOOH} > \text{MnO}_2$, 柠檬酸对 Cd 的解吸规律与芦苇对 Cd 吸收规律表现出明显的一致性. 这说明不同矿物吸附 Cd 由于吸附强度不同, 在根系分泌物作用下的解吸也不同, 因此造成生物有效性差异. 解吸量最大的是铝矿物, 其次为铁矿物, 锰矿物解吸最少, 这与金属矿物的吸附稳定性相关.

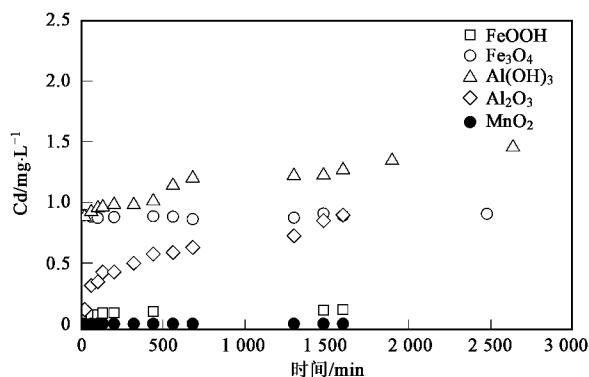


图 2 乙酸对不同矿物吸附 Cd 解吸的影响

Fig. 2 The influence of acetic acid on desorption of Cd associated with different minerals

有机酸种类也对解吸也产生很大影响, 各种矿物的解吸量: 柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 乙酸. 3 种有机酸电离分别具有 1、2、3 个羧基, 羧基越多, Cd 解吸量越

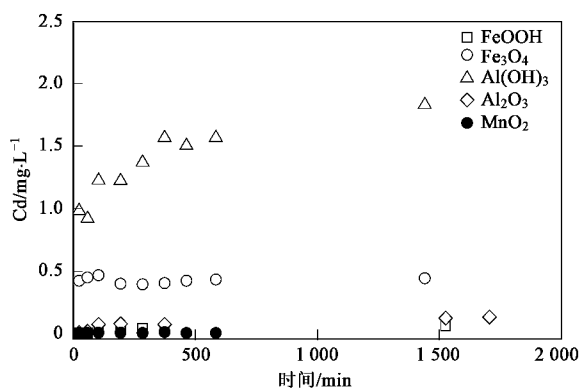


图 3 苹果酸对不同矿物吸附 Cd 解吸的影响

Fig. 3 Influence of malic acid on desorption of Cd associated with different minerals

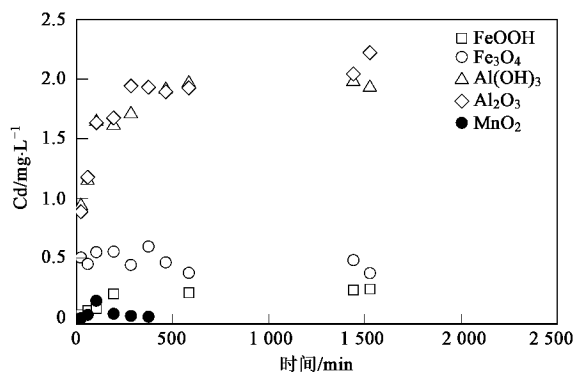


图 4 柠檬酸对不同矿物吸附 Cd 解吸的影响

Fig. 4 Influence of citric acid on desorption of Cd associated with different minerals

大. 乙酸电离产生 1 个羧基, 与金属形成单齿螯合物, 而苹果酸和柠檬酸电离产生 2 或 3 个羧基, 与金属形成 5 或 6 元环结构^[34]. 这种螯合的稳定性强于单齿螯合, 因此苹果酸和柠檬酸的解吸效率强于乙酸. 同时, 有机酸电离常数也是影响解吸效率的重要因素. 3 种酸 $\log K$: 乙酸(1.60) $<$ 苹果酸(5.40) $<$ 柠檬酸(7.98)^[35], 有机酸与金属的络合容量与 $\log K$ 成正比, 有机酸与金属络合越稳定, 金属解吸越多^[36]. 因此, 在本研究中柠檬酸的解吸量最大, 其次为苹果酸、乙酸.

3 结论

(1) 实验采用沉积物中 5 种常见氧化物矿物, 水培法培养, 考察了不同矿物吸附形态 Cd 的生物有效性, 简化了复杂的沉积物体系, 用芦苇对 Cd 的富集直接评价其生物有效性, 结合有机酸解吸实验解释有效性差异的可能原因. 结果表明, 芦苇对吸附在

含铝矿物表面的 Cd 吸收最多 ,其次为铁锰矿物 .不同矿物吸附 Cd 的强度和稳定性不同 ,造成了生物有效性的差异 .可能对 Cd 的吸附解吸产生影响的是植物根系分泌的有机酸 ,不同矿物中 Cd 的解吸量遵循如下规律 ,乙酸、苹果酸 : $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{FeOOH} > \text{MnO}_2$;柠檬酸 : $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeOOH} > \text{MnO}_2$.柠檬酸解吸规律与芦苇对 Cd 的吸收规律相吻合 .有机酸本身性质 ,如羧基数量、电离常数也影响 Cd 解吸量 ,因此 Cd 的解吸量 :柠檬酸 > 苹果酸 > 乙酸 (图 2 ~ 4) .

(2) 环境中不同形态 Cd 的生物有效性不同 ,吸附在矿物表面的 Cd 能够被植物吸收转变为“有效态” ,造成了 Cd 在水体-沉积物界面迁移、释放 .在今后的研究中 ,应用 X-光吸收精细结构等光谱学手段 ,定性表征重金属在环境中的行为及有效态金属在植物体内的迁移转化 ,深入探讨重金属形态转化及其生物有效性的内在联系 .

参考文献 :

[1] Nriagu J O. Cadmium in atmosphere and in precipitation [M]. In : Nriagu J O. Cadmium in the environment part 1 , Ecological Cycling [C]. John Wiley & Sones , 1980 . 71-114 .
[2] Martin J M , Nirel P , Thomas A J. Sequential extraction techniques : Promises and problems [J]. Mar Chem , 1987 , 22 : 313-341 .
[3] Algan O , Balkis N , Cagatay M N , et al . The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara Sea , Turkey [J]. Environ Geol , 2004 , 46 : 932-950 .
[4] Alomary A A , Belhadj S. Determination of heavy metals (Cd , Cr , Cu , Fe , Ni , Pb , Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure [J]. Environ Monit Assess , 2007 , 135 : 265-280 .
[5] Dong D M , Liu L , Hua X Y , et al . Comparison of lead , cadmium , copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings [J]. Microchem J , 2007 , 85 : 270-275 .
[6] Majewska M , Kurek E , Rogalski J. Microbially mediated cadmium sorption/desorption processes in soil amended with sewage sludge [J]. Chemosphere , 2007 , 67 : 724-730 .
[7] Turner A , Le Roux S M , Millward G E. Adsorption of cadmium to iron and manganese oxides during estuarine mixing [J]. Mar Chem , 2008 , 108 : 77-84 .
[8] 丁永祯 ,李志安 ,邹碧 ,等 . 红壤中镉在有机酸作用下的解吸行为 [J]. 应用生态学报 , 2006 , 17 (9) : 1688-1692 .
[9] Benson W H , Alberts J J , Allen H E , et al . Bioavailability : physical , chemical , and bioavailability interactions [M]. Boca Patton , Lewis Publishers , 1994 . 63-71 .
[10] Nelson A T. Use of Biomonitoring of Control Toxics in the US , EPA/ 600/R-3-157 Fish Physiology , Toxicology and Water Quality Management [R]. Proceedings of an International Symposium Sacramento , California , USA , Sep 1993 . 18-19 .

[11] Mccarty L S , Mackay D. Enhancing ecotoxicological modeling and assessment body residues and modes of action [J]. Environ Sci Technol , 1993 , 27 : 1719-1728 .
[12] Otte M L , Rozema J , Koster L , et al . Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L. : interaction with zinc uptake [J]. New Phytol , 1989 , 111 : 309-317 .
[13] Taylor G J , Crowder A A. Uptake and accumulation of copper , nickel , and iron by *Typha latifolia* grown in solution culture [J]. Can J Bot , 1983 , 61 : 1825-1830 .
[14] Baldantoni D , Alfani A , Tommasi P D , et al . Assessment of macro and microelement accumulation capability of two aquatic plants [J]. Environ Pollut , 2004 , 130 : 149-156 .
[15] Stoltz E , Greger M. Accumulation properties of As , Cd , Cu , Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings [J]. Environ Exp Bot , 2002 , 47 : 271-280 .
[16] Judith S W , Terry G , Peddrick W. Interaction of metals affect their distribution in tissues of *Phragmites australis* [J]. Environ Pollut , 2004 , 131 : 409-415 .
[17] 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 [J]. Aquat Bot , 1998 , 61 : 55-67 .
[18] Hansel C M , La Force M J , Fendorf S , et al . Spatial and Temporal Association of As and Fe Species on Aquatic Plant Roots [J]. Environ Sci Technol , 2002 , 36 : 1988-1994 .
[19] Liu H J , Zhang J L , Zhang F S. Role of iron plaque in Cd uptake by and translocation within rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in solution culture [J]. Environ Exp Bot , 2007 , 59 : 314-320 .
[20] Blute N K , Daniel J B , Harold F H , et al . Arsenic Sequestration by Ferric Iron Plaque on Cattail Roots [J]. Environ Sci Technol , 2004 , 38 : 6074-6077 .
[21] 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]. Environ Sci Technol , 2006 , 40 : 5730-5736 .
[22] 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 [J]. Aquat Bot , 1998 , 61 : 55-67 .
[23] Wang T , Peverly J H. Oxidation states and fractionation of plaque iron on roots of common reeds [J]. Soil Sci Soc Am J , 1996 , 60 : 323-329 .
[24] Benckiser G , Santiago S , Neue H U , et al . Effect of fertilization on exudation , dehydrogenase activity , iron-reducing populations and Fe^{++} formation in the rhizosphere of rice (*Oryza sativa* L.) in relation to iron toxicity [J]. Plant and Soil , 1984 , 79 : 305-316 .
[25] Levan M A , Riha S J. The precipitation of black oxide coatings on flooded conifer roots of low internal porosity [J]. Plant and Soil , 1986 , 95 : 33-42 .
[26] Anderson P R , Benjamin M M. Surface and bulk characteristics of binary oxide suspensions [J]. Environ Sci Technol , 1990 , 24 : 692-698 .
[27] Anderson P R , Benjamin M M. Modelling adsorption in aluminum-iron binary oxide suspensions [J]. Environ Sci Technol , 1990 , 24 :

1586-1592.

[28] Meng X , Letterman R D. Modeling ion adsorption on aluminum hydroxide modified silica [J]. Environ Sci Technol , 1993 , **27** : 1924-1929.

[29] Potter H A B , Yong R N. Influence of iron/aluminum ratio on the retention of lead and copper by amorphous iron-aluminum oxides[J]. Appl Clay Sci , 1999 , **14** : 1-26.

[30] Kelderman P , Osman A A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands) [J]. Water Res , 2007 , **41** : 4251-4261.

[31] Van Den Berg G A , Loch J P G , Van Der Heijdt L M , *et al.* Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse , The Netherlands [J]. Water , Air , and Soil Pollut , 1999 , **116** (3-4) : 567-586.

[32] Cattani I , Fragoulis G , Boccelli R , *et al.* Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils [J]. Chemosphere , 2006 , **64** : 1972-1979.

[33] Turner A , Olsen Y S. Chemical versus enzymatic digestion of contaminated estuarine sediment : relative importance of iron and manganese oxides in controlling trace metal bioavailability [J]. Estuar Coast Shelf Sci , 2000 , **51** : 717-728.

[34] Qin F , Shan X Q , Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu , Cd , and Pb from soils [J]. Chemosphere , 2004 , **57** : 253-263.

[35] Xu R K , Ji G L , Jiang X. Effect of low-molecular-weight organic acids on aluminum release from kaolinite[J]. Acta Pedol Sin 2002 , **39** : 333-340.

[36] Yang J Y , Yang X E , He Z L , *et al.* Effects of pH , organic acids , and inorganic ions on lead desorption from soils[J]. Environ Pollut , 2006 , **143** : 9-15.