

植物中锌同位素的研究进展

陈 淼^{1, 2}, 朱建明^{2, *}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 锌同位素是示踪植物中锌地球化学的重要手段, 详细了解植物中锌同位素的分馏过程是探究其生物地球化学的关键。本文对目前研究程度较高的超富集植物、普通植物的锌同位素分馏成果进行了系统的总结, 发现二者锌同位素分馏趋势基本一致, 即相比于培养液或土壤的同位素组成, 植物根部相对富集锌的重同位素, 而植物地上部(如茎、叶等组织器官)相对富集锌的轻同位素。对于能够引起植物发生锌同位素分馏的因素归纳如下: (1) 植物根部相对富集锌的重同位素, 是土壤中锌的形态、根部对锌的吸收方式、细胞表面吸附共同作用的结果; (2) 植物木质部对锌的向上运输, 会随着传输距离的增加而使地上部组织器官相对富集锌的轻同位素; (3) 大气沉降也可能导致叶片富集锌的轻同位素。

关键词: 锌同位素; 植物; 分馏机理

中图分类号: P597+.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2014)04-0567-07

锌是植物生长所必需的微量元素, 广泛分布于植物体内^[1]。锌是植物体内一些酶类、蛋白、核素、激素等的重要组成部分, 对植物的生长、发育起着关键的作用^[2]。锌在植物体内缺乏时, 能够引起植物生长迟缓或产量降低; 植物过量吸收锌时会对植物细胞生长产生危害^[1, 3]。然而, 自然界生长的超富集植物对锌的生理毒性几乎不受影响。锌超富集植物能够在高锌或锌污染的环境中发育、生长, 并能够异常地富集锌, 使植物总锌含量大于10000 $\mu\text{g/g}$ (干重), 其主要特征包括根际对锌的超量吸收、根部到叶部的快速传输以及地上部组织器官对锌超强的解毒和存储能力^[4]。迄今为止, 发现的锌超富集植物的种属已扩展到二十多种, 包括十字花科的拟南芥、遏蓝菜和景天科的东南景天等(见表1)^[1]。

锌在超富集植物中的超富集, 以及其在普遍植物中界定的安全阈值, 引起了植物学、农业科学、环境科学、地球科学等研究领域科学家的广泛关注, 使研究者们急切希望了解普通植物与超富集植物之间锌的代谢异同, 以及锌在植物体内的吸收、传输途径与机制, 相关的对比研究也亟待展开。

表1 锌蓄积植物种类表^[1]

Table 1 Zinc hyper-accumulator species^[1]

科	种属	植株整体 锌含量(%)
	<i>Noccaea eburnecea</i>	1.05
	<i>T. brochypetalum</i>	2.00
	<i>T. bulbosum</i>	1.05
	<i>T. calaminare</i>	3.96
	<i>T. caerulescens</i>	2.73
	<i>T. cepaei folium</i>	2.10
十字花科	<i>T. limaselli folium</i>	1.10
	<i>T. praececox</i>	2.10
	<i>T. stenopterum</i>	1.60
	<i>T. tatraerse</i>	2.70
	<i>Cardaminopsis halleri</i>	1.36
	<i>Talpestre L</i>	2.50
	<i>T. rotundi folium subsp</i>	1.73
毒鼠子科	<i>Dichapetalum gelonioides</i>	3.00
景天科	<i>Sedum alfredii H</i>	1.97
堇菜科	<i>Violacalaminaaria L</i>	1.00

近年来, 多接受杯电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)技术的快速发展和广泛应用, 使得准确测定植物体内不同部位组织或器官中锌同位素的组成成为可能^[5, 6]。已有众多学者对植物及其不同器官

收稿日期: 2013-03-07; 改回日期: 2013-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073017)中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室开放基金项目(200912)。

第一作者简介: 陈淼(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为同位素地球化学。E-mail: 2006113100@163.com.

* 通讯作者: 朱建明, (1969—), 男, 研究员, 研究方向为环境和非传统同位素地球化学。E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn.

中的锌同位素组成开展了研究,显示了锌同位素在示踪植物体内对锌吸收途径及其相关机制等方面的巨大应用前景。由于植物体内锌同位素的研究尚处于起步阶段,来自于不同研究领域的学者们对植物体内锌同位素的分馏机制及其代谢机制的响应仍存在较大的分歧。本文就植物中锌同位素地球化学研究的最新进展,在深入分析普通植物和超富集植物中锌同位素研究的基础上,讨论了普通植物和超富集植物中锌同位素可能存在的分馏机制,并提出了未来该领域锌同位素研究的可能方向。

1 植物中锌同位素的表达与计算方式

锌在自然界中有 5 个稳定同位素,分别为 ^{64}Zn (48.63%)、 ^{66}Zn (27.90%)、 ^{67}Zn (4.90%)、 ^{68}Zn (18.75%)和 ^{70}Zn (0.62%)。植物中锌同位素的一般表达方式,与 Fe, Cu 等过渡族元素同位素的表达类似,均采用国际上通用的 δ 值表示,即 $\delta^{X/64} = 1000 \times [(X\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}} / (X\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{标样}} - 1]$,其中 X 可以代表 66、67 和 68^[7]。 ^{70}Zn 同位素由于丰度较低,一般不用该同位素进行 δ 值的表达。近年来,随着纯化技术和质谱分析精度的改善,使得高精度测定锌同位素成为可能。在保证 Zn 同位素组成分析达到 0.05‰(如 $\delta^{66/64}$) 的高精度前提下,对自然样品中那些 Zn 同位素组成的变化范围很小,用传统 δ 值的表示方式不足以显示其组成差异的情况下,有研究者也借鉴了 Nd 同位素所用的 $\epsilon(\text{Nd})$ 表示方式,即在原来千分率的基础上再放大 10 倍的方式来表达。其表达式为: $\epsilon(^{66/64}\text{Zn}) = \{ [N(^{66}\text{Zn})/N(^{64}\text{Zn})]_{\text{样品}} / [(^{66}\text{Zn})/(^{64}\text{Zn})]_{\text{标样}} - 1 \} \times 10000$ ^[8]。不过需要说明的是,该表达式并没有广泛用于植物中 Zn 同位素组成的表达。

植物组织或器官中的锌同位素组成可直接用 δ 值表示,但对于表示植物不同组织、器官或土壤中锌同位素的组成差异时,常常使用 Δ 表示。如植物根与土壤锌的同位素差异,用 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-土壤}} = \delta^{66}\text{Zn}_{\text{根}} - \delta^{66}\text{Zn}_{\text{土壤}}$ 来表示^[9]。植物总体的锌同位素组成表示则要通过公示计算,在考虑植物组织或器官各个权重的基础上,利用公示 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{植物}} = \sum m_i c_i \delta^{66}\text{Zn}_i / \sum m_i c_i$ 计算^[10],公示中 m_i 、 c_i 和 $\delta^{66}\text{Zn}_i$ 分别代表不同植物器官的质量、锌浓度和锌同位素比值。

有关 Zn 同位素的标准物质,目前国际上并没有统一的标准,现阶段大多采用 Johnson & Matthey 公司提供的 JMC3-0749L(Lyon Zn)作为 Zn 的标准

参考物质^[11, 12],但也有学者采用其他锌的同位素标准,如 London Zn 或 Imperial Zn 等各自实验室配制或购买的锌标准溶液。有关当前不同 Zn 同位素标准的组成,可以参阅 Cloquet 等人于 2008 年发表的文章^[13]。

2 植物中锌同位素的分布与特征

Weiss 等^[14]于 2005 年率先开展了植物中锌同位素组成的研究。他们测定了不同培养液中生长的西红柿、莴苣和大米的根、芽以及其所在的培养液中的 Zn 同位素组成,发现植物根部相对于培养液均倾向富集锌的重同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-培养液}} = 0.08\% \sim 0.18\%$),地上部相对于根倾向富集轻同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-芽}} = -0.13\% \sim -0.26\%$)。Viers 等^[15]分析了母岩、土壤、腐泥质和多年生草本及木本植物的同位素组成,发现植物样品($n=6$)及枯枝落叶层样品($n=2$)根部的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值总体变化范围为 $-0.91\% \sim 0.75\%$,其中茎为 $0.09\% \sim 0.76\%$,叶子为 $-0.91\% \sim 0.63\%$,根为 $0.51\% \sim 0.75\%$,验证了 Weiss 等人发现的植物锌同位素分布的趋势。Aucour 等人^[16]通过测量锌超富集植物 *A. halleri* 同位素组成,也发现植物的根部相对于水培溶液富集重同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-培养液}} = 0.4\% \sim 0.8\%$),地上部相对于培养液富集锌的轻同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-芽}} = -0.66 \pm 0.22\%$),而 Caldelas 等的研究也表明不同耐受高锌的植物锌同位素间的确存在明显差异^[17]。Moynier 等人^[18]于 2009 年测量了野生扁豆和竹子不同部位的锌同位素组成,发现了植物高度与锌同位素分馏强度之间存在的线性关系,随后 Tang 等人^[10]对比研究了锌污染区(Viviez)、非污染地区(Sainte Eulalie)和缺锌地区(Vosges)的锌蓄积植物 *N. acerulescens* 的同位素组成,也得出了相同的结论,其 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-土壤}}$ 为 $0.40\% \sim 0.72\%$, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-芽}}$ 为 $-0.10\% \sim -0.50\%$ 。我们在统计和综合分析已有发表的植物锌同位素组成的数据后(图 1),发现超富集植物的同位素分馏趋势与高等植物基本一致,即相比于培养液或土壤的锌同位素组成,植物具有根部倾向富集锌的重同位素,而地上部倾向富集锌的轻同位素的分布特征。植物锌同位素的总体变化范围大致介于 $-0.91\% \sim +1.30\%$,相比较于自然界锌同位素组成变化可达 6‰ 的范围(图 2)植物锌同位素的分馏属于中等程度的范围。

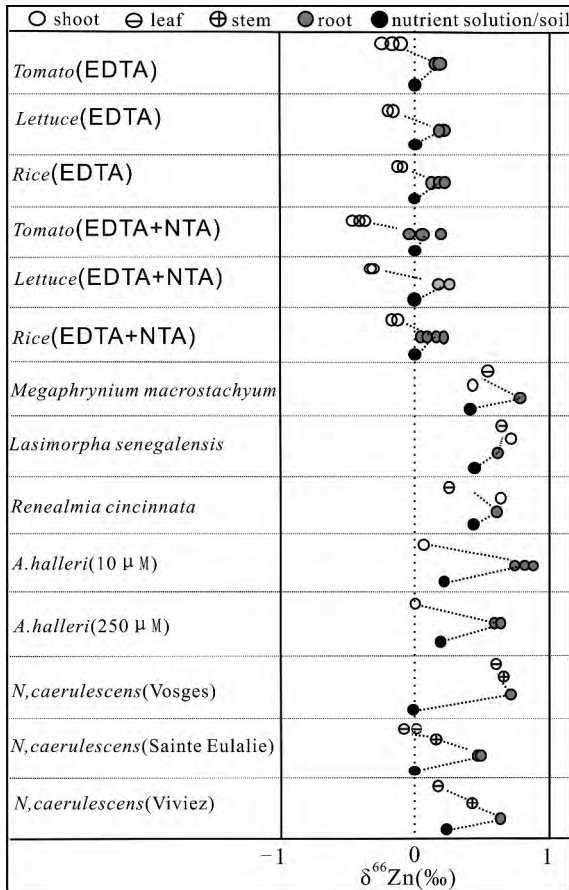


图 1 植物中锌同位素分布表(引自文献[10,14-18])

Fig.1 Distribution of zinc isotopes in plants
(From ref. [10, 14-18])

3 植物中锌同位素分馏的可能机理

植物中锌同位素的现有研究几乎都表明, 锌同位素的分馏程度与植物生理状态、植物种类、植物对锌的吸收和传输, 以及植物生长的土壤及其环境等条件均有关系。不管植物生长的介质环境如何变化, 植物对锌的利用始终取决于几个主要过程: 即首先是植物根际分泌物通过调节根际环境使锌活化; 其次是活化的锌通过根部质外体吸收附着在根部组织的细胞壁; 然后是附着的锌通过细胞质膜进入根部的共质体; 最后是植物体内锌的运移和大气沉降与植物叶部的交换等^[15, 20]。所以, 尽管目前研究人员对引起植物体锌同位素的分馏机制尚不十分明确, 但在上述主要过程方面也取得了一些共识, 下面逐一详细讨论。

3.1 植物根部吸收产生的锌同位素分馏

根是锌元素进入植物的主要途径, 也是引起植物中锌同位素发生分馏的重要场所。这是根部土壤中锌的形态、根对锌的吸收方式以及细胞表面吸附

共同作用的结果。土壤成分复杂, 不同地区的土壤结构也会有一定的差异, 锌的形态也变化多样。因此, 早期的研究为了定量说明锌的形态对植物同位素分馏造成的影响, 首先采用了培养液进行实验研究。Wiess 等^[14]将大米、西红柿、生菜分别放置在 HEDTA+NTA 与 EDTA 两种培养液中生长, 在这两种培养液中不同形态的锌所占的比例不同。在 HEDTA+NTA 培养液中, 99% 以上的锌都以锌螯合物形式存在, 只有 0.03% 以锌离子存在; 而在 EDTA 培养液中, 35% 以锌离子存在, 57% 以 EDTA 螯合物存在。结果发现, 在 HEDTA+NTA 培养液中的植物更加富集锌的轻同位素。根据稳定同位素质量分馏理论, 配位键键能越强, 化合物中就越富集重同位素^[21]。因此, 培养液中的螯合物富集锌的重同位素, 锌离子富集锌的轻同位素, 并且 HEDTA+NTA 溶液锌离子所占的比例较少, 其锌同位素组成也较轻, 当植物优先吸收锌离子进入根部细胞时, 就会导致培养在 HEDTA+NTA 培养液中的高等植物根部更加富集锌的轻同位素。

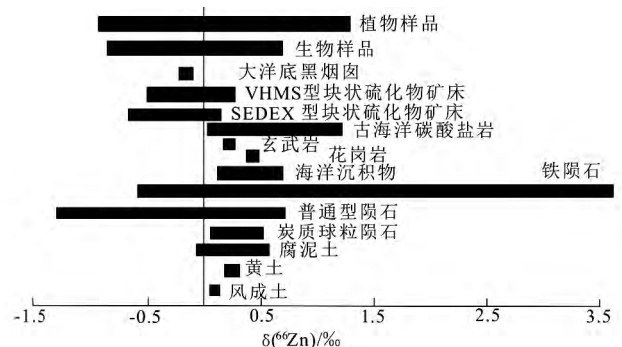


图 2 自然界中锌同位素的分布(引自文献[10,11, 14-19])

Fig.2 Distribution of zinc isotopes in nature
(From ref. [10,11, 14-19])

其次, 根对锌的吸收方式也会影响植物根部锌的同位素组成。根对锌的吸收主要通过两种途径进行: 离子通道和相关的运转蛋白。锌的轻同位素可以借助细胞膜内外的化学电位差, 通过离子通道进入植物体内; 而锌的重同位素则会以较强的化学键优先结合于运转蛋白中。当植物从外部环境吸收锌时, 土壤中锌的浓度是影响根吸收方式的重要因素。Hacisalihoglu 等^[22]指出, 当培养液中锌离子浓度小于 10 μmol/L 时, 小麦根部吸收主要通过相关运转蛋白进行, 一旦超过这个临界值, 离子通道就成了主导吸收方式。Lasat 等人^[23]对锌超富集植物 *N. caerulescens* 的研究得出: 锌浓度在小于 6~8

$\mu\text{mol/L}$ 的条件下,运转蛋白(ZNT1)是根部吸收的主要方式,但超过哪个具体的临界值时根部采用离子通道运输尚待进一步的研究确认^[23, 24]。2012年,Tang等^[10]研究了不同地区 *N. acerulescens* 的同位素分馏情况,实验结果表明:生长在缺锌地区(Vosges)的富集植物 *N. acerulescens* 根部同位素组成 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{根}}$ 值为 0.63‰ ,而在锌污染地区(Vivisz)与非污染地区(Saint-Eulalie), $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{根}}$ 值分别为 0.16‰ 和 -0.01‰ 。该结论符合 Lasat等^[24]对 *N. acerulescens* 的实验结果:即在缺锌地区 *N. acerulescens* 根部吸收主要通过相关运转蛋白,导致根部较富集锌的重同位素,在锌污染地区离子通道是根部吸收的主要途径,使得根部倾向富集锌的轻同位素。

最后,细胞吸附也会导致植物根部富集锌的重同位素。Glabert等人^[25]于2006年研究了两组单细胞植物-硅藻的表面吸附作用,他们在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下观察了 AMIN 与 NMIN 这两种硅藻的同位素分馏情况,发现两者表面均吸附锌的重同位素。2007年,John等人^[26]对大洋海链藻的研究也得出了相同的结论。在室温为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,以海水和营养元素为培养基,添加不同含量的锌,经过一个对数时期的生长,人为的将藻类平均分为两个部分,一部分用草酸和 EDTA 溶液的清洗;另一部分保持原样。结果发现,经过清洗的部分同位素组成低于培养液,而未经处理的部分结果正好相反,该实验结果说明细胞表面会吸附锌的重同位素。2011年 Aucour等^[16]借助扫描电镜和 X-射线能谱发现当培养液中的锌浓度大于 $500\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时,锌超富集植物 *A. halleri* 根部细胞表面会结晶出锌-磷酸盐化合物而使表面富集重同位素。以上实验结果均证实,在高锌的污染地区,细胞吸附是导致植物根部富集重同位素重要因素。

3.2 传输过程引起的同位素分馏

植物体内锌的传输过程会引起植物的地上部组织器官相对富集锌的轻同位素。木质部对锌传输方式分为被动运输和主动运输。首先,被动运输基本不耗费能量,依靠细胞膜内外的电化学梯度差,通过胞间连丝,将离子向上运输。Viers等人^[15]研究了喀麦隆南部 Nsimi 原始热带分水岭土壤-植物系统的同位素组成。在他研究的 6 个植物样品中,三个为草本植物,三个为木本植物,同位素分馏情况如图 3 所示。结果显示,草本植物中的根、茎、叶分馏程

度不明显,木本植物中叶子的同位素组成明显低于茎和根,由此可以得出传输的距离越长,地上部器官就越富集锌的轻同位素^[27]。Tang等^[10]对锌超富集植物 *N. acerulescens* 的研究发现地上部同位素组成与传输距离存在某种函数关系,即生长在锌污染地区(Viviez)的 *N. acerulescens*,传输距离与同位素组成的关系为 -0.022‰/cm ,非污染地区为 -0.025‰/cm ,缺锌地区为 -0.05‰/cm 。不过,他们也认为植物种类、外部环境的差异会导致地上部分富集锌轻同位素的程度存在差异。其次,主动运输需要耗费能量,锌通过与相关的运转蛋白结合形成稳定的化合物,借助自身的结构变化将其释放在细胞内。锌在超富集植物体内向上运输的过程中,最为常见的是 P 型 ATPases-重金属运转蛋白^[28],主要定位于叶绿体膜、质网膜、高尔基体膜上^[29],通过与 ATP 结合将锌离子向上传输。其中,NcHMA4 就是其中一种,在锌超富集植物 *N. acerulescens* 中参与锌的向上运输^[30]。由于其较高的扩散系数,且倾向与锌的轻同位素结合,使地上部富集锌的轻同位素。锌元素通过相关运转蛋白传输锌元素是一个非常复杂的过程,其相关机理还在进一步的探索之中,并对不同植物体中锌同位素组成的影响也不尽相同,有关这方面的工作仍需要分子生物学的进一步研究。

3.3 大气沉降引起的同位素分馏

Freydier等人^[31]于2003年首先指出大气沉降会对植物中铅的同位素组成造成影响。他们系统地采集了非洲麦克隆南部 Nsimi 地区的土壤表层样品($n=2$)、植物样品($n=2$)和雨水样品($n=3$),并分别测定了这些样品中的铅同位素组成,得到植物叶片中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值范围为 $1.133\sim 1.160$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值范围为 $2.383\sim 2.410$,大气雨水

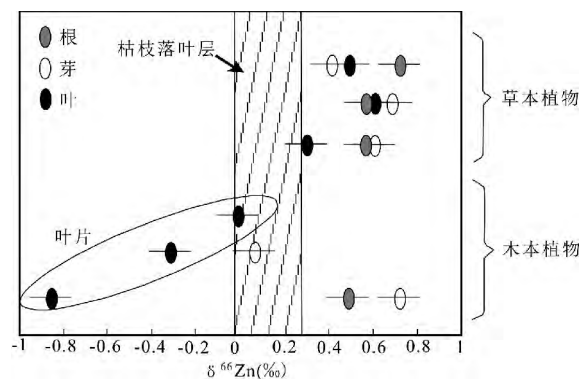


图3 木本、草本植物同位素分布(引自文献[15])

Fig. 3 Distribution of zinc isotopes in herbaceous and tree species(From ref. [15])

中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值范围为1.146~1.157、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值范围为2.424~2.435,表层土壤中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值范围为1.177~1.179、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的比值范围为2.478~2.508。由此,他们认为植物叶片的铅同位素组成与大气雨水相似,但低于表层土壤,大气雨水有可能是植物叶片中铅的重要来源。铅与锌属于不同主族元素,但在金属冶炼的蒸发过程中具有相似的地球化学性质和同位素分馏行为。因此,有学者认为大气锌也有可能被植物吸收,特别是植物叶片。Viers等^[15]在研究母岩-土壤-腐泥质-植物系统时已指出大气中富集锌的轻同位素,可能会对植物的同位素组成造成影响。当大气中的Zn粘附在植株的叶片或地面部分的组织器官上时,会通过适当的途径(如细胞壁、液泡等)被叶片吸收封存,参与细胞的代谢循环,使植株整体同位素组成变轻。不过需要说明的是,大气沉降对植物中锌同位素组成影响的研究还相对较少,影响程度也不确定,有关机理和现象还有待进一步研究和查证。

4 结论与展望

超富集植物与普通植物的锌同位素分馏趋势基本一致,即在植物根部相对富集锌的重同位素,地上

部相对富集锌的轻同位素,分馏程度与土壤性质、锌在植物中的地球化学过程密切相关。植物根部相对富集锌的重同位素是土壤中锌的形态、根对锌的吸收方式、细胞表面吸附共同作用的结果;而植物对锌的运输、大气沉降都会导致植物地上部相对富集锌的轻同位素。

虽然植物中的锌同位素取得了一些重要的研究进展,但由于涉及植物学、植物生理学等相关内容,导致植物锌同位素研究和机理解释还存在着一些不足。这主要包括两点:①植物中Zn同位素的分馏机制尚不明确。实际工作中引起植物发生同位素分馏的原因是多种多样的,不同的种属、不同的介质环境条件下引起分馏因素也不尽相同;②众多植物Zn同位素的分馏机制研究均基于植物-土壤系统中Zn同位素组成的变化来推测Zn在植物吸收和迁移过程中分馏机理,而从植物生理学和分子水平上来探究这一分馏现象较少。上述问题的进一步研究,无疑将提高人们对锌在植物体内生物地球化学过程及其富集机理的认识。

致 谢:本文撰写过程中得到了尹润生博士、谭德灿硕士的建议和帮助,特此感谢。

参 考 文 献

- [1] 李福燕,张黎明,李许明,等. 土壤-植物系统锌污染与修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(22):5920-5921+5979.
- [2] Broadley M R, White P J, Hammond J P, *et al.* Zinc in plants[J]. *New Phytologist*, 2007, 173(4): 677-702.
- [3] 李博文,郝晋珉. 土壤镉、铅、锌污染的植物效应研究进展[J]. 河北农业大学学报, 2002, 25(S1): 74-76.
- [4] 闫研,李建平,赵志国,等. 超富集植物对重金属耐受和富集机制的研究进展[J]. 广西植物, 2008, 28(4): 505-510.
- [5] Zhu X, Guo Y, Williams R, *et al.* Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200(1-2): 47-62.
- [6] Zhu X, Makishima A, Guo Y, *et al.* High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 220(1): 21-29.
- [7] 梁莉莉,刘丛强,王中良,等. 铜锌同位素方法在环境地球化学研究中的应用[J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 81-89.
- [8] 蒋少涌. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 269-278.
- [9] 王跃,朱祥坤. 锌同位素在矿床学中的应用:认识与进展[J]. 矿床地质, 2010, 29(5): 843-852.
- [10] Tang Y T, Cloquet C, Sterckeman T, *et al.* Fractionation of stable zinc isotopes in the field-grown zinc hyperaccumulator *Nocca caerulea* and the zinc-tolerant plant *Silene vulgaris*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 9972-9979.
- [11] 逯海,王军,任同祥,等. 锌同位素测量方法及其在环境地球化学、营养学研究中的应用[J]. 质谱学报, 2011, 32(3): 138-145.
- [12] 唐索寒,朱祥坤,李津,等. 地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(4): 279-284.
- [13] Cloquet C, Carignan J, Lehmann M F, *et al.* Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment

- and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(2): 451–463.
- [14] Weiss D, Mason T F, Zhao F, *et al.* Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 2005, 165(3): 703–710.
- [15] 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) [J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1): 124–137.
- [16] Aucour A M, Pichat S, Macnair M, *et al.* Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *arabidopsis halleri* and nonaccumulator *arabidopsis petraea*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9212–9217.
- [17] Caldelas C, Dong S, Araus J L, *et al.* Zinc isotopic fractionation in *phragmites australis* in response to toxic levels of zinc[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2011, 62(6): 2169–2178.
- [18] Moynier F, Pichat S, Pons M L, *et al.* Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants[J]. *Chemical Geology*, 2009, 267(3): 125–130.
- [19] 王美娟, 朝银银, 张岱, 等. 锌同位素在地学中应用的研究进展[J]. *矿物学报*, 2011, 31(S1): 1018–1019.
- [20] Yang X, Feng Y, He Z, *et al.* Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 18(4): 339–353.
- [21] Criss R E. Principles of stable isotope distribution[M]. Oxford University Press, USA, 1999.
- [22] Hacisalihoglu G, Hart J J, Kochian L V. High- and low-affinity zinc transport systems and their possible role in zinc efficiency in bread wheat[J]. *Plant Physiology*, 2001, 125(1): 456–463.
- [23] Guerinot M L. The zip family of metal transporters[J]. *Biochimica et Biophysica Acta-Biomembranes-Including Reviews on Biomembranes*, 2000, 1465(1): 190–198.
- [24] Lasat M M, Pence N S, Garvin D F, *et al.* Molecular physiology of zinc transport in the zn hyperaccumulator *thlaspi caerulescens*[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2000, 51(342): 71–79.
- [25] Gélabert A, Pokrovsky O, Viers J, *et al.* Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and zn isotope fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(4): 839–857.
- [26] 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*[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(6): 2710–2714.
- [27] Rodushkin I, Stenberg A, Andrén H, *et al.* Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(7): 2148–2151.
- [28] Williams L E, Pittman J K, Hall J. Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 2000, 1465(12): 104–126.
- [29] 鲁家米, 刘延盛, 周晓阳. 植物重金属转运蛋白及其在植物修复中的应用[J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15(1): 195–200.
- [30] 刘戈宇, 柴团耀, 孙涛. 超富集植物遏蓝菜对重金属吸收, 运输和累积的机制[J]. *生物工程学报*, 2010, 26(5): 561–568.
- [31] Freyrier R, Viers J. Isotopic study of lead transfer at the interface soil-plants-atmosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(5): 1227.

Progress in Research on Zn Isotopes in Plants

CHEN Miao^{1,2}, ZHU Jian-ming^{1,*}

(1. University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

2. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Zinc isotopes are becoming an important proxy to trace the biogeochemical process of zinc in plants. In order to comprehensively investigate zinc biogeochemical processes between plants and soils, the mechanisms of zinc isotope fractionation should be well understood. This paper reviewed zinc isotopic variations in the hyper-accumulated and common plants, and their possible mechanisms leading to zinc isotope fractionation. The studies showed that plants had a similar fractionation trend that heavy isotope tends to be enriched in roots and depleted in shoots as compared with the soils or hydroponic solutions. The factors affecting zinc isotope fractionation in plants are summarized as follows: (1) The zinc heavy isotopes enriched in roots result from the proportions of different zinc speciations in soils, the way of zinc uptake by roots from the external and surface cell adsorption; (2) during the process of zinc transport upwards through xylem, the shoots generally tend to be enriched in light isotopes due to cell diffusion with increasing translocation distance; and (3) atmospheric deposition on leaves probably may make plants become enriched in zinc light isotope.

Key words: zinc isotope; plant; fractionation mechanism