

同步辐射 XRF 和 XANES 研究重金属污染环境中小羽藓体内硫元素的生物指示作用

曹清晨^{1,2}, 娄玉霞³, 张元勋^{1*}, 包良满^{1,2}, 曹同^{3*}, 赵屹东⁴, 陈栋梁⁴, 张桂林¹, 李燕¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234; 4. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 在实验室将小羽藓(*Haplodcladium*) 暴露于不同浓度的铅、铁、铬重金属环境下进行培育, 分别应用同步辐射 X 射线荧光(SRXRF)方法测定小羽藓植株硫元素的含量和 X 射线吸收近边结构(XANES)分析不同价态的硫所占的相对含量. 结果表明, 暴露于铅、铁下的小羽藓植株内硫的含量明显增加, 铅、铁浓度分别为 400 mg/L 和 200 mg/L 时, 硫元素含量下降. 培养周期为 15 d 时, 小羽藓在 100 mg/L 铅胁迫下, 低价硫由对照组的 17.8% 升高到 23.6%, 而同时以硫酸盐形式存在的硫由对照组的 56.3% 下降到 51.2%. 在 400 mg/L 铅胁迫时, 低价硫含量增加到 24.8%, 硫酸盐中的硫所占的比例下降到 48.4%. 小羽藓植株内的胱氨酸、半胱氨酸、甲硫氨酸和谷胱甘肽中所含低价态硫的总相对含量增加, 以硫酸盐态存在的硫相对含量明显下降. 研究表明, 重金属污染环境导致小羽藓硫吸收同化过程中硫元素含量和价态变化特征具有一定的生物指示作用.

关键词: 苔藓; 重金属污染; 生物监视器; 同步辐射 X 射线荧光分析; X 射线吸收近边结构谱

中图分类号: X835 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3663-06

Bioindicating Function of Sulfur in *Haplodcladium* Under Heavy Metals Pollution by SRXRF and XANES

CAO Qing-chen^{1,2}, LOU Yu-xia³, ZHANG Yuan-xun¹, BAO Liang-man^{1,2}, CAO Tong³, ZHAO Yi-dong⁴, CHEN Dong-liang⁴, ZHANG Gui-lin¹, LI Yan¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Life and Environment Science College, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 4. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: *Haplodcladium* was cultivated in a special prepared nutrient medium containing different concentrations of Pb, Fe and Cr in laboratory. The sulfur content in moss was measured by synchrotron radiation X-ray fluorescence (SRXRF), and the percentage of various oxidation states of sulfur was analyzed by X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectrum. The results show that the sulfur absorption increases under exposure to heavy metal ions of Pb and Fe, but it decreases under exposure to 400 mg/L Pb and 200 mg/L Fe. When *Haplodcladium* was cultivated for 15 days, under the stress of 100 mg/L Pb, the relative content of low oxidation states sulfur increases from 17.8% to 23.6% and the sulfate sulfur decreases from 56.3% to 51.2%. Under the stress of 400 mg/L Pb, the relative content of low oxidation state sulfur increases from 17.8% to 24.8%, and the sulfate sulfur decreases from 56.3% to 48.4%. Under heavy metal exposure, the total relative content of low oxidation states sulfur such as cystine, cysteine, methionine and glutathione increases, and the relative content of sulfate sulfur apparently decreases. All these results indicate that the changing characteristics of sulfur content and oxidation states percentage in sulfur assimilation process under heavy metal exposure can be used as a bioindicator of heavy metal pollution.

Key words: moss; heavy metal pollution; biological monitor; synchrotron radiation X-ray fluorescence (SRXRF); X-ray absorption near-edge structure (XANES)

重金属污染和胁迫下植物体内硫元素的含量和价态变化是当前环境生物学关注的科学问题之一. 环境中的硫主要以硫酸根的形式为植物所吸收, 在硫的还原酶和同化酶作用下, 到达植物叶绿体和质体后的硫酸盐大部分被还原同化, 多余的硫酸盐暂时储备在细胞液泡中. 硫酸盐经过一系列的同化还原后形成半胱氨酸, 半胱氨酸可以继续转化形成甲硫氨酸、谷胱甘肽和其它一些含有还原态硫的代谢物. 在重金属胁迫下, 高等植物、藻类、真菌类可以合

成植物络合素(PCs, 一种含硫的多肽, 可以螯合重金属)来抵抗胁迫, 从而可以减轻重金属的危害, 提高

收稿日期: 2009-04-15; 修订日期: 2009-04-17

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KJ951-A1-01-01); 国家自然科学基金项目(10775170); 上海市科委重点项目(08390513800); 日本光子工厂 KEK(2007G504); 北京正负电子对撞机国家实验室项目(VR-07004)

作者简介: 曹清晨(1984-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为核分析技术在生物医学和环境科学的应用. E-mail: caoqingchen@sinap.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangyuanxun@sinap.ac.cn, 01946@263.com

植物的耐性^[1,2]。所以植物在受重金属胁迫的时候需要合成更多的硫醇化合物,这可能导致硫的同化还原等代谢过程可能受到一定程度的影响。有研究表明,拟南芥的根部对抗重金属的胁迫主要以硫代谢过程中基因调控的方式进行,通过这种机制可以提高体内谷胱甘肽(GSH)含量,从而合成更多的PCs以减轻自身受重金属铬的危害程度^[3]。这在酵母中也得到证明,其细胞所吸收的大部分的硫酸盐被转化成对植物抗重金属胁迫很重要的硫醇化合物谷胱甘肽^[4]。

近年来,很多学者对利用硫醇形成的多肽(如GSH、PCs)作为植物在重金属污染环境下的生物指示进行了研究探讨。最早的研究成果是关于水藻在金属污染下抗性反应情况^[5],此后玉米和小麦也得到研究。苔藓对环境因子的影响非常敏感,特别适合于金属的污染监视。很多苔藓植物可以富集大量的金属,已成功地用于环境生物监视^[6,7]。笔者就此也开展了一系列的研究工作,发现藓体内金属元素的含量与培养基中该重金属元素的浓度呈现正相关,小立碗藓的受伤害程度随重金属元素浓度的增加而加重,并且对重金属元素在苔藓组织的微区分布特征也作了报道^[8~10]。定量分析苔藓体内含硫化合物可能是研究重金属污染很重要的方面,一些研究者对水藓以及其它水生或陆生苔藓进行了研究,以建立硫醇多肽化合物的生物指示功用^[11,12]。

但是环境中的复杂因素影响往往使得研究目标难以实现^[13]。为此,本研究在实验室的苔藓培养基中加入重金属元素来模拟重金属污染环境,从而排除了环境中复杂因素的干扰作用。同步辐射X射线荧光分析(SRXRF)可以准确测定苔藓内各种元素的含量,X射线吸收近边结构(XANES)对于元素的化学价态十分灵敏,常作为鉴别化合物的指纹谱,提供化学形态信息^[14]。本实验综合应用同步辐射SRXRF和XANES分析技术测定重金属胁迫下苔藓中硫的含量以及硫的各种价态含量百分比,并结合小羽藓对重金属元素的富集情况,研究含硫化合物对重金属污染的生物指示作用,探讨这些不同指示量之间的内在联系,从而为进一步研究苔藓植物对环境中重金属污染的生物监视作用提供了一个新的视角。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究采用的材料小羽藓(*Haplodadium*)的植株体较大,呈羽状分支,交织状匍匐延伸,对重金属

等污染物质富集作用明显,对环境污染有较强的指示性,且广泛分布,是理想的实验材料^[7]。本实验使用的小羽藓采自野外,自来水清洗后用蒸馏水、去离子水冲洗3遍,在25℃和90%湿度的无菌植物培养室内扩繁。将两代繁殖后的幼体植株置于配制的固体培养基中进行金属元素胁迫实验,培养基中含有不同浓度的重金属元素 Pb^{2+} (50、100、200、400 mg/L), Fe^{2+} (50、100、200、400 mg/L), Cr^{6+} (10、50、100、200 mg/L),并同时作对照培养。培养周期分为15 d和30 d 2组。

1.2 样品制备

SRXRF实验材料:将培育后的苔藓新鲜植株在50℃烘箱中烘干至恒重,每份样品称取10 mg干重放入消解器,滴入2 mL浓硝酸溶液(浓度65%)进行微波消解。待消解液自然冷却后,加入200 mL含内标钇、浓度为500 mg/L的标准溶液充分混合。在负压操作箱中,每份样品液取100 μ L滴于6 μ m厚的涤纶薄膜上,经红外灯烘干,就制成为SRXRF分析靶片。

XAFS实验材料:将每个重金属浓度暴露的部分苔藓新鲜植株混合,取混合后的样品在50℃烘箱烘干至恒重,用玛瑙研钵研磨成粉末状,使用压片机将粉末压成直径为10 mm、厚度为2 mm的圆片,用作XANES分析。标样的准备包括把各种不同氧化态的硫化合物如胱氨酸、谷胱甘肽(氧化型和还原型)、磺酸盐、硫酸铁等,以含硫量3%的比例与氮化硼粉末混合,然后压制成10 mm圆片。

1.3 分析方法

SRXRF实验是在北京同步辐射装置(BSRF)的荧光站上进行。SRXRF分析的单色X射线能量为19.5 keV,由调节双晶单色器选择而得。调整电子狭缝,使样品上的束斑为1 mm×1 mm,在每个样品不同地方选取3个点进行测定,最后求平均值。由于钇的K激发层能量高,样品中含量极少,受样品元素激发能量干扰作用比较弱,本实验选择钇作为内标元素,分别测定各元素和内标元素的灵敏度因子,对内标元素进行归一化,在实际样品分析中只要按一定的浓度在样品中加入内标元素钇,即可同时进行多元素分析。由Si(Li)探测器和1024道脉冲幅度分析器(MCA)探测、分析特征X射线。样品测量时间为100 s,用AXIL软件处理SRXRF能谱并计算各元素特征峰面积,由内标法定量计算样品中各种元素的浓度。

XANES测量是在BSRF的中能X光站进行,储

存环电子能量为 2.5 GeV, 流强 80~ 180 mA, 采用 Si (111) 平面双晶单色器. 为了减少空气对 X 射线的吸收, 该实验站整个光路都保持在真空状态. 在 2450 ~ 2530 eV 能量范围, 使用 Si(Li) 固体探测器获取硫的 K 边荧光 XANES 谱, 固体探测器垂直于束流方向. 使用单质硫对能量进行定标, 单质硫的 K 边吸收谱白线峰峰位 2 472 eV 定义为能量零点. 获得的 XANES 谱用 IFEFFIT 软件分析, 经背景扣除、归一化和 XANES 拟合, 以此确定该元素在小羽藓内主要存在形态及所占百分含量^[15,16].

2 结果与讨论

2.1 重金属元素对硫含量的影响

图 1 为典型的苔藓样品 SRXRF 能谱. 从中可以看到 S、Cl、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Zn、Br 等元素的特征峰. 小羽藓植株内硫元素含量的分析结果如表 1 所示. 在不同重金属污染下, 植株内的硫元素含量呈现不同的变化. 在铁、铅的污染下, 硫元素的含量随着培养基内重金属浓度的增加而增加, 但当铅浓度超过 200 mg/L 和铁浓度超过 50 mg/L 后, 硫元素的含量开始下降. 在铬污染下, 硫元素的含量要低于对照组, 说明这种浓度的铬胁迫对硫的吸收产生了一定程度的拮抗, 但硫随培养基内铬浓度的变化和前两者相同, 当浓度增加到 100 mg/L 后开始下降. 统计分析表明, 小羽藓经铁、铅、铬处理后硫元素含量与对照组相比差异具有统计学意义 ($p < 0.01$), 说明重金属污染对小羽藓硫吸收的具有显著的影响. Nocito 等^[17]研究了 Cd 胁迫下玉米对硫的吸收, 发现 10 mg/L 处理使根对硫的吸收量提高了 1 倍, 进一步研究显示 Cd 胁迫下高亲和硫与低亲和硫转运体(与硫酸盐吸收和转运有关的一类载体蛋白质和硫转运蛋白)过量表达, 从而增加植物体对 SO_4^{2-} 的吸收量, 以合成

较多的含硫化合物用以抵抗重金属的毒害. 但是重金属浓度过高可能会导致小羽藓的生理代谢机制发生紊乱, 从而降低植物对硫元素的吸收.

表 1 铅、铁、铬胁迫下小羽藓植株内硫元素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Sulfur content in <i>Haplodadium</i> under stress of Fe, Pb and Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
重金属浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	EDTAFeNa	Pb(NO_3) ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇
10	—	—	39.8±4.8
20	—	—	—
50	611±63	199±25	59.4±6.8
100	369±37	288±47	139±37
200	217±28	501±76	61.0±6.8
400	83±13	282±35	—
对照	194±27	194±27	194±27

2.2 重金属元素对硫的价态变化的影响

XANES 吸收谱中硫的吸收边能量与硫的价态存在一定的线性关系, 不同价态的硫吸收边能量不同, 随着价态的增加, 吸收边能量逐渐增加, 高价态的硫比低价态的硫具有更高的吸收边能量, 从 - 2 价的硫化物到 + 6 价的硫酸盐, 吸收边能量移动约为 13.0 eV. 图 2 是硫标样的吸收谱线, 可以看出不同价态硫的吸收边对应不同的能量, 由于硫醇 (thiol) 和甲硫氨酸 (Met) 吸收边能量之差小于单色器的能量分辨率 0.3 eV, 所以在谱的分析中二者对应同一峰, 得出的结果是二者所占硫百分比的总和. 图 3 是铅胁迫下硫元素的归一化吸收谱, 它包含了硫的各种价态混合后的吸收谱. 图 4 是小羽藓培养半月后, 对照组和 100 mg/L 铅胁迫下硫元素的归一化吸收谱. 可以看出, 铅胁迫下硫吸收谱中的硫酸盐所对应的吸收峰和对照组相比明显下降, 硫酸盐和低价态硫的比例发生了明显的变化. 图 5 是 100 mg/L 铅胁迫半月后, 对硫吸收谱拟合后的各成分吸

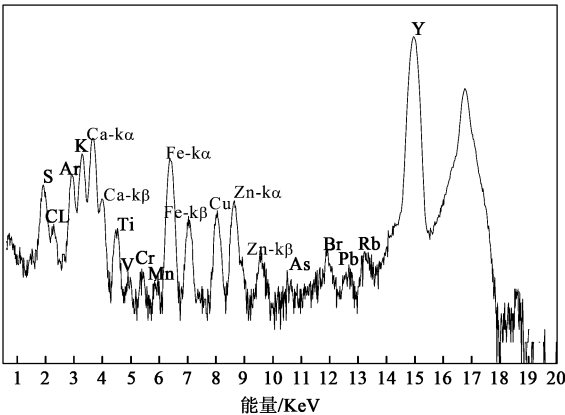


图 1 小羽藓样品典型 SRXRF 能谱

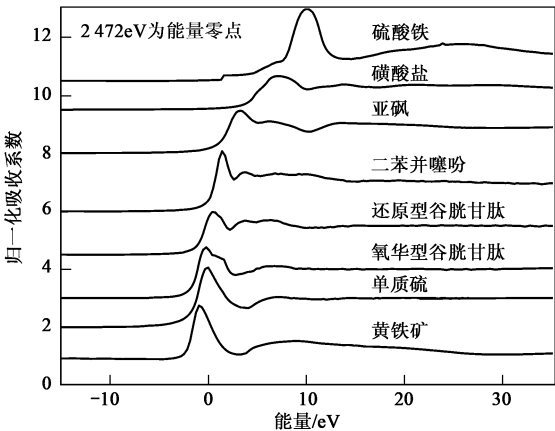


图 2 标样化合物中硫的 K 边 XANES 谱

收峰, 虚线是拟合曲线, 1 是胱氨酸的吸收峰(峰位 2 470. 7 eV), 2 对应硫醇和甲硫氨酸吸收峰(峰位 2 471. 5 eV), 3、4 分别对应磺酸盐(峰位2 479. 2 eV) 和硫酸盐的吸收峰(峰位2 480. 2 eV), 由此可以得出各成分的含量, 误差为 2% ~ 5% .

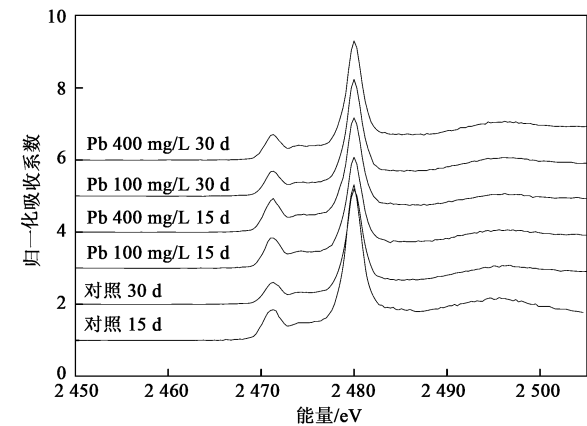


图 3 对照组和铅胁迫下小羽藓中硫的 K 边 XANES 谱
Fig. 3 K edge XANES spectra of sulfur in control group and Pb stress group

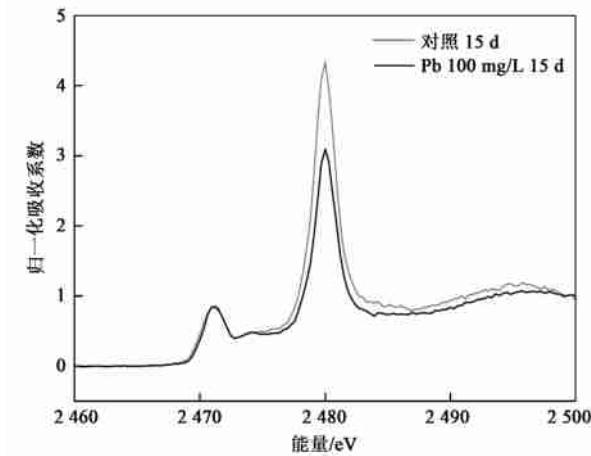
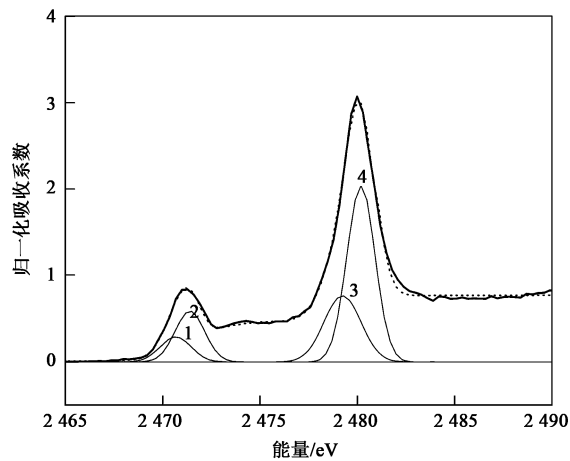


图 4 对照组培养半月和铅 100 mg/L 胁迫半月时硫的 K 边吸收谱
Fig. 4 Sulfur K-edge XANES spectra in control group and Pb 100 mg/L group for 15 days

XANES 实验分析的含低价态硫化合物包括 cystine(胱氨酸) 和 thiol(硫醇化合物). 硫醇化合物里主要是半胱氨酸、谷胱甘肽, 但是由于硫醇化合物和甲硫氨酸所对应硫吸收谱的能量峰位相差太小, 一般把它们放在一起测定, 得到的是这几种物质的总的含量. 除此, 还分析测得了高价态硫化合物磺酸盐、硫酸盐中硫的含量. 重金属胁迫下低价态硫含量百分比变化情况如图 6、7 所示, 当小羽藓在铅、铁胁迫



1. 谷胱氨酸 2 470. 7 eV; 2. 硫醇和甲硫氨酸 2 471. 5 eV;
3. 磺酸盐 2 479. 2 eV; 4. 硫酸盐 2 480. 2 eV

图 5 硫的 K 边吸收谱不同价态的硫组分的拟合
Fig. 5 Fitting of sulfur K-edge XANES

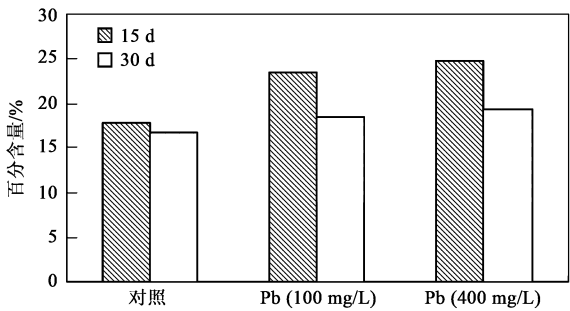


图 6 小羽藓在 100 mg/L、400 mg/L 铅胁迫下分别培养 15 d、30 d 后低氧化态硫的相对含量

Fig. 6 Relative content of low oxidation state sulfur in *Haplocladum* cultivated for 15 days and 30 days under the stress of Pb (100 mg/L and 400 mg/L)

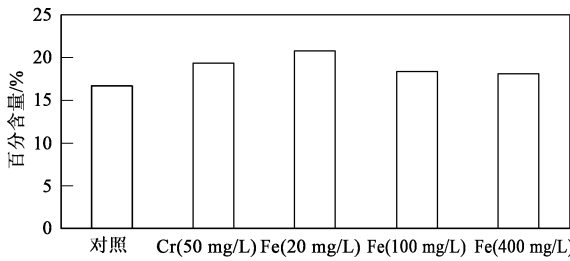


图 7 小羽藓在铬、铁胁迫下培养 30 d 后低氧化态硫化合物的百分含量

Fig. 7 Relative content of low oxidation state sulfur in *Haplocladum* cultivated for 30 days under the stress of Cr and Fe

迫下培养时, 低价态的硫的百分含量相比对照组都明显增加. 当培养周期为 15 d 时, 在 100 mg/L 铅胁迫

下, 低价硫由对照组的 17.8% 升高到 23.6%, 在 400 mg/L 铅胁迫时增加到 24.8%。当培养周期为 30 d 时, 在 100 mg/L 铅胁迫下, 低价硫由对照组的 16.6% 升高到 18.6%, 在 400 mg/L 铅胁迫时升高到 19.3%。可以看出, 当培养周期加长时, 低价态硫相对含量的增长幅度变慢。铁胁迫下最明显的一组变化是当培养周期为 30d 时, 在 20 mg/L 铁处理下, 低氧化态硫的百分含量从对照组的 16.6% 升高到 20.9%。硫酸盐在植物体内经过一系列的同化还原, 最终得到产物半胱氨酸。半胱氨酸是合成各种含硫有机分子的起始材料, 可以转化生成谷胱甘肽, 甲硫氨酸等。在这种情况下, 硫酸盐的同化还原反应可能加快, 从而生成更多的半胱氨酸, 所以由半胱氨酸转化生成的上述低价含硫化合物含量可能会升高^[18]。但是当培养胁迫时间太长时, 小羽藓的正常生理代谢功能受到影响, 从而导致硫的吸收转化放慢。

图 8 给出了铅胁迫下硫酸盐百分含量的变化。当培养周期为 15 d 时, 在 100 mg/L 铅胁迫下, 以硫酸盐形式存在的硫由对照组的 56.3% 下降到 51.2%, 在 400 mg/L 铅胁迫时下降到 48.4%。当培养周期为 30 d 时, 在 100 mg/L 铅胁迫下, 低价硫由对照组的 59.4% 下降到 57.3%, 在 400 mg/L 铅胁迫时下降到 52.8%。可以看出, 与对照组相比硫酸盐含量已明显下降, 重金属胁迫时 PC 诱导合成需要大量的 GSH, 逆境胁迫植物体为了满足这一需要, 可能会增强硫酸化酶(ATPS) 基因转录水平, 从而提高硫酸化酶的含量, 使更多硫酸盐被同化还原为低价态的硫用于增加植物的抗性^[19], 所以硫酸盐的含量也应该相应的减少。培养周期延长为 30 d 后硫酸盐的转化效率放慢, 这和低价态硫在培养周期延长到 30 d 造成硫

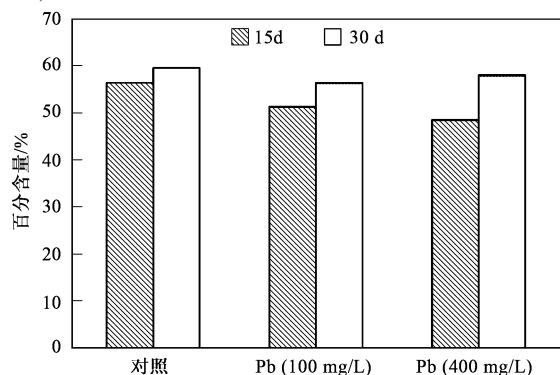


图 8 小羽藓在 100 mg/L、400 mg/L 铅胁迫下培养 15 d、30 d 后所含以硫酸盐形式存在硫的相对含量

Fig. 8 Relative content of sulfate sulfur in *Haplocladium* cultivated for 15 days and 30 days under the stress of Pb (100 mg/L and 400 mg/L)

的吸收转化放慢的现象是一致的, 原因可能是由于培养胁迫时间太长时, 小羽藓的正常生理代谢功能受到影响所致。

3 结论

(1) 重金属污染使小羽藓对硫元素的吸收发生了显著的变化。低浓度铅、铁胁迫下小羽藓对硫的吸收随着胁迫金属浓度增加而增加, 高浓度重金属暴露使硫的吸收减少。说明小羽藓对硫元素的吸收受到重金属的浓度明显的影响, 具有生物指示作用。

(2) 重金属污染导致小羽藓植株内硫的化学价态相对含量发生了明显变化。小羽藓植株中低价态的硫含量增加, 以硫酸盐形式所存在硫含量减少, 硫酸盐被同化还原能力加强, 以形成更多的硫醇化合物抵抗重金属的毒害。因此可以把不同价态硫的相对含量变化作为反映重金属污染的重要方面, 这为进一步研究苔藓植物对环境中重金属污染的生物监视作用提供了一个新的视角。

(3) 苔藓以其对环境因子影响的灵敏性成为生物指示的理想植物, 苔藓对重金属污染的反应可以帮助人们客观监测环境因子危害程度。

参考文献:

- [1] Cobbett C, Goldsbrough P. Phytochekins and metallothioneins: roles in heavy metal detoxification and homeostasis [J]. *Ann Rev Plant Biol*, 2002, **53**: 159-182.
- [2] 冯保民, 麻密. 植物络合素及其合酶在重金属抗性中的功能研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2003, **9**(6): 657-66.
- [3] Hebbette S, Tacconat L, Hugouviex V, *et al.* Genome-wide transcriptome profiling of the early cadmium response of *Arabidopsis* roots and shoots [J]. *Biochimie*, 2006, **88**: 1754-1765.
- [4] Fauchon M, Lagniel G, Aude J, *et al.* Sulfur sparing in the yeast proteome in response to sulfur demand [J]. *Mol Cell*, 2002, **9**: 713-723.
- [5] Ahner B A, Price N M, Morel F M. Phytochelatin production by marine phytoplankton at low free metal ion concentrations: Laboratory studies and field data from Massachusetts Bay [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1994, **91**: 8433-8436.
- [6] Siebert A, Bruns I, Krauss G J, *et al.* The use of *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals. 1. Fundamental investigations into heavy metal accumulation in *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw [J]. *Sci Total Environ*, 1996, **177**: 137-144.
- [7] Cao T, An L, Wang M, *et al.* Spatial and temporal changes of heavy metal concentrations in mosses and its indication to the environments in the past 40 years in the city of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (21): 5390-5402.
- [8] 张元勋, 曹同, 姜玉霞, 等. 同步辐射 X 荧光分析用于苔藓植物监视大气污染的初步研究[J]. *核技术*, 2007, **30** (9): 730-

- 734.
- [9] 曹清晨, 张元勋, 娄玉霞, 等. SRXRF 研究苔藓植物对 Pb/ Fe/ Cr 污染的生物监视和累积特征[J]. 核技术, 2008, **31**(10): 724-725.
- [10] 张元勋, 曹同, A. Iida, 等. 同步辐射技术在大气环境生物监视器中的应用研究[J]. 科学通报, 2009, **54**(2): 157-160.
- [11] Bruns I, Siebert A, Baumbach R, *et al.* Analysis of heavy metals and sulphur-rich compounds in the water moss *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw [J]. Fresenius J Anal Chem, 1995, **353**: 104-104.
- [12] Bruns K, Sutter S, Menge D, *et al.* Cadmium lets increase the glutathione pool in bryophytes [J]. Plant Physiol, 2001, **158**: 79-89.
- [13] 刘学炎, 肖化云, 刘丛强, 等. 生长条件对苔藓硫含量和硫同位素组成大气硫沉降的影响[J]. 环境科学研究, 2008, **21**(5): 145-149.
- [14] Jalilvand F. Sulfur: not a “ silent ” element any more [J]. Chem Soc Rev, 2006, **35**: 1256-1268.
- [15] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT [J]. Synchrotron Radiat, 2005, **12**(4): 537-541.
- [16] 包良满, 张元勋, 李晓林, 等. 上海工业区大气颗粒物中硫的化学形态和分布[J]. 中国环境科学, 2009, **29**(3): 234-236.
- [17] Nocito F F, Pirovano L, Coucci M, *et al.* Cadmium induced sulfate uptake in maize roots [J]. Plant Physiol, 2002, **129**: 1872-1879.
- [18] Herbert S, Taconnat L, Hugouvieux V, *et al.* Genome-wide transcriptome profiling of the early cadmium response of Arabidopsis roots and shoots [J]. Biochimie, 2006, **88**: 1754-1765.
- [19] Heiss S, Schafer H J, Haag-Korwer A, *et al.* Cloning sulfur assimilation genes of *Brassica juncea* L.: Cadmium differentially affects the expression of a putative low-affinity sulfate transport and isoforms of ATP sulfurylase and APS reductase [J]. Plant Mol Biol, 1999, **39**: 847-857.