

LC-ICP-MS 法研究莲藕中砷的形态分布

张静玉, 牟涛, 王宁, 矫继峰, 赵金香, 潘懿

(营口理工学院化学与材料工程系, 辽宁营口 115000)

摘要: 本文通过测定莲藕不同砷浓度环境、不同生长阶段和不同器官中总砷及砷的 5 种形态 (亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)、一甲基砷 MMA、二甲基砷 DMA 和砷甜菜碱 AsB) 的含量, 研究了莲藕中砷的形态分布规律。采用优化的超声酸提取方法, 用 1% HNO₃ 在 70 °C 超声提取 40 min, 25 mmol/L 磷酸二氢铵溶液 (pH 8.0) 为流动相等度洗脱, 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用 (LC-ICP-MS) 法进行测定, 各形态提取完全、稳定, 8 min 内基线分离。高砷环境栽培莲藕的无机砷比率略高于低砷环境的。莲藕在旺盛生长期对砷的富集能力高于结藕期, 除藕外, 地下部分总砷含量和无机砷比率普遍高于地上部分。结藕期无机砷比率降低, 有机砷以 AsB、MMA 和少量 DMA 形式存在。各器官中无机砷含量比例为 29.03%~45.21% 不等, 可食部分藕和莲蓬中无机砷含量比例最低, 有利于食品安全控制。

关键词: 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用 (LC-ICP-MS); 莲藕; 砷形态分布; 超声提取

文章编号: 1673-9078(2018)05-236-241

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.05.034

Speciation Distribution of Arsenic in Lotus Analyzed by Liquid Chromatography coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHANG Jing-yu, MOU Tao, WANG Ning, JIAO Ji-feng, ZHAO Jin-xiang, PAN Yi

(Department of Chemical and Material engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115000, China)

Abstract: The speciation distribution of arsenic in lotus was investigated by determining the content of total arsenic and five arsenic species including arsenobetaine (AsB), As(III), As(V), monomethylarsine (MMA) and dimethylarsine (DMA) in different parts of lotus at different growth stages with different arsenic concentrations environment in this study. The arsenic species were extracted by ultrasound with 1% HNO₃ solution at 70 °C for 40 minutes, which were analyzed by Liquid Chromatography coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with 25 mmol/L NH₄H₂PO₄ (pH 8.0) as the mobile phase for isocratic elution. The results showed that arsenic species were extracted completely, and baseline separation was achieved within 8 minutes. The inorganic arsenic species ratio of lotus grew in high arsenic environment was higher than that grew in low arsenic environment. The accumulation ability of lotus was better in the period of growth than that in period of root. The ratio of total arsenic and inorganic arsenic in underground parts was higher than that of the above-ground part except lotus root. The ratio of inorganic arsenic decreased in the period of root, where organic arsenic was present in AsB, MMA and DMA. The inorganic arsenic species ratios in lotus root and semen nelumbinis were lower than that in any other parts in the ratio range of 29.03%~45.21%, which would help the food security control.

Key words: liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry; lotus root; arsenic species; extracted by ultrasound

莲藕是一种常见的水生蔬菜, 可食部分主要是地下茎, 旺盛生长期细嫩的称藕带, 结藕期地下茎前膨大结为藕, 叶俗称荷叶, 果实为莲肉或莲子, 均有很高的营养价值, 食用广泛。作为可替代蟹田养殖的

收稿日期: 2017-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31360536)

作者简介: 张静玉 (1981-), 女, 中级实验师, 研究方向: 有机化学

通讯作者: 陈红 (1967-), 女, 教授, 研究方向: 天然产物、日用品合成

经济型种植品种目前已引入北方地区, 既丰富了北方的蔬菜市场, 又有较高的经济效益。

有研究表明水生植物对砷的富集作用明显, 其总砷含量往往高于陆生植物。国标食品安全国家标准食品中污染物限量 GB 2762-2017 中规定, 新鲜蔬菜中总砷的含量不高于 0.5 mg/kg。但水生蔬菜受水质等环境变化影响较大, 而水质污染的波动性明显高于土壤, 超标现象明显偶有发生^[1]。由于不同形态的砷毒性差

别很大^[2],毒性较大的主要是无机态的亚砷酸盐 As(III)和砷酸盐 As(V),而有机态的一甲基砷 MMA、二甲基砷 DMA 毒性较低,砷甜菜碱 AsB 和砷胆碱 AsC 基本是无毒的。因此我国部分农业标准规定了水生蔬菜中无机砷的卫生指标^[3]。许晓光^[4]和王方园^[5]等分别对水生蔬菜中铅、镉、砷和汞等重金属元素总量的迁移富集规律开展了研究,植物中砷形态分析的研究报道也有很多^[6,7],但对整个植株不同器官中元素形态的分布和富集规律尚未见报道。

砷形态分析方法主要有液相色谱-原子荧光光谱联用(LC-AFS)法^[6]和液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(LC-ICP-MS)法^[7],其中 LC-ICP-MS 法分析的砷形态种类比较丰富,是目前常用的分析方法。

本文采用优化的超声酸提取方法,LC-ICP-MS 联用法测定莲藕不同部位的砷形态,通过比对不同砷浓度环境、不同生长阶段砷的形态数量变化,分析砷的分布和转化规律,为莲藕乃至其他水生蔬菜的生态环境监控及食品安全风险提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

总砷溶液标准物质 GBW08611 (1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 和砷形态溶液 As(III) GBW08666、As(V) GBW08667、MMA GBW08668、DMA GBW08669、AsB GBW08670 (75.7 \pm 1.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、17.5 \pm 0.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、25.1 \pm 0.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、52.9 \pm 1.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、38.8 \pm 1.1 $\mu\text{g}/\text{g}$),中国计量科学研究院;硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸均为优级纯(国药集团),硼氢化钾、氢氧化钾、磷酸二氢铵、氨水均为分析纯(国药集团)。乙醇为色谱纯(国药集团)。所有标准溶液和样品的制备用水全部用 Milli-Q 超纯水(电阻率 $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。总砷元素标准溶液用 2%硝酸逐级稀释后,配制成浓度分别为 0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的总砷标准溶液系列。砷形态混合标准溶液,配制成各砷形态浓度分别为 0、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液系列。

1.2 仪器与设备

Agilent1100 液相色谱仪、Agilent7700x 电感耦合等离子体质谱仪及联用配件,美国安捷伦公司;PRP-X100 阴离子色谱柱(10 μm , 4.1 \times 250 mm),瑞士汉米尔顿公司;AFS-2202 双道氢化物发生原子荧光光谱仪,北京海光公司;KQ3200 数控超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司;CT14RD 高速冷冻离心机,上海天美生化仪器有限公司;AE-240 电子天平,瑞士

梅特勒公司。

1.3 实验方法

1.3.1 高、低浓度砷栽培环境模拟建立

采集藕田栽培试验田土壤(pH 7.22,总砷含量 4.65 mg/kg)和水体(pH 6.98,总砷含量 0.035 mg/L)作为空白基体,并适当施肥,以相同配比放于 2 只培育箱中,分别编号为 A 和 B。配制高浓度砷盐溶液,投入到 B 培育箱中,搅拌均匀后放置数日,使土壤和水体对砷的吸附达到动态平衡。

1.3.2 植物栽培

选取长势良好、大小均匀的鄂莲子藕种苗,在 5 月 15 日分别移植于 2 个培育箱中,每箱 3 支,相同条件下常规培育管理,注意水位的保持。在莲藕旺盛生长期 8 月 15 日和莲藕结藕期 10 月 15 日分别采摘每只莲藕的不同部位根、藕带、藕、叶和莲蓬,将箱中各支莲藕的相同部位作为一个样品,以增强样品的均匀性和代表性,清洗后经组织匀浆机粉成糊状,低温保存,尽快测定。

1.3.3 仪器条件

质谱条件:等离子气流量 16 L/min;载气流量 1.02 L/min;补偿气流量 0.2 L/min;RF 功率 1550 W;采样深度 8.0 mm;雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$;辅助气流量 0.9 L/min;氧化物比率 1.21%;双电荷比率 0.95%;四极杆真空度 0.0001 Pa;QP 偏转电压-2.8 V;蠕动泵转速 0.3 r/s;调谐模式 No Gas,监测元素 ^{75}As 。

液相色谱条件:流动相 25 mmol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液(氨水调至 pH 8.0);等度洗脱;流速 1.0 mL/min;进样量 20 μL ;柱温为室温。

原子荧光条件:原子化器高度 8 mm,载气流速 400 mL/min;屏蔽气流速 800 mL/min;砷灯电流 60 mA,辅助灯电流 30 mA;负高压 300 V。

1.3.4 莲藕各器官总砷含量测定

称取样品 0.5 g 于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL HNO_3 、1 mL HClO_4 和 1 mL H_2SO_4 ,加盖表面皿后静置过夜。于电热板 300 $^{\circ}\text{C}$ 加热,若消解液颜色变深,可适当补加 HNO_3 直至消解液为无色或淡黄色,继续加热至 HClO_4 白烟散尽, H_2SO_4 白烟开始冒出时停止加热。冷却后加水 10 mL 再加热至冒出白烟。冷却后用水转移至 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL HCl 、5 mL 5%抗坏血酸和 5 mL 5%硫脲,用水定容摇匀。同时做试剂空白。采用原子荧光光谱仪在设定条件下测定。

1.3.5 莲藕各器官砷形态含量测定

称取样品 1.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 1% HNO_3 溶液作为提取试剂,于 75 $^{\circ}\text{C}$ 水浴、60%超声功

率条件下提取 40 min 后,取出冷却至室温,配重后于高速冷冻离心机以转速 8000 r/min 在 4 ℃ 离心 15 min,取上清液过 0.45 μm 有机滤膜。同时做试剂空白。采用 LC-ICP-MS 在设定的液相色谱和质谱条件下测定。

1.3.6 数据统计分析

根据下列公式计算莲藕各器官中总砷和砷形态的含量:

$$w = \frac{(C - C_0) \times V}{1000 \times m} f$$

式中: w 为莲藕中砷元素的含量(mg/kg); C 为待测溶液中砷元素的质量浓度(μg/L); C_0 为空白溶液中砷元素的质量浓度(μg/L); V 为待测溶液的体积(mL); f 为待测溶液的稀释倍数; m 为称量莲藕的质量(g)。

所得数据为平行测定 3 次的平均值,同时计算相对标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 砷形态提取条件优化

参考国标 GB 5009.11-2014^[8]中无机砷的分析方法,采用 1% HNO₃ 溶液作为提取试剂。但标准中热提取方法提取时间较长,且高温对砷形态的稳定性影响较大,因此对提取方法进行了优化,采用超声提取法。

2.1.1 提取温度选择

分别设定提取温度为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃,比较样品提取的砷形态含量,70 ℃ 和 80 ℃ 时砷形态可全部提取。为避免较高温度导致砷形态发生转化,选择 70 ℃ 作为提取温度。

2.1.2 提取时间选择

分别测定样品在超声时长为 20 min、40 min 和 60

min 提取的砷形态含量,结果表明,超声 40 min 和 60 min 提取效率基本一致,因此选择较短的提取时间,缩短实验周期。

2.1.3 提取功率选择

分别在 20%、40%、60%、80% 功率下进行超声提取,除 20% 提取效率略低外,其他功率没有明显差别,考虑到能源和稳定性因素,因此选择中间值 60% 作为提取功率。

2.2 色谱条件的优化

国标方法^[8]的流动相不适用于阴离子交换色谱柱 PRP X-100,选择 25 mmol/L 磷酸二氢铵溶液(pH 8.0)作为流动相,8 min 内实现基线分离,各成分保留时间见表 1,5 种砷形态标准溶液色谱图见图 1。

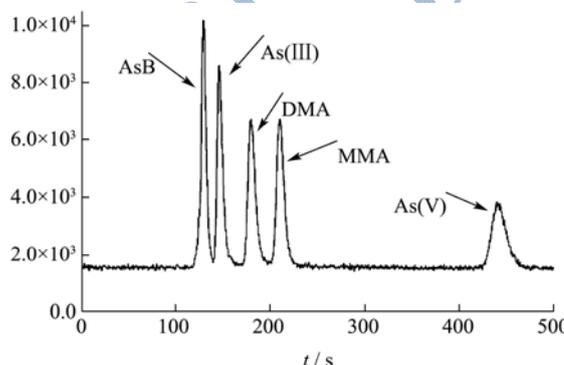


图 1 5 种砷形态混合标准色谱图 (80 μg/L)

Fig.1 Chromatogram of five mixed standard arsenic species (80 μg/L)

2.3 标准曲线、检出限和精密度

各砷形态及总砷在 0~100 μg/L 范围内,线性关系良好。线性方程、相关系数、检出限和精密度结果见表 1。

表 1 各砷形态线性方程、相关系数、检出限和精密度 (n=6)

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, detection limits and precisions of arsenic species (n=6)

砷形态	保留时间	线性方程	相关系数 r	检出限/(μg/kg)	RSD/(%)(n=6)
AsB	2.159	Y=4015.6x+494.5	0.9996	0.41	2.04
As(III)	2.435	Y=3972.3x+230.2	0.9995	0.68	1.77
DMA	3.010	Y=3866.1x+159.4	0.9993	0.54	0.89
MMA	3.502	Y=4122.1x+464.3	0.9994	0.61	1.73
As(V)	7.328	Y=4025.9x-341.2	0.9996	1.26	2.23

2.4 提取形态稳定性及加标回收率

在 A 箱根须样品中加入 40 μg/L 混合标准溶液进行加标回收率实验,平行进行三次实验,考察提取过程中砷形态是否发生相互转化。结果见表 2。

由结果可知,在超声提取的条件下,各砷形态基

本保持不变,相互转化不明显。

2.5 莲藕中总砷及砷形态分布

用本方法分析不同栽培砷环境、不同生长时期采集的莲藕不同器官中的总砷含量和各砷形态含量,分析结果见表 3,砷形态色谱图见图 2。

表 2 砷形态的加标回收率

Table 2 Spiked recoveries of arsenic species

砷形态	背景/($\mu\text{g/L}$)	添加量/($\mu\text{g/L}$)	测得量平均值/($\mu\text{g/L}$)	平均回收率/%	RSD/%
AsB	0.92	40.0	42.03	102.78	4.36
As(III)	1.22	40.0	43.34	105.30	2.44
DMA	ND	40.0	37.77	94.42	2.61
MMA	0.66	40.0	39.32	96.65	1.95
As(V)	ND	40.0	41.69	104.22	4.87

表 3 莲藕不同生长时期、不同部位中砷形态和总量的测定结果及无机砷比率

Table 3 Results of arsenic species and total arsenic and the ratios of inorganic arsenic in different parts of lotus at different growth periods

		AsB w/(mg/kg)	As(III) w/(mg/kg)	DMA w/(mg/kg)	MMA w/(mg/kg)	
A 箱	生长期	须根	0.018	0.024	ND	0.013
		藕带	0.013	0.017	ND	0.015
		叶	0.007	0.010	ND	0.008
	结藕期	须根	0.013	0.024	ND	0.022
		藕	0.007	0.009	ND	0.013
		藕带	0.007	0.017	ND	0.024
		叶	0.007	0.011	ND	0.011
B 箱	生长期	莲蓬	0.008	0.008	ND	0.007
		须根	0.22	0.18	0.060	0.14
		藕带	0.23	0.17	0.052	0.14
	结藕期	叶	0.20	0.16	ND	0.14
		须根	0.22	0.20	0.077	0.11
		藕	0.25	0.12	0.022	0.17
		藕带	0.24	0.17	0.082	0.16
	叶	0.21	0.17	ND	0.24	
	莲蓬	0.22	0.097	ND	0.11	
		As(V) w/(mg/kg)	总砷 w/(mg/kg)	回收率/%	无机砷比率/%	
A 箱	生长期	须根	ND	0.058	94.83	41.38
		藕带	ND	0.043	104.65	39.53
		叶	ND	0.027	92.59	37.04
	结藕期	须根	ND	0.060	98.33	40.00
		藕	ND	0.031	93.55	29.03
		藕带	ND	0.051	94.12	33.33
		叶	ND	0.032	90.63	34.38
B 箱	生长期	莲蓬	ND	0.025	92.00	32.00
		须根	0.15	0.73	102.74	45.21
		藕带	0.12	0.69	103.19	42.03
	结藕期	叶	0.074	0.61	94.10	38.36
		须根	0.13	0.75	98.27	44.00
		藕	0.093	0.68	96.32	31.32
		藕带	0.12	0.78	98.97	37.18
	叶	0.072	0.66	104.85	36.67	
	莲蓬	0.049	0.48	99.17	30.42	

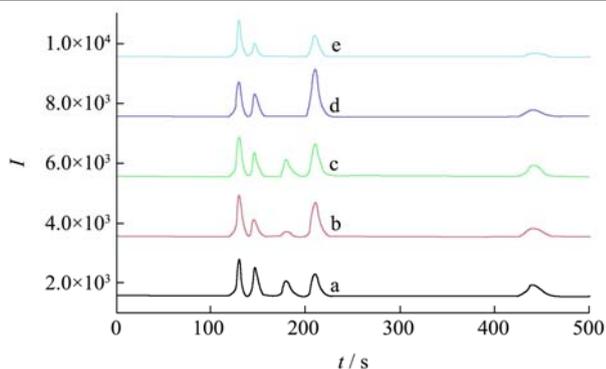


图2 高砷环境栽培的莲藕结藕期不同部位的砷形态色谱图

Fig.2 Chromatograms of arsenic species in different parts of lotus grew in high arsenic environment

注: a.须根; b.藕; c.藕带; d.叶; e.莲蓬。

各砷形态之和与总砷的比值即回收率为90.63%~104.85%，由结果可知，莲藕中各砷形态均被检出。在低砷模拟环境下（A箱）种植的莲藕，总砷及各砷形态含量都很低，无机砷以As(III)为主，有机砷主要为AsB和MMA。而在高砷模拟环境下（B箱）种植的莲藕，总砷和各砷形态含量都很高，除了莲蓬总砷略低，其余各器官都超出了国家食品安全标准限量要求。莲藕对环境中的砷的富集作用非常明显。严格控制莲藕种植的生态环境，是控制莲藕食品安全的重要环节。高砷环境莲藕中砷形态比低砷环境下增加了DMA和As(V)两种形态，可能是在植株内富集的高浓度砷，受甲基化程度变高、转化率改变等影响造成的。

由不同生长时期莲藕各部位总砷含量可知，在旺盛生长期，莲藕对砷的富集能力比较强，并从根部向其他各器官转移，总砷含量须根>藕带>叶；在结藕期，各器官总砷含量相对增加，但增加量不如旺盛生长期明显，可能与该阶段主要为莲藕内部营养成分的迁移，从外界吸收活跃度降低有关。低砷环境栽培的莲藕总砷含量顺序依次为须根>藕带>叶>藕>莲蓬，而高砷环境中总砷含量顺序为藕带>须根>藕>叶>莲蓬，藕与叶的含量水平基本相似。推测莲藕富集砷浓度过高时，须根对砷的耐受和储藏能力有限，向地上转移趋势更加明显，砷更多的富集于地下茎中。藕虽然和藕带同为地下茎，但藕在酶的作用下，根状茎前端膨大变粗，形成主藕和子藕，干物质、淀粉、总糖等迅速向藕转运，总砷迁移量低于营养成分迁移量，藕的总砷含量降低，低于藕带。

由不同生长时期莲藕各部位的砷形态分布可知，在旺盛生长期，莲藕各器官无机砷比率普遍高于结藕期，推测由于该阶段植株从环境中吸收水和营养成分，对砷的富集效率高于砷的转化效率，而环境中添加的

砷主要以无机砷的形态存在，因此各器官中无机砷比率较高；而结藕期，从环境中富集砷的水平下降，同时砷与细胞的结合受到植株内淀粉、多糖和蛋白质等转化的影响^[9]，发生甲基化等去毒反应效率增加，以有机态形式存在，无机砷比率降低。不同生长阶段、不同砷栽培环境条件下，地下部分的无机砷比率均高于地上部分，可能与砷在迁移转化过程中与器官组织结合转化成有机态储存在细胞中有关^[10]，而在须根中主要以吸附砷为主，转化能力有限。藕中无机砷比率明显低于地上部分的叶和同为地下茎的藕带，仅略高于莲蓬，可能也与结藕过程中酶的相互作用有关。莲藕的这一特性，从食品安全角度考虑是非常有利的。

3 结论

本研究优化了超声提取-LC-ICP-MS法测定莲藕中五种砷形态的分析方法，优化了提取条件和色谱条件，并对方法进行了方法学考证。结果表明，提取速度快，各形态稳定，回收率高，方法简便、快速，8 min中内实现基线分离，可广泛应用于其他植物样品中砷形态的分析。该方法研究了莲藕在不同砷浓度栽培环境下、不同生长时期、不同器官中总砷和砷形态的分布，莲藕对砷有较高的富集作用，各器官无机砷比率在29.03%~45.21%之间。不同砷浓度环境下栽培的莲藕砷的形态略有差异，低浓度砷环境下莲藕中砷以As(III)、AsB和MMA形式存在；高浓度砷环境下莲藕中砷转化为有机态的比率略低，无机砷以As(III)和As(V)形式同时存在，As(III)比率明显高于As(V)，有机态砷主要以AsB和MMA存在，部分器官含有少量的DMA。莲藕地下部分的总砷含量和无机砷比率普遍高于地上部分，向地上转移砷能力有限，不属于砷超富集植物。藕和莲蓬作为莲藕的可食部分，无机砷比率低于其他器官，更有利于食品安全控制。旺盛生长期的藕带对砷的富集水平较高，无机砷比率也略高于其他可食部分，需要更严格的质量控制。

参考文献

- [1] 焦海涛,刘艳君,刘素华,等.2016年济南市膳食蔬菜中不同形态砷调查及暴露量评估[J].现代预防医学,2017,44(12): 2154-2156,2178
JIAO Hai-tao, LIU Yan-jun, LIU Su-hua, et al. Analysis of arsenic speciation in vegetables and the health risk assessment in Jinan in 2016 [J]. Modern Preventive Medicine, 2017, 44(12): 2154-2156, 2178
- [2] HOON Choi, PARK Sung-kug, KIM Dong-sul, et al. Determination of 6 arsenic species present in seaweed by

- solvent extraction, clean-up, and LC-ICP/MS [J]. Food Science and Biotechnology, 2011, 20(1): 39-44
- [3] NY/T 1405-2007,绿色食品 水生蔬菜[S]
NY/T 1405-2007, Green Food-Hydrophy Vegetables [S]
- [4] 许晓光,卢永恩,李汉霞. 镉和铅在莲藕各器官中累积规律的研究[J].长江蔬菜(学术版),2010,14:53-56
XU Xiao-guang, LU Yong-en, LI Han-xia. accumulative Law of Cd and Pb in different organs of lotus (*Nelumbo Nucifera Gaertn.*) [J]. Journal of Changjiang Vegetables, 2010, 14: 53-56
- [5] 王方园,谢晓君,龙珠,等. 砷和汞在水生蔬菜及其生长环境中的迁移富集[J].浙江师范大学学报(自然科学版),2017, 40(2):214-220
WANG Fang-yuan, XIE Xiao-jun, LONG Zhu, et al. Study on migration and enrichment of arsenic and mercury in two aquatic vegetables and their surroundings [J]. Journal of Zhejiang Normal University (Nat. Sci.), 2017, 40(2): 214-220
- [6] 苑蕾. 超声浸提-液相色谱/原子荧光光谱法测定动物源性中药中砷的形态[J].分析试验室,2017,36(8):975-978
YUAN Lei. Determination of arsenic species in animal derived traditional chinese medicine by liquid chromatography-coupled with atomic fluorescence spectrometry assisted by ultrasound [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(8): 975-978
- [7] 胥佳佳,冯鑫,汤静,等. 超声辅助提取-高相液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定香菇中 6 种形态砷化合物[J].食品科学,2016,37(24):216-221
XU Jia-jia, FENG Xin, TANG Jing, et al. Arsenic speciation of lentinus edodes by ultrasonic-assisted extraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(24): 216-221
- [8] GB 5009.11-2014,食品安全国家标准 食品中总砷和无机砷的测定[S]
GB 5009.11-2014, Food Safety National Standards Determination of Arsenic Species and Total Arsenic in food [S]
- [9] 赵庆雷,王瑜,朱其松,等. 莲藕根状茎膨大机理及其影响因素的研究进展[J].山东农业科学,2013,45(5):138-141
ZHAO Qing-lei, WANG Yu, ZHU Qi-song, et al. Research progress on expanding mechanism and influencing factors of lotus root rhizome [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2013, 45(5): 138-141
- [10] 尚德荣,张继红,赵艳芳,等. 条斑紫菜中砷的亚细胞分布及其解毒机制的研究[J].分析化学,2013,41(11):1647-1652
SHANG De-rong, ZHANG Ji-hong, ZHAO Yan-fang, et al. Subcellular Distribution and Mechanism of Detoxifying Arsenic in *Porphyra Yezoensis* [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(11): 1647-1652