

陈 镔,谭淑端,董方旭,等. 重金属对植物的毒害及植物对其毒害的解毒机制[J]. 江苏农业科学,2019,47(4):34-38.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.04.007

重金属对植物的毒害及植物对其毒害的解毒机制

陈 镔^{1,2}, 谭淑端^{1,2}, 董方旭^{1,2}, 杨雨婷^{1,2}

(1. 湖南农业大学生物科学技术学院, 湖南长沙 41028; 2. 洞庭湖区农村生态系统健康湖南省重点实验室, 湖南长沙 41028)

摘要:土壤重金属污染会引发一系列严峻的环境问题,不仅威胁生态系统健康,还限制人类发展。活性氧(ROS)过量积累引起的氧化胁迫是重金属毒害植物的主要原因之一。围绕 ROS 对质膜、蛋白质、DNA 的氧化损伤机制阐述 ROS 对植物产生毒害的机制,总结分析植物重金属转运蛋白、抗氧化酶系统、细胞壁、液泡对重金属的解毒机制,以期今后植物耐重金属胁迫生理生态机制研究提供一定的理论依据,为植物修复重金属污染研究提供参考和借鉴。

关键词:植物;重金属;毒害;解毒机制

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)04-0034-05

重金属是指密度大于 5 g/cm^3 的一类金属,其中包括常见的镉(Cd)、汞(Hg)、铅(Pb)、铜(Cu)等。矿产资源的不合理开采、农药化肥的大量使用、汽车尾气的排放等导致大量重金属进入土壤环境中,造成土壤污染,致使该区域生长的植物遭受重金属胁迫。随着土壤重金属污染的日益严重,植物受到的胁迫越发严峻,生态位变窄;重金属抑制植物生长,从而降低物种多样性,甚至通过食物链危及人类的健康和生命。据调查,重金属 Cd 会抑制蕨类植物生物量的增加^[1]。重金属 Pb、Zn、Cu 会降低群落中草本植物的多样性^[2]。湖北某镇采矿炼矿附近农田土壤—水稻系统产出的糙米 Cd 超标率高达 100%,如若食用该稻米,每人每日摄入的 Cd 量高于联合国粮食及农业组织和世界卫生组织(FOA 和 WHO)推荐标准值的 5.9 倍^[3],人体大量摄入 Cd 会患上“痛痛病”。

一些长期生长在重金属污染环境中的植物,形成了一系列对重金属污染胁迫的适应和解毒机制。目前发现,鱼腥草、龙葵对 Cd 具有超富集特性^[4-5],圆锥南芥是一种可以同时富集 Cd、Zn、Pb 的多超富集植物^[6],这些发现为修复土壤重金属污染开拓了新的方向。可为什么有些植物能在重金属污染土壤中正常生长繁殖,为什么能超富集重金属,为什么能实现对重金属毒害的解毒,对于这些问题的理解有助于有效提高植物对重金属的解毒能力及大规模培育可富集重金属植物,从而为应用超富集植物修复土壤重金属污染提供更多的借鉴和参考。

本文在阅读大量重金属研究相关文献的基础上,解析重金属对植物的毒害作用,并在此基础上针对性地阐述植物对重金属的解毒机制,以期今后植物耐重金属胁迫生理生态

机制的研究提供一定的理论依据,为植物修复重金属污染研究提供参考和借鉴。

1 重金属对植物的毒害

重金属对植物体的毒害主要表现为抑制叶绿素的合成,进而影响光合作用造成叶片褪绿^[7-8];占用必需元素(Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+})的锌、钙转运离子通道并与锌转运蛋白和钙转运蛋白结合^[9],影响蛋白质结构及功能,破坏植物体内离子平衡;引起植株营养失衡、电子传递系统受阻、气孔关闭等毒害症状,抑制植物生长^[10];甚至导致过量的活性氧(ROS)积累,进而致使植物死亡^[11]。其中当重金属诱导的植物体内 ROS 含量超出植物防御机制所及范围时,植物的膜质、蛋白质、DNA 等大分子受到不同程度的损伤,导致细胞膜通透性降低;蛋白质结构及功能改变,严重时甚至导致蛋白质的不可逆失活;致使植物机能开始紊乱甚至 DNA 的永久性伤害,直至死亡^[12-13]。近年来有很多关于重金属胁迫引起 ROS 积累和危害的报道,笔者对重金属胁迫引起 ROS 积累的相关报道进行归纳,详见表 1。尽管植物和重金属种类有所不同,但重金属胁迫均可引起植物体内 ROS 的积累,对植物产生毒害甚至致死。

1.1 ROS 对植物的氧化损伤机制

ROS 是由 O_2 转化而来的具有不成对电子的原子或具有高反应活性的离子或分子,常见的 ROS 类型有单线态氧($^1\text{O}_2$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、过氧化氢(H_2O_2)、超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)等。正常植物细胞在重金属胁迫下,均可在质外体、叶绿体、线粒体、内质网、过氧化物酶体等部位产生 ROS。当植物体内产生过量的 ROS 时,细胞膜及细胞器膜上多聚不饱和脂肪酸(PUFAs)的不饱和双键、甘油和脂肪酸之间的酯键会受到攻击发生脂质过氧化。受攻击的 PUFAs 的不饱和双键会发生抽氢、加氧、环化等过氧化链式循环反应,并最终分解为醛类活性羰基化合物^[21]。其中丙二醛(MDA)已被广泛用作氧化胁迫条件下生物膜损伤的标志物^[22]。膜质过氧化可导致脂肪酸链断裂,增加膜的流动性及通透性^[20-21],扰乱植物体对进出细胞物质的控制能力及内稳态的平衡,甚至发生芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$,导致细胞死亡。

收稿日期:2017-10-22

基金项目:国家自然科学基金(编号:31400339);中国博士后科学基金(编号:2013M542113);湖南省教育厅优秀青年科学基金(编号:15B113)。

作者简介:陈 镔(1993—),女,海南屯昌人,硕士研究生,主要从事污染环境问题的植物生理生态研究。E-mail: chenbinkzj@163.com。

通信作者:谭淑端,博士,副教授,主要从事污染环境问题的环境生态研究。E-mail: tanshudian@163.com。

表 1 不同植物中重金属诱导 ROS 积累

植物	重金属	试验现象或结论	文献
豌豆	Cd	细胞死亡与 NO 、 H_2O_2 的产生有关	[11]
玉米	Pb	Pb 可以导致玉米根尖细胞程序性死亡,该过程伴随细胞中 NO 、ROS 含量的升高	[14]
拟南芥	Cu	Cu^{2+} 胁迫可显著抑制拟南芥主根伸长,诱导 ROS 积累及 DNA 损伤	[15]
毛蕊花	Zn	Zn 胁迫可诱导 ROS 积累,抑制毛蕊花生物量的增加	[16]
槐叶苹	Cr	Cr^{6+} 超氧阴离子、丙二醛和可溶性糖含量显著增加,叶绿体膨大、解体,被膜断裂、消失;线粒体嵴突消失、空泡化;核膜断裂、消失,核仁分散、核质散出	[17]
大羽蕨	Ni	Ni 胁迫可诱导 ROS 积累	[18]
蚕豆	As	ROS 可能通过激活质膜 Ca^{2+} 通道,使胞外 Ca^{2+} 内流,造成胞内 Ca^{2+} 浓度升高,进而诱导细胞程序性死亡	[19]
鱼草	Hg	Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 胁迫可诱导 ROS 积累,膜脂过氧化程度加剧,质膜受损,膜透性增加,质壁分离;叶绿体膨胀至解体;线粒体嵴突膨胀、减少,膜破损,核膜破裂	[20]

ROS 易攻击蛋白质上特定氨基酸的残基 α -碳原子及其邻近的侧链碳原子,经过抽氢、加氧等化学反应生成不同类型 α -碳或侧链自由基 ($\text{R}\cdot$ 、 $\text{ROO}\cdot$ 、 $\text{RO}\cdot$),并形成残基过氧化的链式循环反应,使得氨基酸被修饰,进而影响蛋白质的结构。该过程会引起蛋白质分子交联、蛋白-DNA 交联,RO \cdot 所在的肽链破碎化^[23]。Romero-Puertas 等通过浓度控制试验证实,植物体内随着 Cd 浓度的增加,蛋白羰基化程度升高,被氧化的蛋白质降解速率加快^[24]。羰基化蛋白是由醛类活性羰基化合物(如 MDA)和蛋白质氨基酸残基的侧链基团反应形成的^[25-26],且植物组织羰基化蛋白的增多已被广泛认为是蛋白质氧化损伤的标志。

DNA 碱基受 ROS 攻击通常会使双键附加上 $\cdot\text{OH}$,糖分分的氧化损伤主要来自 ROS 对脱氧核糖的抽氢作用,致使碱基修饰、脱氧核糖氧化甚至肽链断裂。DNA 损伤如若不能及时修复则会导致 DNA 在复制和转录过程中因其互补链碱基的错配而引发突变、编码蛋白结构及功能改变、酶的合成减少,甚至当 ROS 过多地修饰 DNA 时,会使染色体变异,造成 DNA 的永久性伤害,以致死亡^[15,27-28]。碱基受攻击产生的氧化产物——8-羟基鸟嘌呤为检测 DNA 氧化损伤的标志物^[29]。

由此可见,重金属对植物的毒害作用主要通过 ROS 对植物的膜质、蛋白质和 DNA 的损伤等实现。

2 植物对重金属的解毒机制

植物对重金属的解毒机制在于植物自身存在着一套精密且复杂的调控机制。在重金属胁迫下,植物体内某些物质与重金属发生络合、螯合,进而降低重金属的有效性,使之成为低毒或无毒的复合物;同时增强自身的抗氧化系统,加快对 ROS 的清除并寻找最佳的、对自身伤害最小的部位储存体内钝化的重金属,且这些解毒机制并非独立的,它们之间存在着相互促进的关系。抗氧化系统在清除 ROS 的同时促进植物螯合肽的形成,增强自身清除作用的同时提高对重金属的络合或螯合能力,络合、螯合的产物更有利于重金属转运蛋白将其转移至细胞壁及液泡中。

2.1 重金属转运蛋白

重金属转运蛋白在整个植物对重金属的调控过程中发挥关键作用,参与吸收、螯合、区室化和代谢利用等关键步骤。根据近年来的研究及已鉴定的重金属转运蛋白成果可将其分为排出蛋白和吸收蛋白两大类。金属排出蛋白的功能是将重金属运出细胞质或进入特定的细胞器,它们在重金属细胞区室化、排出重金属至非原质体等解毒过程中发挥重要作用。重金属吸收相关蛋白位于质膜上,其功能是将重金属从非原质体或细胞器中转运至细胞质中。详见图 1。

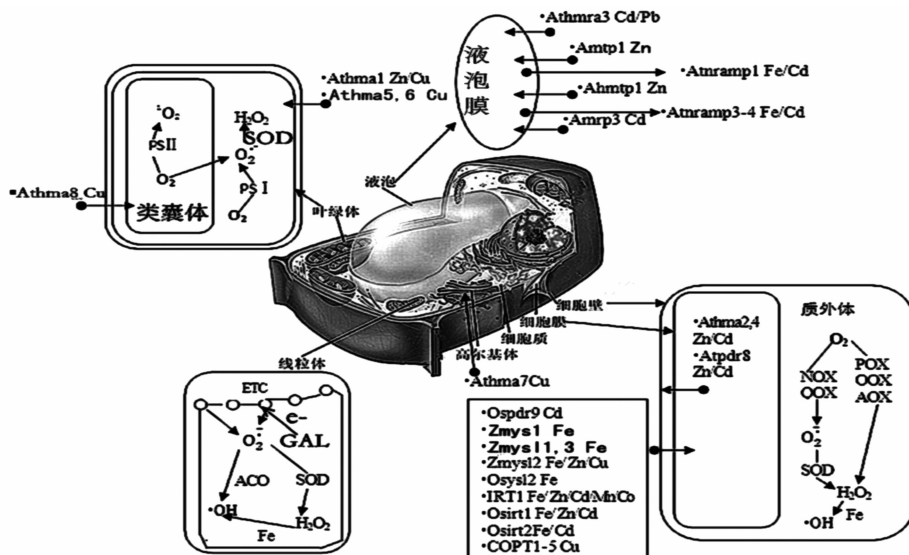


图1 植物细胞内外重金属转运

在植物质膜中重金属转运蛋白最为活跃,位于质膜上的重金属排出蛋白 Athma2,4、Atpd8 参与将重金属 Zn、Cd 排出细胞质运送至细胞壁的过程,有利于植物对重金属的沉淀,甚至有学者推测,位于车前草细胞质膜上的 Athma2,4 可将过量的重金属排出细胞^[30-35]。重金属排出蛋白 Ospd9 是在植物根的质膜上发现的,它可将重金属 Cd 运送至液泡中,与植物解毒的区室化作用密切相关^[36]。目前,在质膜中发现的重金属吸收蛋白 Zmys1、Zmysl1,3、Zmysl2、Osysl2、IRT1、Osirt1、Osirt2、COPT1~5 的功能是将重金属从非原质体中转运至细胞质中,其中 Zmys1、Zmysl1,3、Zmysl2、Osysl2 隶属 YSL 蛋白家族(yellow stripe-like protein family),参与植物体内重金属 Fe、Zn、Cu 的螯合^[37-40],在螯合金属的转运过程中发挥重要作用。IRT1、Osirt1、Osirt2 隶属锌铁转运蛋白(ZIP)家族,参与植物体内重金属 Fe、Zn、Cd、Mn、Co 的吸收、螯合等调控过程^[41-43]。COPT1~5 属于高亲和 Cu 转运蛋白家族,是对 Cu²⁺ 具有特异亲和性的蛋白,负责细胞器之间 Cu 的转运^[44-45]。

植物液泡是区室化重金属的关键场所,其中重金属排出蛋白 Athma3、Amrp3、Amp1、Ahmt1 和液泡区室化具有密切联系,这些蛋白能将重金属运载至液泡。其中蛋白 Amp1、Ahmt1 属于阳离子转运促进蛋白家族(CDF)转运蛋白,主要负责将过量的 Zn²⁺ 运出细胞,或者将细胞内过量的 Zn²⁺ 进行区室化隔离,从而降低 Zn²⁺ 对细胞的危害^[46-48]。蛋白 Athma3、Amrp3 能够水解 ATP,并利用释放的能量驱动重金属离子跨膜转运蛋白,在 Cd、Pb 离子的运输过程中起重要作用,其作用原理与钠泵和钾泵类似^[49-50]。重金属吸收蛋白 Atramp1、Atramp3~4 多表达于植物根、叶中的液泡膜上,参与将液泡中过多的重金属 Fe、Cd 离子转运至细胞质的过程^[51-52]。蛋白 Athma1、Athma6 可将细胞质中过量的 Zn、Cu 运至叶绿体中^[53-54]。蛋白 Athma8 则会将叶绿体基质中过量的 Cu 离子运输到类囊体中^[45]。蛋白 Athma7 可将细胞质中过量的 Zn、Cu 运至高尔基体中^[55]。Athma1、Athma6、Athma8、Athma7 均属于重金属排出蛋白 P1B 型 ATPases。

2.2 植物抗氧化酶系统对 ROS 的清除

在重金属胁迫下,植物体内将产生大量的 ROS,而植物体内存在一套抗氧化系统用于清除 ROS,保护细胞免遭伤害。该抗氧化系统由超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POX)、过氧化氢酶(CAT)等抗氧化酶组成。Zhang 等学者研究发现,用 Cu、Pb 处理的早稻体内 SOD、CAT、POX 活性上升^[56]。狗牙根遭受 Cd 胁迫时体内的 SOD、CAT、POX 活性均有所上升^[57]。由图 1 可知,在叶绿体中由于 PS I、PS II 系统能量耗散不足或光诱导电子对的电荷重组而产生的 ROS 可在 SOD 的催化作用下反应生成 H₂O₂,¹O₂ 可被 α-生育酚清除;在线粒体中由于重金属胁迫导致电子载体还原产生的 ROS 可在 SOD 的催化作用下反应生成 H₂O₂;质膜与细胞壁之间的质外体是 ROS 产生和清除最为活跃的場所,该场所的 O₂ 会通过不同途径的胺氧化酶(AOX)、草酸氧化酶(OOX)、过氧化物酶、醌氧化酶(QOX)、NADPH 氧化酶(NOX)、SOD 生成。生成的 ROS 最终都会在 POX、CAT 的催化作用下及抗坏血酸-谷胱甘肽循环中生成 H₂O 和 O₂,从而解除重金属对植物的毒害。植物激素生长素(IAA)^[58]、脱落酸(ABA)^[59]、水杨酸(SA)^[60]、乙烯(ET)^[61] 会直接或间接促使谷胱甘肽合

成,促进抗坏血酸-谷胱甘肽循环系统运行,减少重金属对植物的氧化胁迫。

2.3 植物细胞壁、液泡对重金属的区室化作用

从 1974 年 Malone 等运用电子显微镜证明细胞壁的重金属沉淀作用^[62]后,众多学者不断地研究其解毒机制。研究发现,在 Cu 胁迫下,剑叶舌叶藓细胞壁果胶的同型半乳糖醛酸与 43% 的 Cu 结合,将 Cu 积累在细胞壁中^[63]。在 Pb 胁迫下,大蒜诱导根细胞壁产生的富含半胱氨酸蛋白与 Pb²⁺ 相互结合,将 Pb²⁺ 固定在根细胞壁中^[64]。在缺磷条件下,细胞壁果胶和半纤维素含量降低,是拟南芥能够解除 Cd 毒害作用的重要原因^[65]。另有学者研究发现,在外源生长素的刺激下,拟南芥半纤维素加速合成,进而增加根细胞壁对 Cd 的固定能力^[66]。由此可见,植物细胞壁纤维素、半纤维素、果胶、细胞壁蛋白能够参与对重金属离子的沉淀作用,进而减少重金属离子进入细胞质。在细胞质中,植物螯合肽(PCs)内半胱氨酸的巯基与重金属螯合,不仅可降低游离重金属离子的毒性,而且还能在 hmt1、hmt2 膜转运蛋白、H⁺/Cd²⁺ 逆向转运蛋白协助下,以 PCs-重金属螯合物的形式转运进液泡^[67-71]。因此液泡能对重金属元素起到区室化作用。

3 研究展望

植物拥有对重金属毒害的多种解毒机制,不同的解毒机制是非常精密且相互错综复杂的。1989 年 Grill 等学者证实,谷胱甘肽(GSH)是 PCs 的合成前体^[72],生长激素直接或间接促进 GSH 的合成^[58-61]。在重金属胁迫下,GSH 对维持植物细胞的氧化还原平衡至关重要,PCs 的合成也需要大量的 GSH 消耗。但是植物体内合成的 GSH 量和速度是受限的,因此 GSH 合成后对抗氧化系统和 PCs 的分配是怎样的,且受何种调控分配等问题还有待深入研究。

解毒途径并不是在重金属进入植物时立即起作用,只有当重金属浓度达到一定程度后植物才会开始应答,关于该应答的机制和条件还有待深入研究。解毒途径之间的联系也受某些植物物质信号如 NO、Ca、植物激素等调节物质的调控^[35,73],关于解毒途径之间的联系和信号调控物质等也将是接下来的研究重点。在不同的植物、不同的重金属浓度中,各个解毒途径是否存在分阶段进行调控,期间是否存在关键控制因子,关键控制因子又是哪些,这都将成为重金属污染植物修复技术研究的重点方向。

综上所述,今后应进一步研究植物解毒途径的调控机制。以寻找植物适应及富集重金属的关键因素和基因为目的,培育适用于我国生态环境治理的超富集植物,最终实现植物修复技术在重金属污染土壤上的有效应用。

参考文献:

- [1] 李影,刘鹏. Cd 胁迫对 3 种蕨类植物生理代谢及镉累积特性的影响[J]. 水土保持学报,2016,30(3):128-133.
- [2] 李晓旭. 土壤铜、锌、铅污染对上海草本植物群落的影响[D]. 上海:华东师范大学,2016:1-46.
- [3] 蒋逸骏,胡雪峰,舒颖,等. 湖北某镇农田土壤-水稻系统重金属累积和稻米食用安全研究[J]. 土壤学报,2017,54(2):410-420.
- [4] 侯伶龙,黄荣,周丽蓉,等. 鱼腥草对土壤中镉的富集及根系微

- 生物的促进作用[J]. 生态环境学报, 2010, 19(4): 817–821.
- [5] 魏树和, 周启星, 王 新. 超积累植物龙葵及其对镉的富集特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 167–171.
- [6] 汤叶涛, 仇荣亮, 曾晓雯, 等. 一种新的多金属超富集植物——圆锥南芥(*Arabis paniculata* L.) [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 135–136.
- [7] 胡国涛, 杨 兴, 陈小米, 等. 速生树种竹柳对重金属胁迫的生理响应[J]. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3870–3875.
- [8] 易心钰, 蒋丽娟, 陈景震, 等. 铅锌尾矿渣对蓖麻光合特性及抗氧化酶系统的影响[J]. 生态学杂志, 2016, 35(4): 880–887.
- [9] Verbruggen N, Hermans C, Schat H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2009, 12(3): 364–372.
- [10] Ling Q F, Hong F S. Effects of Pb^{2+} on the structure and function of photosystem II of *Spirodela polyrrhiza* [J]. Biological Trace Element Research, 2009, 129(1/3): 251–260.
- [11] Lehotai N, Peto A, Bajkón S, et al. *In vivo* and *in situ* visualization of early physiological events induced by heavy metals in pea root meristem[J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2011, 33(6): 2199–2207.
- [12] Zhao J. Interplay among nitric oxide and reactive oxygen species [J]. Plant Signaling & Behavior, 2007, 2(6): 544–547.
- [13] van Breusegem F, Dat J F. Reactive oxygen species in plant cell death[J]. Plant Physiology, 2006, 141(2): 384–390.
- [14] 武佳叶, 郝瑞芝, 曹 媛, 等. NO 对铅胁迫下玉米根尖细胞的影响[J]. 中国细胞生物学学报, 2013(4): 469–475.
- [15] 魏志琴, 陈志勇, 秦 蓉, 等. Cu^{2+} 对拟南芥根的局部毒性及诱导 DNA 损伤和细胞死亡[J]. 植物学报, 2013, 48(3): 303–312.
- [16] Morina F, Jovanovic L, Mojovic M, et al. Zinc – induced oxidative stress in *Verbascum thapsus* is caused by an accumulation of reactive oxygen species and quinhydrone in the cell wall[J]. Physiologia Plantarum, 2010, 140(3): 209–224.
- [17] 王红霞, 施国新, 徐勤松, 等. Cr^{6+} 胁迫对槐叶苹叶片光合生理特征及超微结构的影响[J]. 西北植物学报, 2008, 28(11): 2244–2250.
- [18] 孙守琴, 何 明, 曹 同, 等. Pb、Ni 胁迫对大羽藓抗氧化酶系统的影响[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4): 937–942.
- [19] 薛美昭, 仪慧兰. 神诱导蚕豆气孔保卫细胞死亡的毒性效应[J]. 生态学报, 2014, 34(5): 1134–1139.
- [20] 谷 巍, 施国新, 巢建国, 等. 汞、镉、铜污染对鱼草细胞膜系统的毒害作用[J]. 应用生态学报, 2008, 19(5): 1138–1143.
- [21] Farmer E E, Mueller M J. ROS – mediated lipid peroxidation and RES – activated signaling[J]. Annual Review of Plant Biology, 2013, 64: 429–450.
- [22] Janero D R. Malondialdehyde and thiobarbituric acid – reactivity as diagnostic indexes of lipid – peroxidation and peroxidative tissue – injury[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1990, 9(6): 515–540.
- [23] Berlett B S, Stadtman E R. Protein oxidation in aging, disease, and oxidative stress [J]. Journal of Biological Chemistry, 1997, 272(33): 20313–20316.
- [24] Romero – Puertas M C, Palma J M, Gómez M, et al. Cadmium causes the oxidative modification of proteins in pea plants[J]. Plant, Cell & Environment, 2002, 25(5): 677–686.
- [25] Mano J. Reactive carbonyl species: their production from lipid peroxides, action in environmental stress, and the detoxification mechanism[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2012, 59(S1): 90–97.
- [26] Mano J, Nagata M, Okamura S, et al. Identification of oxidatively modified proteins in salt – stressed *Arabidopsis*: a carbonyl – targeted proteomics approach [J]. Plant Cell Physiology, 2014, 55(7): 1233–1244.
- [27] Cadet J, Douki T, Gasparutto D, et al. Oxidative damage to DNA: formation, measurement and biochemical features [J]. Mutation Research, 2003, 531(1/2): 5–23.
- [28] Meira L B, Bugni J M, Green S L, et al. DNA damage induced by chronic inflammation contributes to colon carcinogenesis in mice [J]. Journal of Clinical Investigation, 2008, 118(7): 2516–2525.
- [29] Loft S, Danielsen P H, Mikkelsen L A, et al. Biomarkers of oxidative damage to DNA and repair[J]. Biochemical Society Transactions, 2008, 36(5): 1071–1076.
- [30] Eren E, Argüello J M. Arabidopsis HMA2, a divalent heavy metal – transporting PIB – type ATPase, is involved in cytoplasmic Zn^{2+} homeostasis[J]. Plant Physiology, 2004, 136(3): 3712–3723.
- [31] Takahashi R, Bashir K, Ishimaru Y, et al. The role of heavy – metal ATPases, HMAs, in zinc and cadmium transport in rice [J]. Plant Signaling & Behavior, 2012, 7(12): 1605–1607.
- [32] Mills R F, Francini A, da Rocha P S F, et al. The plant PIB – type ATPase AtHMA4 transports Zn and Cd and plays a role in detoxification of transition metals supplied at elevated levels [J]. FEBS Letters, 2005, 579(3): 783–791.
- [33] Kim D Y, Bovet L, Maeshima M, et al. The ABC transporter AtPDR8 is a cadmium extrusion pump conferring heavy metal resistance[J]. Plant Journal, 2007, 50(2): 207–218.
- [34] Hussain D, Haydon M J, Wang Y W, et al. P – type ATPase heavy metal transporters with roles in essential zinc homeostasis in *Arabidopsis* [J]. Plant Cell, 2004, 16(5): 1327–1339.
- [35] Farzadfar S, Zarinkamar F, Modarres – Sanavy S A, et al. Exogenously applied calcium alleviates cadmium toxicity in *Matricaria chamomilla* L. plants [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(3): 1413–1422.
- [36] Moons A. OsPdr9, which encodes a PDR – type ABC transporter, is induced by heavy metals, hypoxic stress and redox perturbations in rice roots [J]. FEBS Letters, 2003, 553(3): 370–376.
- [37] Ueno D, Yamaji N, Ma J F. Further characterization of ferric – phytosiderophore transporters ZmYS1 and HvYS1 in maize and barley [J]. Journal of Experimental Botany, 2009, 60(12): 3513–3520.
- [38] Le J M, Schikora A, Mari S, et al. A loss – of – function mutation in AtYSL1 reveals its role in iron and nicotianamine seed loading [J]. The Plant Journal, 2005, 44(5): 769–782.
- [39] Briat J F, Curie C, Gaymard F. Iron utilization and metabolism in plants [J]. Current Opinion in Plant Biology, 2007, 10(3): 276–282.
- [40] Koike S, Inoue H, Mizuno D, et al. OsYSL2 is a rice metal – nicotianamine transporter that is regulated by iron and expressed in the phloem [J]. The Plant Journal; for Cell and Molecular Biology, 2004, 39(3): 415–424.
- [41] Vert G, Grotz N, Dédaldéchamp F, et al. IRT1, an *Arabidopsis* transporter essential for iron uptake from the soil and for plant growth [J]. Plant Cell, 2002, 14(6): 1223–1233.

- [42] Lee S, An G. Over-expression of OsIRT1 leads to increased iron and zinc accumulations in rice[J]. Plant, Cell & Environment, 2009, 32(4): 408–416.
- [43] Walker E L, Connolly E L. Time to pump iron: iron – deficiency – signaling mechanisms of higher plants[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2008, 11(5): 530–535.
- [44] Sancenón V, Puig S, Mateu – Andrés I, et al. The *Arabidopsis* copper transporter COPT1 functions in root elongation and pollen development[J]. Journal of Biological Chemistry, 2004, 279(15): 15348–15355.
- [45] Sancenón V, Puig S, Mira H, et al. Identification of a copper transporter family in *Arabidopsis thaliana* [J]. Plant Molecular Biology, 2003, 51(4): 577–587.
- [46] Desbrosses – Fonrouge A G, Voigt K, Schröder A, et al. *Arabidopsis thaliana* MTP1 is a Zn transporter in the vacuolar membrane which mediates Zn detoxification and drives leaf Zn accumulation [J]. FEBS Letters, 2005, 579(19): 4165–4174.
- [47] Dhankhar R, Sainger P A, Sainger M. Phytoextraction of zinc: physiological and molecular mechanism [J]. Soil & Sediment Contamination, 2012, 21(1): 115–133.
- [48] Becher M, Talke I N, Krall L, et al. Cross – species microarray transcript profiling reveals high constitutive expression of metal homeostasis genes in shoots of the zinc hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*[J]. The Plant Journal, 2004, 37(2): 251–268.
- [49] Gravot A, Lieutaud A, Verret F, et al. AtHMA3, a plant P1B – ATPase, functions as a Cd/Pb transporter in yeast [J]. FEBS Letters, 2004, 561(1/2/3): 22–28.
- [50] Bovet L, Eggmann T, Meylan – Bettex M, et al. Transcript levels of AtMRPs after cadmium treatment: induction of AtMRP3[J]. Plant, Cell & Environment, 2003, 26(3): 371–381.
- [51] Fulekar M H, Singh A, Bhaduri A M. Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals[J]. African Journal of Biotechnology, 2009, 8(4): 529–535.
- [52] Lanquar V, Lelièvre F, Bolte S, et al. Mobilization of vacuolar iron by AtNRAMP3 and AtNRAMP4 is essential for seed germination on low iron[J]. EMBO Journal, 2005, 24(23): 4041–4051.
- [53] Seigneurin – Berny D, Gravot A, Auroy P, et al. HMA1, a new Cu – ATPase of the chloroplast envelope, is essential for growth under adverse light conditions[J]. Journal of Biological Chemistry, 2006, 281(5): 2882–2892.
- [54] Abdel – Ghany S E, Müller – Moulé P, Niyogi K K, et al. Two P – type ATPases are required for copper delivery in *Arabidopsis thaliana* chloroplasts[J]. The Plant Cell, 2005, 17(4): 1233–1251.
- [55] Himelblau E, Amasino R M. Nutrients mobilized from leaves of *Arabidopsis thaliana* during leaf senescence [J]. Journal of Plant Physiology, 2001, 158(10): 1317–1323.
- [56] Zhang X H, Wang L M, Zhang X, et al. Effects of arbuscular mycorrhizal fungi on upland rice oxidative stress induced by Cu and Pb contamination in soil[J]. Agricultural Science and Technology, 2014, 15(1): 123–126, 131.
- [57] Tan S D, Huang H, Zhu M Y, et al. The negative effects of cadmium on Bermuda grass growth might be offset by submergence [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(10): 7433–7440.
- [58] Bočová B, Huttová J, Mistrík I, et al. Auxin signalling is involved in cadmium – induced glutathione – S – transferase activity in barley root[J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2013, 35(9): 2685–2690.
- [59] Hayward A R, Coates K E, Galer A L, et al. Chelator profiling in *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv. reveals a Ni reaction, which is distinct from the ABA and cytokinin associated response to Cd[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2013, 64(5): 84–91.
- [60] Zawoznik M S, Groppa M D, Tomaro M L, et al. Endogenous salicylic acid potentiates cadmium – induced oxidative stress in *Arabidopsis thaliana*[J]. Plant Science, 2007, 173(2): 190–197.
- [61] Masood A, Iqbal N, Khan N A. Role of ethylene in alleviation of cadmium – induced photosynthetic capacity inhibition by sulphur in mustard[J]. Plant, Cell and Environment, 2012, 35(3): 524–533.
- [62] Malone C, Koeppe D E, Miller R J. Localization of lead accumulated by corn plants[J]. Plant Physiology, 1974, 53(3): 388–394.
- [63] Konno H, Nakashima S, Katoh K. Metal – tolerant moss *Scopelophila cataractae* accumulates copper in the cell wall pectin of the protonema[J]. Journal of Plant Physiology, 2010, 167(5): 358–364.
- [64] Jiang W S, Liu D H. Pb – induced cellular defense system in the root meristematic cells of *Allium sativum* L[J]. BMC Plant Biology, 2010, 10(1): 1–8.
- [65] Zhu X F, Lei G J, Jiang T, et al. Cell wall polysaccharides are involved in P – deficiency – induced Cd exclusion in *Arabidopsis thaliana*[J]. Planta, 2012, 236(4): 989–997.
- [66] Zhu X F, Wang Z W, Dong F, et al. Exogenous auxin alleviates cadmium toxicity in *Arabidopsis thaliana* by stimulating synthesis of hemicellulose 1 and increasing the cadmium fixation capacity of root cell walls[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 398–403.
- [67] Cobbett C S. A family of phytochelatin synthase genes from plant, fungal and animal species [J]. Trends in Plant Science, 1999, 4(9): 335–337.
- [68] Song W Y, Park J, Mendoza – Cózatl D G, et al. Arsenic tolerance in *Arabidopsis* is mediated by two ABCC – type phytochelatin transporters[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(49): 21187–21192.
- [69] Mendoza – Cózatl D G, Jobe T O, Hauser F. Long – distance transport, vacuolar sequestration, tolerance, and transcriptional responses induced by cadmium and arsenic[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2011, 14(5): 554–562.
- [70] Park J, Song W Y, Ko D, et al. The phytochelatin transporters AtABCC1 and AtABCC2 mediate tolerance to cadmium and mercury [J]. The Plant Journal, 2012, 69(2): 278–288.
- [71] Huang J, Zhang Y, Peng J S, et al. Fission yeast HMT1 lowers seed cadmium through phytochelatin – dependent vacuolar sequestration in *Arabidopsis*[J]. Plant Physiology, 2012, 158(4): 1779–1788.
- [72] Grill E, Löffler S, Winnacker E L, et al. Phytochelatin, the heavy – metal – binding peptides of plants, are synthesized from glutathione by a specific γ – glutamylcysteine dipeptidyl transpeptidase (phytochelatin synthase)[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1989, 86(18): 6838–6842.
- [73] Verma K, Mehta S K, Shekhawat G S. Nitric oxide (NO) counteracts cadmium induced cytotoxic processes mediated by reactive oxygen species (ROS) in *Brassica juncea*: cross – talk between ROS, NO and antioxidant responses[J]. BioMetals, 2013, 26(2): 255–269.