

矿质元素互作及重金属污染的研究进展

陈久耿, 晁代印*

中国科学院上海生命科学研究院植物生理生态研究所, 上海200032

摘要: 随着工农业的发展, 重金属污染问题在我国越来越严重。矿质元素互作的研究是理解重金属植物体内迁移规律, 解决矿质营养利用和重金属污染治理的矛盾以及重金属复合污染问题的必然要求。本文从几个与重金属关系密切的矿质元素入手, 并结合离子组学的发展, 简要介绍了矿质元素与重金属的互作方面的主要进展, 并对解决重金属污染和重金属复合污染问题进行了探讨。

关键词: 矿质元素互作; 重金属; 离子组

Advances in Mineral Element Interactions and Heavy Metal Pollution

CHEN Jiu-Geng, CHAO Dai-Yin*

Institute of Plant Physiology and Ecology, Shanghai Institutes for Biological Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

Abstract: With the development of industry and agriculture, heavy metal pollution is becoming a more and more serious problem in China. It is essential to study mineral element interactions for uncovering the migration mechanisms of heavy metals in plants and resolving the conflicts between mineral nutrient use efficiency and heavy metal accumulation. This review tries to make a brief summary of recent progresses in studies of interactions of mineral elements and heavy metals and discuss possible ways to resolve the problems of heavy metal pollution and combined heavy metal pollution, with focuses on several mineral nutrients and plant ionomics.

Key words: mineral element interactions; heavy metals; ionomics

重金属通常是指那些性质相似, 主要表现为还原性, 有光泽, 导电性与导热性良好, 质硬, 有延展性的元素, 其原子序数大于20, 而且这些元素的密度大于 $5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在90多种天然存在的元素中, 有53种元素被归为重金属(Weast 1984; Schutzen-dubel和Polle 2002)。重金属通常分为两类, 一类是植物生长所必需的大量元素, 在植物生长过程中起着重要的作用, 但在高浓度下却对植物生长造成伤害, 比如锌、铜、铁等; 而另一类是植物体不需要的元素且毒性很高比如说砷、镉、铅等(Schutzen-dubel和Polle 2002)。在本文中, 除非特别注明, 重金属一词特指第二类重金属。

从工业革命开始, 因工业技术的飞速发展和人类活动的加剧, 重金属污染问题不断加重。特别是近代以来, 随着工业三废汇入灌溉水以及含有大量重金属的农药化肥的大量使用, 农田土壤中重金属污染日趋严重(Clemens 2006)。由于导致农田重金属污染的工业三废和化肥农药往往同时含有多种重金属污染物, 所以农田的污染往往伴随复合污

染的问题, 加剧了重金属污染治理的复杂性, 而且这一问题在我国目前表现得尤为突出。

另外, 由于化学性质的相似性或者代谢途径的关联性, 植物中矿质元素的吸收和运输往往是在与其他矿质元素相互影响相互作用下进行的(Patterson 1971)。比如重金属会对植物营养元素如N、P、S等的利用效率造成较大的干扰, 不同矿质营养元素的供给水平也会很大地影响重金属在植物体内的运输和积累。这些相互作用可能是相互促进的, 也可以彼此抑制。因此, 研究重金属元素之间以及重金属和矿质营养元素间的相互作用, 不仅有利于解决粮食作物中重金属污染和复合重金属污染的问题, 对于正确了解重金属的毒性效应以及合理科学地解决矿质营养利用和重金属积累之间的矛盾都有极其重要的意义。

收稿 2014-03-25 修定 2014-04-12

资助 中组部青年千人计划项目和中国科学院分子模块设计育种创新体系先导科技专项。

* 通讯作者(E-mail: dychao@sibs.ac.cn; Tel: 021-54924337)。

然而由于植物体内各种元素平衡调控的分子机制非常复杂,传统的以单一元素或少数几个元素为主的研究方式很难对植物矿质元素的互作网络进行全面研究。离子组学主要是利用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)等高灵敏仪器高通量地鉴定生物个体器官、组织以及细胞内矿质元素的组成谱(Lahner等2003; Salt 2004; Salt等2008),是研究矿质元素互作网络的有力手段。近年来,离子组学与遗传学的紧密结合使有关植物矿质元素吸收、积累、分配以及动态平衡的基因网络和分子机制的研究取得迅速发展(Williams和Salt 2009)。本文将重点从离子组学离子互作的角度,介绍一下近年来重金属污染方面的研究进展。

1 植物中铁对重金属元素吸收的影响

铁、锌、镉3种重金属元素在化学性质上表现出很多的相似性,常常利用相同的转运系统进行吸收运输或储存(Rogers等2000; Chao等2012),因而很多时候表现出相互竞争的关系。早在上世纪末人们就发现,向土壤中施加铁氧化物可以明显的降低玉米和大麦对镉的吸收(Chlopecka和Adriano 1997),而植物缺铁时吸收积累镉的能力则显著增强(Cohen等1998; Rodecap等1994)。Baxter等(2008)研究发现在改变外源铁的浓度时,植物体内的铁的含量变化不明显,显示铁在植物体内的平衡受到极其严格的调控。与此形成对比的是,虽然铁含量没有显著变化,但镉等重金属含量则与铁供给水平呈现极显著的负相关。进一步研究发现,这种现象是通过对亚铁离子运输蛋白IRT1表达的调节来实现的。在富铁情况下,IRT1表达量很低,而缺铁则强烈诱导IRT1的积累,增强了植物吸收铁的速度。因IRT1除了可以运输铁之外,对镉等重金属也具有很好的亲和性,所以IRT1的积累使得镉等重金属的运输能力也大大增强,从而导致重金属的高积累(Baxter等2008)。

除了IRT1,其他的一些参与重金属运输的转运系统可能也参与了铁和其他重金属互作现象。Thomine等研究发现拟南芥*AtNRAMP3*和*AtNRAMP4*基因可以互补酵母铁转运突变体的表型,这两个基因均受到铁缺乏诱导,*AtNRAMP3*基因缺失后,拟南芥根部表现镉的抗性,而过表达*AtNRAMP3*株

系则会表现出对镉超敏感表型,并且在镉处理下植物体内的铁含量增加(Thomine等2003; Lanquar等2005, 2010),暗示这2个基因可能也参与了铁和镉的互作。而在水稻的研究中发现,种植在镉污染土壤中的*OsNRAMP5*水稻突变体镉含量不到正常水稻中十分之一,但是水稻吸收生长必需的铁和锰元素的能力也大幅下降(Sasaki等2012),进一步证实了*NRAMP*基因参与铁和其他重金属互作在植物中是保守的。然而除了*IRT1*和*NRAMP*外,是否存在其他基因参与铁和其他重金属元素的互作还有待进一步的研究。

有意思的是,铁不仅影响着与其化学性质类似的重金属,对于砷这种化学性质差异较大的类重金属也具有一定的影响。研究表明向土壤中施加的铁氧化物可以明显降低土壤中砷的毒性,究其原因可能是铁氧化物可以影响砷的吸附解吸反应,从而降低砷的生物可利用性(Carbonell-Barrachina等2000)。但铁对砷的影响在不同土壤类型中是否具有普遍性以及是否存在其他的影响机制还需要进一步了解。

2 植物中磷和砷的互作

磷与砷同属于第V族元素,二者物理化学性质均相似,并且在自然界中都能形成形态相似的磷酸盐和砷酸盐,因而磷与砷之间也表现为较强的竞争作用。在高等植物中,砷酸盐通过磷酸盐的吸收通道进入根系,再通过磷酸盐转运蛋白进入细胞(Wang等2002; Wu等2011)。在模式植物拟南芥中,磷酸盐转运蛋白(phosphate transporter)家族包含有100多个成员,大多数在根部表达(Okumura等1998; Mudge等2002; Nussaume等2011)。研究发现,拟南芥突变体*pht 1;1*对As(V)的抗性比野生型显著增强(Catarecha等2007);而*pht 1;1/pht 1;4*双突变体对As(V)的抗性则是更强,表明PHT1;1和PHT1;4参与砷酸盐的吸收(Shin等2004)。PHT1;9同样表现出磷酸盐转运蛋白的转运活性,而该基因突变以后的突变体对砷酸盐的抗性也得到增强(Remy等2012),进一步证实了磷酸盐和砷酸盐利用同一运输系统的推测。与此一致的是,磷酸盐转运蛋白运输促进因子1 (PHOSPHATE TRANSPORTER TRAFFIC FACILITATOR1, PHF1)突变体*phf1*对砷酸盐的抗性也明显增强(Gonzalez等2005)。

遗憾的是磷酸盐运输相关基因很难作为砷低积累作物的靶点, 因为降低了砷酸盐的积累同时也导致了磷酸盐运输受到抑制, 从而影响作物产量和质量。Elias等(2012)发现一种在富砷环境中生长的细菌Halomonas通过改变磷酸盐转运蛋白的结构, 使其对磷酸盐选择性的亲和力极大地强于砷酸盐, 从而确保在高砷的环境中可以获得足够的磷。植物中是否存在类似的高选择性的磷酸盐转运蛋白尚不清楚, 但基因工程可以使得这类蛋白仍然具有应用的潜力。此外, 理论上保证磷的供给有助于减少砷的吸收, 因为这样可以最大限度的减少诱导型磷酸盐转运蛋白的活性。不过需要注意的是, 过量施用矿质磷肥可能引入额外的砷, 而且磷与砷可以竞争吸附土壤胶体的吸附位点, 过度施用磷肥可导致砷的生物可获得性, 进一步加剧砷在植物中的积累。如何维持合理的磷供给水平以及选择合适的基因靶点来降低作物中的砷含量必须依赖于进一步的砷磷互作机制的阐明。

3 其他矿质元素与重金属元素的互作

除了铁和磷之外, 对重金属的吸收积累影响已知比较重要的矿质元素还有硫、硅等。植物中重金属解毒的基本机制之一就是利用含有巯基的小分子肽类(Leustek和Saito 1999), 如谷胱甘肽(GSH)和植物螯合肽(phytochelatins), 来螯合重金属, 或者帮助重金属进行区室化, 使重金属丧失对生物大分子的影响。因为这类小分子肽类依赖于硫的同化, 所以硫的吸收和同化与重金属的解毒和积累也具有密切的关系。研究显示在许多物种中比如拟南芥、烟草等物种中硫能够提高植物对镉的耐性(Harada等2002, 2001), 而外界硫供给的减少则加剧植物对砷的敏感性(Reid等2013)。不过硫的供给水平和植物重金属含量的关系, 以及硫-重金属互作的具体分子遗传机制还有待进一步的研究。

在淹水环境下, 有相当一部分砷是呈还原态, 即As(III)的形式。近期的一些研究表明, 水稻中负责As(III)运输的是一类具有硅酸盐运输活性的水孔蛋白类转运蛋白, 即NIPs (Ma等2008)。因而硅和砷在运输上也有一定的竞争性作用, 但两者之间具体的互作关系还有待深入研究。此外, 其他矿质元素对重金属吸收积累的影响则知之甚少, 有待进一步的探索。

4 重金属间的相互影响

镉、铅以及汞等重金属在化学性质上具有类似性, 它们进入植物以及在植物中的运输通道可能是相同的。虽然还没有直接的证据表明这一点, 但至少参与镉区域化以及限制植物地上部镉积累的HMA3 (Chao等2012; Gravot等2004; Ueno等2010)被证实同样具有运输铅的能力(Gravot等2004)。负责镉和锌长距离运输的HMA4和HMA2与HMA3相比具有很高的同源性, 因而可以推测铅可能也通过HMA4和HMA2进行长距离运输。

砷和前面几个重金属在化学性质上具有很大不同, 但是研究发现在水稻中砷和镉的积累往往呈现负相关。例如灌溉条件下稻米中砷浓度会显著增加, 但镉含量则相对降低; 相反地, 在非灌溉条件下, 水稻对砷和镉的吸收趋势也正好相反(Xu等2008; Hu等2013)。这可能不是砷、镉互作的结果, 更可能是不同灌溉条件下因土壤的氧化还原状态不同导致的两者的生物可获得性发生了相反的变化原因。但不管如何, 这种情况在一定程度上加剧了同时解决水稻田中镉和砷复合污染的困难, 但对单一污染提供了农艺上的解决办法(Xu等2008)。

5 重金属元素对其他矿质元素的影响

矿质元素之间的影响是互相的。其他矿质元素影响重金属的吸收积累, 重金属也必然会反过来影响植物对其他矿质元素的吸收和代谢平衡。相关的研究有助于更深入的理解重金属的危害, 以及减少重金属对作物产量和质量的影响。Gouia等(2000)研究发现, 镉显著影响硝态氮的吸收。这可能是因为镉离子对 H^+ -ATPase的抑制而引起质膜电势差的减少或者镉改变了质膜的透性, 从而影响硝酸盐转运蛋白的活性而影响硝酸盐的吸收(Fodor等1995)。此外, 镉可能还会影响植物中氮的同化。在拟南芥中, pH依赖的内向型 NO_3^- 低亲和转运蛋白的基因NRT1.8受镉以及硝酸盐的诱导。在镉胁迫下, 该基因在根中被强烈诱导, 导致 NO_3^- 留存在植物根中。在该基因功能缺失突变体中, 这种 NO_3^- 的分配方式受到破坏, 并由此导致植物对镉胁迫表现出高度的敏感性(Li等2010)。

镉的累积不仅影响硝酸盐的转运还会影响硝酸还原酶的活性(Hernandez等1996)。在对菜豆的

研究过程中发现,其硝酸还原酶的转录依赖于硝酸盐的存在,由于镉对硝酸盐类的抑制而导致硝酸还原酶的基因转录速率降低,从而导致硝酸还原酶表达量的下降(Hernandez等1997)。另外镉可以通过抑制叶片硝酸还原酶的活性,减少氮的吸收及转运,引起氮化谢的变化。Petrović等(1990)研究发现用低浓度的镉处理甜菜根后其硝酸还原酶的活性稍有增加,而用高浓度镉处理时则受到抑制。而在菜豆中,当用镉处理7 d后,硝酸还原酶蛋白含量减少约80%,对氮的吸收明显降低(Gouia等2000)。

镉除了影响氮的转运和同化外,还会影响硫的同化和代谢。研究发现,镉胁迫下玉米中硫吸收的增加与硫高亲和力转运系统受到明显诱导直接相关(Nocito等2006)。而拟南芥中低亲和硫酸盐转运蛋白编码基因*SULTR2;1*和*SULTR2;2*在镉处理后表达量也明显上调(Herbette等2006; Takahashi等2000)。镉处理同时还会诱导硫同化途径中的关键基因,如*APS* (ATP硫化酶)、*APR* (腺苷酸硫酸还原酶)、*SiR* (亚硫酸盐还原酶) (Leustek等1994; Bick等1998; Nussbaum等1988)等。Harada等(2002)在拟南芥中观察到,镉胁迫下植株体内的*APS3*转录水平比对照提高了13倍。研究者在景天(*Sedum alfredii*)中发现类似的现象,无论在镉超积累和非超积累的品种中,其*APS*均明显受到镉的诱导(Guo等2009)。与*APS*类似,*APR*以及*SiR*也明显受到镉胁迫的诱导(Heiss等1999; Nussbaum等1988; Harada等2002)。

6 植物离子组和离子互作的研究

人们对矿质元素之间的互作机制有了一定的理解,但显然存在很多未知之处。更为重要的是,以往人们对离子互作研究往往停留在两个元素或者少数几个元素之间。但是植物体内元素的平衡是一个复杂的过程,同一元素会同时受到环境以及其他多个矿质元素的影响。所以植物矿质元素之间的互作网络需要从组学的水平来研究。离子组学兴起正好符合这一要求。Baxter等(2008)用离子组学的方法,建立了离子组变化与不同铁营养水平的统计关联模型。在铁缺乏处理的拟南芥,其体内的锰、钴、锌和镉的含量均上升,而钼的含量下降;当缺磷处理拟南芥时,其体内的硼、锌和砷的含量上升,而磷、铜和钴的含量下降。Bax-

ter等(2008)利用这一模型,分离出与铁有关的突变体*frd1*和*frd3*。而对96个不同品系的拟南芥离子含量分析时发现,无论是叶片还是根部,这些元素总体没有一个明显的相关性,而是呈现出不同元素间两两相关的离子组表型(Baxter等2012)。Chen等(2009)在对日本百脉根突变体离子测定后发现,镁离子和镍离子之间存在着明显的相关性,进一步分析表明磷和钴可能参与了镁、镍动态平衡调控。

7 展望

植物体内元素的积累是一个复杂的过程,植物具有复杂的机制对离子的吸收、转运和外排进行精密调控以适应外界环境的变化,目前关于植物离子平衡调控途径及调控网络仍很不清晰。常规的研究通常只关注一个或者少量元素,但是通常这些网络调控不仅仅调控单一元素。而离子组学发展为植物营养研究提供新的研究思路,提供一个更深入的了解不同元素之间的关系与植物生长发育的不同阶段环境条件的响应的手段。植物离子组学结合功能基因组学、遗传学等,也将在植物营养性状的遗传改良中大有可为。而离子组学和分子选择辅助育种相结合,则可以真正发挥分子育种的优势,通过富集控制矿质元素高效利用、营养元素高积累、重金属低积累基因位点,从而达到解决复合污染以及污染治理和营养高效利用相矛盾的问题。

参考文献

- Baxter IR, Vitek O, Lahner B, Muthukumar B, Borghi M, Morrissey J, Guerinet ML, Salt DE (2008). The leaf ionome as a multivariable system to detect a plant's physiological status. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 12081~12086
- Baxter I, Hermans C, Lahner B, Yakubova E, Tikhonova M, Verbruggen N, Chao DY, Salt DE (2012). Biodiversity of mineral nutrient and trace element accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *PLoS One*, 7: e35121
- Bick JA, Aslund F, Chen YC, Leustek T (1998). Glutaredoxin function for the carboxyl-terminal domain of the plant-type 5'-adenylylsulfate reductase. *Proc Natl Acad Sci USA*, 95: 8404~8409
- Carbonell-Barrachina AA, Jugsujinda A, Burlo F, Delaune RD, Patrick Jr WH (2000). Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH. *Water Res*, 34: 216~224
- Catarecha P, Segura MD, Franco-Zorrilla JM, Garcia-Ponce B, Lanza M, Solano R, Paz-Ares J, Leyva A (2007). A mutant of the *Arabidopsis* phosphate transporter PHT1;1 displays enhanced arsenic accumulation. *Plant Cell*, 19: 1123~33

- Chao DY, Silva A, Baxter I, Huang YS, Nordborg M, Danku J, Lahner B, Yakubova E, Salt DE (2012). Genome-wide association studies identify heavy metal ATPase3 as the primary determinant of natural variation in leaf cadmium in *Arabidopsis thaliana*. *PLoS Genet*, 8: e1002923
- Chen Z, Watanabe T, Shinano T, Ezawa T, Wasaki J, Kimura K, Osaki M (2009). Element interconnections in *Lotus japonicus*: A systematic study of the effects of element additions on different natural variants. *Soil Sci Plant Nutr*, 55: 91~101
- Chlopecka A, Adriano DC (1997). Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci Total Environ*, 207: 195~206
- Clemens S (2006). Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 88: 1707~1719
- Cohen CK, Fox TC, Garvin DF, Kochian LV (1998). The role of iron-deficiency stress responses in stimulating heavy-metal transport in plants. *Plant Physiol*, 116: 1063~1072
- Elias M, Wellner A, Goldin-Azulay K, Chabriere E, Vorholt JA, Erb TJ, Tawfik DS (2012). The molecular basis of phosphate discrimination in arsenate-rich environments. *Nature*, 491: 134~137
- Fodor E, Szabonagy A, Erdei L (1995). The effects of cadmium on the fluidity and H⁺-ATPase activity of plasma-membrane from sunflower and wheat roots. *J Plant Physiol*, 147: 87~92
- Gonzalez E, Solano R, Rubio V, Leyva A, Paz-Ares J (2005). PHOSPHATE TRANSPORTER TRAFFIC FACILITATOR1 is a plant-specific SEC12-related protein that enables the endoplasmic reticulum exit of a high-affinity phosphate transporter in *Arabidopsis*. *Plant Cell*, 17: 3500~3512
- Gouia H, Habib Ghorbal M, Meyer C (2000). Effects of cadmium on activity of nitrate reductase and on other enzymes of the nitrate assimilation pathway in bean. *Plant Physiol Biochem*, 38: 629~638
- Gravot A, Lieutaud A, Verret F, Auroy P, Vavasasseur A, Richaud P (2004). *AtHMA3*, a plant P1B-ATPase, functions as a Cd/Pb transporter in yeast. *FEBS Lett*, 561: 22~28
- Guo WD, Liang J, Yang XE, Chao YE, Feng Y (2009). Response of ATP sulfurylase and serine acetyltransferase towards cadmium in hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance. *J Zhejiang Univ-Sci B*, 10: 251~257
- Harada E, Choi YE, Tsuchisaka A, Obata H, Sano H (2001). Transgenic tobacco plants expressing a rice cysteine synthase gene are tolerant to toxic levels of cadmium. *J Plant Physiol*, 158: 655~661
- Harada E, Yamaguchi Y, Koizumi N, Sano H (2002). Cadmium stress induces production of thiol compounds and transcripts for enzymes involved in sulfur assimilation pathways in *Arabidopsis*. *J Plant Physiol*, 159: 445~448
- Heiss S, Schafer HJ, Haag-Kerwer A, Rausch T (1999). Cloning sulfur assimilation genes of *Brassica juncea* L.: cadmium differentially affects the expression of a putative low-affinity sulfate transporter and isoforms of ATP sulfurylase and APS reductase. *Plant Mol Biol*, 39: 847~857
- Herbette S, Taconnat L, Hugouvieux V, Piette L, Magniette MLM, Cuine S, Auroy P, Richaud P, Forestier C, Bourguignon J et al (2006). Genome-wide transcriptome profiling of the early cadmium response of *Arabidopsis* roots and shoots. *Biochimie*, 88: 1751~1765
- Hernandez LE, Carpenaruiz R, Garate A (1996). Alterations in the mineral nutrition of pea seedlings exposed to cadmium. *J Plant Nutr*, 19: 1581~1598
- Hernandez LE, Garate A, Carpenaruiz R (1997). Effects of cadmium on the uptake, distribution and assimilation of nitrate in *Pisum sativum*. *Plant Soil*, 189: 97~106
- Hu P, Huang J, Ouyang Y, Wu L, Song J, Wang S, Li Z, Han C, Zhou L, Huang Y, Luo Y, Christie P (2013). Water management affects arsenic and cadmium accumulation in different rice cultivars. *Environ Geochem Health*, 35: 767~678
- Lahner B, Gong JM, Mahmoudian M, Smith EL, Abid KB, Rogers EE, Guerinot ML, Harper JF, Ward JM, McIntyre L et al (2003). Genomic scale profiling of nutrient and trace elements in *Arabidopsis thaliana*. *Nat Biotechnol*, 21: 1215~1221
- Lanquar V, Lelievre F, Bolte S, Hames C, Alcon C, Neumann D, Vansuyt G, Curie C, Schroder A, Kramer U et al (2005). Mobilization of vacuolar iron by AtNRAMP3 and AtNRAMP4 is essential for seed germination on low iron. *EMBO J*, 24: 4041~4051
- Lanquar V, Ramos MS, Lelievre F, Barbier-Brygoo H, Krieger-Liszakay A, Kramer U, Thomine S (2010). Export of vacuolar manganese by AtNRAMP3 and AtNRAMP4 is required for optimal photosynthesis and growth under manganese deficiency. *Plant Physiol*, 152: 1986~1599
- Leustek T, Murillo M, Cervantes M (1994). Cloning of a cDNA encoding ATP sulfurylase from *Arabidopsis thaliana* by functional expression in *Saccharomyces cerevisiae*. *Plant Physiol*, 105: 897~902
- Leustek T, Saito K (1999). Sulfate transport and assimilation in plants. *Plant Physiol*, 120: 637~643
- Li JY, Fu YL, Pike SM, Bao J, Tian W, Zhang Y, Chen CZ, Li HM, Huang J, Li LG et al (2010). The *Arabidopsis* nitrate transporter NRT1.8 functions in nitrate removal from the xylem sap and mediates cadmium tolerance. *Plant Cell*, 22: 1633~1646
- Ma JF, Yamaji N, Mitani N, Xu XY, Su YH, McGrath SP, Zhao FJ (2008). Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 9931~9935
- Mudge SR, Rae AL, Diatloff E, Smith FW (2002). Expression analysis suggests novel roles for members of the PHT1 family of phosphate transporters in *Arabidopsis*. *Plant J*, 31: 341~353
- Nocito FF, Lancilli C, Crema B, Fourcroy P, Davidian JC, Sacchi GA (2006). Heavy metal stress and sulfate uptake in maize roots. *Plant Physiol*, 141: 1138~1148
- Nussaume L, Kanno S, Javot H, Marin E, Pochon N, Ayadi A, Nakanishi TM, Thibaud MC (2011). Phosphate import in plants: focus on the PHT1 transporters. *Front Plant Sci*, 2: 83
- Nussbaum S, Schmutz D, Brunold C (1988). Regulation of assimilatory sulfate reduction by cadmium in *Zea mays* L. *Plant*

- Physiol, 88: 1407~1410
- Okumura S, Mitsukawa N, Shirano Y, Shibata D (1998). Phosphate transporter gene family of *Arabidopsis thaliana*. DNA Res, 5: 261~269
- Patterson CC (1971). Native copper, silver and gold accessible to early metallurgists. Am Antiq, 36: 283~321
- Petrović N, Kastori R, Rajčan I (1990). The effect of cadmium on nitrate reductase activity in sugar beet (*Beta vulgaris*). In: Beusichem ML (ed). Plant Nutrition—Physiology and Applications. Netherlands: Springer, 107~109
- Remy E, Cabrito TR, Batista RA, Teixeira MC, Sa-Correia I, Duque P (2012). The Pht1;9 and Pht1;8 transporters mediate inorganic phosphate acquisition by the *Arabidopsis thaliana* root during phosphorus starvation. New Phytol, 195: 356~371
- Reid R, Gridley K, Kawamata Y, Zhu YG (2013). Arsenite elicits anomalous sulfur starvation responses in barley. Plant Physiol, 162: 401~409
- Rodecap KD, Tingey DT, Lee EH (1994). Iron nutrition influence on cadmium accumulation by *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. J Environ Qual, 23: 239~246
- Rogers EE, Eide DJ, Guerinot ML (2000). Altered selectivity in an *Arabidopsis* metal transporter. Proc Natl Acad Sci USA, 97: 12356~12360
- Salt DE (2004). Update on plant ionomics. Plant Physiol, 136: 2451~2456
- Salt DE, Baxter I, Lahner B (2008). Ionomics and the study of the plant ionome. Annu Rev Plant Biol, 59: 709~733
- Sasaki A, Yamaji N, Yokosho K, Ma JF (2012). Nramp5 is a major transporter responsible for manganese and cadmium uptake in rice. Plant Cell, 24: 2155~2167
- Schutzendubel A, Polle A (2002). Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. J Exp Bot, 53: 1351~1365
- Shin H, Shin HS, Dewbre GR, Harrison MJ (2004). Phosphate transport in *Arabidopsis*: PHT1;1 and PHT1;4 play a major role in phosphate acquisition from both low- and high-phosphate environments. Plant J, 39: 629~642
- Takahashi H, Watanabe-Takahashi A, Smith FW, Blake-Kalff M, Hawkesford MJ, Saito K (2000). The roles of three functional sulphate transporters involved in uptake and translocation of sulphate in *Arabidopsis thaliana*. Plant J, 23: 171~182
- Thomine S, Lelievre F, Debarbieux E, Schroeder JI, Barbier-Brygoo H (2003). AtNRAMP3, a multispecific vacuolar metal transporter involved in plant responses to iron deficiency. Plant J, 34: 685~695
- Ueno D, Yamaji N, Kono I, Huang CF, Ando T, Yano M, Ma JF (2010). Gene limiting cadmium accumulation in rice. Proc Natl Acad Sci USA, 107: 16500~16505
- Wang J, Zhao FJ, Meharg AA, Raab A, Feldmann J, Mcgrath SP (2002). Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation. Plant Physiol, 130: 1552~1561
- Weast RC (1984). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 64th ed. Boca Raton, FL: CRC Press
- Williams L, Salt DE (2009). The plant ionome coming into focus. Curr Opin Plant Biol, 12: 247~249
- Wu Z, Ren H, Mcgrath SP, Wu P, Zhao FJ (2011). Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice. Plant Physiol, 57: 498~508
- Xu XY, McGrath SP, Meharg A, Zhao FJ (2008). Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. Environ Sci Technol, 42: 5574~5579