

植物砷吸收与代谢的研究进展*

刘文菊¹ 赵方杰^{2*}

(1. 河北农业大学资源与环境学院, 保定, 071000 2 Rothamsted Research Harpenden AL5 2JQ, U. K.)

摘 要 砷 (As) 作为一种植物非必需的类金属元素广泛存在于自然界中, 砷过量摄入不仅会对植物生长产生毒害作用, 而且在植物的可食部位累积并通过食物链对人体健康构成威胁. 生长介质中的砷酸盐 (五价砷) 一般是通过磷酸盐转运蛋白被植物吸收的, 而亚砷酸 (三价砷) 和没有解离的甲基化砷则主要是通过质膜上的水通道蛋白被植物吸收的. 在植物体内五价砷很容易被还原为三价砷, 三价砷和带巯基的植物络合素 (PCs) 结合形成络合物储存在液泡中, 从而使植物达到解毒的目的. 植物能否将无机砷甲基化仍待证实. 本文综述了近年来植物对砷的吸收及其在植物体内存在行为的相关研究.

关键词 砷的形态, 砷的络合, 砷的还原, 砷的甲基化.

自从公元 1250 年单质砷被成功分离后, 砷就在人类的历史中扮演了一个颇具争议的角色. 近年来, 地球化学成因的地下水砷污染在东南亚一些国家频繁发生, 尤其是孟加拉国的大部分地区、印度的西孟加拉和中国的台湾. 据估计, 全球受饮用水砷污染危害达 1 亿 5 千万人, 其中 1 亿 1 千万人分布在亚洲^[1]. 此外, 由于矿山开采、含砷农药的使用和含砷地下水灌溉造成一些地区土壤砷污染日趋严重, 导致这些地区的粮食作物 (尤其是水稻) 中砷过量积累并通过食物链危害人体健康. 近期的研究表明, 水稻与其它旱生植物相比其籽粒更容易累积砷, 这与其生长的厌氧环境和独特的生理特征关系密切, 从而对以稻米为主食的居民身体健康构成潜在威胁^[2-3].

砷的生物毒性还与其存在形态密切相关. 一般而言, 植物中砷的形态主要分为两大类: 无机砷和有机砷, 其中无机砷包括亚砷酸 (盐) (As^{III}) 和砷酸 (盐) (As^{V}); 有机砷主要是单甲基砷酸 (盐) (MMA^{V}) 和二甲基砷酸 (盐) (DMA^{V}), 在海洋动物和食用藻类中还存在砷甜菜碱和砷糖等有机态^[4]. 其中无机砷的毒性明显高于有机砷, 但是当五价的 MMA^{V} 和 DMA^{V} 被还原为三价的 MMA^{III} 和 DMA^{III} , 则毒性大大增加^[5]. 国际癌症研究中心已确认无机砷及其化合物为 I 级致癌物质^[6], 因为食品中无机砷比五价的甲基砷有更强的生物毒性, 2005 年我国卫生部最新颁布的食品卫生标准中规定大米中无机砷的限量浓度为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 因此, 研究并理解植物对砷的吸收机制及其在体内的代谢机制对于如何减少砷在可食植物中的积累并控制在食物链中的传递非常重要.

本文从植物生理生化和分子方面简略综述了植物中砷的赋存形态, 及其吸收和代谢相关机制, 更详尽的综述可见 Zhao 等^[7-8].

1 植物对砷的吸收

1.1 植物对五价砷酸 (盐) 的吸收

在好气土壤中五价砷酸盐是砷的主要赋存形态. 土壤中的铁氧化物和铁的水合氧化物对五价砷有很强的亲和力, 因此, 五价砷在土壤溶液中的浓度通常是很低的. 已有的研究显示, 砷在正常和中度污染土壤的溶液中, 其浓度一般低于 $50 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但在污染严重的土壤溶液中可达到 $2\text{--}3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甚至更高^[7]. 磷和砷为同族元素, 磷酸盐与五价砷酸盐的化学性质有相似性. 因此, 在高等植物中, 砷酸根和磷酸根共用相同的吸收转运蛋白^[9]. 该吸收过程主要是通过砷酸根或磷酸根 ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$) 和氢质子协同运输来完成的^[10]. 在模式植物拟南芥中发现了两个磷酸盐转运蛋白 *Phit1* 和 *Phit4*, 其双突变体 *phit1; 1Δ 4Δ* 与野生型相比对五价砷酸盐的抗性更强, 这说明 *Phit1* 和 *Phit4* 参与砷酸盐的吸收^[11]. 磷

2010 年 9 月 1 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (40673060, 41073074) 资助.

* * 通讯联系人, Tel + 44 1582 763133-2667 E-mail fangjie_zha@bbsrc.ac.uk

酸盐转运蛋白运输体 (PHF1) (该运输体调控了 *Phd1*, 1由内质网向细胞原生质膜的迁移)缺失的拟南芥突变体对砷酸盐的抗性比野生型更强,这也进一步说明了 *Phd1* 对砷酸盐的吸收具有调控作用^[12]. 植物有多个磷酸盐转运蛋白,目前尚不知这些蛋白对砷酸盐的亲合性有何不同.有些植物之所以能适应高砷污染土壤,往往是通过调节磷酸盐转运蛋白的表达来降低砷酸盐的吸收^[13].

1.2 植物对三价砷的吸收

在淹水条件下,随着氧化还原电位的降低,五价砷很容易被还原为三价砷^[14],从而促进了砷向土壤溶液的释放和迁移,并提高了其生物有效性.一般而言,淹水稻田土壤溶液中三价砷浓度在 $0.01 \mu\text{mol L}^{-1}$ 到 $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ 之间^[15-16],在孟加拉用砷污染地下水灌溉的稻田,土壤溶液中三价砷浓度可高达 $20-30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ^[17].由于亚砷酸的解离常数为 9.2 因此三价砷在 $\text{pH} < 8$ 的土壤中主要以不解离的中性分子存在.

与五价砷的吸收不同,三价砷的吸收并不受磷酸盐影响,可以通过根细胞膜上某些水通道被吸收^[18]. Bienert等^[19]研究表明一些植物 NIP水通道蛋白亚家族基因在酵母中表达后可增加酵母对亚砷酸的吸收,这些基因包括拟南芥的 *ANIP5* 1和 *ANIP6* 1,水稻的 *OsNIP2* 1和 *OsNIP3* 1,及百脉根的 *LjNIP5* 1和 *LjNIP6* 1. Isayenkov & Maathuis^[20] 的研究证明拟南芥 *ANIP7* 1参与亚砷酸的吸收,而 *ANIP5* 1和 *ANIP6* 1没有显著作用. *ANIP1* 可能也参与亚砷酸的吸收^[21].

水稻之所以累积砷的能力较强,一方面是淹水后土壤中亚砷酸的活化^[16],另一方面是亚砷酸通过水稻非常强的硅酸吸收途径进入细胞内^[22].这是因为亚砷酸和硅酸有两个重要的相似特性:二者的解离常数较高分别为 9.2 和 9.3 ;二者的分子结构大小相似. Ma等^[22]明确了 *OsNIP2* 1,即 *Lsi1* 这一硅酸的转运水通道蛋白也是三价砷进入水稻根系的一个重要途径. *Lsi1* 在蛙卵和酵母中表达显著地促进了三价砷的吸收,但是对五价砷的吸收没有明显影响. *Lsi1* 水稻突变体与野生型相比,在 30min 的处理时间内其三价砷的流入量下降了 60% .从而说明三价砷主要是通过硅的转运通道进入根细胞的.此外,另一个硅转运蛋白 *Lsi2* 被发现可调控三价砷向木质部的流动^[22].该蛋白位于水稻根系的外皮层和内皮层细胞面向中柱方向的细胞膜上,负责把硅酸和亚砷酸从细胞内向中柱方向的质外体泵出.田间试验结果表明成熟期的 *lsi1* 和 *lsi2* 突变体和各自的野生型相比, *lsi2* 突变体地上部和籽粒中砷含量要远低于野生型,而 *lsi1* 突变体及其野生型之间地上部砷累积量却没有明显差异^[22].由此可见, *Lsi1* 在短期内影响了水稻根系对三价砷的吸收,而 *Lsi2* 却影响着三价砷向木质部的转运,从而在较长的生育期内影响着砷在水稻地上部和籽粒中的积累.施用硅肥可显著降低稻草和籽粒中砷的浓度^[23],其机理在于硅酸竞争性地抑制了 *Lsi2* 对亚砷酸的转运.

近期的研究表明,植物根系吸收五价砷后,很快向生长介质溢出三价砷^[24],其结果是减少了根系中砷的累积.水通道蛋白 *Lsi1* 对三价砷的透性是双向的,因此,当根细胞内三价砷浓度高于外界时,三价砷便会通过 *Lsi1* 溢出^[25].除 *Lsi1* 外,可能还有其它途径调控三价砷的外溢^[25].

1.3 植物对甲基砷的吸收

已有的研究表明,在野外采集或者室内培养的一些植物体内(包括水稻籽粒)发现了 MMA^{V} , DMA^{V} 和 TMAO^{V} 的存在^[26-27],这些甲基砷可能是植物根系直接从土壤溶液中吸收的.目前,有些研究表明,水稻生长的土壤溶液中的砷存在一定比例的 MMA^{V} 和 DMA^{V} ^[16-28],它们直接来源于过去含砷有机农药的施用,或者是在土壤微生物的作用下由无机砷转化而来^[29-30].有证据表明水稻等 46种植物的根系可以直接吸收生长介质中的 MMA^{V} 和 DMA^{V} ,但与无机砷相比, MMA^{V} 和 DMA^{V} 的吸收速率较慢,平均只有无机五价砷的 $1/2$ 和 $1/5$ ^[31].近期的研究表明水稻根细胞膜上的水通道蛋白 *OsNIP2* 1(即 *Lsi1*)参与未解离 MMA^{V} 和 DMA^{V} 的吸收^[32].由于 MMA^{V} ($\text{pK}_a = 4.2$) 和 DMA^{V} ($\text{pK}_a = 6.1$) 的解离常数较低,在常见的土壤 pH 条件下, pH 升高导致二者(尤其是 MMA^{V}) 吸收减少^[32]. DMA^{V} 的吸收速率明显低于 MMA^{V} ,但在木质部运输的效率很高^[30-31].

2 植物体内砷代谢的研究进展

2.1 砷的还原

尽管植物生长介质中砷的存在形态为五价砷酸盐,但植物体内砷的赋存形态主要为无机三价砷,如

印度芥菜 (*Brassica juncea*) 根与地上部中三价砷占 96%—100%, 拟南芥 (*Arabidopsis thaliana*) 叶片中 97%—100% 为三价砷, 水稻 (*Oryza sativa*) 和番茄 (*Lycopersicon esculentum*) 根中三价砷的比例为 92%—99%^[24, 33-35]. 这些研究结果均表明, 五价砷吸收后很快被还原为三价砷, 大多数植物都具有较强的砷酸还原能力. 但是植物体内五价砷的还原机理目前还不十分清楚. 早期的研究表明, 谷胱甘肽在体外可将五价砷还原为三价砷^[36]. 然而, 该化学反应速度很慢, 不能解释植物体内存在大量还原态三价砷的现象.

近年来, 酵母中砷酸还原酶 *Acr2p* 的同源基因 *ACR2* 在拟南芥 (*A. thaliana*)^[37], 绒毛草 (*Holcus lanatus*)^[38], 水稻 (*O. sativa*)^[39] 和砷超富集植物蜈蚣草 (*Pteris vittata*)^[40] 等植物体内被相继分离和克隆. 在拟南芥中 *AACR2* 基因在根中蛋白表达的水平高于地上部^[37]; 在水稻中, *OACR2-1* 基因在根和地上部中均表达, 但是 *OACR2-2* 主要在根系中表达^[39]. 植物的 *ACR2* 基因在大肠杆菌 *arsC* 缺失的突变体中表达或者在酵母 *acr2p* 缺失的突变体中表达, 二者均恢复了对五价砷的抗性^[37, 39-40]. 此外, 从 *OACR2-1*, *OACR2-2*, *PvACR2* 或 *HACR2* 超表达的大肠杆菌中纯化出的 *ACR2* 蛋白可催化砷酸盐的还原, 这种还原反应需要还原的谷胱甘肽 (*GSH*) 作为电子供体. 尽管这些研究都表明植物体的 *ACR2* 蛋白异体表达时具有还原砷酸盐的能力, 但是它们在植物体内五价砷还原中的具体作用还不清楚. Dhankher 等^[37] 研究表明 *AACR2* 基因敲除的拟南芥突变体对五价砷的敏感性增加, 但这仅表现在高砷处理浓度时. 此外, 近期的数据表明, 在 *ACR2* 基因缺失的拟南芥突变体中砷的主要赋存形态仍是三价砷, 这表明了植物体内可能还存在其它砷酸还原酶或者存在非酶催化的五价砷还原机制.

2.2 砷的络合

三价砷对多肽上的巯基 ($-SH$) 具有较高的亲合力, 它的毒性主要是与蛋白质上的 $-SH$ 结合, 从而影响其结构与功能. 拟南芥的硫辛酰胺脱氢酶是容易被三价砷钝化的敏感靶位^[41]. 植物解除三价砷毒性的一条重要途径就是合成富含巯基的多肽, 如 *GSH* 和植物络合素 (*PCs*), 使其与三价砷络合. 早期的体外试验表明三价砷和 *GSH* 络合形成 $As(III)-(GS)_3$ 的复合物^[36]; 采用 HPLC-ICP-MS 和 ESI-MS 结合的联用技术, 从五价砷的耐性植物绒毛草 (*H. lanatus*) 中分离砷和 *PCs* 的络合物, 其中 $As(III)-PC_3$ 是主要的络合态, 但 *PCs* 络合态的砷仅为总砷的 13%^[42]; RaaB 等^[42] 从无机五价砷和无机三价砷处理的向日葵中分离出 14 种含砷的络合物, 其中 $GS-As(III)-PC_2$ 和 $As(III)-PC_3$ 是植物体内 *PCs* 和砷的主要络合态. 采用相同的分离测试技术, 在拟南芥根部和 *PCs* 络合的砷占总砷大约 70%, 其中 $As(III)-PC_4$ 为主要络合态^[35]. 此外, 与 *GSH* 比较, *PCs* 与 $As(III)$ 络合较强, 因此, 在拟南芥根系以 $As(III)-PC_n$ 为主, $As(III)-(GS)_3$ 仅在 *PC* 缺失的突变株中存在^[35]. HPLC-ICP-MS 和 ESI-MS 联用技术测定的是植物样品提取出来的形态, 提取可能不完全或者可能改变了细胞内原有的形态. Pickering 等^[33] 和 Dhankher 等^[34] 采用同步辐射 X 射线吸收光谱 (XAS) 测定了印度芥菜和拟南芥中砷的形态, 发现 96%—100% 砷在根系和地上部和硫结合. XAS 的不足之处是难以准确地定量复杂基质中 (如植物) 的不同结合形态. 无机五价砷不能和含有巯基的化合物结合, 但是 DMA^V 可以和 *GSH* 结合, RaaB 等^[44] 从富硫植物甘蓝 (*B. oleracea*) 中分离出含砷硫的络合物二甲基砷谷胱甘肽 (DMA^V-GS). 此外, 生长介质中无机五价砷和三价砷的存在可诱导植物体内 *PCs* 的合成和积累^[45, 46]. BSO 是谷胱甘肽合成酶的一个有效抑制剂, 通过加入 BSO 抑制 *PCs* 的合成可以增强植物对砷的敏感性^[45]. 拟南芥突变体 *cad1-3* 缺失了 *PC* 合成酶的功能, 该突变体基本不产生 *PCs*, 对五价砷的敏感性是野生型的 10—20 倍, 这为 *PCs* 在植物体内的砷解毒作用提供了重要证据^[35, 47]. 被 *PCs* 络合的三价砷可能储存在液泡中, 从而在植物体内的移动性下降^[35].

2.3 土壤-植物体系中砷的甲基化

植物能否将无机砷在体内甲基化, 目前尚无确定性的证据. 水稻籽粒甲基砷 (主要是 DMA^V) 占总砷 10%—90%^[27, 48]; 但 DMA^V 也许是来自土壤. 有些水培实验生长介质中只含有 As^V 时, 在植物组织和木质部汁液中可以检测到低浓度的 MMA^V 或 DMA^V ^[24, 43, 49], 但是这些实验生长基质没有灭菌, 因而不能排除微生物将无机砷甲基化. Wu 等^[50] 用剪股颖 (*Agrostis capillaries*) 体外试验发现, 当有甲基供体 S-腺苷-L-蛋氨酸 [*s*-adenosyl-methionine (*SAM*)] 存在时, 经过五价砷预处理后的植物, 其叶片细胞提取物具有将砷甲基化的活性, 但是根的提取物就没发现这种活性. 在微生物体内, 无机三价砷和甲基供体 *SAM*

提供的-一个甲基(CH_3^+)结合并被氧化,反应产物是五价的单甲基砷(MMA^{V}),该产物可被还原酶还原为三价的单甲基砷(MMA^{III})。类似甲基化反应和还原反应依次可生成五价的二甲基砷(DMA^{V}),三价的二甲基砷(DMA^{III}),以及三甲基砷的氧化物(TMAO)和还原态的三甲基砷(TMA^{III}), TMA^{III} 最后以气体形式被排出体外,从而达到生物体内砷解毒的目的,这便是微生物砷甲基化的Challenger途径^[29]。在微生物基因组中,编码S-腺苷甲基转移酶的基因广泛存在。Qin等^[30]从土壤细菌(*Rhodopseudomonas palustris*)中分离出编码该酶的基因 arsM ,该基因在砷敏感的大肠杆菌中异源表达从而增强了其耐砷能力。水稻的基因芯片研究结果显示,当植物经五价砷处理后一个和甲基转移酶有关的基因(Os02g51030)上调了,这一基因和微生物的 arsM 基因有相同的UbE/Coq5家族蛋白的功能域^[51],但是目前植物体内的砷甲基转移酶还没有发现。同时,砷的甲基化也伴随着三价砷被氧化为五价砷,因此五价甲基砷的还原过程也是需要关注的。水稻根可把 MMA^{V} 还原为 MMA^{III} ,但在短期内没有发现 DMA^{V} 形成^[32]。

2.4 植物超累积砷

迄今发现的砷超累积植物至少有12种,均为Pteridaceae科的蕨类植物^[7],如蜈蚣草(*P. vittata*)^[52]。这些植物可在叶片中累积5000—10000 mg kg⁻¹砷而不受毒害。近年来对砷超累积的生理过程研究较多,但其分子机理仍然不甚清楚。超累积植物对五价砷吸收能力较强^[53-54],五价砷可能在根系被还原,但形成的三价砷很少被PCs络合^[42, 55-56],也很少向外部介质溢出,而是通过木质部高效地向地上部运输^[57]。在叶片中,砷主要以游离三价砷的形态储存于液泡中^[58-61]。最近,Indriab等^[62]发现蜈蚣草的 PvACR3 基因对其耐砷能力起重要作用, PvACR3 与酵母亚砷酸外溢泵的基因 SaACR3 同源, PvACR3 蛋白位于液泡膜上,可能起到把亚砷酸从细胞质泵入液泡的作用。有意思的是, ACR3 基因只存在于低等植物和裸子植物中,而不存在于进化较后期的被子植物中,这可能解释了为什么迄今未发现能超累积砷的被子植物^[62]。

3 小结与展望

综上所述,五价砷酸盐主要通过根细胞膜上磷酸盐的转运蛋白进入植物体内,所以生长介质中磷酸盐的含量状况对五价砷的吸收有明显的影响。从目前的研究进展来看,三价亚砷酸及未解离的单甲基砷和二甲基砷则是通过膜上的水通道蛋白被吸收的,其中水稻硅酸吸收的水通道蛋白Lsi1和外溢泵Lsi2对亚砷酸的跨膜运输具有重要调控作用。进入植物体内的五价砷很容易被还原为三价砷,这种还原过程可能是砷酸还原酶催化的,植物可能存在多种砷酸还原酶。在砷的非超富集植物中,大部分三价砷可以和富含巯基的植物络合素(PCs)结合,之后储存在液泡中而达到去除砷毒性的目的,而超累积植物则以游离的三价砷为主要形态储存于液泡中。植物对砷的吸收及砷在植物体内的代谢过程的分子机理仍有待于进一步深入研究,不同磷酸盐转运蛋白对五价砷吸收的贡献,调控三价砷和甲基砷吸收和外溢的运输蛋白,液泡膜上的运输蛋白等,尚有很多未知之处。目前植物体内只发现了一种砷酸还原酶,砷的具体还原机制有待研究。植物体内甲基砷的来源及其影响因素?植物体能否甲基化砷?其途径是否和微生物体的Challenger途径一样?这些内容是今后该领域需要解决的科学问题。通过对砷吸收和代谢机理的了解,可为减少作物砷累积,提高耐砷能力,或将超累积砷的基因转移到高生物量的植物以修复污染土壤,提供理论基础和实践指导。

参 考 文 献

- [1] Brammer H, Ravenscroft P. Arsenic in groundwater: A threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia[J]. Environ Inter 2009; 35: 647-654
- [2] Williams PN, Villada A, Deacon C, et al. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley[J]. Environ Sci Technol 2007; 41: 6854-6859
- [3] Zhu Y G, Williams PN, Meharg A A. Exposure to inorganic arsenic from rice: A global health issue? [J]. Environ Pollut 2008; 154: 169-171
- [4] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment[J]. Chem Rev 1989; 89: 713-764
- [5] Sybbm M, Del Razo L M, Vega L, et al. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and

- human cells[J]. Arch Toxicol 2000, 74: 289-299
- [6] National Research Council. Arsenic in Drinking Water 2001 Update[M]. Washington DC: National Academy Press, 2001: 25
- [7] Zhao F J, Ma J F, Meharg A A, et al. Arsenic uptake and metabolism in plants[J]. New Phytol 2009, 181: 777-794
- [8] Zhao F J, McGrath S P, Meharg A A. Arsenic as a food-chain contaminant: mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies[J]. Ann Rev Plant Biol 2010, 61: 535-559
- [9] Asher C J, Reay P F. Arsenic uptake by barley seedlings[J]. Aust J Plant Physiol 1979, 6: 459-466
- [10] Ullrich-Eberius C I, Sanz A, Novacky A J. Evaluation of arsenate- and vanadate-associated changes of electrical membrane potential and phosphate transport in *Lemna gibba*-G1[J]. J Exp Bot 1989, 40: 119-128
- [11] Shin H, Shin H S, Dewbre G R, et al. Phosphate transport in Arabidopsis: Pht1;1 and Pht1;4 play a major role in phosphate acquisition from both low- and high-phosphate environments[J]. Plant J 2004, 39: 629-642
- [12] González E, Solano R, Rubio V, et al. 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[J]. Plant Cell 2005, 17: 3500-3512
- [13] Meharg A A, Hartley-Whitaker J. Arsenic uptake and metabolism in arsenic-resistant and non-resistant plant species[J]. New Phytol 2002, 154: 29-43
- [14] Inskeep W P, McDermott T R, Fendorf S. Arsenic(V)/(III) cycling in soils and natural water: Chemical and microbiological processes // Environmental Chemistry of Arsenic[M]. Frankenberger J W T, ed.; New York: Marcel Dekker, 2002: 183-215
- [15] Takahashi Y, Minamikawa R, Hattori K H, et al. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods[J]. Environ Sci Technol 2004, 38: 1038-1044
- [16] Xu X Y, McGrath S P, Meharg A, et al. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation[J]. Environ Sci Technol 2008, 42: 5574-5579
- [17] Panauallah G M, Alam T, Hossain M R, et al. Arsenic toxicity to rice (*Oryza sativa* L.) in Bangladesh[J]. Plant Soil 2009, 317: 31-39
- [18] Meharg A A, Jardine L. Arsenite transport into paddy rice (*Oryza sativa*) roots[J]. New Phytol 2003, 157: 39-44
- [19] Bienert G P, Thorsen M, Schüssler M D, et al. A subgroup of plant aquaporins facilitate the bidirectional diffusion of $\text{As}(\text{OH})_3$ and $\text{Sb}(\text{OH})_3$ across membranes[J]. BMC Biol 2008, 6: 26
- [20] Isayenkov S V, Maathuis F J M. The *Arabidopsis thaliana* aquaglyceroporin NIP7;1 is a pathway for arsenite uptake[J]. FEBS Lett 2008, 582: 1625-1628
- [21] Kamiya T, Tanaka M, Mitani N, et al. NIP7;1, an aquaporin homolog, determines the arsenite sensitivity of *Arabidopsis thaliana*[J]. J Biol Chem 2009, 284: 2114-2120
- [22] Ma J F, Yamaji N, Mitani N, et al. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain[J]. Proc Natl Acad Sci U S A 2008, 105: 9931-9935
- [23] Li R Y, Stroud J L, Ma J F, et al. Mitigation of arsenic accumulation in rice with water management and silicon fertilization[J]. Environ Sci Technol 2009, 43: 3778-3783
- [24] Xu X Y, McGrath S P, Zhao F J. Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots[J]. New Phytol 2007, 176: 590-599
- [25] Zhao F J, Ago Y, Mitani N, et al. The role of the rice aquaporin Lsi1 in arsenite efflux from roots[J]. New Phytol 2010, 186: 392-399
- [26] Koch I, Wang L X, Olson C A, et al. The predominance of inorganic arsenic species in plants from Yellowknife, Northwest Territories, Canada[J]. Environ Sci Technol 2000, 34: 22-26
- [27] Meharg A A, Williams P N, Adomako E, et al. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice[J]. Environ Sci Technol 2009, 43: 1612-1617
- [28] Abedin M J, Feldmann J, Meharg A A. Uptake kinetics of arsenic species in rice plants[J]. Plant Physiol 2002, 128: 1120-1128
- [29] Bentley R, Chasteen T G. Microbial methylation of metalloids: Arsenic, antimony, and bismuth[J]. Microbiol Mol Biol Rev 2002, 66: 250-271
- [30] Qin J, Rosen B P, Zhang Y, et al. Arsenic detoxification and evolution of trimethylarsine gas by a microbial arsenite S-adenosylmethionine methyltransferase[J]. Proc Natl Acad Sci U S A 2006, 103: 2075-2080
- [31] Raab A, Williams P N, Meharg A, et al. Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants[J]. Environ Chem 2007, 4: 197-203
- [32] Li R Y, Ago Y, Liu W J, et al. The rice aquaporin Lsi1 mediates uptake of methylated arsenic species[J]. Plant Physiol 2009, 150: 2071-2080
- [33] Pickering I J, Prince R C, George M J, et al. Reduction and coordination of arsenic in Indian mustard[J]. Plant Physiol 2000, 122: 1171-1177
- [34] Dhankher O P, Li Y J, Rosen B P, et al. Engineering tolerance and hyperaccumulation of arsenic in plants by combining arsenate reductase and gamma-glutamylcysteine synthetase expression[J]. Nat Biotechnol 2002, 20: 1140-1145
- [35] Liu W J, Wood B A, Raab A, et al. Complexation of arsenite with phytochelatins reduces arsenite efflux and translocation from roots to shoots in Arabidopsis[J]. Plant Physiol 2010, 152: 2211-2221

- [36] Dehmedieu M, Basti M M, Otvos J D, et al Reduction and binding of arsenate and dimethylarsinate by glutathione A magnetic resonance study[J]. Chem Biol Interact 1994, 90: 139-155
- [37] Dhankher O P, Rosen B P, McKinney E C, et al Hyperaccumulation of arsenic in the shoots of *Arabidopsis* silenced for arsenate reductase (ACR2) [J]. Proc Nat Acad Sci U S A 2006 103: 5413-5418
- [38] Bleeker P M, Hakvoort H W J, Blik M, et al Enhanced arsenate reduction by a CDC25-like tyrosine phosphatase explains increased phytochelatin accumulation in arsenate-tolerant *Helianthus lanatus* [J]. Plant J 2006, 45: 917-929
- [39] Duan G L, Zhou Y, Tong Y P, et al A CDC25 homologue from rice functions as an arsenate reductase[J]. New Phytol 2007, 174: 311-321
- [40] Ellis D R, Gunaelius L, Indriolo E, et al A novel arsenate reductase from the arsenic hyperaccumulating fern *Pteris vittata* [J]. Plant Physiol 2006 141: 1544-1554
- [41] Chen W, Chi Y, Taylor N L, et al Disruption of pLHD1 or pLPD2 genes that encode isoforms of the plastidial lipon acid dehydrogenase confers arsenate hypersensitivity in *Arabidopsis thaliana* [J]. Plant Physiol 2010 153: 1385-1397
- [42] Raab A, Fekmann J, Meharg A A. The nature of arsenic phytochelatin complexes in *Helianthus lanatus* and *Pteris cretica* [J]. Plant Physiol 2004 134: 1113-1122
- [43] Raab A, Schat H, Meharg A A, et al Uptake, translocation and transformation of arsenate and arsenite in sunflower (*Helianthus annuus*): formation of arsenic phytochelatin complexes during exposure to high arsenic concentrations[J]. New Phytol 2005, 168: 551-558
- [44] Raab A, Wright S H, Jaspars M, et al Pentavalent arsenic can bind to biomolecules[J]. Angew Chem Int Edit 2007, 46: 2594-2597
- [45] Schmögner M E V, Oven M, Grill E. Detoxification of arsenic by phytochelatin in plants[J]. Plant Physiol 2000 122: 793-801
- [46] Sneller F E C, Van Heerwaarden L M, Kraaijeveld-Smit F J L, et al Toxicity of arsenate in *Silene vulgaris*: accumulation and degradation of arsenate induced phytochelatin[J]. New Phytol 1999 144: 223-232
- [47] Ha S B, Smith A P, Howden R, et al Phytochelatin synthase genes from *Arabidopsis* and the yeast *Schizosaccharomyces pombe* [J]. Plant Cell 1999 11: 1153-1163
- [48] Zava Y J, Gerads R, Gürleyük H, et al Arsenic in rice II. Arsenic speciation in USA grain and implications for human health[J]. Environ Sci Technol 2008 42: 3861-3866
- [49] Nissen P, Benson A A. Arsenic metabolism in freshwater and terrestrial plants[J]. Physiol Plant 1982, 54: 446-450
- [50] Wu J H, Zhang R, Lilley R M. Methylation of arsenic in vitro by cell extracts from bentgrass (*Agrostis tenuis*): effect of acute exposure of plants to arsenate[J]. Funct Plant Biol 2002 29: 73-80
- [51] Norton G J, Louring D E, Meharg A A, et al Rice-arsenate interactions in hydroponics: whole genome transcriptional analysis[J]. J Exp Bot 2008 59: 2267-2276
- [52] Ma L Q, Komar K M, Tu C, et al A fern that hyperaccumulates arsenic[J]. Nature 2001, 409: 579-579
- [53] Wang J R, Zhao F J, Meharg A A, et al Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation[J]. Plant Physiol 2002, 130: 1552-1561
- [54] Poynton C Y, Huang J W W, Blaylock M J, et al Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris* species: root As influx and translocation[J]. Planta 2004 219: 1080-1088
- [55] Zhao F J, Wang J R, Barker J H A, et al The role of phytochelatin in arsenic tolerance in the hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. New Phytol 2003 159: 403-410
- [56] Zhang W H, Cai Y, Downum K R, et al Thiol synthesis and arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata* (Chinese brake fern) [J]. Environ Pollut 2004, 131: 337-345
- [57] Su Y H, McGrath S P, Zhu Y G, et al Highly efficient xylem transport of arsenite in the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. New Phytol 2008 180: 434-441
- [58] Lambi E, Zhao F J, Fuhrmann M, et al Arsenic distribution and speciation in the fronds of the hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. New Phytol 2002 156: 195-203
- [59] Zhang W H, Cai Y, Tu C, et al Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant[J]. Sci Total Environ 2002 300: 167-177
- [60] Webb S M, Gaillard J F, Ma L Q, et al XAS speciation of arsenic in a hyperaccumulating fern[J]. Environ Sci Technol 2003, 37: 754-760
- [61] Pickering I J, Gunaelius L, Harris H H, et al Localizing the biochemical transformations of arsenate in a hyperaccumulating fern[J]. Environ Sci Technol 2006 40: 5010-5014
- [62] Indriolo E, Na G, Ellis D, et al A vacuolar arsenite transporter necessary for arsenic tolerance in the arsenic hyperaccumulating fern *Pteris vittata* is missing in flowering plants[J]. Plant Cell 2010, 22: 2045-2057

A BRIEF REVIEW OF ARSENIC UPTAKE AND METABOLISM IN PLANTS

LIU Wenju ZHAO Fangjie

(1. College of Natural Resources and Environment, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China

2. Rothamsted Research, Harpenden, AL5 2JQ, United Kingdom)

ABSTRACT

Arsenic is widely distributed in the environment; it is a nonessential element to plants. Excessive accumulation of arsenic can cause phytotoxicity and pose a potential health risk to humans through consumption of high-As food crops. Arsenate is taken up by plant roots via phosphate transporters, and arsenite and undissociated methylated As species (MMA and DMA) through the nodulin 26-like intrinsic protein (NIP) aquaporin channels and by a silicon efflux carrier. Arsenate is readily reduced to arsenite in plants, which is complexed with thio-rich peptides such as phytochelatins (PCs) or effluxed to the external medium as arsenite. Arsenic is detoxified by complexation of arsenite with PCs and subsequent storage in the vacuoles. Whether plants can methylate inorganic arsenic remains to be confirmed. Recent progress in the understanding of the mechanisms of arsenic uptake and metabolism in plants is reviewed in this article.

Keywords arsenic speciation, As complexation, arsenate reduction, arsenic methylation