

H₂S信号在植物抵御重金属胁迫过程中的作用

方慧慧 裴雁曦*

(山西大学生命科学学院, 太原 030006)

摘要 工业“三废”的无节制排放、污水灌溉以及农药化肥等的不合理使用导致土壤重金属含量急剧增加, 耕地重金属污染日益严重。研究表明, 气体信号分子硫化氢(hydrogen sulfide, H₂S)能够抑制重金属的吸收和转运, 减少重金属离子在植物地上部分的积累, 提高植物对重金属胁迫的抗性。该文综述了H₂S在植物抵御重金属胁迫过程中参与调控的生理过程及其作用的信号机制, 为培育高产安全的作物品种提供一些新思路, 也为最大程度地降低重金属污染对我国农业生产造成的损失提供科学依据。

关键词 气体信号分子; 硫化氢; 信号转导; 重金属胁迫

Physiological Functions of Gasotransmitter Hydrogen Sulfide in Plant Defense Against Heavy Metals Stress

Fang Huihui, Pei Yanxi*

(College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract As increased industrial wastes, sewage irrigation, chemical fertilizers and pesticides have caused excessive release of toxic metals into the environment, heavy metals (HMs) contamination of agricultural soil is becoming a serious environmental problem. Hydrogen sulfide (H₂S), an emerging gasotransmitter, has been reported to participate in plant defense against HMs stress and reduce the HMs accumulation in plants. This paper reviews recent progresses in researches pertaining to the physiological process and signal transduction mediated by H₂S during plant responses to HMs stress. It will provide novel strategies for the genetic improvement of plant tolerance to HMs stress and reducing the economic risk caused by HMs contamination in cultivated soil.

Keywords gasotransmitter; hydrogen sulfide; signal transduction; heavy metals stress

多年来, 硫化氢(hydrogen sulfide, H₂S)因其难闻的气味以及急性剧毒效应而声名狼藉。有证据表明, H₂S是距今约2.5亿年前的二叠纪大灭绝的罪魁祸首^[1]。当时, 大量臭鸡蛋气味的H₂S随着深部海水一起涌上, 对浅海及陆地上的生物造成毁灭性的打击。1713年, 意大利医生Bernardino Ramazzini发现, H₂S是导致便池清洁工眼睛炎症的元凶, 这是首

次关于H₂S毒性效应的描述^[2]。三百年来, 关于H₂S毒性效应的研究层出不穷^[2]。

1996年, H₂S被证明作为一种神经活性物质存在于脑组织中, 诱导海马长时程增强效应^[3], 至此, 人们对H₂S的偏见开始改变。2002年, Wang^[4]将H₂S描述为继一氧化氮(nitric oxide, NO)和一氧化碳(carbon monoxide, CO)之后的第三种气体信号分

收稿日期: 2016-11-04 接受日期: 2016-12-15

国家自然科学基金(批准号: 31671605、31372085)和山西省科技公关项目(批准号: 20150311011-3)资助的课题

*通讯作者。Tel: 0351-7010599, E-mail: peiyanxi@sxu.edu.cn

Received: November 4, 2016 Accepted: December 15, 2016

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.31671605, 31372085) and Scientific and Technological Project of Shanxi Province (Grant No.20150311011-3)

*Corresponding author. Tel: +86-351-7010599, E-mail: peiyanxi@sxu.edu.cn

网络出版时间: 2017-05-18 16:56:14 URL: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.2035.Q.20170518.1656.008.html>

子。Yang等^[5]于2008年发现, H₂S导致缺陷突变体小鼠血压明显升高, 首次证明内源H₂S作为信号分子调节内皮细胞依赖性血管舒张, 该成果发表在《科学》(Science)杂志, 并被《自然》(Nature)杂志“News Feature”栏目高度肯定^[6]。该进展打开了气体信号分子H₂S研究的新局面, 基于细胞信号分子这一全新视角探讨H₂S的生理功能成为一个新的研究热点。

早在1978年, Wilson等^[7]发现, 光照能诱导某些高等植物的叶片释放H₂S, 当时认为这是机体对过量无机硫的响应, 并没有具体揭示H₂S的生理效应。近十年来, H₂S在植物体内的生理功能才从“内源气体信号分子”这一全新的视角被发掘。目前, 植物中气体信号分子H₂S的研究重点主要集中于H₂S对植物生长发育和胁迫响应的调控。研究表明, H₂S参与植物整个生长、发育、成熟和衰老的过程^[8]。例如, 促进植物种子萌发^[9], 调节根的形态建成^[10], 调控阴离子通道^[11], 调节气孔运动^[12-13], 增强叶片光合作用^[14], 调控花期^[15], 延缓衰老等^[16]。H₂S能够提高植物对多种环境胁迫的抗性, 包括干旱、高盐、极端温度以及重金属胁迫等^[8,16-17]。

近年来, 关于H₂S提高植物对重金属耐受的研究已有了一些报道, 其作用的信号机制也被逐步揭示。本文结合国内外的最新研究进展, 综述了植物响应重金属胁迫过程中H₂S参与调控的生理过程以及H₂S作用的信号机制。

1 重金属污染日益严重

2014年, 中国环境保护部和国土资源部公布的全国土壤污染状况调查报告显示, 全国土壤环境状况总体不容乐观, 耕地土壤污染的点位超标率高达19.4%, 其中重金属污染的点位超标率达到7.0%。近年来, 随着工业“三废”的排放以及化肥农药的大量施用, 我国土壤重金属污染日益严重, 每年由于重金属污染而造成的农业经济损失也越来越严重^[18]。耕地重金属污染不仅严重影响作物的生长发育, 造成农产品产量和品质下降, 还可以通过食物链进入人体危害人类健康。因此, 加强对植物应答重金属胁迫机制的研究势在必行。充分理解不同作物的响应特点, 能够指导合理开展生态农业种植区划、调整农业产业结构, 更大限度地减少重金属污染对我国农业生产的影响。

研究表明, 生理浓度的H₂S能减少重金属在植

物地上部分的积累, 提高植物对重金属的抗性^[8,19], 为研究植物的重金属耐受机制提供了新思路。

2 植物内源H₂S对重金属胁迫作出响应

2.1 植物内源H₂S的产生途径

植物体内的H₂S来源主要有三种途径: 直接通过叶片吸收大气中的H₂S、半胱氨酸(cysteine, Cys)在半胱氨酸脱巯基酶(cysteine desulfhydrase, CDes)的作用下分解产生H₂S、亚硫酸盐(SO₃²⁻)直接被亚硫酸盐还原酶(sulfite reductase, SiR)还原为H₂S^[8]。目前研究表明, CDes降解Cys生成H₂S是植物内源H₂S产生的主要途径^[20]。其中, L-半胱氨酸脱巯基酶(L-cysteine desulfhydrase, LCD)和D-半胱氨酸脱巯基酶(D-cysteine desulfhydrase, DCD)分别以L-Cys和D-Cys为底物, 它们的最适pH值、对抑制剂的敏感度以及在细胞中的分布都不相同, LCD定位在细胞核, DCD1和DCD2定位在线粒体^[21]。磷酸吡哆醛-O-乙酰基-L-丝氨酸(硫醇)裂解酶[O-acetylserine(thiol) lyase, OASTL]被报道也能产生少部分的H₂S, OASTL同时参与Cys合成和H₂S裂解的可逆反应, 且在不同的实验体系中表现不同的活性^[22]。最新报道的半胱氨酸脱巯基酶1(L-cysteine desulfhydrase 1, DES1)在序列特征上属于OASTL家族, 但是其功能特性更倾向于CDes家族——降解Cys, 产生H₂S^[23]。

2.2 植物内源H₂S响应重金属胁迫

植物响应重金属胁迫时伴随着内源H₂S含量的变化。Fang等^[24]发现, 铬(chromium, Cr)胁迫通过上调LCD、DCD和DES1的基因表达, 增加谷子体内的H₂S产生速率。拟南芥响应镉(cadmium, Cd)胁迫的过程中, 脱落酸(abscisic acid, ABA)相关转录因子WRKY调节LCD和DES的转录^[25], 水杨酸(salicylic acid, SA)增强LCD的酶活性, 进而激活内源H₂S的产生^[26]。不同浓度的Cd处理后白菜幼苗BraDCD1和BraDES1的基因表达量均被显著上调, 并且内源H₂S的产生也随之增加, 说明Cd胁迫能够激活白菜幼苗内源H₂S的产生^[27]。在苜蓿和狗牙根中, 内源H₂S的含量也会随着Cd处理急速升高^[28-29]。然而, Chen等^[30]用H₂S的特异性荧光探针追踪了硒(selenium, Se)胁迫下大头菜根部细胞的H₂S含量, 结果发现, Se胁迫下根尖细胞的H₂S含量显著下降, 根部CDes编码基因的转录被明显抑制。

综合现有研究, 植物内源H₂S产生系统会对重

金属胁迫作出响应,植物一般会激活内源H₂S去抵御重金属胁迫,然而Se胁迫导致大头菜体内的H₂S含量降低,这可能是由于Se与重金属的胁迫机理不同,导致植物的响应机制有所差异,也有可能是由于不同植物中H₂S对胁迫的响应模式不同。

3 H₂S增强植物对重金属胁迫的抗性

现阶段关于H₂S在植物体内生理功能的研究,主要基于一些药理学实验来进行,用H₂S的外源供体或H₂S的清除剂及合成抑制剂处理植物材料,检测相应生理指标的变化,进而分析H₂S的生理功能^[16]。外源H₂S能够增强拟南芥、水稻、苜蓿、谷子、狗牙根、白菜等对Cd胁迫的抗性^[19,25-26,28],减少水稻和谷子中Cd的积累^[19,31],显著缓解Cd胁迫引起的毒害症状。Shen等^[32]将拟南芥中的H₂S产生酶AtLCD和AtDCD在大肠杆菌中表达,明显增强大肠杆菌产H₂S的能力,提高其对Cd胁迫的耐受。生理浓度的H₂S缓解Cr⁶⁺胁迫对拟南芥、谷子以及大麦生长的影响^[24,33-34],H₂S的合成抑制剂使Cr⁶⁺胁迫对谷子的毒害作用更加显著^[24],拟南芥的H₂S产生缺陷突变体*lcd*和*des1*均表现出对Cr⁶⁺胁迫更高的敏感性^[34],这些研究都证明了H₂S在植物抵御Cr⁶⁺胁迫中的积极作用。外源H₂S还能够改善铅(plumbum, Pb)胁迫下棉花和油菜的生长^[35],增加铜(copper, Cu)胁迫下植物种子的萌发率^[9]。这些结果从不同的角度揭示了H₂S信号增强植物重金属抗性的普遍性。除此之外,H₂S还被报道能缓解铝(aluminum, Al)、硼(boron, B)及Se等胁迫对植物根生长的抑制^[30,36],能提高酯酶和淀粉酶的活性,提高Al胁迫下小麦种子的萌发率^[37]。虽然,Al、B和Se并不是重金属元素,但是内源H₂S对这些胁迫的响应模式与传统重金属胁迫存在相似性。因此,这些研究能为揭示H₂S在植物抵御重金属胁迫过程中的作用机制提供一些借鉴。

4 H₂S信号参与植物抵御重金属胁迫的作用机制

4.1 植物对重金属胁迫的适应机制

重金属是一种对植物生长发育不利的环境因素,在长期适应环境的过程中,植物发展出一系列对重金属胁迫的抗性机制,一般表现在以下几个方面。(1)控制重金属离子的吸收,促进毒害离子的外排。植物通过一些根系分泌物改变土壤环境和重金属的

状态,减少植物对重金属的吸收^[38];还可以调控金属离子吸收、外排和运输相关的转运蛋白限制重金属的吸收,促进毒害离子的外排^[39]。另有研究表明,植物可以将重金属离子转移到衰老的叶片中,通过老叶脱落排出有害成分^[40]。(2)通过螯合以及区室化作用减少重金属在植物敏感部位的积累。植物可以激活体内的金属硫蛋白(metallothioneins, MTs)、植物螯合素(phytochelatin, PCs)、某些有机酸以及氨基酸等重金属螯合物降低重金属的毒性效应^[41];还可以通过区室化作用将重金属离子转运到液泡储存起来,从而达到钝化解毒的作用^[38]。(3)调节相关代谢平衡。植物可以调动抗氧化系统抵御重金属胁迫引起的活性氧(reactive oxygen species, ROS)过量积累^[38]。

4.2 H₂S提高植物重金属抗性的作用机制

目前,关于H₂S增强植物重金属抗性的研究主要从以下几个方面展开。

4.2.1 减少重金属离子的积累 控制重金属离子的吸收和转运是H₂S作为信号分子缓解重金属对植物毒害的一种重要方式。H₂S调控果胶甲酯酶(pectin methyl esterase, PME)的活性、改变细胞壁的结构、减少黄瓜对B的吸收^[36]。Dawood等^[42]发现,H₂S能够提高Na⁺-ATPase、K⁺-ATPase和H⁺-ATPase的活性减少Al在植物体内的积累。茉莉酸甲酯(methyl jasmonate, MeJA)通过H₂S依赖的方式调控金属离子吸收和转运相关蛋白,减少植物对Cd的吸收^[19]。H₂S还可以抑制过氧化氢(hydrogen peroxide, H₂O₂)调控的Ca²⁺通道来阻挡Cd²⁺进入质膜,并且激活液泡膜上的转运通道,将胞质中的Cd²⁺转运至液泡,从而降低胞质内的Cd²⁺浓度^[43]。H₂S能与Ca²⁺信号协同互作下调重金属吸收相关基因的表达,增强重金属外排相关基因的表达来抵抗Cr⁶⁺胁迫,缓解Cr⁶⁺胁迫对谷子根尖细胞的损伤^[44]。

4.2.2 调节抗氧化系统 重金属胁迫导致大量ROS的产生,植物可以通过激活体内的抗氧化系统维持ROS的代谢平衡。抗氧化系统包括抗氧化酶类,如超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)、过氧化物酶(peroxidase, POD)、抗坏血酸过氧化物酶(ascorbate peroxidase, APX)和过氧化氢酶(catalase, CAT),以及非酶类的抗氧化分子,如抗坏血酸(ascorbic acid, AsA)和谷胱甘肽(glutathione, GSH)^[38]。研究表明,外施H₂S通过提高SOD、POD、

CAT、APX等抗氧化酶的活性,提高重金属胁迫下植物的抗氧化能力;提高还原性GSH以及AsA的含量,减少ROS的积累,维持Cd、Cu、Cr胁迫下细胞的氧化还原平衡^[16,45]。Fang等^[24]发现,外源H₂S并不能提高Cr⁶⁺胁迫下谷子体内SOD和POD的活性,却大幅度地提高还原性GSH和AsA的含量,缓解Cr⁶⁺胁迫引起的氧化损伤,这可能是由于不同植物在响应不同重金属胁迫过程中,H₂S调控抗氧化系统的侧重点不同。

4.2.3 激活重金属螯合系统 H₂S能够促进Cys和GSH的积累。GSH即作为抗氧化剂缓解氧化损伤,又作为前体合成更多的PCs,对金属离子进行螯合解毒^[34]。同时,H₂S还能上调重金属螯合相关基因MT和植物螯合肽合酶(phytochelatin synthase, PCS)编码基因*PCSI*的转录,促进MTs和PCs的合成,增强植物对重金属的抗性^[24,46]。

4.2.4 介导相关蛋白质的翻译后修饰 H₂S被报道可以与蛋白质的自由Cys残基-SH或者-S-S-、-S-OH、S-NO状态的Cys残基反应形成-S-SH,对蛋白质进行硫疏基化修饰^[47]。本课题组研究发现,生理浓度H₂S诱导谷子蛋白质硫疏基化水平的升高^[48];Cd胁迫后拟南芥体内的GSSH水平明显升高,推测体内硫疏基化处于高水平,同时用*LCD*缺失突变体*lcd*和过表达突变体OE-*LCD*进一步证明,H₂S介导的蛋白质硫疏基化修饰在缓解Cd胁迫过程中起到重要作用^[46]。硫疏基化可以保护重要的Cys残基不被氧化,以保护蛋白的功能^[49],这可能是H₂S增加植物对重金属耐受性的另一个作用机制。

4.2.5 其他作用机制 H₂S能够增加重金属胁迫下植物体内的叶绿素含量,增强光合作用速率^[35];增加植物对S、P、Ca、Mg和Fe的吸收,保持金属离子和矿物质的平衡,增强对重金属的抗性^[31,42]。一些氨基酸被报道参与植物抵御重金属胁迫。研究发现,H₂S能调控Cys合成相关基因*OASTLa*(编码OASTL)、*SAT1*和*SAT5*[编码丝氨酸乙酰转移酶(serine acetyltransferase, SAT)]的表达促进Cys的积累,激活脯氨酸-5-羧酸还原酶(proline-5-carboxylate reductase, P5CR)和脯氨酸脱氢酶(proline dehydrogenase, PDH)的活性,从而促进脯氨酸(proline),缓解重金属的毒害作用^[34,50]。

近年来,植物响应重金属胁迫过程中,H₂S与其他信号分子的交叉互作也逐渐被发现。在谷子响

应Cr⁶⁺胁迫过程中,Ca²⁺信号激活H₂S的产生,并以H₂S依赖的方式提高重金属螯合基因的表达,H₂S与Ca²⁺信号交叉互作增强谷子对Cr⁶⁺的抗性^[24]。外源H₂S熏蒸明显提高钙依赖的蛋白激酶CDPK3缺陷突变体*cdpk3*对Cd的耐受,而体外实验也进一步证明,CDPK3能够提高LCD的酶活力,提高其产H₂S的能力^[46]。另外,有研究表明,植物抵御重金属胁迫过程中,H₂S和NO存在复杂的交叉互作,H₂S可以被外源NO激活,NO也被报道参与H₂S的生理功能^[29,51]。H₂S与植物激素也存在交叉互作,MeJA和SA激活H₂S产生提高植物对Cd胁迫的耐受^[19,26],ABA响应转录因子WRKY18/40/60调控拟南芥多个H₂S产生酶基因表达,激活H₂S产生提高植物对重金属的耐受^[25]。

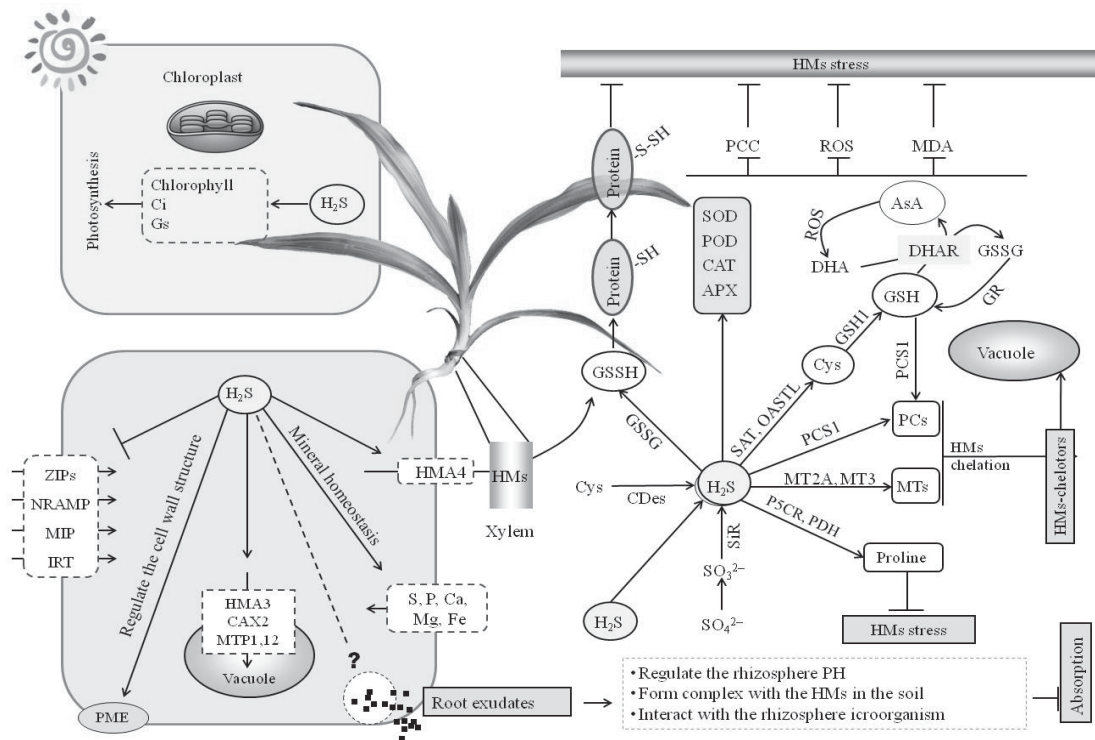
综上,气体信号分子H₂S调控复杂的生理过程参与植物抵御重金属胁迫(图1)。

5 展望

目前关于H₂S增强植物重金属抗性的研究大多还是基于药理学实验来完成的,内源H₂S对胁迫的响应以及H₂S起保护作用的信号机制仍然有待进一步发掘。未来关于H₂S增强植物重金属抗性的研究可以从以下几方面更深入地展开。构建植物内源H₂S产生相关突变体材料,研究内源H₂S产生系统对胁迫信号的响应,鉴定调控H₂S产生的上游组分。高通量测序技术检测植物体内响应H₂S信号的基因,双向电泳与质谱结合检测H₂S作用的直接下游分子靶标。H₂S介导的硫疏基化、甲基化以及其他的表观修饰也是今后研究的重点。任何生命活动的进行都需要多种信号相互协作来完成,H₂S与其他信号之间关键互作因子的鉴定及互作网络的完善必将吸引更多研究者的关注。

参考文献 (References)

- 1 Wang R. Toxic gas lifesaver. *Sci Am* 2010; 302: 66-71.
- 2 Wang R. Physiological implications of hydrogen sulfide: A whiff exploration that blossomed. *Physiol Rev* 2012; 92(2): 791-896.
- 3 Abe K, Kimura H. The possible role of hydrogen sulfide as an endogenous neuromodulator. *J Neurosci* 1996; 16(3): 1066-71.
- 4 Wang R. Two's company, three's a crowd: Can H₂S be the third endogenous gaseous transmitter? *Faseb J* 2002; 16(13): 1792-8.
- 5 Yang GD, Wu LY, Jiang B, Yang W, Qi JS, Cao K, *et al*. H₂S as a physiologic vasorelaxant: Hypertension in mice with deletion of cystathionine γ -lyase. *Science* 2008; 322(5901): 587-90.
- 6 Sanderson K. Could hydrogen sulphide be the new nitric oxide? Katharine Sanderson reports on the rotten-egg gas that is earning



箭头表示正调节作用,“T”型线表示负调节作用,虚线箭头表示猜测可能的相互作用。APX: 抗坏血酸过氧化物酶; AsA: 抗坏血酸; CAT: 过氧化氢酶; CAX: 钙离子转运体; CDes: 半胱氨酸脱硫基酶; Ci: 细胞间二氧化碳浓度; Cys: 半胱氨酸; DHA: 氧化型抗坏血酸; DHAR: 脱氢抗坏血酸还原酶; HMA: P_{1B}型ATP酶; IRT: 铁离子调节转运体; Gs: 气孔导度; GSH: 谷胱甘肽; GSSG: 氧化型谷胱甘肽; GSSH: 谷胱甘肽过硫化物; GR: 谷胱甘肽还原酶; H₂S: 硫化氢; HM: 重金属; MDA: 丙二醛; MTP: CDF家族转运蛋白; MTs: 金属硫蛋白; NRAMPs: 天然抗性吞噬细胞相关蛋白; OASTL: O-乙酰-L-丝氨酸(硫醇)裂解; PDH: 脯氨酸脱氢酶; P5CR: 脯氨酸-5-羧基还原酶; PCS: 植物螯合肽合酶; PCC: 羰基化蛋白含量; PCs: 植物螯合肽; PME: 果胶甲酯酶; POD: 过氧化物酶; ROS: 活性氧; SAT: 丝氨酸乙酰转移酶; SOD: 超氧化物歧化酶; SO₃²⁻: 亚硫酸盐; SO₄²⁻: 硫酸盐; SiR: 亚硫酸盐还原酶; ZIP: 锌调节的转运蛋白和铁调节转运蛋白。

Arrowheads indicate positive regulatory interaction, “T” lines indicate negative regulation, and dashed cents arrows represent the putative interaction. APX: ascorbate peroxidase; AsA: ascorbic acid; CAT: catalase; CAX: calcium exchanger; CDes: cysteine desulfhydrase; Ci: intercellular CO₂ concentration; Cys: cysteine; DHA: docosahexaenoic acid (oxidized ascorbic acid); DHAR: dehydroascorbate reductase; HMA: P_{1B}-ATPase; IRT: iron-regulated transporter; Gs: stomatal conductance; GSH: glutathione; GSSG: oxidised glutathione; GSSH: glutathione persulfide; GR: glutathione reductase; H₂S: hydrogen sulfide; HM: heavy metal; MDA: malondialdehyde; MTP: members of the cation diffusion facilitator (CDF) family; MTs: metallothioneins; NRAMPs: natural resistance-associated macrophage protein; OASTL: o-acetyl-L-serine (thiol) lyase; PDH: proline dehydrogenase; P5CR: proline-5-carboxylate reductase; PCS: phytochelatin synthase; PCC: Protein carbonyl content; PCs: phytochelatin; PME: pectin methylesterase; POD: peroxidase; ROS: reactive oxygen species; SAT: serine acetyltransferase; SOD: superoxide dismutase; SO₃²⁻: sulfite; SO₄²⁻: sulfate; SiR: sulfite reductase; ZIP: zinc-regulated transporter and IRT-like protein.

图1 H₂S在植物响应重金属胁迫过程中的信号作用

Fig.1 The physiological function of gasotransmitter H₂S in plant response to HM stress

a reputation in human physiology. *Nature* 2009; 459(20): 500-2.

7 Wilson LG, Bressan RA, Filner P. Light-dependent emission of hydrogen sulfide from plants. *Plant Physiol* 1978; 61(2): 184-9.

8 Jin ZP, Pei YX. Physiological implications of hydrogen sulfide in plants: Pleasant exploration behind its unpleasant odour. *Oxid Med Cell Longev* 2015; doi: 10.1155/2015/397502.

9 Zhang H, Hu LY, Hu KD, He YD, Wang SH, Luo JP, *et al.* Hydrogen sulfide promotes wheat seed germination and alleviates oxidative damage against copper stress. *J Integ Plant Biol* 2009; 50(12): 1518-29.

10 Lin YT, Li MY, Cui WT, Lu W, Shen WB. Haem oxygenase-1 is involved in hydrogen sulfide-induced cucumber adventitious root formation. *J Plant Growth Reg* 2012; 31(4): 519-28.

11 Wang L, Wan RJ, Shi YH, Xue SW. Hydrogen sulfide activates S-type anion channel via OST1 and Ca²⁺ modules. *Mol Plant* 2016; 9(3): 489-91.

12 Jin ZP, Xue SW, Luo YN, Tian BH, Fang HH, Li H, *et al.* Hydrogen sulfide interacting with abscisic acid in stomatal regulation responses to drought stress in *Arabidopsis*. *Plant Physiol Bioch* 2013; 62(1): 41-6.

13 Papanatsiou M, Scuffi D, Blatt MR, García-Mata C. Hydrogen sulphide regulates inward-rectifying K⁺ channels in conjunction with stomatal closure. *Plant Physiology* 2015; 168(1): 29-35.

14 Chen J, Wu FH, Wang WH, Zheng CJ, Lin GH, Dong XJ, *et al.*

- Hydrogen sulphide enhances photosynthesis through promoting chloroplast biogenesis, photosynthetic enzyme expression, and thiol redox modification in *Spinacia oleracea* seedlings. *J Exp Bot* 2011; 62(13): 4481-93.
- 15 Zhang H, Hu SL, Zhang ZJ, Hu LY, Jiang CX, Wei ZJ, *et al.* Hydrogen sulfide acts as a regulator of flower senescence in plants. *Postharvest Biol Tec* 2011; 60(3): 251-7.
- 16 裴雁曦. 植物中的气体信号分子硫化氢: 无香而立, 其臭如兰. *中国生物化学与分子生物学报*(Pei Yanxi. Gasotransmitter hydrogen sulfide in plants: Stinking to high heaven, but refreshing to fine life. *Chinese Journal of Biochemistry and Molecular Biology*) 2016; 32(7): 721-33.
- 17 Xie YJ, Zhang C, Lai DW, Sun Y, Samma MK, Zhang J, *et al.* Hydrogen sulfide delays GA-triggered programmed cell death in wheat aleurone layers by the modulation of glutathione homeostasis and heme oxygenase-1 expression. *J Plant Physiol* 2014; 171(2): 53-62.
- 18 Wei BG, Yang LS. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem J* 2010; 94(2): 99-107.
- 19 Tian BH, Zhang YJ, Jin ZP, Liu ZQ, Pei YX. Role of hydrogen sulfide in the methyl jasmonate response to cadmium stress in foxtail millet. *Front Biosci* 2017; 22: 530-9.
- 20 Riemenschneider A. Isolation and characterization of cysteine-degrading and H₂S-releasing proteins in higher plants. Hannover, University of Hannover 2006.
- 21 Rennenberg H, Arabatzis N, Grundel I. Cysteine desulphydrase activity in higher plants: Evidence for the action of L- and D-cysteine specific enzymes. *Phytochemistry* 1987; 26(6): 1583-9.
- 22 Heeg C, Kruse C, Jost R, Ruppert T, Wirtz M, Hell R. Analysis of the *Arabidopsis* O-Acetylserine(thiol)lyase gene family demonstrates compartment-specific differences in the regulation of cysteine synthesis. *Plant Cell* 2008; 20(1): 168-85.
- 23 Alvarez C, Calo L, Romero LC, García I, Gotor C. An O-acetylserine (thiol) lyase homolog with L-cysteine desulphydrase activity regulates cysteine homeostasis in *Arabidopsis*. *Plant Physiol* 2009; 152(2): 656-69.
- 24 Fang HH, Tao J, Liu ZQ, Zhang LP, Jin ZP, Pei YX. Hydrogen sulfide interacts with calcium signaling to enhance the chromium tolerance in *Setaria italica*. *Cell Calcium* 2014; 56(6): 472-81.
- 25 Liu ZQ, Fang HH, Pei YX, Jin ZP, Zhang LP, Liu DM. WRKY transcription factors down-regulate the expression of H₂S-generating genes, LCD and DES in *Arabidopsis thaliana*. *Mol Plant* 2015; 60(11): 995-1001.
- 26 Qiao ZJ, Jing T, Liu ZQ, Zhang LP, Jin ZP, Liu DM, *et al.* H₂S acting as a downstream signaling molecule of SA regulates Cd tolerance in *Arabidopsis*. *Plant Soil* 2015; 393(1): 137-46.
- 27 Zhang LP, Pei YX, Wang HJ, Jin ZP, Liu ZQ, Qiao ZJ, *et al.* Hydrogen sulfide alleviates cadmium-induced cell death through restraining ROS accumulation in roots of *Brassica rapa* L. *Oxid Med Cell Longe* 2015; doi: 10.1155/2015/804603.
- 28 Cui WT, Chen HP, Zhu KK, Jin QJ, Xie YJ, Cui J, *et al.* Cadmium-induced hydrogen sulfide synthesis is involved in cadmium tolerance in medicago sativa by reestablishment of reduced (homo)glutathione and reactive oxygen species homeostases. *PLoS One* 2014; doi: 10.1371/journal.pone.0109669
- 29 Shi H, Ye T, Chan Z. Nitric oxide-activated hydrogen sulfide is essential for cadmium stress response in bermudagrass (*Cynodon dactylon* L.). *Plant Physiol Bioch* 2014; 74(136): 93-8.
- 30 Chen Y, Mo HZ, Zheng MY, Xian M, Qi ZQ, Li YQ, *et al.* Selenium inhibits root elongation by repressing the generation of endogenous hydrogen sulfide in *Brassica rapa*. *PLoS One* 2014; 9(10): e110904.
- 31 Mostofa MG, Rahman A, Ansary MM, Watanabe A, Fujita M, Tran LS. Hydrogen sulfide modulates cadmium-induced physiological and biochemical responses to alleviate cadmium toxicity in rice. *Sci Rep* 2015; doi: 10.1038/srep14078.
- 32 Shen JJ, Qiao ZJ, Xing TJ, Zhang LP, Liang YL, Jin ZP, *et al.* Cadmium toxicity is alleviated by AtLCD and AtDCD in *Escherichia coli*. *J Appl Microbiol* 2012; 113(5): 1130-8.
- 33 Ali S, Farooq MA, Hussain S, Yasmeen T, Abbasi GH, Zhang G. Alleviation of chromium toxicity by hydrogen sulfide in barley. *Environ Toxicol Chem* 2013; 32(10): 2234-9.
- 34 Fang HH, Liu ZQ, Jin ZP, Zhang LP, Liu DM, Pei YX. An emphasis of hydrogen sulfide-cysteine cycle on enhancing the tolerance to chromium stress in *Arabidopsis*. *Environ Pollut* 2016; 213: 870-7.
- 35 Bharwana SA, Ali S, Farooq MA, Ali B, Iqbal N, Abbas F, *et al.* Hydrogen sulfide ameliorates lead-induced morphological, photosynthetic, oxidative damages and biochemical changes in cotton. *Environ Sci Pollut R* 2014; 21(1): 717-31.
- 36 Wang BL, Shi L, Li YX, Zhang WH. Boron toxicity is alleviated by hydrogen sulfide in cucumber (*Cucumis sativus* L.) seedlings. *Planta* 2010; 231(6): 1301-9.
- 37 Zhang H, Tan ZQ, Hu LY, Wang SH, Luo JP, Jones RL. Hydrogen sulfide alleviates aluminum toxicity in germinating wheat seedlings. *Mol Plant* 2010; 52(6): 556-67.
- 38 Salt D. Responses and adaptations of plants to metal stress. Springer Netherlands 2001; doi: 10.1007/978-94-015-9783-8. 8.
- 39 Hussain D, Haydon MJ, Wang Y, Wong E, Sherson SM, Young J, *et al.* P-type ATPase heavy metal transporters with roles in essential zinc homeostasis in *Arabidopsis*. *Plant Cell* 2004; 16(5): 1327-39.
- 40 张凤琴, 王友绍, 殷建平, 董俊德. 红树植物抗重金属污染研究进展. *植物分类与资源学报*(Zhang Fengqin, Wang Youshao, Yin Jianping, Dong Junde. Research advances on the resistance of mangrove plants to heavy metal pollution. *Plant Diversity and Resources*) 2005; 27(3): 225-31.
- 41 Cobbett C, Goldsbrough P. Phytochelatins and metallothioneins: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis. *Plant Biology* 2002; 53: 159-82.
- 42 Dawood M, Cao F, Jahangir MM, Zhang G, Wu F. Alleviation of aluminum toxicity by hydrogen sulfide is related to elevated ATPase, and suppressed aluminum uptake and oxidative stress in barley. *J Hazard Mater* 2012; 209/210: 121-8.
- 43 Sun J, Wang RG, Zhang X, Yu YC, Zhao R, Li ZY, *et al.* Hydrogen sulfide alleviates cadmium toxicity through regulations of cadmium transport across the plasma and vacuolar membranes in populus euphratica cells. *Plant Physiol Biochem* 2013; 65(6): 67-74.
- 44 方慧慧, 裴雁曦, 田保华, 张丽萍, 乔增杰, 刘志强. H₂S与Ca²⁺协同增强谷子对Cr⁶⁺胁迫的耐受. *中国细胞生物学报*(Fang Huihui, Pei Yanxi, Tian Baohua, Zhang Liping, Qiao Zengjie,

- Liu Zhiqiang. Ca²⁺ participates in H₂S induced Cr⁶⁺ tolerance in *Setaria italica*. Chinese Journal of Cell Biology 2014; 36(6): 758-65.
- 45 Shi HT, Ye TT, Ning H, Bian HW, Liu XD, Chan ZL. Hydrogen sulfide regulates abiotic stress tolerance and biotic stress resistance in *Arabidopsis*. J Integr Plant Biol 2015; 57(7): 628-40.
- 46 Qiao ZJ, Jing T, Jin ZP, Liang YL, Zhang LP, Liu ZQ, et al. CDPKs enhance Cd tolerance through intensifying H₂S signal in *Arabidopsis thaliana*. Plant Soil 2016; 398(1/2): 99-110.
- 47 Mustafa AK, Gadalla MM, Sen N, Kim S, Mu W, Gazi SK, et al. H₂S signals through protein S-sulfhydration. Sci signal 2009; 2(96): ra72.
- 48 刘志强, 裴雁曦, 方慧慧, 田保华. H₂S巯基化修饰蛋白质调节谷子响应逆境胁迫. 中国生物化学与分子生物学报(Liu Zhiqiang, Pei Yanxi, Fang Huihui, Tian Baohua. H₂S regulates Foxtail Millet responding to stress by protein S-sulfhydration. Chinese Journal of Biochemistry and Molecular Biology) 2015; 31(10): 1085-91.
- 49 Paul BD, Snyder SH. H₂S signalling through protein sulfhydration and beyond. Nat Rev Mol Cell Biol 2012; 13(8): 499-507.
- 50 Tian BH, Qiao ZJ, Zhang LP, Li H, Pei YX. Hydrogen sulfide and proline cooperate to alleviate cadmium stress in foxtail millet seedlings. Plant Physiol Biochem 2016; 109: 293-9.
- 51 Li L, Wang YQ, Shen WB. Roles of hydrogen sulfide and nitric oxide in the alleviation of cadmium-induced oxidative damage in alfalfa seedling roots. Bio Metals 2012; 25(3): 617-31.