

不同浓度全氟辛烷磺酸对拟南芥叶片的代谢损伤机制

张越, 刘潇威, 张艳伟, 张景然, 刘冰洁

引用本文:

张越, 刘潇威, 张艳伟, 张景然, 刘冰洁. 不同浓度全氟辛烷磺酸对拟南芥叶片的代谢损伤机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 1897-1907.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0191>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯和多环芳烃复合暴露诱导成年斑马鱼脑组织毒性及其代谢研究

孙晶, 李伟, 丛瑞, 胡献刚, 欧阳少虎

农业环境科学学报. 2022, 41(7): 1417-1423 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1228>

敌草快对斑马鱼组织损伤及慢性肝脏损害作用

沈文静, 张潇, 赵子昂, 方再光, 谢曦, 王蓉, 胡文婷

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 949-956 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0043>

铜对背角无齿蚌幼蚌的组织损伤效应研究

刘凯, 陈修报, 刘洪波, 姜涛, 杨健

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1183-1189 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1380>

镉砷在线蚓中的毒物-毒效动力学过程及定量模拟

李敏, 龚冰, 黄雪莹, 肖雪, 何尔凯, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1451-1459 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0209>

不同环数多环芳烃对土壤白符跳(*Folsomia candida*)的毒性差异

张家乐, 赵龙, 郭军康, 侯红, 林祥龙, 王巍然, 刘玲玲

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2638-2646 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0307>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张越, 刘潇威, 张艳伟, 等. 不同浓度全氟辛烷磺酸对拟南芥叶片的代谢损伤机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 1897–1907.

ZHANG Y, LIU X W, ZHANG Y W, et al. Metabolic damage mechanism of different concentrations of PFOS on *Arabidopsis thaliana* leaves[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(9): 1897–1907.



开放科学 OSID

不同浓度全氟辛烷磺酸对拟南芥叶片的代谢损伤机制

张越¹, 刘潇威¹, 张艳伟^{1*}, 张景然², 刘冰洁²

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 上海 SCIEX 分析仪器贸易有限公司, 上海 200335)

摘要: 高浓度染毒水平全氟辛烷磺酸(PFOS)对植物体的毒性效应信息, 不能作为低浓度环境水平毒性效应的依据, 为了更好地了解不同浓度 PFOS 对植物体的毒性效应, 本研究采用高通量非靶向代谢组学技术分析了不同浓度 PFOS 对拟南芥在代谢水平上的毒性效应。通过染毒组和对照组的无菌盆栽实验, 以及主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)、变量投影重要性(VIP)和 *t* 检验等统计学方法, 筛选出差异代谢物。PCA 得分图显示高浓度暴露组(5、10 mg·L⁻¹ 和 20 mg·L⁻¹) 和低浓度暴露组(0.1 mg·L⁻¹ 和 1 mg·L⁻¹) 呈现出显著的分离。低暴露组发现了 11~24 种差异代谢物, 而高暴露组发现了 23~29 种差异代谢物。低暴露组中受到干扰的代谢通路为氧化应激反应中的苯丙烷代谢和能量代谢中的糖代谢, 而高暴露组受到干扰的代谢通路为氨基酸代谢、不饱和脂肪酸的生物合成、氨酰 tRNA 生物合成、苯丙烷生物合成、角质、木栓碱和蜡质的生物合成、脂肪酸生物合成、芥子油甘生物合成和 α -亚麻酸代谢, 以及硫代谢等多种复杂代谢通路。研究发现高、低浓度 PFOS 对拟南芥叶片造成了不同的代谢毒性, 拟南芥对不同浓度的 PFOS 启动了不同的代谢防御机制。

关键词: 代谢组学; 拟南芥; 全氟辛烷磺酸(PFOS); 生态毒性

中图分类号: X173 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2022)09-1897-11 doi:10.11654/jaes.2022-0191

Metabolic damage mechanism of different concentrations of PFOS on *Arabidopsis thaliana* leaves

ZHANG Yue¹, LIU Xiaowei¹, ZHANG Yanwei^{1*}, ZHANG Jingran², LIU Bingjie²

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Shanghai SCIEX Analytical Instrument Trading Co., Ltd., Shanghai 200335, China)

Abstract: Information regarding the toxic effects of high concentration of perfluorooctane sulfonates (PFOS) on plants cannot be used as the standard for determining the toxic effects of low concentration of PFOS on the environment. Moreover, the various toxic effects of different levels of PFOS are still not clear. To better understand the toxic effects of different concentrations of PFOS on plants, a high-throughput non-targeted metabolomics technique was used to study the metabolic effects of different concentrations of PFOS on *Arabidopsis thaliana*. Several differential metabolites were screened through sterile pot experiments using exposure and control groups. Data were analyzed statistically using methods, such as PCA, OPLS-DA, VIP, and *t*-test. PCA analysis showed significant separation between the high and low exposure groups. 11~24 biomarkers were found in the low-exposure groups (0.1 mg·L⁻¹ and 1 mg·L⁻¹), whereas 23~29 biomarkers were found in the high-exposure groups (5, 10 mg·L⁻¹, and 20 mg·L⁻¹). The disturbed metabolic pathways in the low exposure group were phenylpropanoid biosynthesis in oxidative stress and sugar metabolism in energy metabolism, whereas the disturbed metabolic pathways in the high exposure group were amino acid metabolism; unsaturated fatty acid, aminoacyl tRNA, phenylpropanoid, cutin, suberine, wax, fatty acid, and canola glycerol biosynthesis; and α -linolenic acid and sulfur metabolism. This study revealed that high and

收稿日期: 2022-02-28 录用日期: 2022-05-16

作者简介: 张越 (1997—), 女, 河北张家口人, 硕士研究生, 从事全氟化合物的生态毒性研究。E-mail: 17854166935@163.com

*通信作者: 张艳伟 E-mail: zhangyanwei14@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41807391)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41807391)

low levels of PFOS caused different metabolic toxicity in *Arabidopsis thaliana* leaves, and *Arabidopsis thaliana* initiated different metabolic defense mechanisms against different concentrations of PFOS. The results provide theoretical basis for studying the toxic effects of different levels of perfluorinated compounds on the environment.

Keywords: metabolomics; *Arabidopsis thaliana*; perfluorooctane sulfonates (PFOS); ecotoxicity

全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonate, PFOS)作为一种持久性有机污染物,因其具有良好的稳定性、疏水性和疏油性而被广泛应用于工业生产和日常生活中^[1]。PFOS不易降解,可随环境多介质迁移,并通过食物链在生物组织和人体内蓄积^[2]。尽管PFOS已于2009年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》并被禁止使用,但由于监管力度不够和政策滞后,PFOS的污染依然普遍存在。到目前为止,PFOS在全球各地的环境^[3]、动物^[4]和人体^[5]内均已检出,实验证明PFOS具有免疫毒性^[6]、生殖毒性^[7]、神经毒性^[8]等多种毒性,然而大部分研究集中在动物体内,PFOS对植物体的生态毒性研究较少。

迄今为止,国内外已开展了部分有关PFOS植物体毒性的研究。多数研究集中在形态学的表型变化^[9]、生理生化指标的失调^[10]和氧化应激反应酶的活性变化^[11]等,而对植物体是否存在除氧化应激效应之外的毒性依然不清,并且不同浓度造成植物体毒性效应的差异还尚不清晰。目前已有研究发现,在代谢水平上低浓度PFOS能够对生菜营养品质造成影响,还能够破坏关键的能量代谢途径。植物中三羧酸循环、乙醛酸和二羧酸代谢及丙酮酸代谢可以被PFOS和全氟辛酸(Perfluoro octanoic acid, PFOA)显著影响,PFOS还能干扰亚油酸的代谢^[12]。低浓度PFOS可以改变生菜根系中酪氨酸代谢、嘌呤代谢、异喹啉生物碱生物合成和萜类主链生物合成^[13]。PFOS的暴露对植物中矿物质的含量也存在一定影响,除Zn之外,Na、Mg、Cu、Fe、Ca、Mo含量降低1.8%~47.8%^[14]。此外,PFOS还可以影响植物的基因表达,参与酰胺和肽的生物合成,以及肽、细胞酰胺、糖代谢的基因表达上调和细胞壁合成、碳固定、光合作用的基因表达下调^[15]。然而不同浓度对植物代谢损伤存在差异的研究却比较匮乏。利用代谢组学研究不同浓度PFOS对植物体代谢水平上的毒性效应可以获得更全面的毒性效应信息,有助于完善我国对PFOS的生产和使用法案等政策的制定。

为探究PFOS在植物体代谢水平上的毒性效应,降低植物体种间差异带来的不同毒性效应,本实验拟选取具有代表性的模式生物拟南芥为研究对象;为了

更全面地反映PFOS对植物体的多角度、多层面的毒性效应,选取高通量非靶向代谢组学技术探究上千种内源代谢物的变化表征对植物的毒性效应;为了避免微生物和环境因素对实验结果产生影响,采用室内控制无菌实验来获得可靠的单一因素实验结果;为探究不同浓度水平的毒性效应差异,选取了5种不同暴露水平。针对暴露于5种PFOS浓度30 d后的拟南芥叶片样品,分析其内源代谢物的变化,利用统计学分析方法,探究其代谢毒性效应及机制,以为PFOS的生态毒性和风险评估提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

仪器:高效液相色谱四极杆飞行时间串联质谱仪(TripleTOF® 6600,美国SCIEX公司),涡旋混合器(美国赛默飞公司),高速冷冻离心机(H1850,中国湘仪公司),真空冷冻干燥机(Alpha 1-4,德国Christ公司),超纯水机(美国密理博公司),氮吹仪(FV-64,中国得泰仪器公司),多管漩涡振荡器(LPD2500,中国莱普特公司),多功能破碎仪(Yube Mill CS025,德国IKA公司),立式压力蒸汽灭菌锅(YXQ-LS,中国博讯公司),智能人工气候箱(RTOP-1000D,中国钱江公司)。

试剂与材料:甲醇、乙腈和异丙醇购于美国Fisher Chemical公司,甲基叔丁基醚购于美国Avantor公司,甲酸购于中国阿拉丁公司,甲酸铵购于中国Macklin公司,氨水购于比利时Acros Organics公司,1/2MS培养基(Cat#M8525)购于北京索莱宝公司,PFOS标准物质购于德国Alorich公司,拟南芥种子(哥伦比亚野生型)购于北京华越生物。

1.2 拟南芥的无菌栽培暴露实验

近年来对工业园区附近的地表水检测结果显示,全氟化合物的最高检出浓度可达 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。2016年LIU等^[16]对我国山东猪龙河和小清河流域附近地表水进行检测,发现全氟烷酸含量高达 $1.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;2018年WANG等^[17]对该附近区域地表水监测发现PFOA含量最高可达 $1.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而在对美国河流沉积物的检测中发现,特斯拉河与拉斯维加斯水

湾处的沉积物中全氟化合物含量分别可达 $0.272\ 9\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.345\ 7\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[18]。因此本研究选择 $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为低浓度暴露组研究 PFOS 对拟南芥的代谢损伤机制。目前关于 PFOS 生态毒性的研究主要集中在低水平暴露,而高、低浓度 PFOS 对植物的毒性作用存在较大差异。LI 等^[15]发现低浓度 PFOS 可以促进凤眼莲和风车草两种植物叶绿素的合成,而高浓度 PFOS 抑制叶绿素合成。为了全面探究不同浓度 PFOS 的生态毒性,本研究设置了高浓度暴露组 (5 、 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和低浓度暴露组 ($0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 研究 PFOS 对拟南芥的代谢损伤机制。

本实验共设置 5 个添加不同浓度 PFOS 的染毒组和一个添加甲醇溶液的对照组 (PFOS 的溶剂),每组 8 个重复。在制备培养基前需要先分别配制 100.0 、 $1\ 000.0$ 、 $5\ 000.0$ 、 $10\ 000.0$ 、 $20\ 000.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFOS 储备液用于拟南芥染毒实验。

称取 $31.56\ \text{g}$ 培养基粉末,加入 $800\ \text{mL}$ 超纯水和 $0.8\ \text{mL}$ 不同浓度 PFOS 溶液 (对照组用甲醇溶液代替),拟南芥培养杯中 PFOS 浓度分别达到 0.1 、 1.0 、 5.0 、 $10.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将添加 PFOS 后的混合溶液放入微波炉中加热至培养基粉末溶解,溶液透明呈淡黄色,调节 pH 至 5.7 ± 0.1 ,使用量筒均匀分装 8 杯,并用植物封口膜密封。放入高压蒸汽灭菌锅 $116\ ^\circ\text{C}$ 灭菌 $30\ \text{min}$ 。

拟南芥种子用 50% 的乙醇溶液消毒 $3\ \text{min}$,同时加入 0.5% Triton 剂进行活化,无菌水冲洗 3 次。将灭菌后的拟南芥种子倒在无菌滤纸上,用无菌金属接种棒转移到 $1/2\ \text{MS}$ 培养基上,每个培养杯接种 15 粒,用无菌植物封口膜密封植物培养杯。将培养杯转移到植物培养箱中,培养条件为白天 $25\ ^\circ\text{C}$,夜晚 $22\ ^\circ\text{C}$,光照周期为 $16:8$ (光暗比),湿度为 50%。

1.3 代谢组学前处理方法

采集培养 30 d 后的拟南芥叶片,将其先置于液氮中 $15\ \text{s}$,再放入超低温冰箱 $-70\ ^\circ\text{C}$ 过夜。冷冻后的拟南芥叶片转移至 IKA 破碎机中磨成粉末,最后放入冷冻干燥机中进行冷冻干燥。

称取 $20\ \text{mg}$ 冻干的拟南芥叶片粉末放入 $1.5\ \text{mL}$ EP 管中,依次添加 $200\ \mu\text{L}$ 甲醇、 $540\ \mu\text{L}$ 甲基叔丁基醚和 $360\ \mu\text{L}$ 超纯水并涡旋 $30\ \text{s}$,然后放入多管涡旋振荡器振荡 $20\ \text{min}$,并在室温下静置 $10\ \text{min}$,用来固液分离。得到的下层淡黄色液体转移至新的 EP 管中,氮吹 $30\ \text{min}$,加入 $100\ \mu\text{L}$ 复溶剂复溶 (甲醇/水 = $1:4$, V/V)。再将复溶后的溶液放入高速台式冷冻离心机,

$4\ ^\circ\text{C}\ 15\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 $20\ \text{min}$,将上层溶液转移到样品瓶中进行代谢组学分析。

1.4 代谢组学仪器分析方法

色谱条件:色谱柱为美国 Waters ACQUITY UPLC[®] HSS T3 色谱柱 ($2.1\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$, $1.8\ \mu\text{m}$),柱温 $50\ ^\circ\text{C}$ 。正离子模式下流动相 A 为添加 0.1% 甲酸和 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵的超纯水,流动相 B 为添加 0.1% 甲酸的乙腈;负离子模式下流动相 A 为添加 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵的超纯水 (氨水调节 pH 为 7.5),流动相 B 为乙腈。线性洗脱以 $0.30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速按照以下程序进行洗脱 (时间, B%): ($0\ \text{min}$, 3%), ($1.5\ \text{min}$, 3%), ($11.0\ \text{min}$, 80%), ($14.0\ \text{min}$, 97%), ($18.0\ \text{min}$, 97%), ($18.1\ \text{min}$, 3%) 并保持 $3.9\ \text{min}$ 。进样器温度为 $4\ ^\circ\text{C}$,进样量为 $2\ \mu\text{L}$ 。

质谱条件:以 ESI^+ 和 ESI^- 两种模式进行扫描。电喷雾电离 (ESI) 参数:雾化气 (GS1), $50\ \text{psi}$ ($1\ \text{psi}=6\ 895\ \text{Pa}$);辅助气 (GS2), $50\ \text{psi}$;气帘气 (CUR), $35\ \text{psi}$;离子源 (IS), $5\ 500\text{V}/-4\ 500\ \text{V}$;TIS 探针温度, $500\ ^\circ\text{C}$;去簇电压 (DP), $80\ \text{V}/-80\ \text{V}$;质谱扫描范围为 $70\sim 1\ 200\ \text{amu}$; MS^2 分析的碰撞能为 15 、 $30\ \text{V}$ 和 $45\ \text{V}$ 。

1.5 数据处理与分析

使用 SCIEX 自带的分析软件进行分析。将 HPLC-QTOF 的原始数据和原始质谱信息使用 SCIEX OS 软件处理峰,提取峰面积并鉴定。根据前期构建的代谢组学数据库中的二级离子碎片与拟南芥内源代谢物信息进行定性分析。对于代谢组学数据库没有 MS^2 的代谢物,通过与网站数据库 (METLIN、Mass Bank 和 HMDB) 匹配,将匹配分数 $> 80\%$ 认定为拟南芥内源代谢物。将识别出的代谢物峰面积导入 SIMCA-P 软件 (Umetrics, 瑞典) 和 MetaboAnalyst 5.0 (<http://www.metaboanalyst.ca>) 进行 t 检验、主成分分析 (PCA)、偏最小二乘回归分析 (PLS-DA) 和正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA)。结合变量投影重要性 (VIP) 和 P 值筛选差异代谢物, VIP 值 > 1.0 且 $P < 0.05$ 时认为具有统计学显著差异 (P 值使用 FDR 校正),是影响拟南芥代谢的差异代谢物。差异代谢物通过 KEGG 数据库 (www.genome.jp/KEGG/ligand.html) 和 MetaboAnalyst 5.0 (拟南芥途径) 进行代谢路径分析,将 $P < 0.05$ 的代谢路径列为差异代谢路径。

2 结果与讨论

2.1 拟南芥叶片代谢物图谱分析

通过 HPLC-QTOF 检测和本地内源代谢物数据库的定性分析,共鉴定出 220 个内源代谢物。通过对

全部代谢物的峰面积进行PCA分析,获得了对照组和染毒组之间的总体可视化差异。由图1可知,PC1和PC2分别解释了代谢物总体变化的45.7%和12.3%。通过PCA分析发现,高浓度暴露组和低浓度暴露组组间呈现出显著的分離趋势,可见PFOS高、低暴露条件对拟南芥代谢产生的影响具有明显差异。高低浓度暴露组均呈现出随着PFOS浓度的升高,对拟南芥代谢的影响增大的趋势,表明高、低暴露组内均具有明显的正向剂量效应关系。LI等^[14]研究发现,在PCA得分图中,低浓度PFOS暴露不能与对照组分开。而本研究中所有暴露组只有最低暴露组($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)没有与对照组呈现明显的分离趋势。二者相同的PCA分析结果表明,低浓度PFOS暴露组对拟南芥代谢的影响不显著。

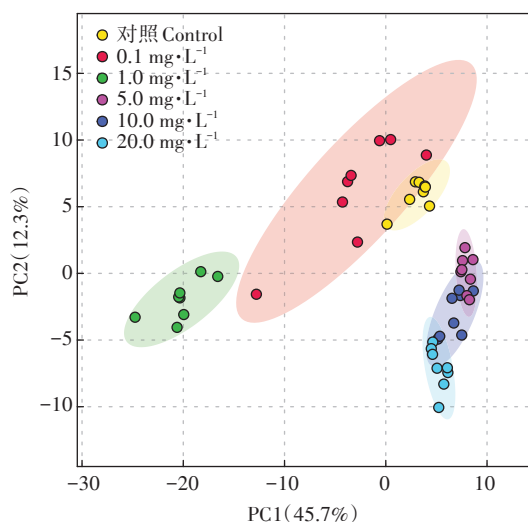


图1 拟南芥叶片对照组与PFOS暴露组PCA得分图

Figure 1 PCA score plot according to the metabolic characteristics of *Arabidopsis thaliana* leaves exposed to PFOS at different concentrations

2.2 差异代谢物分析

为了更好地筛选出PFOS影响拟南芥的差异代谢物,将各染毒组与对照组进行比较,采用代谢组学中常用的方法^[19],VIP值 >1.0 且 $P<0.05$ 被认为具有统计学显著差异。由表1可以看出,差异代谢物与对照组相比,在PFOS暴露浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拟南芥叶片中筛选出11种差异代谢物;PFOS暴露浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拟南芥叶片中筛选出24种差异代谢物;PFOS暴露浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拟南芥叶片中筛选出23种差异代谢物;PFOS暴露浓度为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拟南芥叶片中筛选出26种差异代谢物;PFOS暴露浓度为 20.0

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拟南芥叶片中筛选出29种差异代谢物。从差异代谢物的数量来看,低浓度暴露组和高浓度暴露组均呈现出正向剂量效应关系。

2.3 代谢通路分析

通过对拟南芥代谢通路的分析可知(图2),低浓度水平($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)主要参与的是氧化应激反应中的苯丙烷代谢和能量代谢中的糖类代谢,其原因可能是拟南芥为降解PFOS而提高了自身的氧化应激能力,同时消耗大量能量进一步增强其降解PFOS的能力^[20]。而当PFOS浓度达到 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平时,拟南芥的氨基酸代谢受到损伤,浓度达到 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平时,除了氨基酸代谢受到损伤外,还增加了8种受损伤的代谢通路,包括不饱和脂肪酸的生物合成、氨酰tRNA生物合成、苯丙烷生物合成、角质、木栓碱和蜡质的生物合成、脂肪酸生物合成、芥子油甘生物合成和 α -亚麻酸代谢。当PFOS浓度达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平时,硫代谢通路也受到PFOS损伤。由此可以看出,低浓度水平时为抗胁迫防御阶段,拟南芥为提高自身防御能力启动了能量代谢中糖代谢和氧化应激反应中苯丙烷代谢,从而降低PFOS的毒性。高浓度水平时为自身防御与代谢损伤阶段,拟南芥无法降解PFOS,拟南芥在自身防御的同时,PFOS对拟南芥多种代谢通路也造成了损伤,且随其浓度的升高代谢通路损伤的数量和程度也在增加。由此可以解释PCA图中低浓度和高浓度水平的暴露组产生显著分离的现象。

2.4 初级代谢分析

氨基酸作为植物中的重要物质,参与了许多细胞反应并影响着植物的生理过程,如植物生长发育、能量代谢、氧化还原能力的产生以及抵抗逆境胁迫^[21]。研究表明,在毒死蜱对水稻的暴露实验中,随着毒死蜱暴露水平的升高,水稻中游离氨基酸水平增加(29.02%),与氨基酸有关的酶的基因表达上调^[22]。在PFOS暴露实验中,当PFOS暴露浓度超过 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨基酸代谢开始被干扰,缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸的生物合成被显著影响,其中亮氨酸和异亮氨酸的上调程度刚超过1倍,而缬氨酸尚未受到影响。有研究发现拟南芥中异亮氨酸会因甘露醇、聚乙二醇和除草剂的处理而增加^[23]。此外,也有研究发现暴露于PFOS和PFOA的秀丽线虫中的缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸生物合成也受到了显著影响。PFOS暴露浓度为 10 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,亮氨酸和异亮氨酸上调倍数上升至1.6倍,拟南芥叶片中脯氨酸也受到了影响。当植

表1 不同PFOS暴露浓度组在拟南芥叶片中的差异代谢物

Table 1 Biomarkers in *Arabidopsis thaliana* leaves of experimental groups with different PFOS exposure concentrations

分组 Group	编号 No.	英文名 English name	中文名 Chinese name	VIP值 VIP value	趋势 Trend	KEGG	分类 Class
0.1 mg·L ⁻¹	1	(Z)-Palmitoleic acid	棕榈油酸	1.18	↑*	C08362	脂质
	2	1-O-Sinapoyl-beta-D-glucose		1.56	↑*	C01175	苯丙素类
	3	4-Methoxyglucobrassicin	4-甲氧基芸苔葡萄糖类硫苷	5.05	↑**	C08423	芥子油苷
	4	Adenylosuccinate	腺苷酸基琥珀酸	1.02	↑**	C03794	核苷酸
	5	Cis-Zeatin	顺式玉米素	1.05	↑*	C15545	植物激素类
	6	Coniferyl alcohol	松柏醇	1.29	↑*	C00590	苯丙素类
	7	D-Gluconate	葡萄糖类酸	1.78	↓*	C00257	糖类
	8	Neoglucobrassicin	1-甲氧基-3-吡啶基甲基硫代葡萄糖类苷	2.36	↑*	C08424	芥子油苷
	9	Pantothenic acid	泛酸	1.05	↑*	C00864	维生素
	10	Raffinose	棉子糖类	1.14	↑*	C00492	糖类
	11	Trans-Zeatin	反式玉米素	1.05	↑*	C00371	植物激素类
1.0 mg·L ⁻¹	1	12-oxo-PDA	12氧化植物二烯酸	1.34	↓**	C01226	脂质
	2	1-O-Sinapoyl-beta-D-glucose		1.06	↑**	C01175	苯丙素类
	3	4-Methoxyglucobrassicin	4-甲氧基芸苔葡萄糖类硫苷	3.69	↑**	C08423	芥子油苷
	4	5-Methylsulfinylpentyl nitrile		2.82	↓**		芥子油苷
	5	5-Methylsulfinylpentyl glucosinolate		2.23	↑**	C08400	芥子油苷
	6	7-(Methylsulfinyl)heptyl glucosinolate		2.74	↑**		芥子油苷
	7	8-Methylsulfinyloctyl glucosinolate		5.31	↑**	C17271	芥子油苷
	8	D-Fructose	D(-)-果糖类	1.02	↓**	C02336	糖类
	9	D-Galactose	半乳糖类	1.02	↓**	C00052	糖类
	10	D-Gluconate	葡萄糖类酸	1.45	↓**	C00257	糖类
	11	D-Glucose	葡萄糖类	1.02	↓**	C00031	糖类
	12	D-Mannose	甘露糖类	1.02	↓**	C00936	糖类
	13	Galactinol	肌醇半乳糖类苷	2.74	↑**	C01235	糖类
	14	Glucobrassicin	芸苔葡萄糖类硫苷	5.15	↑**	C05837	芥子油苷
	15	Glucoiberin	屈曲花苷	1.41	↑**	C08411	芥子油苷
	16	Glucoraphanin	萝卜硫苷	6.57	↑**	C08419	芥子油苷
	17	Kaempferitrin	山奈苷	2.02	↓**	C16981	黄酮类
	18	Leucrose	白菌二糖类	2.74	↑**		糖类
	19	Myoinositol	肌醇	1.02	↓**	C00137	糖类
	20	Neoglucobrassicin	1-甲氧基-3-吡啶基甲基硫代葡萄糖类苷	4.63	↑**	C08424	芥子油苷
	21		槲皮素 3-葡萄糖类苷 7-鼠李糖类苷	1.12	↑**	C19796	黄酮类
	22	Rutin	芦丁	1.12	↑**	C05625	黄酮类
	23	Sucrose	蔗糖类	2.74	↑**	C00089	糖类
	24	Trehalose	海藻糖类	2.74	↑**	C01083	糖类
5.0 mg·L ⁻¹	1	6-(2Methoxybenzylamino)purine-9-beta-D-ribofuranoside		1.24	↓**		植物激素类
	2	Adenosine	腺苷	1.25	↓*	C00212	核苷酸
	3	Camalexin		1.49	↓*	C21721	其他
	4	D-Fructose	D(-)-果糖类	2.96	↓**	C02336	糖类
	5	D-Galactose	半乳糖类	2.96	↓**	C00052	糖类
	6	D-Gluconate	葡萄糖类酸	2.96	↓**	C00257	糖类
	7	D-Glucose	葡萄糖类	1.06	↑**	C00031	糖类

注: ↑为上调, ↓为下调, *为差异显著($P<0.05$), **为差异极显著($P<0.01$)。Note: ↑ represents up-regulation, ↓ represents down-regulation, * represents significant difference ($P<0.05$), ** represents extremely significant difference ($P<0.01$).

续表1 不同PFOS暴露浓度实验组在拟南芥叶片中的差异代谢物

Continued table 1 Biomarkers in *Arabidopsis thaliana* leaves of experimental groups with different PFOS exposure concentrations

分组 Group	编号 No.	英文名 English name	中文名 Chinese name	VIP 值 VIP value	趋势 Trend	KEGG	分类 Class
	8	D-Mannose	甘露糖类	2.96	↓**	C00936	糖类
	9	Glyceraldehyde	甘油醛	1.14	↓**	C02154	脂质
	10	Indole-3-carboxylic acid beta-D-glucopyranosyl ester		2.13	↓**		吲哚
	11	Isopentenyladenine-9-glucoside		1.41	↑**		植物激素类
	12	Kaempferitrin	山奈苷	7.53	↓**	C16981	黄酮类
	13	Kaempferol 3-galactoside-7-rhamnoside		2.95	↓**	C21854	黄酮类
	14	Kaempferol-3-o-rutinoside	山奈酚-3-O-芸香糖类苷	2.95	↓**	C21833	黄酮类
	15	L-isoleucine	异亮氨酸	1.09	↑**	C00407	氨基酸类
	16	L-Lactic acid	L-乳酸	1.14	↓**	C00186	有机酸
	17	L-Leucine	亮氨酸	1.09	↑**	C00123	氨基酸类
	18	Myoinositol	肌醇	2.96	↓**	C00137	糖类
	19	Nicotinic acid	烟酸	1.44	↑**	C00253	维生素
	20	N-Succinyl-L-L-2,6-diaminoheptanedioate		1.35	↓**	C04421	氨基酸类
	21	Quercetin 3,7-di-O-alpha-L-rhamnopyranoside	槲皮素-3,7-二-O-鼠李糖类苷	2.95	↓**		黄酮类
	22	Scopoletin	东莨菪内酯	1.01	↑**	C01752	苯丙素类
	23	Threonic acid	苏糖类酸	1.01	↑**		有机酸
10.0 mg·L ⁻¹	1	(Z)-Palmitoleic acid	棕榈油酸	1.26	↑**	C08362	脂质
	2	13S-Hydroperoxy-9Z,11E,15Z-octadecatrienoic acid		1.09	↑**	C04785	脂质
	3	4-Hydroxysphinganine	植物鞘氨醇	1.35	↑**	C12144	脂质
	4	6-(2Methoxybenzylamino)purine-9-beta-D-ribofuranoside		1.51	↓**		植物激素类
	5	6,9-Octadecadienedioic acid		1.09	↑**		脂质
	6	Adenosine	腺苷	2.17	↓**	C00212	核苷酸
	7	Arabidopside A		1.36	↓*		其他
	8	Arabidopside B		1.26	↓*		其他
	9	Chlorogenic acid	绿原酸	1.57	↑**	C00852	苯丙素类
	10	Coniferyl alcohol	松柏醇	1.62	↑**	C00590	苯丙素类
	11	Indole-3-carboxaldehyde	3-吲哚甲醛	2.50	↓*	C08493	吲哚
	12	Indole-3-carboxylic acid beta-D-glucopyranosyl ester		2.17	↓**		吲哚
	13	Kaempferitrin	山奈苷	5.90	↓**	C16981	黄酮类
	14	Linoleic acid	亚油酸	2.23	↑*	C01595	脂质
	15	Linolenic acid	α-亚麻酸	3.04	↑*	C06427	脂质
	16	L-isoleucine	异亮氨酸	1.60	↑**	C00407	氨基酸类
	17	L-Leucine	亮氨酸	1.60	↑**	C00123	氨基酸类
	18	L-Phenylalanine	苯丙氨酸	1.56	↑**	C00079	氨基酸类
	19	L-Proline	脯氨酸	1.59	↑**	C00148	氨基酸类
	20	Neoglucobrassicin	1-甲氧基-3-吲哚基甲基硫代葡萄糖类苷	1.33	↑**	C08424	芥子油苷
	21	N-Succinyl-L-L-2,6-diaminoheptanedioate		1.68	↓*	C04421	氨基酸类
	22	Octadecadiene-1,18-diol		1.45	↑**		脂质
	23	Oleic acid	油酸	1.45	↑**	C00712	脂质
	24	Palmitic acid	棕榈酸	1.99	↑*	C00249	脂质

续表1 不同PFOS暴露浓度实验组在拟南芥叶片中的差异代谢物

Continued table 1 Biomarkers in *Arabidopsis thaliana* leaves of experimental groups with different PFOS exposure concentrations

分组 Group	编号 No.	英文名 English name	中文名 Chinese name	VIP 值 VIP value	趋势 Trend	KEGG	分类 Class
20.0 mg·L ⁻¹	25	Scopoletin	东莨菪内酯	2.15	↑**	C01752	苯丙素类
	26	Scopolin	东莨菪甙	1.57	↑**	C01527	苯丙素类
	1	(Z)-Palmitoleic acid	棕榈油酸	1.38	↑**	C08362	脂质
	2	1,6-Anhydroglucose		1.10	↑**	C22350	糖类
	3	18-Hydroxyoctadeca-9Z,12Z-dienoic acid		1.02	↑*		脂质
	4	4-Hydroxysphinganine	植物鞘氨醇	1.43	↑*	C12144	脂质
	5	5-Methylsufinylpentyl nitrile		3.59	↓**		芥子油苷
	6	Adenosine	腺苷	1.01	↓**	C00212	核苷酸
	7	Arabidopside C		1.87	↑**		其他
	8	Camalexin		1.43	↓**	C21721	其他
	9	Chlorogenic acid	绿原酸	1.74	↑**	C00852	苯丙素类
	10	Coniferyl alcohol	松柏醇	1.90	↑**	C00590	苯丙素类
	11	Indole-3-carboxaldehyde	3-吲哚甲醛	2.12	↓**	C08493	吲哚
	12	Indole-3-carboxylic acid beta-D-glucopyranosyl ester		1.74	↓**		吲哚
	13	Kaempferol 3-galactoside-7-rhamnoside		3.05	↑**	C21854	黄酮类
	14	Kaempferol-3-o-rutinoside	山柰酚-3-O-芸香糖类苷	3.05	↑**	C21833	黄酮类
	15	L-(-)-Malic acid	苹果酸	1.97	↑*	C00149	有机酸
	16	Linoleic acid	亚油酸	3.29	↑**	C01595	脂质
	17	Linolenic acid	α-亚麻酸	3.45	↑**	C06427	脂质
	18	L-isoleucine	异亮氨酸	1.65	↑**	C00407	氨基酸类
	19	L-Leucine	亮氨酸	1.65	↑**	C00123	氨基酸类
	20	L-Phenylalanine	苯丙氨酸	1.45	↑*	C00079	氨基酸类
	21	L-Proline	脯氨酸	1.87	↑**	C00148	氨基酸类
	22	L-Serine	丝氨酸	1.07	↑**	C00065	氨基酸类
	23	Neoglucobrassicin	1-甲氧基-3-吲哚基甲基硫代葡萄糖类苷	1.38	↑**	C08424	芥子油苷
	24	Nicotinic acid	烟酸	1.50	↑*	C00253	维生素
	25	Octadecadiene-1,18-diol		1.57	↑**		脂质
	26	Oleic acid	油酸	1.57	↑**	C00712	脂质
	27	Quercetin 3,7-di-O-alpha-L-rhamnopyranoside	槲皮素-3,7-二-O-鼠李糖类苷	3.05	↑**		黄酮类
	28	Scopoletin	东莨菪内酯	2.38	↑**	C01752	苯丙素类
	29	Scopolin	东莨菪甙	1.74	↑**	C01527	苯丙素类

物遭受胁迫时,脯氨酸通常会大量积累,这可能是由于脯氨酸有助于稳定植物的亚细胞结构、清除自由基、调节植物细胞功能,从而触发基因表达^[24]。此外,脯氨酸代谢也与戊糖磷酸、三羧酸循环和嘌呤合成等植物代谢途径密切相关^[25]。由此可见,随着PFOS暴露浓度的升高,拟南芥叶片中被影响的氨基酸种类和程度均在增加。

植物通过调节糖的代谢和运输来改善由非生物胁迫带来的负面影响^[26]。LI等^[13]发现在PFOA和

PFOS的混合污染下,生菜中多种碳水化合物水平发生变化,这可能是生菜维持体内细胞正常活动并增加耐受性的表现。本实验在PFOS的暴露下,半乳糖代谢及淀粉和蔗糖代谢是主要被影响的糖代谢。非生物胁迫下,半乳糖代谢极易受到影响,这可能与半乳糖代谢可以促进植物中某些强抗氧化剂的产生,提高植物非生物胁迫耐受性有关^[27]。同样地,淀粉和蔗糖代谢通过生成一系列重要的糖,也在植物的胁迫反应中起着关键作用。高水平的蔗糖积累可以帮助植物

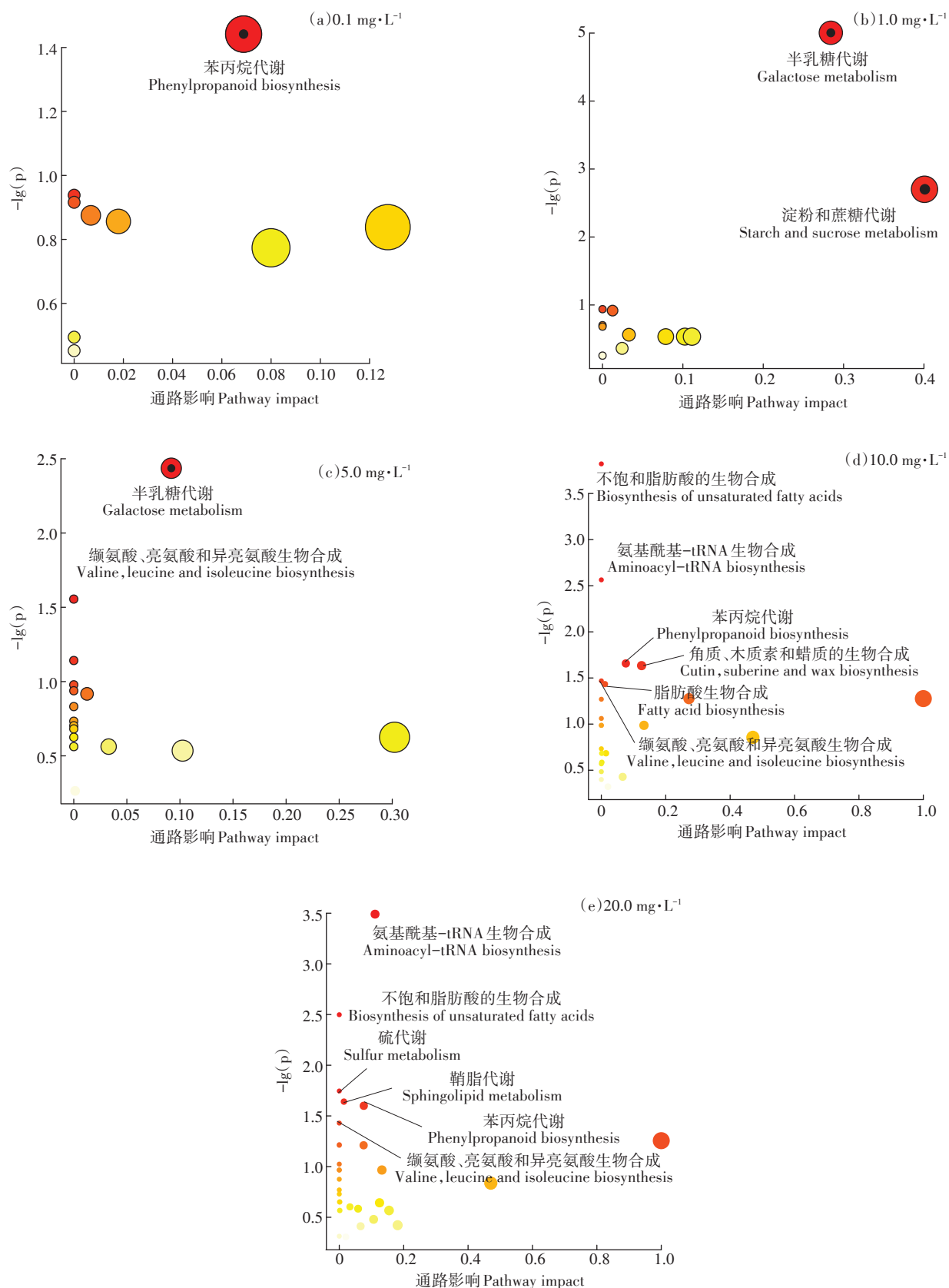


图2 不同浓度PFOS暴露对拟南芥叶片代谢通路的影响

Figure 2 Effects of different concentrations PFOS exposure on metabolic pathway in *Arabidopsis thaliana* leaves

维持渗透平衡、稳定膜系统^[28]。蔗糖代谢过程中产生的糖,在非生物胁迫中充当着信号分子的作用,调节植物的基因表达,用于与植物激素、氧化和防御信号的协同^[29]。PFOS暴露浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时影响糖类的数量最多,对拟南芥叶片的糖代谢影响最大。随着PFOS暴露浓度的增加,对糖类的影响降低,这可能是由于低浓度时抵抗PFOS胁迫过程向高浓度PFOS对拟南芥产生代谢损伤转移导致的,同时代谢损伤破坏了糖代谢激发氧化应激反应的能力。

B族维生素对植物生长发育至关重要,因为它们是一些基础代谢辅助因子的前体,但在非生物胁迫下容易被破坏^[30]。PFOS浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,泛酸(维生素B5)的含量增加了20%。泛酸最重要的代谢功能是合成辅酶A,而辅酶A是包括脂质代谢、类固醇合成、三羧酸循环和氨基酸代谢在内的100多个合成和降解反应中必不可少的辅助因子。一些将泛酸转化为辅酶A的基因已被证明能够提高植物在非生物胁迫下的抗逆性^[31]。较低浓度的PFOS可能促进了泛酸的增加与转化,从而帮助拟南芥抵抗胁迫。此外,高浓度PFOS暴露使得烟酸(维生素B3)含量大幅增加。烟酸可增加植物对重金属的耐受性,可能是因为非生物胁迫下烟酸可帮助植物储存某些酶^[32]。

当PFOS暴露浓度超过 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,被影响的脂质明显变多,主要为脂肪酸、鞘脂和脂肪酰。大量的动物学实验证明PFOS可以干扰动物的脂质代谢^[33],使棕榈酸(16:0)、棕榈油酸(16:1)、油酸(18:1)、亚油酸(18:2)、 α -亚麻酸(18:3)等拟南芥叶片中的主要脂肪酸含量发生显著升高。油酸(18:1)水平对拟南芥的防御反应至关重要,它可以与茉莉酸协同反应,提高植物的耐受性^[34]。亚油酸(18:2)和 α -亚麻酸(18:3)是植物膜脂中的主要多不饱和脂肪酸,在重金属毒化的植物中,由于活性氧(ROS)的积累和酶活性的改变,亚油酸(18:2)和 α -亚麻酸(18:3)发生氧化作用,从而破坏了膜的完整性。但是亚油酸(18:2)和 α -亚麻酸(18:3)水平的增加,可以减缓细胞膜的破坏作用^[35]。随着PFOS暴露浓度的升高,脂质受影响的种类和程度显著升高,这可能与保护拟南芥的细胞膜可增加植物耐受性有关。

PFOS暴露的拟南芥中核苷酸有关物质明显受到影响,分别为腺苷和腺苷酸基琥珀酸。据报道,PFOS可干扰DNA代谢的内环境稳定并造成DNA损伤^[36]。腺苷和腺苷酸基琥珀酸均参与了嘌呤代谢。腺类化合物是嘌呤分解代谢产生的含氮化合物,有助于植物的氮循

环并调节非生物胁迫反应,某些高浓度的腺类化合物可通过减少氧化损伤提高非生物胁迫耐受性^[37]。

2.5 次级代谢分析

植物激素可以引起信号分子间的协同和拮抗作用,触发对非生物胁迫的有效防御反应^[38]。被PFOS暴露影响的植物激素均为与细胞分裂素有关的代谢物。细胞分裂素在植物抗逆中的作用机制,除了调控对胁迫有关基因的转录,还可能是其与胁迫信号之间发生了复杂的相互作用^[39]。ZWACK等^[39]发现随着胁迫反应的增强,细胞分裂素水平呈现先升高再降低的趋势。本实验中PFOS对细胞分裂素有关代谢物的影响,也呈现同样的变化趋势。

苯丙素类代谢物是植物抗氧化反应中常见的多酚类物质,杀菌剂戊唑醇的暴露使生菜中苯丙素类代谢物发生显著变化^[40]。随着PFOS暴露浓度的升高,拟南芥叶片中苯丙素类代谢物水平上调。在非生物胁迫的条件下,苯丙烷代谢被激活,积累大量的酚类化合物清除有害的ROS^[41]。拟南芥中被PFOS暴露影响的苯丙素类代谢物主要为木质素前体(Monolignols)。非生物胁迫产生的ROS,可能与木质素反应生成信号分子,引发植物防御反应。此外,木质素还可以作为抗氧化剂清除ROS,并限制ROS的产生。木质化程度的增加有助于改善植物的机械支撑以及水分运输,加强细胞壁适应植物防御机制^[42]。随着PFOS暴露浓度的增加,拟南芥中木质素前体代谢物水平上升,这与CABANÉ等^[43]提出的响应非生物胁迫的木质素前体物增加理论一致。

拟南芥中山奈酚和槲皮素及其衍生物是主要受到PFOS影响的黄酮类代谢物。 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低浓度水平时,黄酮类代谢物并未受到PFOS的干扰,而当PFOS暴露浓度高于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时黄酮类化合物呈现明显的下调趋势,可能是由于ROS清除过程消耗了大量的黄酮类化合物,而当PFOS浓度达到最高浓度 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,黄酮类化合物却呈现明显的上调现象,可能是由于高浓度PFOS对拟南芥造成损伤导致ROS产生过少或者不产生,引起黄酮类化合物消耗量小于产生量。类黄酮的抗氧化特性源自结构中含有OH基团,这使得类黄酮成为有效的ROS清除剂,抑制胁迫反应产生的ROS聚集^[44]。此外,在重金属毒化的拟南芥中,槲皮素可以改善植物胁迫反应,增加拟南芥对重金属的耐受性^[45]。

在非生物胁迫下,植物中吲哚类代谢物合成途径受到影响^[46]。PFOS暴露浓度大于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,拟南芥

中吡啶类代谢物水平降低。拟南芥中富含吡啶和吡啶衍生物,部分为色氨酸衍生物,其存在于根和叶的可溶性部分或细胞壁结合部分或根分泌物中,在十字花科植物的防御体系中起着重要作用^[47]。此外,作为拟南芥特有的吡啶硫化物,camelexin在PFOS暴露下也呈现相同趋势。可见PFOS的暴露对吡啶类代谢造成了明显的损伤效应。

芥子油苷被认为是拟南芥最具特征的次生代谢产物。PFOS暴露浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,拟南芥中被影响的芥子油苷最多,并且呈现显著的上调趋势。而当浓度高于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,芥子油苷并未呈现明显的被干扰现象。芥子油苷的信号机制可以作为信号分子,与植物胁迫反应相互协同^[48]。当PFOS暴露浓度大于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,具有信号分子功能的糖脂修饰复合物(Arabidopsides A、B和C)水平发生了明显改变。可见PFOS暴露条件下信号分子的代谢行为非常复杂,需要进一步探究其机制。

3 结论

(1)低浓度PFOS暴露时,拟南芥为提高自身防御能力启动了能量代谢中糖代谢和氧化应激反应中苯丙烷代谢来降低其毒性。高浓度暴露时,拟南芥启动了更多自身防御代谢通路,同时对氨基酸、糖类、植物激素、维生素和核酸等初级代谢和植物激素、苯丙素、类黄酮、吡啶类和芥子油苷等次级代谢造成一定程度的损伤效应。

(2)PFOS高浓度暴露与低浓度暴露对拟南芥的代谢效应存在较大差异,为后期全氟化合物的毒性效应研究提供了理论依据,同时发现信号分子的传导和干扰可以作为后期研究的重点内容。

参考文献:

- [1] SHI X, DU Y, LAM P K S, et al. Developmental toxicity and alteration of gene expression in zebrafish embryos exposed to PFOS[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2008, 230(1): 23–32.
- [2] 刘晓晖, 胡宏, 李双月, 等. 全氟辛烷磺酸神经发育毒性机制研究进展[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(5): 643–649. LIU X H, HU H, LI S Y, et al. Effects of perfluorooctane sulfonate on the liver metabolism of *Danio rerio*[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(5): 643–649.
- [3] LINDIM C, VAN GILS J, COUSINS I T. Europe-wide estuarine export and surface water concentrations of PFOS and PFOA[J]. *Water Research*, 2016, 103: 124–132.
- [4] BARGHI M, JIN X, LEE S, et al. Accumulation and exposure assessment of persistent chlorinated and fluorinated contaminants in Korean birds[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 220–228.

- [5] ROVIRA J, MARTÍNEZ M Á, SHARMA R P, et al. Prenatal exposure to PFOS and PFOA in a pregnant women cohort of Catalonia, Spain[J]. *Environmental Research*, 2019, 175: 384–392.
- [6] CORSINI E, LUEBKE R W, GERMOLÉ D R, et al. Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity[J]. *Toxicology Letters*, 2014, 230(2): 263–270.
- [7] CHEN F, WEI C, CHEN Q, et al. Internal concentrations of perfluorobutane sulfonate (PFBS) comparable to those of perfluorooctane sulfonate (PFOS) induce reproductive toxicity in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 158: 223–229.
- [8] BUTENHOFF J L, EHRESMAN D J, CHANG S C, et al. Gestational and lactational exposure to potassium perfluorooctanesulfonate (K^+ PFOS) in rats: Developmental neurotoxicity[J]. *Reproductive Toxicology*, 2009, 27(3/4): 319–330.
- [9] YANG X, YE C, LIU Y, et al. Accumulation and phytotoxicity of perfluorooctanoic acid in the model plant species *Arabidopsis thaliana*[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 560–566.
- [10] LI P, LI J. Perfluorooctanoic acid (PFOA) caused oxidative stress and metabolic disorders in lettuce (*Lactuca sativa*) root[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 144726.
- [11] LI P, SUN J, XIE X, et al. Stress response and tolerance to perfluorooctane sulfonate (PFOS) in lettuce (*Lactuca sativa*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124213.
- [12] LI P, OYANG X, XIE X, et al. Phytotoxicity induced by perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via metabolomics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121852.
- [13] LI P, XIAO Z, SUN J, et al. Metabolic regulations in lettuce root under combined exposure to perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in hydroponic media[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138382.
- [14] LI P, OYANG X, XIE X, et al. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate co-exposure induced changes of metabolites and defense pathways in lettuce leaves[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113512.
- [15] LI R, TANG T, QIAO W, et al. Toxic effect of perfluorooctane sulfonate on plants in vertical-flow constructed wetlands[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 92: 176–186.
- [16] LIU Z, LU Y, WANG T, et al. Risk assessment and source identification of perfluoroalkyl acids in surface and ground water: Spatial distribution around a mega-fluorochemical industrial park, China[J]. *Environment International*, 2016, 91: 69–77.
- [17] WANG C, LI Q, LU Y, et al. Simulating transport, flux, and ecological risk of perfluorooctanoate in a river affected by a major fluorochemical manufacturer in northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 792–803.
- [18] BAI X, SON Y. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141622.
- [19] JIA W, SHI Q, SHI L. Effect of irradiation treatment on the lipid composition and nutritional quality of goat meat[J]. *Food Chemistry*, 2021, 351: 129295.

- [20] GOMES M P, GONCALVES C A, DE BRITO J C M, et al. Ciprofloxacin induces oxidative stress in duckweed (*Lemna minor* L.): Implications for energy metabolism and antibiotic-uptake ability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 328: 140–149.
- [21] HILDEBRANDT T M, NESI A N, ARAUJO W L, et al. Amino acid catabolism in plants[J]. *Molecular Plant*, 2015, 8(11): 1563–1579.
- [22] LIU N, ZHU L. Metabolomic and transcriptomic investigation of metabolic perturbations in *Oryza sativa* L. triggered by three pesticides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6115–6124.
- [23] HUANG T, JANDER G. Absciscic acid-regulated protein degradation causes osmotic stress-induced accumulation of branched-chain amino acids in *Arabidopsis thaliana*[J]. *Planta*, 2017, 246(4): 737–747.
- [24] KAUR G, ASTHIR B. Proline: A key player in plant abiotic stress tolerance[J]. *Biologia Plantarum*, 2015, 59(4): 609–619.
- [25] VERSLUES P E, AGARWAL M, KATIYAR-AGARWAL S, et al. Methods and concepts in quantifying resistance to drought, salt and freezing, abiotic stresses that affect plant water status[J]. *Plant Journal*, 2006, 45(4): 523–539.
- [26] ASHRAF M, FOOLAD M R. Roles of glycine betaine and proline in improving plant abiotic stress resistance[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2007, 59(2): 206–216.
- [27] PATEL J, KHANDWAL D, CHOUDHARY B, et al. Differential physio-biochemical and metabolic responses of peanut (*Arachis hypogaea* L.) under multiple abiotic stress conditions[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(2): 660.
- [28] CARPENTER J F, CROWE J H, ARAKAWA T. Comparison of solute-induced protein stabilization in aqueous solution and in the frozen and dried states[J]. *Journal of Dairy Science*, 1990, 73(12): 3627–3636.
- [29] RUAN Y L. Sucrose metabolism: Gateway to diverse carbon use and sugar signaling[M]//Merchant S S. Annual review of plant biology, Australia, 2014: 33–67.
- [30] HANSON A D, BEAUDOIN G A, MCCARTY D R, et al. Does abiotic stress cause functional B vitamin deficiency in plants?[J]. *Plant Physiology*, 2016, 172(4): 2082–2097.
- [31] YONAMINE I, YOSHIDA K, KIDO K, et al. Overexpression of *NtHAL3* genes confers increased levels of proline biosynthesis and the enhancement of salt tolerance in cultured tobacco cells[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2004, 55(396): 387–395.
- [32] OHLSSON A B, LANDBERG T, BERGLUND T, et al. Increased metal tolerance in *Salix* by nicotinamide and nicotinic acid[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2008, 46(7): 655–664.
- [33] CUI Y, LÜ S, LIU J, et al. Chronic perfluorooctanesulfonic acid exposure disrupts lipid metabolism in zebrafish[J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2017, 36(3): 207–217.
- [34] KACHROO P, SHANKLIN J, SHAH J, et al. A fatty acid desaturase modulates the activation of defense signaling pathways in plants[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2001, 98(16): 9448–9453.
- [35] UPCHURCH R G. Fatty acid unsaturation, mobilization, and regulation in the response of plants to stress[J]. *Biotechnology Letters*, 2008, 30(6): 967–977.
- [36] XU D, LI C, WEN Y, et al. Antioxidant defense system responses and DNA damage of earthworms exposed to perfluorooctane sulfonate (PFOS)[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 121–127.
- [37] IRANI S, TODD C D. Ureide metabolism under abiotic stress in *Arabidopsis thaliana*[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2016, 199: 87–95.
- [38] CHECKER V G, KUSHWAHA H R, KUMARI P, et al. Role of phytohormones in plant defense: Signaling and cross Talk[M]//SINGH A, SINGH I K. Molecular aspects of plant-pathogen interaction, Singapore: Springer, 2018: 159–184.
- [39] ZWACK P J, RASHOTTE A M. Interactions between cytokinin signaling and abiotic stress responses[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2015, 66(16): 4863–4871.
- [40] ZHAO L, ZHANG Y, WANG L, et al. Stereoselective metabolomic and lipidomic responses of lettuce (*Lactuca sativa* L.) exposing to chiral triazole fungicide tebuconazole[J]. *Food Chemistry*, 2022, 371: 131209.
- [41] SHARMA A, SHAHZAD B, REHMAN A, et al. Response of phenylpropanoid pathway and the role of polyphenols in plants under abiotic stress[J]. *Molecules*, 2019, 24(13): 2452.
- [42] CABANÉ M, AFIF D, HAWKINS S. Lignins and abiotic stresses[M]//JOUANN L, LAPIERRE C. Lignins: Biosynthesis, biodegradation and bioengineering, Santiago: Elsevier, 2012: 219–262.
- [43] CABANÉ M, PIREAUX J C, LEGER E, et al. Condensed lignins are synthesized in poplar leaves exposed to ozone[J]. *Plant Physiology*, 2004, 134(2): 586–594.
- [44] SINGH P, ARIF Y, BAJGUZ A, et al. The role of quercetin in plants [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2021, 166: 10–19.
- [45] KATHARINA K, JUTTA L. Effect of flavonoids on heavy metal tolerance in *Arabidopsis thaliana* seedlings[J]. *Botanical Studies*, 2009, 50(3): 311–318.
- [46] PAVLOVIC I, PENCIK A, NOVAK O, et al. Short-term salt stress in *Brassica rapa* seedlings causes alterations in auxin metabolism[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2018, 125: 74–84.
- [47] D’AURIA J C, GERSHENZON J. The secondary metabolism of *Arabidopsis thaliana*: Growing like a weed[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2005, 8(3): 308–316.
- [48] DEL CARMEN MARTÍNEZ-BALLESTA M, MORENO D A, CARVAJAL M. The physiological importance of glucosinolates on plant response to abiotic stress in *Brassica*[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(6): 11607–11625.

(责任编辑:叶飞)