

УДК 581.1

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ: ПОСТУПЛЕНИЕ, ТОКСИЧНОСТЬ И ЗАЩИТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАСТЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ КАДМИЯ)

© 2017 г. Е. А. Гончарук, Н. В. Загоскина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*«Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева»*

*Российской академии наук*

*(Москва, Россия)*

Рассмотрены вопросы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ), основное внимание уделяется ионам кадмия, как одного из наиболее токсичных для растений элементов. Приводятся сведения о накоплении ТМ в почве, поступлении в растения и влиянии на различные физиологические процессы (фотосинтез, дыхание, транспирация, водный режим). Рассматриваются некоторые аспекты детоксикации ТМ, их влияния на антиоксидантную систему растений, в том числе на накопление низкомолекулярных полифенольных биоантиоксидантов.

**Ключевые слова:** *высшие растения, тяжелые металлы, кадмий, поступление, устойчивость, фенольные соединения*

### ***Тяжелые металлы: представители, источники поступления, токсичность***

Одной из важнейших проблем современного индустриального мира является загрязнение почв, воды и осадков различными элементами, в том числе, тяжелыми металлами (ТМ). Они представляют собой одни из наиболее агрессивных факторов загрязнения биосферы, поступление которых значительно превышает их естественное содержание в ней (Добровольский, 1997). В Программе глобального мониторинга, принятой ООН в 1973 г., фигурировали всего три наиболее опасных представителя ТМ: свинец, кадмий и ртуть. Позднее к ним были добавлены еще семь: медь, олово, хром, молибден, кобальт, никель, а также три металлоида – сурьма, мышьяк и селен (Водяницкий, 2011). Следует также отметить, что некоторые из них важны для жизнедеятельности растений в низких концентрациях, но в высоких – токсичны (в частности, цинк, медь, молибден). Есть и ТМ, которые не участвуют в метаболических процессах и токсичны даже в низких концентрациях (например, кадмий, свинец, ртуть) (Титов и

др., 2007). При этом интенсивность вовлечения ТМ из техногенных источников в биохимический круговорот в среднем в 100 раз выше, чем из природных источников (Барсукова, 1997). Следует также отметить, что загрязнение окружающей среды ТМ, являющихся отходами промышленных предприятий, носит локальный характер, тогда как выбросы, возникающие при сжигании топлива (до 95% в виде высокодисперсных аэрозолей), распространяются повсеместно.

К числу наиболее токсичных ТМ относится кадмий, который был открыт как элемент, присутствующий в естественной природе в низких концентрациях, в 1817 г. (Shah, 2011). Повышение его количества в почвах обусловлено различными техногенными воздействиями (рис. 1). К их числу относятся предприятия, производящие краски, антисептические вещества, щелочные аккумуляторы, а также осуществляющие выплавку цветных металлов, переработку медных, свинцовых и, особенно, цинковых руд, поскольку кадмий сопутствует цинку и является его антагонистом (Джирард, 2008; Pan et al., 2010). Поступление металла в окружающую среду связано и с сельскохозяйственным производством, в частности с применением фосфорных удобрений, содержащих кадмий в виде примеси (Попова, 1991). Нега-

---

*Адрес для корреспонденции:* Гончарук Евгения Александровна, Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Ботаническая ул., 35, Москва, 127276, Россия; e-mail: biophenol@gmail.com

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ



Рис. 1. Основные источники поступления тяжелых металлов.

тивный эффект оказывают и сточные воды, в которых содержание кадмия может достигать значительных величин (Ильин, 2012).

Высокая экотоксичность кадмия обусловлена тем, что он может сохраняться в почве в течение 1-3 лет, в прибрежных отложениях – 2 года и в воде океанов – свыше 7000 лет (Robards, Worsfold, 1991; Shah, 2011). Важно и то, что кадмий опасен для здоровья человека и животных, что обусловлено его накоплением в растениях и последующим поступлением в пищевые цепи (Tubek, 2008).

Все вышеизложенное свидетельствует о различных источниках поступления ТМ, в том числе и кадмия, в окружающую среду, зависимости этого процесса от многих факторов, включая условия выращивания растений. Важно учитывать и тот факт, что не существует четкого разделения между элементами, токсичными для растений и элементами, являющимися неотъемлемой составляющей какой-либо системы растительного организма. Соотношение концентраций металлов в растениях выработалось на протяжении эволюции органического мира и отклонения от этих соотношений обуславливали в дальнейшем последствия их воздействия на метаболические процессы.

### *Тяжелые металлы в системе почва–растение и влияние кадмия на растения*

Поступление ТМ в растения определяется их биологическими особенностями и свой-

ствами почвы. Известно, что некоторое количество подвижных форм металлов, находящихся в динамическом равновесии с соединениями, сорбированными на частицах почвы, постоянно существует. В незагрязненных почвах концентрации цинка, меди, свинца, никеля, кадмия и хрома составляют 0,00011-0,065% (Ernst et al., 1992), а при их повышении (свыше 0,1%) все почвы становятся токсичными для растений (Bothe, 2011). ТМ техногенного происхождения поступают в составе соединений, не свойственных фоновым почвам, что обуславливает их подвижность и доступность для культур (Водяницкий, 2011).

Поведение металла в почве определяется ее гранулометрическим составом, реакцией почвенного раствора, физическими свойствами, влагообеспеченностью и климатическими факторами (Ильин, 2012). Ведущим процессом в связывании кадмия почвой является его адсорбция глинами, а также взаимодействие металла с присутствующими в почвенном субстрате гидроксильными группами различных соединений, оксидами железа и органическим веществом (Ковда, 1985; Овчаренко, 1995; Алексеенко, 2000; Мендыбаев, 2010). Важно отметить и факт высокой его подвижности в почве. Это выражается в активном переходе металла из твердой фазы в жидкую и обратно, что затрудняет прогнозирование его поступления в растения (Ильин, 2012). Сложность про-

цессов, влияющих на транслокацию металла в системе почва–растение, отмечалась многими исследователями (Овчаренко, 1995; Мотузова, 2000; Singh, Kumar, 2006).

Следует также отметить, что растения характеризуются специфичностью в отношении поглощения ТМ и устойчивостью к их действию, что позволило разделить их на три группы (Baker, 1981; Алексеева-Попова, Школьник, 1983; Antosiewicz, 1992; Серегин, Иванов, 2001). К одной из них относятся растения-аккумуляторы, которые в процессе эволюции, произрастая на почвах геохимических аномалий, сформировали конститутивные механизмы устойчивости к действию ТМ. Это позволяет им аккумулировать токсичные элементы в метаболически инертных органах и органеллах или включать их в хелаты, тем самым переводя в физиологически безопасные формы. Подобные виды растений начинают активно использовать для разработки технологий биологической очистки загрязненных территорий. Вторая группа – это растения-индикаторы, содержание металла в которых соответствует таковому в почве. И третья – растения-исключатели, обладающие способностью к поддержанию низкой концентрации металлов в растительных клетках, несмотря на высокую концентрацию в окружающей среде.

Видимыми симптомами, вызванными повышением содержания кадмия в растениях, являются задержка роста, повреждения корневой системы, хлороз листьев, а также красно-бурая окраска края листа (Серегин, Иванов, 2001; Титов и др., 2007; Kurbatova et al., 2016). Известно, что наличие этого металла в почвенном растворе влияет на прорастание семян, хотя и в меньшей степени, чем на рост проростков (Мазей, Медная, 2011). Этот эффект обусловлен низкой проницаемостью семенной кожуры для кадмия. Влияние ТМ на корневую систему выражено в большей степени по сравнению с побегами (Казнина и др., 2010). Так, в условиях действия кадмия отмечалось значительное ингибирование роста главного корня проростков относительно образования боковых корней, в меньшей степени подверженных действию поллютанта, в результате чего корневая система приобретала компактную форму (Соболев, 1982; Соколик, 2009). Имеются и данные другого порядка, когда в присутствии кадмия подавление роста побега было выражено в большей степени по сравнению с корнем, хотя корень накапливал кадмий в более высоких количествах (Chaffei et al., 2004; Wójcik, Tukiendorf,

2005). Органоспецифичность действия этого металла проявлялась и в культурах клеток чайного растения, инициированных из корня, стебля и листа (Загоскина и др., 2007). Ингибирование роста растений при действии поллютанта может быть следствием снижения скорости как деления, так и растяжения клеток. В основе этого явления могут быть уменьшение оводненности тканей, удлинение митотического цикла, нарушение эластичности клеточных стенок и формирования микротрубочек (Серегин, Иванов, 2001).

Изучение влияния кадмия на рост и структуру стебля растений льна-долгунца показало, что присутствие поллютанта в почве способствовало более быстрому онтогенетическому развитию растений, изменению их морфометрических параметров, формы лубяных пучков, «дезориентации» клеток элементарных волоконца и усилению их лигнификации (Гончарук и др., 2015).

В процессе ассимиляции кадмия из почвы в ткани надземных частей растений (посредством корневой системы) отмечалось его поступление только во вновь приросшие участки листовой пластины без дальнейшего распределения в других тканях и органах, что характерно и для некоторых биогенных элементов (Шильцова и др., 2008; Ильин, 2012). Важный аспект миграции кадмия внутри растений заключается в том, что скорость его поступления в листья значительно меньше потенциальной скорости его оттока из листьев, поскольку приток осуществляется путем медленной конвективной диффузии по ксилеме, а отток – по флоэме, путем быстрого конвективного тока в составе ассимилятов (Singh et al., 2002).

Наряду с поглощением ионов кадмия из почвенного раствора, существует путь его внекорневого поглощения растениями, с возможным последующим выведением в атмосферу путем транспирации (Квеститадзе и др., 2005). Причем поглощение осуществляется из аэрогидрозольных частиц техногенных выбросов наружной поверхностью листа, а также подустьичными полостями и межклетниками мезофилла листовой пластины (Бурченко, Лазарев, 2011).

Следует отметить, что количество кадмия в надземных органах растений зависит от их генотипа и может варьировать даже у представителей одного вида (Florijn, Van Beusichem, 1993; Arao et al., 2003).

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

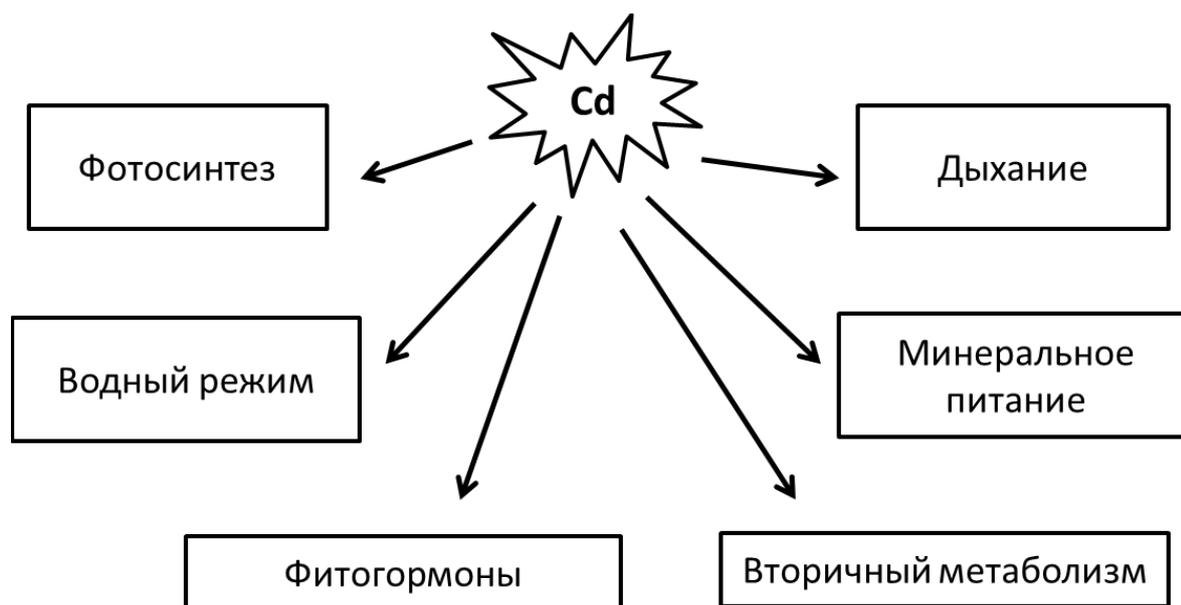


Рис. 2. Токсическое действие кадмия на основные физиологические процессы в растениях.

### *Влияние тяжелых металлов, в том числе кадмия, на метаболизм растений*

Наиболее общие проявления токсического действия ТМ, в том числе и кадмия, на растения это ингибирование фотосинтеза, нарушение транспорта ассимилятов, изменение водного и гормонального статусов, а также минерального питания (рис. 2). В их присутствии отмечались изменения в ультраструктуре хлоропластов, биосинтезе фотосинтетических ферментов, количестве хлорофилла, пластохинона и каротиноидов, а также дефиците  $\text{CO}_2$ , вызванного закрытием устьиц (Antosiewicz, 1992; Sharma, 2005; Титов и др., 2007). Снижение содержания фотосинтетических пигментов при действии кадмия в большей степени проявлялось для суммарного содержания хлорофиллов, особенно хлорофилла *a*, по сравнению с каротиноидами (Sanità di Toppi, Gabrielli, 1999; Титов и др., 2014). Считают, что эти изменения являются следствием торможения биосинтеза хлорофилла и его деградацией (Souza, Rauser, 2003). Отмечено также влияние кадмия на световую фазу фотосинтеза, за счет нарушения транспорта электронов, преимущественно связанного с фотосистемой II, что обусловлено изменением структуры тилакоидных мембран, нарушением биосинтеза пластохинона и снижением активности ферредоксин-НАДФ<sup>+</sup>-оксидоредуктазы, квантовой эффективности фотосистемы II и скорости электронного транспорта (Гуральчук, 1994; Drajkwicz et al., 2003; Krantev et al., 2008). Негативное

действие этого металла на фотосинтез видоспецифично и в значительной мере определяется его концентрацией в почвенном растворе (Казнина и др., 2010).

Кадмий приводит к изменениям дыхания растений, транспирации и водного режима (Скугорева и др., 2016). Установлено снижение поглощения кислорода корнями и изолированными клетками табака в его присутствии (Das et al., 1997; Серегин, Иванов, 2001; Соколик, 2009; Титов и др., 2014). Сообщалось также об увеличении интенсивности дыхания при действии кадмия на растения ячменя и овса, что объясняется повышением активности ряда дыхательных ферментов (Титов и др. 2014). Однако высокие его концентрации приводили к обратному эффекту (Llamas et al., 2000). Так, у риса, кукурузы и ячменя действие повышенных доз поллутанта вызывало снижение интенсивности дыхания, что связывали с ингибированием активности ключевых ферментов гликолиза, пентозофосфатного пути и цикла Кребса (Mattioni et al., 1997; Chugh, Sawhney, 1999).

Под действием ТМ часто отмечалось изменение водного статуса растений. Так, многие растения в промышленных районах характеризуются меньшей оводненностью тканей и пониженной интенсивностью транспирации, что нарушает тепловой режим листа (Das et al., 1997; Серегин, Иванов, 2001). Изменение водного статуса растения является следствием понижения эффективности осморегуляции, уменьшения эластичности клеточных стенок,

нарушения водопоглотительной способности корня (Perfus-Barbeoch et al., 2002). Водопоглотительная способность корня снижается вследствие ингибирования формирования новых боковых корней и корневых волосков, замедления линейного роста корня, снижения контакта корневой системы с почвой, торможения транспорта ассимилятов из побегов в корневую систему. Кроме этого, ускоряется отмирание кончика корня, возрастает лигнификация и суберинизация клеток, увеличивается содержание абсцизовой кислоты, вызывающей закрытие устьиц (Серегин, Кожевникова, 2008).

В присутствии ТМ ингибируется поглощение макро- и микроэлементов корнями растений, что может быть обусловлено их конкуренцией (Chaffei et al., 2004; Vothe, 2011). Другой причиной нарушения ионного гомеостаза является отток ионов (например, калия) из корней вследствие изменения активности мембранных ферментов и повреждения мембран (Sharma, 2005; Титов и др., 2014). При этом у разных видов растений реакция на избыточное содержание поллютанта может быть неодинаковой. Так, в корнях райграса, кукурузы, капусты и клевера в присутствии кадмия снижалась аккумуляция меди, в корнях риса – увеличивалась, а в корнях тыквы и огурца не изменялась (Казнина и др., 2014).

Известно, что кадмий имеет высокое сродство к цинку и способен замещать его в активных центрах металлобелковых комплексов ферментов (Van Assche, Glijsters, 1990). Его ингибирующее влияние на активность большинства ферментов обусловлено как прямым связыванием с функциональными SH-группами белков, так и с нарушением ионного баланса за счет конкурентного снижения поглощения и нарушения транспорта цинка, железа, меди и других металлов (Титов и др., 2007). Ингибируя ряд растительных ферментов, кадмий способствует снижению поступления калия в растения, вытесняет его из органелл клетки, а также препятствует передвижению железа в листья и плоды (Sharma, Angrawal, 2005).

Важно и то, что ТМ (в том числе кадмий) инициируют развитие в клетках живых организмов окислительного стресса. Обязательным условием его возникновения является избыточное образование активных форм кислорода (АФК), таких как супероксид-радикал (анион-радикал)  $O_2^{\cdot-}$ , гидроперекисный радикал  $HO_2^{\cdot}$ , гидроксил-радикал  $HO^{\cdot}$ , пероксид водорода  $H_2O_2$ , синглетный кислород  $^1O_2$  (Креславский и др., 2012). Накопление АФК приводит к так

называемому «окислительному взрыву», вызывающему изменения в метаболизме, инициации патологических процессов, некротическим повреждением вегетативных и генеративных органов и даже гибели растений (ApeI, Hirt, 2004). В результате повышенной генерации АФК в клетках происходят окисление липидов, углеводов, белков, повреждение ДНК и РНК, дезорганизация цитоскелета (Еремченко и др., 2014).

Таким образом, практически все физиологические процессы в растении подвержены негативному действию ТМ, в том числе и кадмия. Тем не менее, растения способны расти и на загрязненных ими территориях, используя для этого различные механизмы адаптации (Покровская, 1995; Титов и др., 2007; Батова и др., 2012).

### ***Устойчивость растений к действию кадмия***

Адаптация растений к действию ТМ, в том числе к кадмию, представляет собой не стандартный механизм, а комплекс различных метаболических процессов. Это селективное поглощение ионов; пониженная проницаемость мембран; иммобилизация ионов в корнях, листьях, семенах; удаление ионов из метаболических процессов путем отложения их в фиксированных или нерастворимых формах в различных органах и органеллах; удаление ионов из растений при вымывании через листья, соковыделении, сбрасывании листьев и выделении через корневую систему (Алексеева-Попова, Школьник, 1983; Sanità di Torpi, Gabbrielli, 1999; Титов и др., 2007).

Рассмотрим три основных «блока» процессов, участвующих в приспособлении растений к высокой концентрации избыточных ионов ТМ в среде обитания.

1. Ограничение их поступления в организм и отдельные его части, осуществляемое посредством хелаторов – соединений, содержащихся в корневых выделениях и способных связывать токсичные ионы. К ним относятся органические кислоты, аминокислоты, а также соединения фенольной природы (Алексеева-Попова, Школьник, 1983; Anjum et al., 2012; Казнина и др., 2014). Следует упомянуть и об отличительной способности культурных видов злаков смещать рН ризосферы в сторону повышения ее кислотности, что приводит к снижению поступления кадмия в корни (Казнина и др., 2010).

2. Инактивация поступающих в растения ТМ, их выведение в менее чувствительные компартменты, что обуславливается функциями клеточной стенки, плазмалеммы, а при достижении критических величин содержания металла – функциями хелатирующих веществ в цитозоле и в зрелых клетках, изоляцией токсиканта в вакуолях. В частности, клеточная стенка позволяет снижать эффект действия поллютанта, задерживая его, тогда как в цитозоле происходит их хелатирование или «изоляция» в вакуоле клетки (Chardonnens et al., 1999; Титов и др., 2014). Было отмечено, что у люпина, бобов и кукурузы связывание кадмия в клеточной стенке зависело от его концентрации в среде, вида растения и способности к связыванию поллютанта (Титов и др., 2014). При этом, клеточная стенка у бобовых обладает большей, чем у злаковых, катионообменной способностью (Meuchik, Yermakov, 2001).

Наряду со связыванием и изоляцией ТМ различными хелаторами есть данные о способности клеточных стенок к изменению их физико-химических свойств. Примером таких изменений служит повышение лигнификации клеток и отложения суберина, что проявлялось как в условиях *in vivo*, так и *in vitro* (Uraguchi et al., 2009; Verbruggen et al., 2009; Гончарук, Загоскина, 2016). При более высоких концентрациях поллютанта его поступление в клетки растений определяется функционированием других защитных механизмов, в частности таких компонентов клеточной структуры как плазмалемма, характеризующаяся активацией барьерной функции в условиях стресса, и цитоплазма, в которой происходит связывание ТМ и транспорт металлокомплексов и свободных ионов в вакуоли (Chardonnens et al., 1999; Verbruggen et al., 2009).

3. Еще одним важным моментом при защите растений от действия ТМ, в том числе кадмия, является изменение метаболических путей на этапе стресс-реакции, обеспечивающее их выживание и адаптацию. В этом случае отмечается активация биосинтеза высокомолекулярных соединений, полиаминов, металлотионеинов и стрессовых белков, а также изменение гормонального баланса (Серегин, Иванов, 2001; Verbruggen et al., 2009). Следует подчеркнуть, что образование металлосвязывающих соединений в растениях, а именно фитохелатинов и металлотионеинов, является специфической реакцией клеток на действие ТМ (Серегин, 2001; Сыщиков, 2007; Гришко, Сыщиков, 2012; Anjum et al., 2012). Увеличение содержания

этих соединений в присутствии кадмия было отмечено в корнях и листьях кукурузы, риса и ячменя (Казнина и др., 2014). Исследователи считают, что связывание кадмия непротеиновыми тиолами представляет собой один из важнейших механизмов в детоксикации металла, который отличается у различных видов растений (Chardonnens et al., 1999; Cobbett, 2000; Серегин, Иванов, 2001; Souza, Rauser, 2003; Sharma, Angrawal, 2005; Pomponi et al., 2006; Shah, 2011). Одновременно с синтезом фитохелатинов наблюдается снижение пула глутатиона, связанное с его участием в образовании этих соединений (Mattioni et al., 1997; Cobbett, 2000; Shah, 2011).

#### **Фенольные антиоксиданты и их участие в защите растений**

Действие на растения стрессоров, в том числе ТМ, как правило, сопровождается повышением количества АФК, которые, являясь реакционно-способными соединениями, обладают высокой цитотоксичностью в отношении любых типов клеток и клеточных образований (Полесская, 2007). Накопление АФК вызывает развитие окислительного стресса, обусловленное дисбалансом между генерацией и удалением активных форм кислорода (Колупаев и др., 2011). Это приводит к целому ряду патологических процессов и заболеваний растений, некротическим повреждениям вегетативных и генеративных органов и даже гибели растений (Gill, Tuteja, 2010). И в этом случае большое значение имеет функционирование протекторных систем организма, одной из которых является антиоксидантная система (АОС), включающая многочисленные антиоксиданты (АО), способные замедлять или предотвращать окисление органических веществ (Полесская, 2007).

АО это вещества, которые, присутствуя в более низких по сравнению с окисляемым субстратом концентрациях, существенно задерживают или ингибируют его окисление (Хавинсон и др., 2003). Обычно их позиционируют как низкомолекулярные (фенольные соединения, некоторые аминокислоты, аскорбиновая кислота, глутатион, полиамины, витамины А и Е, каротины и др.) и высокомолекулярные (ферменты – каталаза, супероксиддисмутаза, различные пероксидазы и др.) АО (рис. 3). Предложена и другая классификация, основанная на уровне АОС в условиях окислительного стресса (Прадедова и др., 2011). Это позволило выделить три группы соединений: 1) соединения, препятствующие образованию АФК путем хелатиро-

# Антиоксидантная система



Рис. 3. Основные компоненты антиоксидантной системы растений.

вания металлов с переменной валентностью и способные депонировать избыточный кислород, ингибируя таким образом его активные формы; 2) соединения, нейтрализующие свободные радикалы и ингибирующие цепочечные реакции окисления, 3) соединения, инактивирующие уже образовавшийся пероксид радикал и участвующие в исправлении повреждений.

Поскольку в условиях абиотического стресса на первый план выступают АО прямого действия, то есть непосредственно обладающие АО свойствами, обусловленными наличием определенных функциональных групп, то значительный интерес при действии поллютантов на растения представляют именно низкомолекулярные антиоксиданты. Они способны «прерывать» цепные реакции окисления, выступать в роли «ловушек», а также являться хелаторами, образующими комплексы с тяжелыми металлами и ингибирующими металлотависимые реакции свободнорадикального окисления (Зайцев и др., 2003). И в этом случае важная роль отводится таким низкомолекулярным АО как фенольные соединения (Меньщикова и др., 2006).

Фенольные соединения представляют собой одни из наиболее распространенных в растительных клетках представителей вторичного метаболизма (Запрометов, 1993). Это вещества ароматической природы, имеющие в своей молекуле ароматическое (бензольное) кольцо (одно у оксibenзойных и оксикоричных кислот и

два – у различных флавоноидов), а также одну или несколько гидроксильных групп, связанных с атомами углерода ароматического кольца (рис. 4). Отличительной чертой фенольных соединений являются легкая окисляемость с образованием высокореактивных промежуточных продуктов типа семихинонных радикалов или орто-хинонов, способность взаимодействовать с белками с образованием водородных связей, а также склонность к комплексообразованию с ионами металлов (Zenk, 1996). Они также способны инактивировать свободные радикалы, тем самым защищая клетки от действия АФК.

Эффективность фенольных соединений как АО зависит от количества ОН-групп в их молекулах (Меньщикова и др., 2006). Так, соединения с тремя и более гидроксильными группами проявляют высокую АО активность. Важно также, чтобы эти группы находились в С3' и С4' положениях. Еще большая реакционная способность достигается совмещением двойной связи между 2-м и 3-м атомами углерода с карбонильной группой в положении С4', или ОН-группы в положениях С5' и С3 с карбонильной группой (рис. 5). Некоторые фенольные соединения, как и ферментные АО, могут сами являться источником АФК. Так, при нейтральных значениях рН обнаружено образование супероксидных анионов при автоокислении ряда фенольных соединений растительного происхождения, например, госсипола,

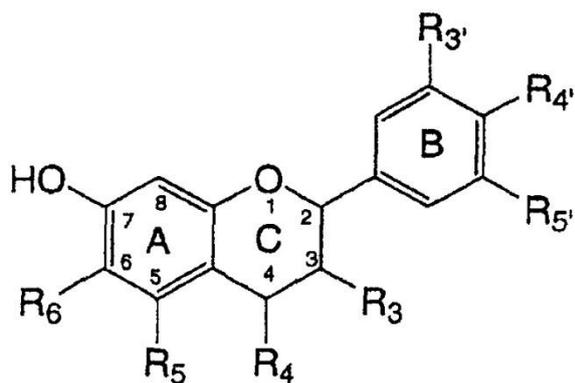


Рис. 4. Структурная формула фенольных соединений флавоноидной природы, содержащих два бензольных кольца (А, В), соединенных трехуглеродным фрагментом (С) и порядок нумерации их атомов.

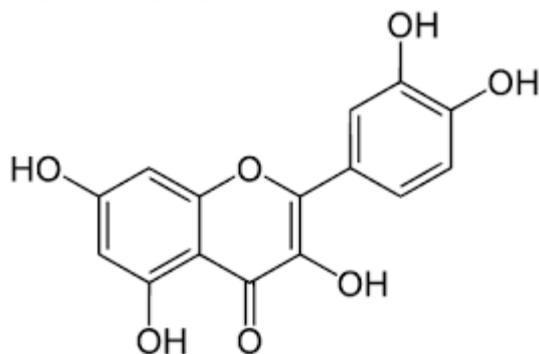


Рис. 5. Структурная формула кверцетина.

галловой, кофейной, хлорогеновой и протокатеховой кислот (Мерзляк, 1999).

Следует подчеркнуть, что одними из наиболее распространенных в высших растениях представителей фенольных соединений являются флавоноиды, для которых отмечена высокая АО активность (Запрометов, 1993; Blokhina et al., 2003; Аммосов, Литвиненко, 2003; Волынец, 2014). Известна структура более 5000 их представителей (Gould, Lister, 2006; Ghasemzadeh, Ghasemzadeh, 2011; Cheynier et al., 2013). Разнообразие природных флавоноидов достигается за счет наличия ассиметрических атомов углерода в гетероцикле (у катехинов, флаванонов, флаванололов, лейкоантоцианидинов), различной картины гидроксирования, метилирования, метоксилирования, гликозилирования и ацилирования ароматических ядер А и В (рис. 5).

Для растений процесс окисления флавоноидов сопровождает нормальный рост и развитие. Так, при созревании семян он приводит к образованию полимерных соединений на поверхности семенной оболочки, что определяет снижение ее проницаемости для воды (Pourcel

et al., 2007). Превращение флавоноидов, происходящее при участии внутриклеточного кислорода и воды, предохраняет семена от прорастания и апоптоза (Egley et al., 1985). Защитные свойства этих вторичных метаболитов проявляются и в удалении избытка активных форм кислорода, образующихся в процессе фотосинтеза (Renard et al., 2001). Известно также, что по механизмам окислительно-восстановительных реакций, сопутствующих окислительному стрессу, флавоноиды увеличивают стабильность таких биологически важных соединений как каротиноиды и аскорбиновая кислота (Clemetson, Andersen, 1966).

Действие флавоноидов как АО обусловлено их неспецифическими окислительно-восстановительными реакциями с небольшими молекулами, радикалами, ионами (Blokhina et al., 2003; Меньщикова и др., 2006). Они определяются их способностью взаимодействовать непосредственно со свободными радикалами, таким образом, удалять их из области возникновения, а также хелатированием ионов металлов, инициирующих окислительный стресс, тем самым защищая клетки от их действия (Malesev, Kuntic, 2007; Тараховский и др., 2013). Это происходит при участии превентивного и антирадикального механизмов (Winkel-Shirley, 2002; Filkowski et al., 2004; Clé et al., 2008; Løvdal et al., 2010). В случае действия превентивного механизма происходит ингибирование процессов, ведущих к появлению иницирующих радикалов. При активации антирадикального механизма соединения «перехватывают» анион-радикал и гидроксильный радикал, ингибируя стадию иницирования каскада свободно радикальных окислительных реакций или же прерывают уже начавшийся процесс их возникновения.

Реакции фенольных соединений со свободными радикалами протекают с высокими скоростями, что сопровождается трансформацией флавоноида в феноксильный радикал, являющийся промежуточным продуктом реакции. Далее это нестабильное соединение превращается в производные исходного флавоноида или вовлекается в новый цикл окислительно-восстановительных реакций (Michalak, 2006). Реакционная способность феноксила, структура соединений, в которые он преобразуется, определяются природой исходного флавоноида и условиями, сопровождающими протекающие реакции. Ранее был выяснен один из механизмов реакции флавоноидов с активными формами кислорода, а именно с супероксидным ани-

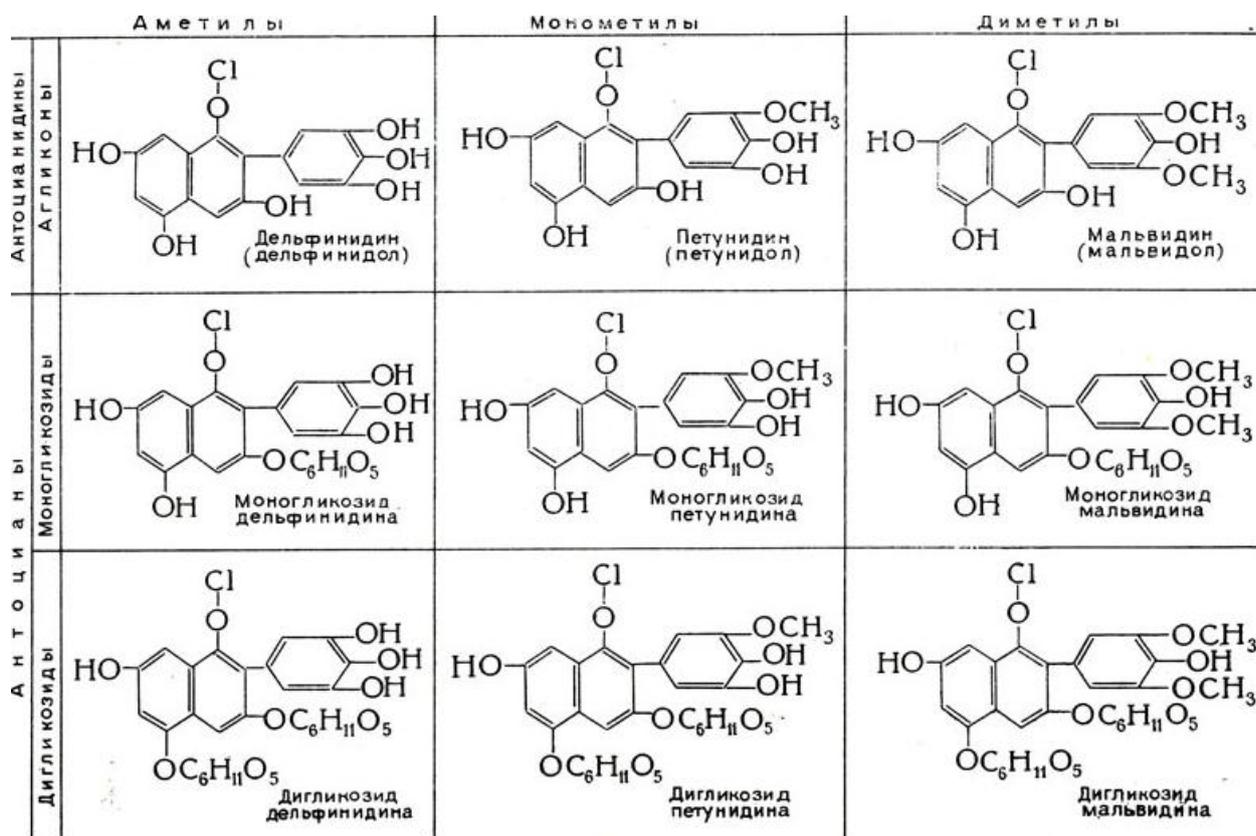


Рис.6. Структурные формулы антоцианидинов (агликоны) и антоцианов (гликозидированные формы).

он-радикалом, который заключается в одно-электронном восстановлении супероксида, в результате чего генерируется пероксид водорода (Jovanovic et al., 1994). Наиболее эффективными восстановителями супероксида являются флавонолы, в частности, кверцетин, что обусловлено наличием в его структуре сводной катехольной группировки (рис. 5).

Флавоноиды способны к взаимодействию с органическими пероксильными и алкоксильными радикалами различных соединений, а также радикалами ароматических аминокислот (Clemetson, Andersen, 1966; Filipe et al., 2002; Fujisawa, Kadoma, 2006; Pazos et al., 2007). И, как уже отмечалось выше, число свободных гидроксильных групп, присутствующих в структуре этих веществ, прямо пропорционально связано с их электронно-донорной активностью. В литературе есть сведения о способности флавоноидов взаимодействовать и с нерадикальными соединениями, такими как гипохлорная кислота, ионы металлов переменной валентности. Известно также о восстановительной способности флавоноидов по отношению к ионам железа (III) и меди (II), что лежит в основе метода оценки электро-донорной ак-

тивности фенольных соединений (Pulido et al., 2000).

Один из эффективных путей подавления окислительных процессов фенольными соединениями, в том числе флавоноидами, это хелатирование металлов, что снижает их токсическое действие на растения (Тараховский и др., 2013). При этом реакционная способность флавоноидов по отношению к ионам металлов зависит от pH реакционной среды (Slabbert, 1977). Кроме того, свойства этих представителей вторичного метаболизма в составе такого комплекса отличаются от таковых исходного соединения (Afanas'eva et al., 2001; Kostyuk et al., 2001). Показано, что образованные при хелатировании металлокомплексы флавоноидов и металлов обладают большей способностью связывать АФК и препятствовать окислению липидов, поскольку в этом случае флавоноиды проявляют более высокую реакционную способность по отношению к супероксидному анион-радикалу (Wang et al., 2009; Столповская и др., 2014).

Имеется значительное число публикаций, касающихся изучения влияния кадмия на состояние антиоксидантной системы, включая и

накопление полифенолов, а также уровень стрессовой реакции клеток растения (Edreva et al., 2008; 2013; Manquían-Cerda et al., 2016). В большинстве случаев отмечалось повышение в них содержания этих вторичных метаболитов. Аналогичная тенденция была отмечена и для каллусной культуры льна-долгунца (Гончарук, Загоскина, 2016). Что касается каллусной культуры чайного растения, характеризующейся высокой способностью к образованию фенольных соединений, то ее выращивание на среде с кадмием также способствовало накоплению низкомолекулярных антиоксидантов фенольной природы, включая и характерные для чая флаваны (Загоскина и др., 2015). При этом отмечалось повышение накопления первичных продуктов перексидного окисления липидов (диеновых конъюгатов) на фоне снижения содержания вторичных продуктов (малонового диальдегида), что свидетельствовало о быстром «ответе» клеток чайного растения на стрессовое воздействие.

Одними из широко распространенных в растениях соединений флавоноидной природы являются антоцианы, которые сосредоточены в вакуолях клеток и представлены преимущественно их гликозидами (рис. 6). Некоторые исследователи считают, что антоцианы выполняют роль осморегуляторов в растительной клетке (Chalker-Scott, 2002).

В присутствии ТМ количество антоцианов в высших растениях повышалось (Hale et al., 2002; Chalker-Scott, 2002; Полесская, 2007). И этот эффект был пропорционален увеличению техногенных выбросов в атмосферу. Считают, что активация биосинтеза антоцианов, участвующих в процессах детоксикации кислородных радикалов, может быть вызвана накоплением таких метаболитов фотолиза, как супероксидный радикал, пероксид водорода и синглетный кислород, что связано с действием рибофлавина – фотосенсибилизатора, уровень которого возрастал в стрессовых условиях (Чупахина, Масленников, 2004). Следует также отметить, что эти соединения, как и другие флавоноиды, способны обезвреживать супероксидный радикал и это позволяет им функционировать в качестве эндогенных антиоксидантов, уменьшая токсичность АФК и выступая донорами электронов для пероксидазной реакции, компенсируя таким образом недостаток эндогенных антиоксидантов, в том числе, аскорбиновой кислоты (Blokchina et al., 2003).

Повышение накопления антоцианов в условиях токсического действия кадмия, а так-

же высокая положительная корреляционная зависимость между содержанием этого поллютанта и накоплением антоцианов позволяет отнести их биосинтез к неспецифическим механизмам адаптации растений к высоким концентрациям металла, а их содержание использовать в качестве индикатора загрязнения территорий ионами кадмия (Chapin, 1991). Высказывается предположение о том, что активация биосинтеза антоцианов является стадией адаптации растительного организма, определяющей действие защитных механизмов в стрессовых условиях и способствующей приобретению неспецифической устойчивости (Schulze, Chapin, 1987; Масленников и др., 2013). Существует также предположение о выполнении антоцианами защитных функций в условиях их нахождения в вакуолярном резерве (Chalker-Scott, 1999). Таким образом, по заключению исследователей, работающих в данном направлении, антоцианы могут аддитивно действовать с другими протекторными соединениями растений, компенсируя последствия стрессового воздействия и повышая устойчивость растений к их действию.

Все вышеизложенное свидетельствует о различных аспектах действия ТМ, в том числе и кадмия, на метаболические процессы и жизнеспособность растений. Они влияют на различные функциональные группы биологически важных веществ организма, вытесняют эссенциальные металлы из металлосодержащих комплексов, а также генерируют активные формы кислорода, что часто приводит к возникновению в клетках окислительного взрыва и даже гибели растений. Следует также подчеркнуть, что все эти механизмы токсичности не исключают друг друга и могут проявляться одновременно. Несмотря на это, растения, в силу укрепленного образа жизни, выработали различные системы защиты, к числу которых относятся и биосинтез фенольных соединений – веществ с высокой биологической и антиоксидантной активностью, которые не только препятствуют развитию окислительного стресса в растениях при действии поллютантов, но и участвуют в комплексообразовании с ионами ТМ, тем самым препятствуя их поступлению и снижая последствия техногенных воздействий.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алексеева-Попова Н.В., Школьник М.Я. Растения в экстремальных условиях минерального питания. Эколого-физиологические исследования. – Л., 1983. – 176 с.

- Алексеевко А.А. Экологическая геохимия. – М., 2000. – 627 с.
- Аммосов А.С., Литвиненко В.И. Фенольные соединения родов (*Glycyrrhiza* L.) и (*Meristotropis* Fisch. et Mey.) // Хим.-фарм. журн. – 2003. – Т. 41. – С. 30-52.
- Барсукова В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжёлым металлам. – Новосибирск; 1997. – 63 с.
- Батова Ю.В., Лайдинен Г.Ф., Казнина Н.М., Титов А.Ф. Влияние загрязнения кадмием на рост и семенную продуктивность однолетних злаков // Агрохимия. – 2012. – № 6. – С. 79-83.
- Бурченко Т.В., Лазарев А.В. Показатели содержания тяжёлых металлов в листьях *Geum urbanum* L. и *Geum rivale* L., произрастающих на территории Белгородской области // Научн. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2011. – № 3. – С. 59-67.
- Водяницкий Ю.Н. Об опасных тяжелых металлах/металлоидах в почвах // Бюлл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. – 2011. – Вып. 68. – С. 56-81.
- Вольнец А. Фенольные соединения в жизнедеятельности растений. – Минск, 2014. – 283 с.
- Гончарук Е.А., Баранова Е.Н., Калашикова Е.А., Загоскина Н.В. Влияние кадмия на рост растений и структуру стебля льна-долгунца // Агрохимия. – 2015. – № 2. – С. 70-78.
- Гончарук Е.А., Загоскина Н.В. Реакция клеток контрастных по устойчивости сортов льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) на действие ионов кадмия // Вісн. Харків. нац. аграрн. ун-ту. Сер. Біологія. – 2016. – Вип. 3 (39). – С. 27-38.
- Гришко В.Н., Сыщиков Д.В. Функционирование глутатионзависимой антиоксидантной системы и устойчивость растений при действии тяжелых металлов и фтора. – Киев, 2012. – 238 с.
- Гуральчук Ж.З. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам // Физиология и биохимия культ. растений. – 1994. – Т. 26, № 2. – С. 107-117.
- Джирард Д.Е. Основы химии окружающей среды. – М., 2008. – 640 с.
- Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // Почвоведение. – 1997. – № 4. – С. 432-441.
- Еремченко О.З., Шестаков И.Е., Паршакова Я.А. Повышение редокс-активности растений как тест-реакция на загрязнение почв // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2014. – Т. 19. – С. 1285-1288.
- Загоскина Н. В., Гончарук Е. А., Алявина А. К. Изменения в образовании фенольных соединений при действии кадмия на каллусные культуры, инициированные из различных органов чайного растения // Физиология растений. – 2007. – Т. 54. – С. 267-274.
- Загоскина Н.В., Зубова М. Ю., Нечаева Т.Л., Живухина Е.А. Действие ионов кадмия на культуру *in vitro* чайного растения (*Camellia sinensis* L.) // Вісн. Харків. нац. аграрн. ун-ту. Сер. Біологія. – 2015. – Вип. 3 (36). – С. 29-37.
- Зайцев В.Г., Островский О.В., Закревский В.И. Связь между химическим строением и мишенью действия как основа классификации антиоксидантов прямого действия // Эксп. и клин. фармакология. – 2003. – Т. 66. – С. 66-70.
- Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. – М., 1974. – 214 с.
- Запрометов М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. – М., 1993. – 272 с.
- Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. – Новосибирск, 2012. – 218 с.
- Казнина Н.М., Титов А.Ф., Лайдинен Г.Ф., Батова Ю.В. Влияние кадмия на некоторые физиологические показатели растений ячменя в зависимости от их возраста // Тр. Карельск. научн. центра РАН. – 2010. – № 2. – С. 27-31.
- Казнина Н.М., Титов А.Ф., Батова Ю.В. Содержание непротеиновых тиолов в клетках корня дикорастущих многолетних злаков при действии кадмия и свинца // Тр. Карельск. научн. центра РАН. – 2014. – № 5. – С. 182-187.
- Квеститатдзе Г.И., Хатисашвили Г.А., Садуншвили Т.А., Евстигнеева З.Г. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях. – М., 2005. – 199 с.
- Ковда В.А. Биохимия почвенного покрова. – М., 1985. – 263 с.
- Колупаев Ю.Е., Карпец Ю.В., Обозный А.И. Антиоксидантная система растений: участие в клеточной сигнализации и адаптации к действию стрессоров // Вісн. Харків. нац. аграрн. ун-ту. Сер. Біологія. – 2011. – Вип. 1 (22). – С. 6-34.
- Креславский В.Д., Лось Д.А., Аллаhverдиев С.И., Кузнецов Вл.В. Сигнальная роль активных форм кислорода при стрессе у растений // Физиология растений. – 2012. – Т. 59. – С. 1-16.
- Мазей Н.Г., Медная А.Е. Влияние тяжелых металлов и пониженных температур на морфофизиологические процессы прорастания гречихи и пшеницы // Изв. Пензенск. гос. ун-та. – 2011. – № 25. – С. 624-631.
- Масленников П.В., Велиева Э.Т., Галямова Ю.Р. Роль низкомолекулярных антиоксидантов в адаптации озимой ржи (*Secale cereale* L.) к токсическому действию CdCl<sub>2</sub> // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2013. – № 12. – С. 48-51.

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

- Мендыбаев Е.Х.* Функции почв как компонента экосистемы // Вестн. Евразийск. нац. ун-та им. Л.Н. Гумилева. – 2010. – № 4. – С. 412-418.
- Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К., Бондарь И.А., Круговых Н.Ф., Труфакин В.А.* Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. – М., 2006. – 556 с.
- Мерзляк М.Н.* Активный кислород и жизнедеятельность растений // Сорос. образоват. журн. – 1999. – № 9. – С. 20-27.
- Мотузова Г.В.* Устойчивость почв к химическому воздействию. – М., 2000. – 57 с.
- Овчаренко М.М.* Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение // Химия в сельском хозяйстве. – 1995. – № 4. – С. 8-16.
- Покровская С.Ф.* Регулирование поведения свинца и кадмия в системе почва-растение. – М., 1995. – 52 с.
- Полесская О.Г.* Растительная клетка и активные формы кислорода. – М., 2007. – 137 с.
- Попова А.А.* Влияние минеральных и органических удобрений на состояние тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. – 1991. – № 3. – С. 62-67.
- Прадедова Е.В., Ишеева О.Д., Салаяев Р.К.* Классификация системы антиоксидантной защиты как основа рациональной организации экспериментального исследования окислительного стресса у растений // Физиология растений. – 2011. – Т. 58. – С. 177-185.
- Прасад М.Н.В.* Растения, аккумулирующие и/или исключают токсичные микроэлементы, и их роль в фиторемедиации // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация / Под ред. М.Н.В. Прасада, К.С. Саджвана, Р. Найду. – М., 2009. – С. 592-620.
- Серегин И.В.* Фитохелатины и их роль в детоксикации кадмия у высших растений // Успехи биол. химии. – 2001. – Т. 41. – С. 283-300.
- Серегин И.В., Иванов В.Б.* Физиологические аспекты действия кадмия и свинца на высшие растения // Физиология растений. – 2001. – Т. 48. – С. 606-630.
- Серегин И.В., Кожевникова А.Д.* Роль тканей корня и побега в транспорте и накоплении кадмия, свинца, никеля и стронция // Физиология растений. – 2008. – Т. 55. – С. 3-26.
- Скугорева С.Г., Ашихмина Т.Я., Фокина А.И., Лялина Е.И.* Химические основы токсического действия тяжелых металлов // Теор. и прикл. экология. – 2016. – № 1. – С. 4-13.
- Соболев А. С., Мельничук Ю.П., Калинин Ф.Л.* Влияние кадмия на интенсивность роста проростков гороха // Физиология и биохимия культ. растений. – 1982. – Т. 14, № 1. – С. 79-83.
- Соколик А.И.* Особенности реакции корневой системы растений на тяжелые металлы // Тр. Белорусск. гос. ун-та. – 2009. – Т. 4 (часть 1). – С. 1-11.
- Столповская Е.В., Трофимова Н.Н., Бабкин В.А.* Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Изучение реакции комплексообразования ионов  $\text{Ca}^{2+}$  с дигидрокверцетином // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 125-130.
- Сыщиков Д.В.* Фитохелатины: структура, биосинтез, функции // Вісн. Харків. нац. аграрн. ун-ту. Сер. Біологія. – 2007. – Вип. 2 (11). – С. 6-17.
- Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н.* Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. – М., 2013. – 308 с.
- Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В.* Тяжелые металлы и растения. – Петрозаводск, 2014. – 194 с.
- Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф.* Устойчивость растений к тяжелым металлам. – Петрозаводск, 2007. – 170 с.
- Хавинсон В.К., Баринов В.А., Арутюнян А.В., Малинин В.В.* Свободно-радикальное окисление и старение. – С.-Пб., 2003. – 197 с.
- Чухахина Г.Н., Масленников П.В.* Адаптация растений к нефтяному стрессу // Экология. – 2004. – № 5. – С. 330-335.
- Шильцова Г.В., Морозова Р.М., Литинский П.Ю.* Тяжелые металлы и сера в почвах Валаамского архипелага. – Петрозаводск, 2008. – 109 с.
- Afanas'eva I.B., Ostrakhovitch E.A., Mikhal'chik E.V., Ibragimova G.A., Korkina L.G.* Enhancement of antioxidant and anti-inflammatory activities of bioflavonoid rutin by complexation with transition metals // Biochem. Pharmacol. – 2001. – V. 61. – P. 677-684.
- Anjum N.A., Ahmad I., Mohmood I., Pacheco M., Duarte A.C., Pereira E., Prasad M.N.V.* Modulation of glutathione and its related enzymes in plants responses to toxic metal and metalloids // Environ. Exp. Bot. – 2012. – V. 75. – P. 307-324.
- Antosiewicz D.M.* Adaptation of plants to an environment polluted with heavy metal // Acta Soc. Bot. Polon. – 1992. – V. 61. – P. 281-299.
- Apel K., Hirt H.* Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction // Annu. Rev. Plant Biol. – 2004. – V. 55. – P. 373-399.
- Arao T., Ae N., Sugiyama M., Takahashi M.* Genotypic differences in cadmium uptake and distribution in soybeans // Plant Soil. – 2003. – V. 251. – P. 247-253.
- Baker A.J.M.* Accumulators and excluders – strategies in response of plants to heavy metals // J. Plant Nutr. – 1981. – V. 3. – P. 643-654.
- Blokhina O., Virolainen E., Fagerstedt K.V.* Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation

- stress: a review // *Ann. Bot.* – 2003. – V. 91. – P. 179-194.
- Bothe H.* Plants in heavy metal soils // *Detoxification of heavy metals* / Eds. I. Sheramei, A. Varma. – Berlin, Heidelberg, 2011. – P. 43-57.
- Chaffei C., Pageau K., Suzuki A., Gouia H., Ghorbel H.M., Mascalaux-Daubresse C.* Cadmium toxicity induced changes in nitrogen management in *Lycopersicon esculentum* leading to a metabolic safeguard through an amino acid storage strategy // *Plant Cell Physiol.* – 2004. – V. 45. – P. 1681-1693.
- Chalker-Scott L.* Do anthocyanins function as osmoregulators in leaf tissues? // *Adv. Bot. Res.* – 2002. – V. 37. – P. 103-127.
- Chalker-Scott L.* Environmental significance of anthocyanins in plant stress responses // *Photochem. Photobiol.* – 1999. – V. 70. – P. 1-9.
- Chapin F.S.* Integrated responses of plants to stress. A centralized system of physiological responses // *Bio Science.* – 1991. – V. 41. – P. 29-36.
- Chardonnens A.N., Van de Laar T., Koevoets P.L.M., Kuijper L.D.J., Verkley J.A.C.* The role of vacuolar compartmentalization in the mechanism of naturally selected zinc and cadmium tolerance / Ed. A.N. Chardonnens. – Vrije Univ, – 1999. – P. 31-41.
- Cheyrier V., Comte G., Davis K.M., Lattanzio V., Martens S.* Plant phenolics: Recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology // *Plant Physiol. Biochem.* – 2013. – V. 72. – P. 1-20.
- Chugh L.K., Sawhney S.K.* Effect of cadmium on activities of some enzymes of glycolysis and pentose phosphate pathway in pea // *Biol. Plant.* – 1999. – V. 42. – P. 401-407.
- Clé C., Hill L. M., Niggeweg R., Martin C. R., Guisez Y., Prinsen E., Jansen M. A.* Modulation of chlorogenic acid biosynthesis in *Solanum lycopersicum*; consequences for phenolic accumulation and UV-tolerance // *Phytochem.* – 2008. – V. 69. – P. 2149-2156.
- Clemetson C.A., Andersen L.* Plant polyphenols as antioxidants for ascorbic acid // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1966. – V. 136. – P. 341-376.
- Cobbett C.S.* Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification // *Plant Physiol.* – 2000. – V. 123. – P. 825-832.
- Das P., Samantaray S., Rout G.R.* Studies on cadmium toxicity in plants // *Environ. Pollut.* – 1997. – V. 98. – P. 29-36.
- Drązkiewicz M., Skórzyńska-Polit E., Krupa Z.* Response of the ascorbate-glutathione cycle to excess copper in *Arabidopsis thaliana* (L.) // *Plant Sci.* – 2003. – V. 164. – P. 195-202.
- Edreva A., Velikova V., Tsonev T., Dagnon S., Gurel A., Aktas L., Gesheva E.* Stress-protective role of secondary metabolites: diversity of functions and mechanisms // *Gen. Appl. Plant Physiol.* – 2008. – V. 34. – P. 67-78.
- Egley G.H., Paul R.N., Duke S.O., Vaughn K.C.* Peroxidase involvement in lignification in water-impermeable seed coats of weedy leguminous and malvaceous species // *Plant Cell Environ.* – 1985. – V. 8. – P. 253-260.
- Elguera J.C.T., Barrientos E.Y., Wrobel K., Wrobel K.* Effect of cadmium (Cd(II)), selenium (Se(IV)) and their mixtures on phenolic compounds and antioxidant capacity in *Lepidium sativum* // *Acta Physiol. Plant.* – 2013. – V. 35. – P. 431-441.
- Ernst W.H.O., Verkley J.A.C., Schat H.* Metal tolerance in plants // *Acta Bot. Neerl.* – 1992. – V. 41. – P. 229-248.
- Filipe P., Morlière P., Patterson L.K., Hug G.L., Mazière J.C., Mazière C., Santus R.* Repair of amino acid radicals of apolipoprotein B100 of low-density lipoproteins by flavonoids. A pulse radiolysis study with quercetin and rutin // *Biochemistry.* – 2002. – V. 41. – P. 11057-11064.
- Filkowski J., Kovalchuk O., Kovalchuk I.* Genome stability of vtc1, tt4, and tt5 *Arabidopsis thaliana* mutants impaired in protection against oxidative stress // *Plant J.* – 2004. – V. 38. – P. 60-69.
- Florijn P.J., Van Beusichem M.L.* Uptake and distribution of cadmium in maize inbred lines // *Plant Soil.* – 1993. – V. 150. – P. 25-32.
- Fujisawa S., Kadoma Y.* Comparative study of the alkyl and peroxy radical scavenging activities of polyphenols // *Chemosphere.* – 2006. – V. 62. – P. 71-79.
- Ghasemzadeh A., Ghasemzadeh N.* Flavonoids and phenolic acids: role and biochemical activity in plants and human // *J. Med. Plants Res.* – 2011. – V. 5. – P. 6697-6703.
- Gill S.S., Tuteja N.* Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants // *Plant Physiol. Biochem.* – 2010. – V. 48. – P. 909-930.
- Gould K.S., Lister C.* Flavonoid functions in plants // *Flavonoids: chemistry, biochemistry, and applications* / Eds. Q.M. Andersen, K.R. Markham. – USA, 2006. – P. 397-442.
- Jovanovic S. V., Steenken S., Tosic M., Marjanovic B., Simic M.G.* Flavonoids as antioxidants // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 4846-4851.
- Kostyuk V. A., Potapovich A.I., Vladyskovskaya E.N., Korkina L.G., Afanas'ev I.B.* Influence of metal ions on flavonoid protection against asbestos-induced cell injury // *Arch. Biochem. Biophys.* – 2001. – V. 385. – P. 129-137.
- Krantev A., Yordanova R., Janda T., Szalai G., Popova L.* Treatment with salicylic acid decreases the effect of cadmium on photosynthesis in maize plants // *J. Plant Physiol.* – 2008. – V. 165. – P. 920-931.
- Kurbatova N.V., Karzhaubekova Z.Z., Gemejyeva N.G., Bukina E.L.* Анатомо-морфологические и фитохимические исследования *Pegatum harmala* L //

- Вестник КазНУ. Сер. биологическая. – 2016. – Т. 67 (2). – С. 4-14.
- Llamas A., Ullrich C.I., Sanz A. Cd<sup>2+</sup> effect on transmembrane electrical potential difference, respiration and membrane permeability of rice (*Oryza sativa* L.) roots // *Plant Soil*. – 2000. – V. 219. – P. 21-28.
- Løvdal T., Olsen K.M., Slimestad R., Verheul M., Lil-lo C. Synergetic effects of nitrogen depletion, temperature, and light on the content of phenolic compounds and gene expression in leaves of tomato // *Phytochemistry*. – 2010. – V. 71. – P. 605-613.
- Malesev D., Kuntic V. Investigation of metal-flavonoid chelates and determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2007. – V. 72. – P. 921-939.
- Manquién-Cerda K., Escudey M., Zúñiga G., Arancibia-Miranda N., Molina M., Cruces E. Effect of cadmium on phenolic compounds, antioxidant enzyme activity and oxidative stress in blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) plantlets grown *in vitro* // *Ecotoxicol. Environ. Safety*. – 2016. – V. 133. – P. 316-326.
- Mattioni C., Gabrielli R., Vangronsveld J., Clijsters H. Nickel and cadmium toxicity and enzymatic activity in Ni-tolerant and non-tolerant populations of *Silene italica* (L.) Pers. // *J. Plant Physiol.* – 1997. – V. 150. – P. 173-177.
- Meychik N.R., Yermakov I.P. Ion exchange properties of plant root cell walls // *Plant Soil*. – 2001. – V. 234. – P. 181-193.
- Michalak A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress // *Polish J. Environ. Studies*. – 2006. – V. 15. – P. 523-530.
- Pan J., Plant J.A., Voulvoulis N., Oates C.J., Ihlenfeld C. Cadmium levels in Europe: implications for human health // *Environ. Geochem. Health*. – 2010. – V. 32. – P. 1-12.
- Pazos M., Olsen K.M., Slimestad R., Verheul M., Lil-lo C. Efficiency of natural phenolic compounds regenerating alpha-tocopherol from alpha-tocopheroxyl radical // *J. Agric. Food Chem.* – 2007. – V. 55 – P. 3661-3666.
- Perfus-Barbeoch L., Leonhardt N., Vavasseur A., Forestier C. Heavy metal toxicity: cadmium permeates through calcium channels and disturbs the plant water status // *Plant J.* – 2002. – V. 32. – P. 539-548.
- Pomponi M., Censi V., Di Girolamo V., De Paolis A., Di Toppi L S., Aromolo R., Cardarelli M. Overexpression of Arabidopsis phytochelatin synthase in tobacco plants enhances Cd<sup>+2</sup> tolerance and accumulation but not translocation to the shoot // *Planta*. – 2006. – V. 223. – P. 180-190.
- Pourcel L., Routaboul J.M., Cheynier V., Lepiniec L., Debeaujon I. Flavonoid oxidation in plants: from biochemical properties to physiological functions // *Trends Plant. Sci.* – 2007. – V. 12. – P. 29-36.
- Pulido R., Bravo L., Saura-Calixto F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – V. 48. – P. 3396-3402.
- Robards K., Worsfold P. Cadmium: toxicology and analysis // *Analyst*. – 1991. – V. 116. – P. 549-568.
- Sanità di Toppi L., Gabbrielli R. Response to cadmium in higher plants // *Environ. Exp. Bot.* – 1999. – V. 41. – P. 105-130.
- Schulze E.D., Chapin F.S. Plant specialization to environments of different resource availability // *Potentials and limitations of ecosystem analysis*. – Springer Berlin Heidelberg, 1987. – C. 120-148.
- Shah K. Cadmium metal detoxification and hyperaccumulators // *Detoxification of heavy metals / Eds. I. Sheramei, A. Varma*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – P. 181-203.
- Sharma R.K., Angrawal M. Biological effects of heavy metals: An overview // *J. Environ. Biol.* – 2005. – V. 26 (3/4). – P. 1-13.
- Singh B.K., Foley R.C., Onate-Sanchez L. Transcription factors in plant defense and stress responses // *Curr. Opin. Plant Biol.* – 2002. – V. 5. – P. 430-436.
- Singh S., Kumar M. Heavy metal load of soil, water and vegetables in peri-urban Delhi // *Environ. Mon. Assess.* – 2006. – V. 120. – P. 79-91.
- Slabbert N.P. Ionisation of some flavanols and dihydroflavonols // *Tetrahedron*. – 1977. – V. 33. – P. 821-824.
- Souza J.F., Rauser W.E. Maize and radish sequester excess cadmium and zinc in different ways // *Plant Sci.* – 2003. – V. 165. – P. 1009-1022.
- Tubek S. The content of elements in rainwater and its relation to the frequency of hospitalization for arterial hypertension, chronic obstructive pulmonary disease and psoriasis in Opole Voivodship Poland during 2000–2002 // *J. Biol. Trace Elem. Res.* – 2008. – V. 123. – P. 270-276.
- Uraguchi S., Mori S., Kuramata M., Kawasaki A., Arao T., Ishikawa S. Root-to-shoot Cd translocation via the xylem is the major process determining shoot and grain cadmium accumulation in rice // *J. Exp. Bot.* – 2009. – V. 60. – P. 2677-2688.
- Van Assche F., Glijsters H. Effects of metal on enzyme activity in plants // *Plant Cell Environ.* – 1990. – V. 13. – P. 195-206.
- Verbruggen N., Hermans C., Schat H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants // *Curr. Opin. Plant Biol.* – 2009. – V. 12. – P. 364-372.
- Wang B., Yang Z.Y., Lü M.H., Hai J., Wang Q., Chen Z.N. Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA binding Ni (II) complex with the 6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde thiosemicarbazone // *J. Organometallic Chem.* – 2009. – V. 694. – P. 4069-4075.

## ГОНЧАРУК, ЗАГОСКИНА

Winkel-Shirley B. Biosynthesis of flavonoids and effects of stress // *Curr. Opin. Plant Biol.* – 2002. – V. 5. – P. 218-223.

Wójcik M., Tukiendorf A. Cadmium uptake, localization and detoxification in *Zea mays* // *Biol. Plant.* – 2005. – V. 49. – P. 237-245.

Zenk M.H. Heavy metal detoxification in higher plants-a review // *Gene.* – 1996. – V. 179. – P. 21-30.

Поступила в редакцію  
15.01.2017 з.

## HEAVY METALS: UPTAKE, TOXICITY AND PROTECTIVE MECHANISMS IN PLANTS (FOR EXAMPLE OF CADMIUM)

E. A. Goncharuk, N. V. Zagoskina

*K.A. Timiryazev Institute of Plant Physiology  
of Russian Academy of Sciences  
(Moscow, Russia)  
E-mail: biophenol@gmail.com*

This review examined the pollution of the environment with heavy metals (HM), focusing on cadmium ions, as one of the most toxic and an easily accessible to plants. HM accumulation in soil, absorption by plants and influence on various physiological processes (photosynthesis, respiration, transpiration, water exchange) is reported. Several aspects of HM detoxification, their influence on the antioxidant system of plants, including accumulation of low-molecular polyphenol bio-antioxidants, are discussed.

**Key words:** *higher plants, heavy metals, cadmium, absorption, resistance, phenolic compounds*

## ВАЖКІ МЕТАЛИ: НАДХОДЖЕННЯ, ТОКСИЧНІСТЬ І ЗАХИСНІ МЕХАНІЗМИ РОСЛИН (НА ПРИКЛАДІ ІОНІВ КАДМІЮ)

Є. О. Гончарук, Н. В. Загоскіна

*Федеральна державна бюджетна установа науки  
«Інститут фізіології рослин ім. К.А. Тимірязєва»  
Російської академії наук  
(Москва, Росія)  
E-mail: biophenol@gmail.com*

Розглянуто питання забруднення навколишнього середовища важкими металами (ВМ), основна увага приділяється іонам кадмію, як одного з найбільш токсичних для рослин елементів. Наводяться відомості про накопичення ВМ у ґрунті, надходження у рослини і вплив на різні фізіологічні процеси (фотосинтез, дихання, транспірація, водний режим). Розглядаються деякі аспекти детоксикації ВМ, їх впливу на антиоксидантну систему рослин, у тому числі на накопичення низькомолекулярних поліфенольних біоантиоксидантів.

**Ключові слова:** *вищі рослини, важкі метали, кадмій, надходження, стійкість, фенольні сполуки*