

УДК 612:129.62–55+547.814.5:581.137.31.4

## ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ В РАСТЕНИЯХ

О.А. МАКАРЕНКО, А.П. ЛЕВИЦКИЙ

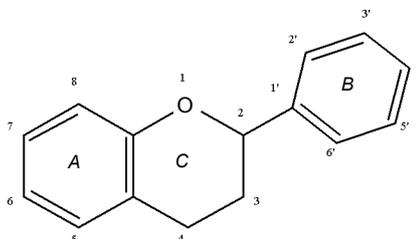
Государственное учреждение «Институт стоматологии Национальной академии медицинских наук Украины»  
65026 Одесса, ул. Ришельевская, 11  
e-mail: flavan@mail.ru

Флавоноиды — группа полифенольных соединений  $C_6-C_3-C_6$ -ряда, которые синтезируются исключительно в высших растениях. В обзоре рассмотрены четыре основные функции флавоноидов в растительном организме. Эти соединения принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах, в размножении растений выполняют роль ярких аттрактантов для насекомых и животных. Важная функция флавоноидов — защита растений от внешних неблагоприятных абиотических и биотических факторов. Они являются сигнальными молекулами в ауксиновом обмене, а также на различных стадиях возникновения симбиоза растения с азотфиксирующими бактериями и микоризными грибами.

*Ключевые слова:* флавоноиды, окислительно-восстановительные реакции, аттрактанты, адаптогены, сигнальные молекулы.

Среди биологически активных соединений растений одно из первых мест по распространенности принадлежит флавоноидам, которые есть практически во всех видах. Флавоноиды представляют собой обширную группу (свыше 5000) полифенольных соединений  $C_6-C_3-C_6$ -ряда. Основной строения их молекул является трицикл флавана, в котором два бензольных ядра *A* и *B* соединены друг с другом пропановым мостиком с кислородом, образующим гетероцикл (рисунок) [1, 3, 6, 7, 57]. Несмотря на близость строения, отдельные группы флавоноидов значительно отличаются друг от друга по биологической активности, что связано с замещением водорода в различных положениях ядер *A* и *B* группами  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-CH_3$  и наличием асимметрических атомов углерода. В зависимости от этого, а также от степени окисленности (или восстановленности) гетероцикла флавоноиды классифицируют на 8 классов: флавоны, флаванолы, изофлавоны, флаваноны, катехины, антоцианидины, лейкоантоцианидины (или флавандиолы-3,4) и халконы [2, 27, 50, 58].

Флавоноиды существуют в природе преимущественно в связанной с молекулами сахаров форме



Структура флавана

(гликозиды). В качестве углеводных остатков наиболее часто встречаются моносахариды глюкоза, галактоза, ксилоза, рамноза, арабиноза и дисахариды гентобиоза, софороза, рутиноза. Реже присоединяются три, четыре (до шести) углеводных остатка. Сахара присоединяются к безуглеводным флавоноидам (агликонам) обычно по месту расположения гидроксильных групп в положении 3 или (реже) в положениях 7, 4', 3'. Возникающая связь замыкается через атом кислорода, такие соединения называются О-гликозидами, они легко подвергаются гидролизу. Наиболее часто О-гликозиды образуют флавонолы, антоцианы, флаваноны. С-Гликозиды встречаются гораздо реже, почти все они производные флавонов. В их молекулах моносахарид присоединен не через атом кислорода, а непосредственно к атому углерода [4].

Интерес ученых различных специальностей к исследованию флавоноидов вызван многообразием биологических и фармакологических эффектов, которые эти соединения проявляют в организме человека и животных. Биологическое действие флавоноидов объясняют регуляцией окислительно-восстановительных процессов, стабилизацией клеточных мембран, модуляцией активности ферментов и рецепторов [5, 36, 42]. На сегодня определен спектр действия этих соединений в организме человека: капилляроукрепляющее, спазмолитическое, антистрессовое, противовоспалительное, антигрибковое, антибактериальное, противовирусное, противоязвенное, антитоксическое, антиаллергическое, антиатеросклеротическое, антиаритмическое, антигипертензивное, иммуномодулирующее, антиканцерогенное, нефропротекторное, эстрогеноподобное, гепатопротекторное [2, 3, 7, 10, 34, 42]. Установленные свойства флавоноидов открывают широкие возможности их использования в качестве лекарственных средств, не оказывающих серьезных побочных эффектов в отличие от синтетических аналогов.

Наряду с этим в современной литературе в меньшей степени освещен вопрос о функциях флавоноидов в растениях — непосредственном месте их биосинтеза, что, на наш взгляд, является пробелом в общебиологическом представлении об их роли. В связи с этим мы проанализировали доступные сведения о физиологической роли флавоноидов в растительном организме.

Флавоноиды являются активными метаболитами растительной клетки. О важной биологической роли этих соединений свидетельствует характер их распределения в растении. Больше всего флавоноидов содержится в активно функционирующих органах: листьях, цветах, плодах (окраска, аромат), проростках, а также в покровных тканях, выполняющих защитные функции. Разные органы и ткани отличаются не только по количеству, но и по качественному составу флавоноидов [1, 10, 57].

Одна из важнейших их функций — участие в окислительно-восстановительных процессах. Окисляясь кислородом воздуха, при участии полифенолоксидазы они превращаются в соответствующие хиноны, которые восстанавливаются атомами водорода дыхательного субстрата и вновь становятся доступными для действия полифенолоксидазы. Таким образом, система флавоноид—полифенолоксидаза служит переносчиком атомов водорода на конечных этапах процесса дыхания. Независимо от участия в этом процессе наличие такой системы дает возможность растительной клетке далее окислять ряд соединений (аминокислоты, аскорбиновую кислоту, цитохром *c*, яблочную и лимонную кислоты, поли-

фенолы с рядовым расположением оксигрупп и т. п.) уже неферментативным путем [1].

Эти реакции имеют важное значение для физиологии растений. Так, окисление триптофана хиноном приводит к образованию стимулятора роста растений —  $\beta$ -индолилуксусной кислоты. Однако в растительном организме, как и в животном, терминальным ферментом в дыхательной цепи является цитохромоксидаза, действие которой не зависит от наличия фенольных кофакторов. Зато на промежуточных этапах транспорта водорода участвуют флаваны и фенольные кофакторы типа убихинона, сосредоточенные в митохондриях. Убихиноны (коэнзим Q) встроены в митохондрии на участке между флавопротеидами и цитохромной системой. Убихиноны не накапливаются в тканях растений в больших количествах, но все же их концентрация обычно в 20 раз превышает концентрацию цитохромов [1, 10].

Флавоноиды вовлечены во множество важных процессов, связанных с прорастанием, ростом, опылением и размножением растений [57]. Темпы роста растения в целом и его отдельных органов контролируются ауксином (индолил-3-уксусной кислотой — ИУК), а флавоноиды являются регуляторами ауксинового обмена. Так, флавоноиды с *o*-гидроксисилами в ядре *B* (кверцетин, мирицетин, лютеолин) выступают синергистами ауксина, стимулируя рост растений вследствие ингибирования ИУК-оксидазы. Флавоноиды с *n*-гидроксисилами (апигенин, нарингенин, нарингин) как кофакторы ИУК-оксидазы обладают свойствами антагонистов ИУК и, следовательно, являются ингибиторами роста. Разные группы флавоноидов могут действовать на обмен и функции ауксинов противоположным образом. Так, у растений рода *Pisum* гликозиды кемпферола ингибируют ИУК-оксидазу, гликозиды кверцетина — активируют ее. Не исключено, что функции ИУК-оксидазы фактически выполняет оксидативный энзим более широкого спектра действия — пероксидаза или каталаза — а флавоноиды выступают в роли ее кофакторов, субстратов или ингибиторов [1, 57].

Флавоноиды оказывают влияние на распределение ауксина и его локальные концентрации, транспорт ионов и дифференциацию органов. Однако только агликоны являются активными ингибиторами ауксинового транспорта, а роль гликозидов пока остается неясной [42]. Доказательством участия флавоноидов в транспорте ауксина являются исследования Мерфи и соавт. [39] с меченой ИУК на проростках гибрида *tt4 Arabidopsis* с низким уровнем флавоноидов, которые установили, что ауксин не накапливается в корнях гибрида из-за его значительной утечки через корни в почву. Обработка растений нарингенином восстанавливала нормальное распределение ауксина и его накопление в корнях. В обзоре Андерсена и Маркхама [10] описаны исследования Броуна и соавт., подтвердившие, что ауксиновый транспорт в соцветиях и семядолях двух разных гибридов *tt4* блокируется синтезом флавоноидов. Полученные результаты являются доказательством их роли в накоплении ауксина в клетках растений [10, 42].

Гликозиды антоцианов определяют окраску цветков (алую, красную, лиловую, синюю), чем привлекают насекомых-опылителей и обеспечивают надежное функционирование механизма размножения. Эти соединения выполняют функцию растительных пигментов, поскольку их молекулы способны селективно поглощать излучение отдельных участков спектра солнечного света. Некоторые флавоноиды ответственны за

желтый цвет, а флавоновые гликозиды наряду с антоцианами придают голубой оттенок цветам. Такие соединения, как халконы и ауруны, могут принимать участие в создании желтого цвета, но распространенность их ограничена. Желтая окраска формируется также метилированными или гидроксильными формами флавонолов в ядре *A* или вследствие агрегации слабоокрашенных гликозидов флавонолов на матриксных белках в цитоплазме эпидермальных клеток. Различные флавонолы и флавоны действуют как копигменты антоцианов, лидирующих в формировании цвета. Слабоокрашенные флавоноиды могут создавать «основу» для лепестков кремового цвета и цвета слоновой кости, придавая им полупрозрачный вид [10, 42]. Формируя цвет, они определяют вид насекомых, опыляющих цветки. Так, Виджсман доказал, что розовые цветки *Petunia integrifolia* опыляют пчелы, а родственный вид *Petunia axillaries* с цветками белого цвета — бабочки, которых в большей степени привлекают флуоресцирующие флавонолы [63].

Антоцианы — главные пигменты разнообразных плодов, окраска которых также является важным звеном механизма распространения семян растений, особенно деревьев, семена которых должны быть удалены на значительные расстояния от родителя для обеспечения прорастания. Желтую окраску плодов могут создавать и каротиноиды. При этом слабоокрашенные или желтые гликозиды флавонолов и халконы гасят энергию света, отраженного от каротиноидов в хромопластах [10].

Помимо лепестков антоцианы, флавонолы и халконы сосредоточены в женских и мужских органах цветка, включая гранулы пыльцы. Насекомые способны различать цвет в диапазоне от ультрафиолетового до оранжевого, и, как считает Примак [45], их привлекает в пыльце цвет, отличный от цвета лепестков. Флавоноидный состав пыльцы растений, опыляемых насекомыми и ветром, различен [10]. Некоторые флавоноиды повышают эффект мужской фертильности при оплодотворении интеграцией отдельных звеньев фенилпропанового обмена и метаболизма шикимовой кислоты [12, 14, 65]. Известна также гипотеза, что флавоноиды регулируют рост и развитие пыльцевой трубки. Так, еще в 1992 г. Илстра и соавт. [10] установили наличие флавонолов кверцетина, кемпферола и мирицетина в активных компонентах рыльца и их существенное влияние на продвижение пыльцы и рост пыльцевой трубки табака *Nicotiana tabacum*. Позже, в 1996 г., эти же исследователи показали, что флавоноиды не являются строго необходимыми в процессе оплодотворения и некоторые фитостероиды могут компенсировать их отсутствие. Предполагается, что флавонолы играют структурную роль в мембранах быстрорастущей пыльцевой трубки и незаменимы при проникновении пыльцы в пестик [66].

Еще одну гипотезу высказали Сантос и Вакелин, суть которой изложена в обзоре Андерсена и Маркхама [10]. Авторы объяснили накопление флавоноидов в пыльце их защитной ролью. Гаплоидный геном уязвим к мутагенным эффектам ультрафиолетового света, который вызывает ауто- и фотооксидативный стресс. Косвенным доказательством являются сравнительные исследования кукурузы, подвергавшейся воздействию ультрафиолетового света в разных режимах. Авторами установлено, что в пыльце, собранной после облучения, содержалось гораздо больше флавоноидов, чем в пыльце контрольных образцов.

Вогт и соавт. [цит. по 10] считали, что флавоноиды рыльца предупреждают проникновение патогена внутрь пестика. При изучении ре-

продуктивной функции растений следует также отметить роль флавоноидов, в частности проантоцианов оболочки семян, в сохранении их жизнеспособности при хранении [17, 40, 64]. Наличие этих соединений в оболочке авторы связали с устойчивостью семян к механическим повреждениям, водному стрессу, патогенным микроорганизмам, вредным насекомым. Предполагается, что репродуктивные функции флавоноидов эволюционировали в защитную роль на разных этапах развития растения.

В связи с этим рассмотрим их важнейшую функцию — защиту растений от разнообразных вредных экзогенных воздействий. Любой биотический или абиотический стресс (воздействие патогенных грибов, бактерий, вирусов, температурные перепады, механические повреждения, яркий свет, ультрафиолетовое облучение, дисбаланс минеральных компонентов в почве, засуха, засоленность, воздействие озона, гербицидов, солей тяжелых металлов) может привести к интенсификации биосинтеза флавоноидов в различных анатомических частях растения.

В реализации стресспротекторного эффекта лежат антиоксидантные свойства этих соединений. Любой абиотический стресс вызывает гиперпродукцию  $H_2O_2$  в хлоропластах, митохондриях и пероксисомах растительной клетки наряду с высвобождением указанными органеллами пероксидазы и каталазы. Значительные количества  $H_2O_2$  диффундируют в вакуоли — основное место локализации флавоноидов, которые способны эффективно обезвреживать  $H_2O_2$  и другие активные формы кислорода [10, 42]. Их защитная функция осуществляется также путем образования барьеров на пути инфекции или механических повреждений (дубильные вещества, лигнины) и присущей многим из них антибиотической активности.

Одной из приоритетных функций флавоноидов, в частности антоцианов, в листьях многих видов является защита растения от яркого света и ультрафиолетового (УФ) облучения, потенциально опасного из-за повреждения ДНК, белков и мембран. Повышение интенсивности окраски цветков с увеличением высоты над уровнем моря рассматривается как защитно-приспособительная реакция в условиях чрезмерного УФ-облучения. Фотопротекторная функция присуща флавоноидам листьев и не описана для стеблей, черешков листьев, корней и клубней. Их вакуолярная локализация (до 60 %) связана со способностью рассеивать излишек абсорбированного УФ-излучения [10, 42].

УФ-излучение индуцирует биосинтез флавоноидов со значительным количеством ОН-групп в большей степени, чем общий синтез этих соединений: кверцетин вместо кемпферола, изоористин вместо изовитексина [10]. Так, гибрид петунии, в листьях которой кемпферол является доминантным, растет при солнечном облучении гораздо медленнее, чем дикий родственник, в котором главным образом накапливается кверцетин [42]. Куадра и соавт. доказали, что О-метилированные флавоноиды способны лучше защищать листья растения от УФ-облучения [15]. Джакола и соавт. [цит. по 10] установили активацию биосинтеза кверцетина и гликозидов антоцианов в листьях черники под влиянием солнечного облучения. На основании результатов исследований Маза и соавт. [цит. по 10] предположили, что изофлавоны в листьях сои могут функционировать как протекторы от УФ. В кожуре яблок при воздействии яркого солнечного света накапливаются флавоноиды, в основном в виде гликозидов кверцетина, которые выполняют функцию защиты от УФ [53].

Наряду с кверцетином антоцианы также являются достаточно эффективными фотопротекторами. В тропиках, например, антоцианы защищают молодые листья от УФ-облучения на стадии образования хлоропластов до того, как будет синтезирован адекватный уровень ксантофиллов. Фотопротекторной гипотезой можно объяснить синтез антоцианов *de novo* и в осенней листве при разрушении фотосинтетического аппарата. Защитная роль антоцианов значительна в холодных не-солнечных климатических зонах, где в листьях растительности снижена активность цикла Кальвина [10].

Накопление гликозидных форм флавоноидов при УФ-облучении одновременно повышает устойчивость растения и к водному стрессу. В формировании такой резистентности преимущественную роль играют ОН-группы в С-3'- и С-4'-положениях молекулы кверцетина, которые у кемпферола отсутствуют. Засуха и холод повышали уровни (–)эпикатехина и гиперозида в листьях двух видов боярышника [10]. На примере огурцов Орен-Шамир и соавт. [41] показали, что высокие температуры индуцируют экспрессию генов синтеза флавоноидов, которые предупреждают неблагоприятные эффекты высоких температур при оплодотворении и раннем созревании семян благодаря антиоксидантным свойствам [14].

Стоуттесдик и соавт. [55] описали устойчивость фуражной бобовой культуры *Lotus pedunculatus* к высоким концентрациям алюминия в почве, что связано с накоплением проантоцианидина в корнях растения. Подобный эффект установили также Кидд и соавт. для нескольких сортов кукурузы, в корнях которой накапливался катехин при выращивании на почве с повышенным содержанием алюминия [33].

Многочисленные исследования подтверждают, что флавоноиды действуют как эффективные фитоалексины, проявляя широкий спектр антибактериальной и противогрибковой активности. Установлена корреляция между их содержанием в растениях и устойчивостью растений к грибковым заболеваниям и некоторым вредителям [10, 42]. Появление этих соединений в растениях в ответ на воздействие грибов-паразитов культурных растений и торможение роста мицелия грибов рассматривается как защитная реакция. Флавоноиды, обладающие антимикробной активностью, в большом количестве содержатся в оболочке семян. Так, Ндакидеми и Дакора [40] сообщили, что семена бобовых *Glycine max*, *Pisum sativum*, *Pisum vulgaris*, *Canavalia ensiformis*, *Arachis hypogea*, *Cicer arietinum* содержат фунгицидные изофлавоноиды, препятствующие развитию инфекции до прорастания. Изофлавоноиды маакианин и пизатин действуют как классические фитоалексины при обработке садового гороха патогенным грибом *Nectria haematococca*. Они являются индукторами протеинов, контролирующей транскрипцию энзима, обезвреживающего токсины гриба [20, 62].

Фунгицидные свойства присущи антоциановым пигментам. Апигенинин значительно подавляет рост в агаре *Fusarium oxysporum*, *Gibberella zeae*, *Cliockadium roseum*, *Alternaria solani*, *Phytophthora infestans*, одновременно угнетает рост некоторых грамположительных бактерий *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus faecalis* и в меньшей степени — грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, *Shigella flexneri* [51, 54]. Авторы считают, что антигрибковые свойства апигенинидина можно использовать в селекции сорго *Sorghum* для повышения устойчивости семян, содержащих этот ан-

тоциан, против плесневых грибов. Так, Ванишка [61] установил, что семена сорго с высокой концентрацией антоцианов гораздо более устойчивы к грибам *Aspergillus*.

Характерно резкое увеличение концентрации куместрола в люцерне посевной при заражении патогенными грибами *Pseudopeziza medicaginis*, *Uromyces srtiatus*, *Phoma herbarum var. medicaginis* и др. Если в неинфицированных растениях содержание куместрола составляет 0,002—0,025 % в пересчете на абсолютно сухое вещество, то в растениях, инфицированных перечисленными грибами, оно достигает 0,2—0,6 % [8]. В этой же работе авторы сообщили о действии четырех видов грибов рода *Aspergillus*, вызывающих афлатоксикоз, на концентрацию куместрола в семядолях сои. Наибольшая его концентрация выявлена в образцах, обработанных штаммом *Aspergillus niger* [8].

Соевые изофлавоны генистеин и дайдзеин стимулируют реакции деградации в гифе патогенных оомицетов *Phytophthora sojae* [38]. Антибиотической активностью обладают антоцианы, флавоны, катехины, флавонолы кверцетин и рутин, флаванон нарингин и др. [42].

При заражении *Agrobacterium tumefaciens* гороха *Pisum hybrida* в пыльце и пестике индуцируется синтез кемпферола, кверцетина, рутина, мирицетина, нарцисина, апигенина [67]. Возможный механизм протекторного действия флавоноидов, по мнению Швальма, связан с ауксиновым обменом, поскольку для роста *Agrobacterium*-новообразований на растении необходим избыток ауксина. Автор установил, что опухольспецифичные флавоноиды доминируют в зонах проростков *Trifolium repens*, свободных от ауксина, и пришел к заключению, что они регулируют отток ауксина от *Agrobacterium*-новообразований. Это предупреждает запуск пролиферации и васкуляризации опухолевой ткани, подавляет последующую дифференциацию [52].

Имеется информация о действии изофлавонов и куместрола на вредителей клевера и люцерны *Apion apricans* Hbst., *Phytonomus variabilis* Hbst. на различных этапах онтогенеза. Выраженным последствием их влияния является резкое снижение плодовитости и выживаемости личинок фитономуса. При обработке растений люцерны раствором куместрола гибель личинок фитономуса составляла 57,7 %, без обработки — 29,7 %. Возможно, выработка изофлавоноидов является своего рода защитной реакцией растений по отношению к насекомым-вредителям [8].

Вообще инсектицидная активность флавоноидов достигается посредством нескольких механизмов: они могут снижать вкусовые качества растения [26], служить ингибиторами пищеварения [21], обладать общей токсичностью для насекомых [10]. Так, жирорастворимые флавоноиды листьев и смол растений ухудшают их вкусовые качества для насекомых путем необратимого связывания с протеинами и образованием соединений с неприятным вкусом. Например, известный коммерческий инсектицид ротеноид относится к классу изофлавоноидов и содержится в корнях и надземных частях многих тропических видов бобовых. По мнению Дакора [16], ротеноид является протектором против тли, листоедов, гусениц и блох, ингибирует НАДН-зависимые дегидрогеназы на этапах дыхательной цепи митохондрий.

Описаны случаи, когда один и тот же флавоноид выполнял роль аттрактанта или инсектицида в зависимости от его концентрации в растении. Так, в исследовании Уэнг и соавт. [60] с клевером *Trifolium subterraneum* и красноногим клещом *Halotydeus destructor* установлено, что

генистеин при его содержании в листьях 0,08 % отпугивал 93 % клещей, при содержании 0,045 % — 68 %, тогда как концентрация 0,01 % является аттрактантом для них.

Отдельные флавоноиды, например проантоцианы или дикумерол, могут отпугивать травоядных из-за неприятного вкуса, а также нарушения пищеварения вследствие преципитации с протеинами [23]. Некоторые травоядные приспосабливаются к корму с высоким содержанием таннинов в результате выработки их слюной пролинбогатых протеинов. Они строго специфичны таннинам, и связывают их в ротовой полости с помощью водородных связей в комплексы, которые проходят через желудочно-кишечный тракт, не причиняя вреда [32]. Так, скандинавский и североамериканский лоси питаются побегами и корой многих деревьев и кустарников, но не употребляют ткани *Rubus* и *Alnus*, содержащие таннины. При этом североамериканский олень, как сообщили Хагерман и Роббинс [22], может питаться ими, так как в его слюне есть протеины, связывающие таннины.

Некоторые флавоноиды защищают растения от инвазии растений-паразитов. По результатам исследований Сэйл и соавт. [49], тополь *Populus* spp. устойчив против заселения омелы *Viscum album* благодаря высокому содержанию в коре флавонолов и флавонов. Развитие гаустории паразита *Triphysaria versicolor* затруднено, если растение-хозяин содержит необходимые количества петунидина, цианидина, пеларгонидина и дельфинидина [35].

Дорнбос и соавт. [19] сообщили о подавлении изофлавоноидами медикарпином, 4-метоксимедикарпином, сативаном и 5-метоксисативаном из люцерны *Medicago sativa* роста близрастущих сорных растений. Таким образом, изофлавоноиды люцерны способны повышать общую урожайность культуры.

Поскольку флавоноиды являются универсальными протекторами против биотических и абиотических стрессоров, их можно рассматривать как компоненты общего адаптационного синдрома растения.

Ряд авторов считают флавоноиды сигнальными регуляторами на разных этапах формирования симбиоза бобовых растений с бактериями или микоризными грибами [10, 42]. Так, Диксон и Пэйва [18] установили, что низкий уровень азота в бобовых культурах стимулирует накопление флавоноидов, служащих хемоаттрактантами для клубеньковых бактерий. Эти соединения действуют как сигнальные молекулы на ранних стадиях возникновения симбиоза и скапливаются в верхушечных клетках корней в зонах роста волосков [31, 56]. Проникая в почву, они индуцируют *nod*-гены бактерий, ответственные за синтез протеинового *nod*-фактора, который инициирует развитие клубеньков на корнях. *Nod*-фактор различных бактерий соответствует конкретному флавоноиду, экскретируемому растением-хозяином [10]. Флавоноиды, индуцирующие *nod*-фактор, выделены из семян и оболочек семян, представлены флавонами [43, 48], флавононами [47], изофлавонами [35, 46], флавонолами [47], антоцианами [28]. Отдельные из них действуют как конкурентные ингибиторы экспрессии *nod*-генов благодаря структурному сходству с *nod*-индукторами. Дайдзеин индуцирует экспрессию *nod*-гена у *Bradyrhizobium japonicum* (ризобий сои), но ингибирует у *Rhizobium trifolii* (ризобий клевера) и *Rhizobium leguminosarum* (ризобий гороха). Такой баланс между стимуляцией и ингибированием флавоноидами развития клубеньковых бактерий можно объяснить регулирующими функциями этих соединений [44].

Некоторые флавоноиды влияют на метаболизм, стимулируют рост клубеньковых бактерий [24, 29, 30] и хемотаксис [13]. Хартвиг и Филлипс [25] подтвердили, что лютеолин и кверцетин семян люцерны интенсифицируют рост клубеньковых бактерий.

Следует обратить внимание, что способность к фиксации азота с помощью симбиоза с клубеньковыми бактериями присуща лишь бобовым, тогда как симбиоз микоризных грибов характерен для 80 % видов растений. Отдельные флавоноиды проявляют стимулирующие эффекты на различные роды микоризных грибов, воздействуют на стадиях прорастания спор, роста гифы и закрепления на корнях растения [11, 37, 59]. Бекард и соавт. [11] в своих исследованиях доказали стимуляцию кверцетином развития гиф *Gigaspora* и *Clomus*, при этом биоханин ускорял рост только *Clomus* и не влиял на *Gigaspora*.

Многие исследователи рассматривают флавоноиды в качестве регуляторных сигналов для повышения чувствительности корней растения к микоризам и начала формирования симбиоза [42]. Установлено накопление медикарпина в корнях растений, обитающих на почве с высоким уровнем фосфатов, и стимуляцию этим изофлавоноидом роста гифы *Clomus intraradices* [10]. Акияма и соавт. исследовали симбиоз корней арбуза с *Clomus caledonium* на низкофосфатной почве и установили, что при дефиците фосфатов в корнях без микориз накапливается изовитексин, тогда как в микоризных корнях он не накапливается. Обработка корней арбуза, растущих на почве как с низким, так и с высоким содержанием фосфатов [9]. Повышение уровня флавоноидов в корнях люцерны установлено после обработки микоризными грибами *Clomus intraradices*, *Clomus mosseae*, *Gigaspora rosea*. Они накапливались до колонизации корней грибами, их появление служит сигналом для формирования симбиоза и зависит от вида грибов [42]. Такие стимуляторы роста микоризных грибов, как кверцетин, кемпферол и мирицетин также необходимы для развития пыльцы, роста пыльцевой трубки и удлинения растительных клеток. Многочисленные исследования роли флавоноидов в развитии симбиоза дают основание заключить, что эти соединения стимулируют формирование симбиоза растения с микоризными грибами, но не являются обязательными соединениями для указанного процесса [10].

Фенилпропановый остаток молекул растительных фенолов служит основным звеном полимера лигнина — одной из основных органических субстанций высших растений. Лигнины придают структурную жесткость оболочке растительной клетки, скрепляют целлюлозу и гемицеллюлозу, вызывают одревеснение тканей растения. Они очень прочно физически и химически инкорпорированы в структуре растительной ткани: клеточной стенке и межклеточном пространстве растения. Обеспечивают герметичность клеточных стенок для воды и питательных веществ [1, 42].

В заключение выделим четыре основные функции флавоноидов в растительном организме: участие в окислительно-восстановительных процессах, аттрактанты, сигнальные молекулы, антистрессовые агенты. Ряд флавоноидов формирует яркую красочную окраску цветков и плодов растений, что привлекает птиц и насекомых, принимающих участие в опылении, размножении и распространении растений. В качестве сигнальных молекул флавоноиды участвуют в ауксиновом обмене, процес-

сах прорастания, роста и опыления растений, формирования симбиоза растений с клубеньковыми бактериями и микоризными грибами. Антистрессовая (защитная) функция этих соединений против различных повреждающих факторов внешней среды (механическое повреждение, инфекции, насекомые, ультрафиолетовое излучение, температурный стресс) состоит в их участии в окислительно-восстановительных процессах, антибиотической активности, способности связываться с протеинами, служить материалом для построения клеточной стенки. Протекторная функция флавоноидов в тканях растений против любых биотических и абиотических стрессоров дает основание рассматривать их в роли универсальных физиологических адаптогенов к неблагоприятным факторам среды.

1. Красильникова Л.О., Авксентьева О.О., Жмурко В.В. Біохімія рослин. — Харків: Колорит, 2007. — С. 27—144.
2. Левицкий А.П. Биофлавоноиды как модуляторы эстрогенной и остеогенной активности // Вісн. фармакології та фармації. — 2004. — № 2. — С. 2—4.
3. Левицкий А.П., Макаренко О.А., Сукманский О.И. Фитоэстрогены (биохимия, фармакология, применение в медицине). — Одесса: Моряк, 2002. — 95 с.
4. Литвиненко В.И., Попова Т.П., Аммосов А.С. Гликофлавоноиды // Технология и стандартизация лекарств. Сб. науч. трудов. — Т. 2. — Харьков: ИГ «РИРЕГ», 2000. — С. 81—199.
5. Смірнов О., Косик О. Флавоноїди рутин і кверцетин. Біосинтез, будова, функції // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Біологія. — 2011. — 56. — С. 3—11.
6. Тутельян В.А., Батурич А.К., Мартинчик Э.А. Флавоноиды: содержание в пищевых продуктах, уровень потребления и биодоступность // Вопросы питания. — 2004. — 73, № 6. — С. 43—48.
7. Чекман І.С., Завалько І.В. Флавоноїди: фармакотерапевтичний аспект // Фітотерапія. Часопис. — 2008. — № 1. — С. 3—11.
8. Шапошников А.А., Хорошевский А.Ю. Изофлавоноиды растений семейства бобовых и их биологическое действие // Успехи соврем. биологии. — 2003. — 123, № 1. — С. 76—81.
9. Akiyama K., Matsuoka H., Hayashi H. Isolation and identification of a phosphate deficiency-induced C-glycosylflavonoid that stimulates arbuscular mycorrhiza formation in melon roots // Mol. Plant-Microbe Interact. — 2002. — 15. — P. 334—345.
10. Andersen O.M., Markham K.R. Flavonoids: chemistry, biochemistry and application. — New York: CRC Press, 2005. — P. 397—441.
11. Becard G., Douds D.D., Pfeiffer P.E. Extensive in vitro hyphal growth of vesiculararbuscular mycorrhizal fungi in the presence of CO<sub>2</sub> and flavonols // Appl. Environ. Microbiol. — 1992. — 58. — P. 821—835.
12. Burbulis I.E., Iacobucci M., Shirley B.W. A null mutation in the first enzyme of flavonoid biosynthesis does not affect mail fertility in *Arabidopsis* // Plant Cell. — 1996. — 8. — P. 1013—1028.
13. Caetano-Anolles G., Christ-Estes D.K., Bauer W.D. Chemotaxis of *Rhizobium meliloti* to the plant flavone luteolin requires functional nodulation genes // J. Bacteriol. — 1988. — 170. — P. 3164—3172.
14. Coberly L.C., Rausher M.D. Analysis of a chalcone synthase mutant in *Ipomoea purpurea* reveals a novel function for flavonoids: amelioration of heat stress // Mol. Ecol. — 2003. — 12. — P. 1113—1126.
15. Cuadra P., Harborne J.B. Changes in epicuticular flavonoids and photosynthetic pigments as polat response to UV-B radiation // Z. Naturforsch. — 1996. — 51c. — P. 671—684.
16. Dakora F. Plant flavonoids: biological molecules for useful exploitation // Aust. J. Plant Physiol. — 1995. — 22. — P. 87—96.
17. Debeaujon I. Proanthocyanidin-accumulating cells in *Arabidopsis* testa: regulation of differentiation and role in seed development // Plant Cell. — 2003. — 15. — P. 2514—2523.
18. Dixon R.A., Paiva N.L. Stress-induced phenylpropanoid metabolism // Ibid. — 1995. — 7. — P. 1085—1094.
19. Dornbos D.L., Spencer G.F., Miller R.W. Medicago delays alfalfa seeds germination and seedling growth // Grop. Sci. — 1999. — 30. — P. 162—171.
20. Enkerli J., Bhatt G., Covert S.F. Maackiain detoxification contributes to the virulence of *Nectria haematococca* MP VI on chickpea // Mol. Plant-Microbe Interact. — 1998. — 11. — P. 317—329.

21. Fahey G.C., Jung H.G. Phenolic compounds in forages and fibrous feedstuffs // Toxicants of plant origin. — 1989. — IV, Phenolics. — P. 123–128.
22. Hagerman A.E., Robbins C.T. Specificity of tannin-binding salivary proteins relative to diet selection by mammals // Can. J. Zool. — 1993. — 71. — P. 628–637.
23. Harborne J.B. Recent advances in chemical ecology // Natl. Prod. Rep. — 1999. — 16. — P. 509–517.
24. Hartwig U.A., Joseph C.M., Phillips D.A. Flavonoids released naturally from alfalfa seeds enhance growth rate of *Rhizobium meliloti* // Plant Physiol. — 1991. — 95. — P. 797–806.
25. Hartwig U., Phillips D. Release and modification of nod-gene-inducing flavonoids from alfalfa seeds // Ibid. — P. 804–815.
26. Hedin P.A., Waage S.K. Roles of flavonoids in plant resistance to insect // Plant flavonoids in biology and medicine: biochemical, pharmacological and structure activity relationship/V. Cody, E. Middleton, J. Harborne. — New York: Alan Liss, 1986. — 87 p.
27. Hollman P.C., Arts C.W. Flavonols, flavons and flavanols — nature, occurrence and dietary burden // J. Sci. Food Agr. — 2000. — 80. — P. 1081–1093.
28. Hungria M., Joseph C.M., Phillips D.A. Rhizobium nod gene inducers exuded naturally from roots of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) // Plant Physiol. — 1991. — 97. — P. 759–771.
29. Jain V., Garg N., Nainawatee H.S. Effect of nod regulators on the ammonia assimilation enzymes of *Rhizobium* sp *vigna* and *Rhizobium meliloti* // Natl. Acad. Sci. Lett. — 1992. — 15. — P. 345–357.
30. Jain V., Nainawatee H.S. Flavonoids influence growth and saccharide metabolism of *Rhizobium meliloti* // Folia Microbiol. — 1999. — 44. — P. 311–320.
31. Jain V., Nainawatee H.S. Plant flavonoids: signal to legume nodulation and soil microorganisms // J. Plant Biochem. Biotechnol. — 2002. — 11. — P. 1–14.
32. Juntheikki M.R. Comparison of tannin-binding proteins in saliva of Scandinavian and North American moose (*Alces alces*) // Biochem. Syst. Ecol. — 1996. — 24. — P. 595–602.
33. Kidd P.S. The role of root exudates in aluminium resistance and silicon-induced amelioration of aluminium toxicity in three varieties of maize (*Zea mays* L.) // J. Exp. Bot. — 2001. — 52. — P. 1339–1351.
34. Kuhad A., Chopra K. Highlights from the 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Polyphenols and Health. Current trends in polyphenol research: from Mother Nature to Molecular mechanisms // Drugs of the Future. — 2008. — 33 (3). — P. 249–287.
35. Mathesius U. Flavonoids synthesized in cortical cells during nodule initiation are early developmental markers in white clover // Mol. Plant-Microbe Interact. — 1998. — 11. — P. 1223–1231.
36. Middleton E., Kandaswami C., Theoharides T. The effect of plant flavonoides on mammalian cells: Implications for inflammation, heart disease and cancer // Pharmacol. Rev. — 2000. — 52, N 4. — P. 673–701.
37. Morandi D. Occurrence of phytoalexins and phenolic compounds in endomycorrhizal interactions, and their potential role in biological control // Plant Soil. — 1996. — 185. — P. 241–249.
38. Morris P.F., Bone E., Tyler B.M. Chemotropic and responses of *Phytophthora sojae* hyphae to soybean isoflavonoids and artificial substrates // Plant Physiol. — 1998. — 117. — P. 1171–1178.
39. Murphy A., Peer W.A., Taiz L. Regulation of auxin transport in vivo in *Arabidopsis* // Ibid. — 2000. — 211. — P. 315–328.
40. Ndakidemi P.A., Dakora F.D. Legume seeds flavonoids and nitrogenous metabolites as signals and protectants in early seeding development // Functional Plant Biol. — 2003. — 30. — P. 729–740.
41. Oren-Shamir M., Levi-Nissim A. Temperature effects on the leaf pigmentation of *Cotinus coggyria* «Royal Purple» // J. Hort. Sci. — 1997. — 72. — P. 425–439.
42. Parr A.J., Bolwell G.P. Phenols in the plant and man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile // J. Sci. Food Agr. — 2000. — 80. — P. 985–1012.
43. Petrs N.K., Frost J.W., Long S.R. A plant flavone, luteolin, induces expression of *Rhizobium meliloti* nodulation genes // Science. — 1986. — 233. — P. 917–929.
44. Petrs N.K., Long S.R. *Rhizobium meliloti* nodulation gene inducers and inhibitors // Plant Physiol. — 1988. — 88. — P. 396–407.
45. Primack R.B. Ultraviolet patterns in flowers, or flowers as viewed by insects // Arnoldia. — 1982. — 42. — P. 139–150.
46. Pueppke S. Release of flavonoids by the soybean cultivars McCall and Peking and their perception as signals by the nitrogen-fixing symbiont *Sinorhizobium fredii* // Plant Physiol. — 1998. — 117. — P. 599–610.

47. *Recourt K.* Inoculation of *Vicia sativa* subsp. *nigra* roots with *Rhizobium leguminosarum* biovar *viciae* results in release of nod gene activating flavonones and chalcones // *Plant Mol. Biol.* — 1991. — **16**. — P. 841–849.
48. *Sadowsky M.J., Gregan P.B., Keyser H.H.* Nodulation and nitrogen fixation efficacy of *Rhizobium fredii* with *Phaseolus vulgaris* genotypes // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1988. — **54**. — P. 1907–1919.
49. *Salle G.C., Hariri E.B., Andary C.* Polyphenols and resistance of poplar (*Populus* spp) to mistletoe (*Viscum album* L.) // *Acta Hort.* — 1994. — **381**. — P. 756–762.
50. *Santos-Buelga C., Scalbert A.* Proanthocyanidins and tannin-like compounds — nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health // *J. Sci. Food Agr.* — 2000. — **80**. — P. 1094–1117.
51. *Schutt C., Netzly D.* Effect of apiforol and apigeninidin on growth of selected fungi // *J. Chem. Ecol.* — 1991. — **17**. — P. 2261–2274.
52. *Schwalm K.* Flavonoid-related regulation of auxin in *Agrobacterium tumefaciens*-induced plant tumors // *Planta*. — 2003. — **218**. — P. 163–170.
53. *Solovchenko A., Schmitz-Eiberger M.* Significance of skin flavonoids for protection in apple fruits // *J. Exp. Bot.* — 2003. — **54**. — P. 1977–1982.
54. *Stonecipher L.L., Hurley P.S., Netzly D.H.* Effect of apigeninidin on the growth of selected bacteria // *J. Chem. Ecol.* — 1993. — **19**. — P. 1021–1034.
55. *Stoutjesdijk P.A., Sale P.W., Larkin P.J.* Possible involvement of condensed tannins in aluminum tolerance of *Lotus pedunculatus* // *Aust. J. Plant Physiol.* — 2001. — **28**. — P. 1063–1071.
56. *Sundaravarathan S., Kannaiyan S.* Role of plant flavonoids as signal molecules to *Rhizobium* // *Biotechnol. Biofertil.* — 2002. — **3**. — P. 144–156.
57. *The Science of flavonoids* / [Ed. by E. Grotewold] — New York: Springer Science, 2006. — 273 p.
58. *Thomas-Barberan F.A., Clifford M.N.* Flavanones, chalcones and dihydrochalcones — nature, occurrence and dietary burden // *J. Sci. Food Agr.* — 2000. — **80**. — P. 1073–1080.
59. *Vierheilig H.* Flavonoids and arbuscular-mycorrhizal fungi // *Adv. Exp. Med. Biol.* — 1998. — **439**. — P. 9–16.
60. *Wang S.F., Ridsdill-Smith T.J., Ghisalberti E.L.* Role of isoflavonoids in resistance of subterranean clover trifoliates to the redlegged earth mite *Halotydeus destructor* // *J. Chem. Ecol.* — 1998. — **24**. — P. 2089–2097.
61. *Waniska R.D.* Structure, phenolic compounds and antifungal proteins of *Sorghum caryopses* // *Proceedings of International Consultation.* — India: ICRISTAT, 2000. — 72 p.
62. *Wasmann C.C., Van Etten H.D.* Transformation-mediated chromosome loss and disruption of a gene for pisatin demethylase decrease the virulence of *Nectria haematococca* on pea // *Mol. Plant-Microbe Interact.* — 1996. — **9**. — P. 793–802.
63. *Wijsman H.J.W.* On the interrelationships of certain species of *Petunia* II. Experimental data: crosses between taxa // *Acta Bot. Neerl.* — 1983. — **32**. — P. 97–105.
64. *Winkel-Shirley B.* Evidence for enzyme complexes in the phenylpropanoid and flavonoid pathways // *Physiol. Plant.* — 1999. — **107**. — P. 142–155.
65. *Yao K.N., de Luca V., Brisson N.* Creation of a metabolic sink for tryptophan alters the phenylpropanoid pathway and the susceptibility of potato to *Phytophthora infestans* // *Plant Cell.* — 1995. — **7**. — P. 1787–1800.
66. *Ylstra B., Muskens M., van Tunen A.T.* Flavonoids are not essential for fertilization in *Arabidopsis thaliana* // *Plant Mol. Biol.* — 1996. — **32**. — P. 1155–1167.
67. *Zerback R., Dressler K., Hess D.* Flavonoid compounds from pollen and stigma of *Petunia hybrida*: inducers of the *vir* region the *Agrobacterium tumefaciens* Ti plasmid // *Plant Sci.* — 1989. — **62**. — P. 83–96.

Получено 05.06.2012

#### ФІЗИОЛОГІЧНІ ФУНКЦІЇ ФЛАВОНОЇДІВ У РОСЛИНАХ

О.А. Макаренко, А.П. Левицький

Державна установа «Інститут стоматології Національної академії медичних наук України», Одеса

Флавоноїди — група поліфенольних сполук C<sub>6</sub>—C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-ряду, які синтезуються виключно у вищих рослинах. В огляді розглянуто чотири основні функції флавоноїдів у рослинному організмі. Ці речовини беруть активну участь в окисно-відновних процесах, у розмноженні

рослин виконують роль яскравих аттрактантів для комах і тварин. Важлива функція флавоноїдів — захист рослин від зовнішніх несприятливих абіотичних і біотичних чинників. Вони є сигнальними молекулами в ауксиновому обміні, а також на різних стадіях виникнення симбіозу рослини з азотфіксувальними бактеріями і мікоризними грибами.

#### PHYSIOLOGICAL FUNCTIONS OF FLAVONOIDS IN PLANTS

*O.A. Makarenko, A.P. Levitsky*

Institute of Dentistry of National Academy of Medical Sciences of Ukraine  
11 Rishel'evska St., Odeca, 65026, Ukraine

Flavonoids is a group of polyphenolic compounds of C<sub>6</sub>—C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-series, which are synthesized exclusively in higher plants. In a review four basic functions of flavonoids are examined in a plant organism. These plant metabolites take active part in the redox processes. Flavonoids play the role of bright-color attractants for insects and animals in reproduction of plants. An important function of these substances is protection of plants from external unfavorable abiotic and biotic factors. Flavonoids are signal molecules in auxin regulation and also on the different stages of origin of symbiosis between plant and nodulating nitrogen fixing bacteria and mycorrhizal fungi.

*Key words:* flavonoids, redox reactions, attractants, adaptogens, signal molecules.