



УДК 581.1:502.521

ВИДОСПЕЦИФІЧНІ ЗМІНИ КУТИКУЛЯРНИХ ЛІПІДІВ І ПРОЦЕСИ ПЕРОКСИДНОГО ОКИСНЕННЯ ЛІПІДІВ У ЛИСТКАХ ДЕРЕВНИХ РОСЛИН У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

О. М. Зубровська, В. М. Гришко

Криворізький ботанічний сад НАН України, вул. Маршака, 50, Кривий Ріг 50089, Україна
e-mail: zubrovska@ukr.net

Встановлено, що в промислових умовах у всіх видів наприкінці вегетаційного періоду максимально інтенсивно акумулювався цинк. Найвищий фітоекстракційний потенціал більшості важких металів мала *P. italica*, тоді як для *A. negundo* і *A. hippocastanum* характерним був середній коефіцієнт накопичення важких металів. У разі поліелементного забруднення довкілля надлишкова акумуляція важких металів у листках деревних рослин призводила до активації процесів пероксидного окиснення ліпідів. Незначне зростання в листках *P. italica* вмісту ТБК-активних сполук за високого рівня накопичення важких металів свідчило про достатньо низьку інтенсивність вільнорадикальних процесів у їхніх клітинах. З іншого боку, згадані токсиканти навіть у мінімальних концентраціях призводили до інтенсифікації пероксидного окиснення ліпідів в асиміляційних органах *A. hippocastanum*, на що вказує зростання вмісту ТБК-активних продуктів більш ніж утричі. У відповідь на стресову дію важких металів відбуваються перебудови у складі поверхневого шару кутикули листків деревних рослин. Досить інформативним показником стану кристалічної структури поверхневих ліпідів кутикули є терпеноїди. Причому *A. negundo* характеризувався більш різноманітним спектром терпеноїдних сполук. Загальноновстановленою особливістю для видів зі середнім коефіцієнтом накопичення переважної більшості токсикантів було підвищення вмісту практично всіх груп терпеноїдів, а особливо середньополярних. Натомість у *P. italica* (виду з високим фітоекстракційним потенціалом досліджуваних важких металів) їхня кількість, навпаки, зменшувалася.

Ключові слова: важкі метали, ТБК-активні продукти, кутикула, терпеноїдні сполуки.

ВСТУП

Однією з першочергових проблем фізіологічної адаптації та стійкості рослин в умовах, що постійно змінюється, є загальне забруднення довкілля насамперед промисловими викидами із вмістом важких металів. Деревні рослини з їх розвине-

ною контактуючою поверхнею особливо інтенсивно затримують важкі метали [8] і найбільш повно відображають весь комплекс стресових впливів на рослинний організм [9].

Надлишкова біоаккумуляція важких металів (ВМ) у навколишньому середовищі призводить до істотних порушень фізіолого-біохімічних процесів у клітинах рослин [36], що виявляється в активації процесів окиснювальної деструкції в рослинній клітині [1]. Очевидно, що оксидативний стрес як комплекс реакцій організмів на негативну дію будь-якого чинника є універсальною відповіддю рослин і може об'єктивно характеризувати їхній фізіологічний стан [29].

Вплив на деревні рослини різноманітних стресових факторів корегується за рахунок гомеостатичних механізмів [26]. Важливу роль у підтриманні гомеостазу та стійкості рослинних організмів виконують ліпідні компоненти як клітини, так і кутикули. Склад кутикулярних ліпідів має значні коливання і, насамперед, визначається видовими особливостями рослин [6]. Крім цього, на кількість і якість ліпідів впливають зовнішні чинники [22]. Виходячи з вищесказаного, вважали за потрібне дослідити процеси пероксидного окиснення ліпідів за різного рівня промислового забруднення цинком, свинцем, кадмієм і нікелем у листках деревних рослин, а також з'ясувати видоспецифічні зміни кутикулярних ліпідів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень були *Populus italica* (Du Roi) Moench, *Acer negundo* L. і *Aesculus hippocastanum* L. другої вікової групи на моніторингових ділянках у зоні сильного забруднення ПАТ "Криворізький суриковий завод" і в дендрарії Криворізького ботанічного саду НАН України (умовний контроль). Для аналізу зі середини крони південно-західної експозиції відбирали листки на 80–85-ту доби фази завершення росту листків.

Вміст цинку, нікелю, свинцю і кадмію визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 (Україна) загальноприйнятими методами [15]. Показники внутрішньотканинного забруднення розраховували за Ільїним [14]. Вміст ТБК-активних продуктів визначали на спектрофотометрі СФ-2000 (Росія) за Мусієнко [16]. Кількість білка в гомогенатах встановлювали за реакцією з бромфеноловим синім за Грінберґ [30]. Екстракцію поверхневих ліпідів кутикули проводили за модифікованим методом Блайя і Дайера [2]. Витяжки концентрували до сухого залишку та перерозчиняли в ацетонітрилі, відкидаючи нерозчинний залишок – вуглеводневу основу кутикули. Профілювання компонентів кутикулярних ліпідів проводили методом обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на модульній хроматографічній системі Agilent 1100 з діодно-матричним детектуванням (Agilent Technologies, Німеччина). Розділення зразків проводили на колонці *Thermo Scientific Hypersil™* BDS C_{18,3} μm, 2.1×100 mm, використовуючи 2-елюентний режим (А = 0,05 М водний розчин ортофосфорної кислоти H₃PO₄; В = ацетонітрил CH₃CN). Об'єм зразка 5 мкл, температура колонки 20 °С, швидкість потоку 0,2 мл/хв, час аналізу до 60 хв. Профіль елюювання: 0–2 хв – 10 % В в А; 5 хв – 40 % В в А; 10 хв – 60 % В в А; 20 хв – 90 % В в А; 25 хв – 100 % В, з підвищенням температури колонки за 20–22 хв до 40 °С і прискоренням потоку за 25–27 хв до 0,6 мл/хв. Детектування – 206 і 254 нм для визначення більшості органічних сполук і речовин ароматичної природи, фенілпропаноїдів, флавоноїдів відповідно. У діапазоні 200–400 нм реєстрували спектри поглинання для з'ясування природи речовин і віднесен-

ня їх до певних груп. Результати представляли за допомогою програмного забезпечення Agilent ChemStation® і CorelDraw®. Аналітична повторність – чотириразова. Експериментальні дані оброблено статистично при 95 % рівні значущості за загальноприйнятими методами параметричної статистики за Доспеховим [13].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Узагальнену закономірність акумуляції ВМ у листках деревних рослин найоб'єктивніше відображає аналіз їх вмісту в період, коли ще активно не розвинулися процеси старіння і відтоку органічних сполук із листків до інших органів [5]. У нашому дослідженні цьому відповідає період з 80-ї по 85-ту доби фази завершення росту листків. Так, у контрольних умовах на цьому етапі морфогенезу листків максимально високі абсолютні показники біологічної акумуляції мав свинець (табл. 1). Найбільшу його концентрацію було зафіксовано у *A. negundo* і *P. italica*. Натомість у листках *A. hippocastanum* він накопичувався в 1,3 разу повільніше.

Таблиця 1. Вміст важких металів в асиміляційних органах деревних рослин (мкг/г сухої речовини) на 80–85-ту доби фази завершення росту листка

Table 1. The content of heavy metals in leaves of woody plants (mkg/g dry matter) at 80–85 day completion phase of leaf growth

Моніторингова ділянка	Zn		Ni		Pb		Cd	
	M±m	Z ^p _n	M±m	Z ^p _n	M±m	Z ^p _n	M±m	Z ^p _n
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Populus italica</i>								
Умовний контроль	1,48±0,03	—	2,04±0,10	—	2,95±0,11	—	0,13±0,01	—
Зона сильного забруднення	16,79±0,41*	11,4	6,46±0,05*	3,1	14,03±0,17*	4,7	0,88±0,01*	6,8
<i>Acer negundo</i>								
Умовний контроль	2,89±0,08	—	1,09±0,05	—	3,14±0,06	—	0,11±0,01	—
Зона сильного забруднення	8,23±0,20*	2,8	3,44±0,11*	3,2	10,25±0,12*	3,3	0,45±0,01*	4,3
<i>Aesculus hippocastanum</i>								
Умовний контроль	0,40±0,01	—	0,79±0,03	—	2,44±0,12	—	0,14±0,01	—
Зона сильного забруднення	4,24±0,16*	10,5	3,44±0,06*	4,5	3,67±0,07*	1,5	0,53±0,03*	3,5

Примітки: Z^p_n – індекси внутрішньотканинного забруднення листків деревних рослин; * – статистично достовірні різниці щодо контролю за $p < 0,05$

Comments: Z^p_n – intratissue pollution index of woody plants leaves; * – statistically significant difference relative to control $p < 0.05$

Цинк найбільшою мірою акумулювався також у листках у *A. negundo* (2,89 мкг/г сухої речовини), тоді як в асиміляційних органах *A. hippocastanum* його вміст був мінімальним (0,40 мкг/г сухої речовини). Варто зазначити, що останній вид характеризувався також найнижчим концентруванням нікелю, тоді як *P. italica* накопичувала його утричі більше. Вміст кадмію у листках деревних видів коливався від 0,11 до 0,14 мкг/г сухої речовини.

Забруднення атмосферного повітря поблизу підприємства суспендованими твердими частками, до складу яких входять сполуки ВМ, що мають різну гідрофобність [3], обумовило підвищення концентрування металів у листках деревних рослин. Крім того, на здатність останніх поглинати ВМ впливають їх морфоанатомічні особливості, а саме опушеність і наявність клейких компонентів (смола, слизу, терпенів) на поверхні кутикули [7].

Встановлено, що в асиміляційних органах вивчених видів у зоні дії викидів підприємства найінтенсивніше акумулювався цинк (табл. 1). Максимальна його кількість містилась у листках *P. italica* (Z^p_n у 5,4–10 разів перевищував показники інших видів), що узгоджується з попередньо отриманими даними Гришка і Данильчука та Todeschini, якими показана аналогічна закономірність для тополь у зоні впливу викидів гірничо-збагачувальних фабрик у м. Кривий Ріг (Україна) та хімічного заводу у м. Алессандрія (Італія) [10, 27]. Висока здатність цинку до біоконцентрації у рослинах пояснюється тим, що він є вираженим елементом-біофілом і бере участь у багатьох процесах метаболізму. Його розчинні форми доступні для рослин, а поглинання відбувається методом активного транспорту крізь клітинну мембрану за допомогою білків-переносників (CDF- та ZIP-транспортерів) [26, 31].

Порівняно з контролем темпи накопичення свинцю в листках деревних рослин в умовах забруднення зростали більш ніж утричі (табл. 1). Причому як за абсолютними, так і за відносними показниками високий його вміст був у *P. italica* і *A. negundo* (14,03 і 10,25 мкг/г сухої речовини відповідно). Кадмій акумулювався максимально інтенсивно в листках *P. italica* (Z^p_n у 1,5 разу вищий, ніж для інших видів). Найбільша кількість нікелю у листках була характерною для *A. hippocastanum* (Z^p_n – 4,5). Такий високий ступінь внутрішньотканинного забруднення нікелем можна пояснити, зокрема, його синергізмом з іншими елементами [32].

Рослини у промислових умовах змушені пристосовуватися до хронічної дії підвищених концентрацій токсичних речовин у повітрі та ґрунтах, реалізуючи певні адаптаційні стратегії на фізіолого-біохімічному рівні. Провідним показником інтенсивності стресового впливу на живі організми за дії важких металів вважаються продукти пероксидного окиснення ліпідів (ПОЛ), які, крім того, виконують роль (принаймні первинні продукти) каталізаторів процесу і забезпечують його самопришвидшення. Найімовірніше, їх певний рівень є сигналом запуску адаптаційних механізмів послаблення токсичної дії ВМ на рослини на рівні надходження до клітини, активації антиоксидантних систем захисту, їхньої компартменталізації у цитозолі та ін. [11, 43].

Результати досліджень вмісту вторинних продуктів ПОЛ (рис. 1) доводять, що вільнорадикальні процеси найінтенсивніше відбувались у листках інтактних рослин *A. negundo* (кількість ТБК-активних продуктів перевищувала показники інших видів удвічі). Встановлений факт, на нашу думку, не стільки пояснюється більшими темпами біологічної акумуляції ВМ, скільки має видоспецифічний характер.

Як видно з рис. 1, кількість ТБК-активних продуктів у листках деревних рослин за умов поліелементного забруднення перевищувала їх вміст у тканинах контрольних рослин. Встановлено, що для виду з найвищим рівнем акумуляції більшості ВМ (*P. italica*) характерним був доволі низький вміст ТБК-активних сполук, який не перевищував показник контрольних рослин більш ніж у 1,5 разу. На нашу думку, це можна пояснити підвищеною інтенсивністю функціонування антиоксидантних систем у тополь, порівняно з іншими видами [26].

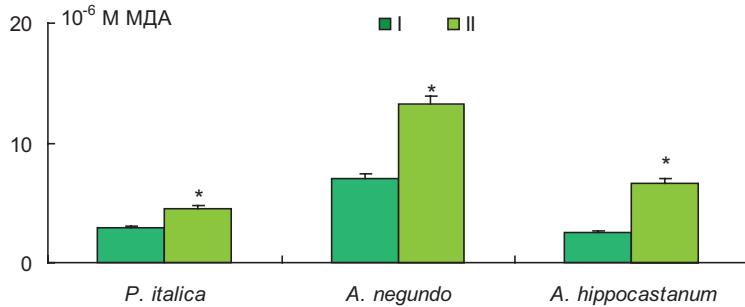


Рис. 1. Вміст ТБК-активних продуктів у листках деревних рослин (10^{-6} М МДА/мг білка): I – умовний контроль; II – зона сильного забруднення; * – статистично достовірна різниця щодо контролю за $p < 0,05$

Fig. 1. The content of TBA-active products in leaves of woody plants (10^{-6} M MDA/mg protein): I – conditional control; II – strong pollution zone; * – statistically significant difference relative to control $p < 0.05$

Видоспецифічно поводиться й *A. negundo*, у якого при середніх темпах біологічної акумуляції ВМ процеси ПОЛ інтенсифікувалися практично удвічі. Найістотніше зростання вмісту ТБК-активних сполук (майже втричі) за низького рівня токсикантів в асиміляційних органах у зоні промислового забруднення було властиве для *A. hippocastanum*. Зазначене, швидше за все, пояснює належність цього виду, на думку багатьох дослідників, до групи нестійких до забруднення видів [8, 17, 38].

У відповідь на дію стресових чинників у рослин відбуваються адаптаційні зміни насамперед у листках, котрі безпосередньо контактують з поллютантами. Особливу роль при цьому відіграє кутикула, яка на поверхні листка формує непроникний бар'єр для багатьох речовин і захищає внутрішньотканинне середовище від ультрафіолетового опромінення та проникнення патогенних мікроорганізмів [4, 18]. Залежно від фази розвитку і місця зростання на поверхні кутикули листків деревних рослин формується шар кутикулярних (поверхневих) ліпідів [28]. Він не є однорідним, а складається з аморфних, вбудованих у кутин (в основному інтракутикулярних ліпідів), і кристалічних зон (переважно епікутикулярних ліпідів) [37]. Кутикулярні ліпіди є складною сумішшю жирних кислот, вуглеводнів, альдегідів, спиртів, складних етерів, алканів, вторинних спиртів, кетонів, а також тритерпеноїдів, токоферолів, стеринів, флавоноїдів, кумаринів [33, 34]. Кількість кожного класу речовин і пропорції різних молекулярних сполук залежать від виду й органів рослини [19], а також від фаз їх онтогенетичного розвитку [34]. В умовах пристосування до чинників зовнішнього середовища відбувається певна трансформація складу поверхневих ліпідів, що може призводити до змін гідрофобності поверхневого шару кутикули [9, 18, 42].

Аналіз хімічного складу поверхневого шару кутикули листків деревних рослин дав змогу виявити як видоспецифічні його особливості, так і суттєві зміни за промислового забруднення. Так, кутикулярні ліпіди листків *A. hippocastanum* як у контролі, так і в умовах забруднення представлені широким спектром сполук: простими фенілпропаноїдами, цинаматами, кумаринами, аліфатичними алкеновими кислотами, флаван-3-,4-олами, стигмастановими й ергостановими стероїдами, терпеноїдами (рис. 2, табл. 2). Reina-Pinto та Yephremov [39] у інтактних рослин роду *Arabidopsis* серед компонентів кутикулярних ліпідів ідентифікували тритерпеноїди, фенілпропаноїди і флавоноїди.

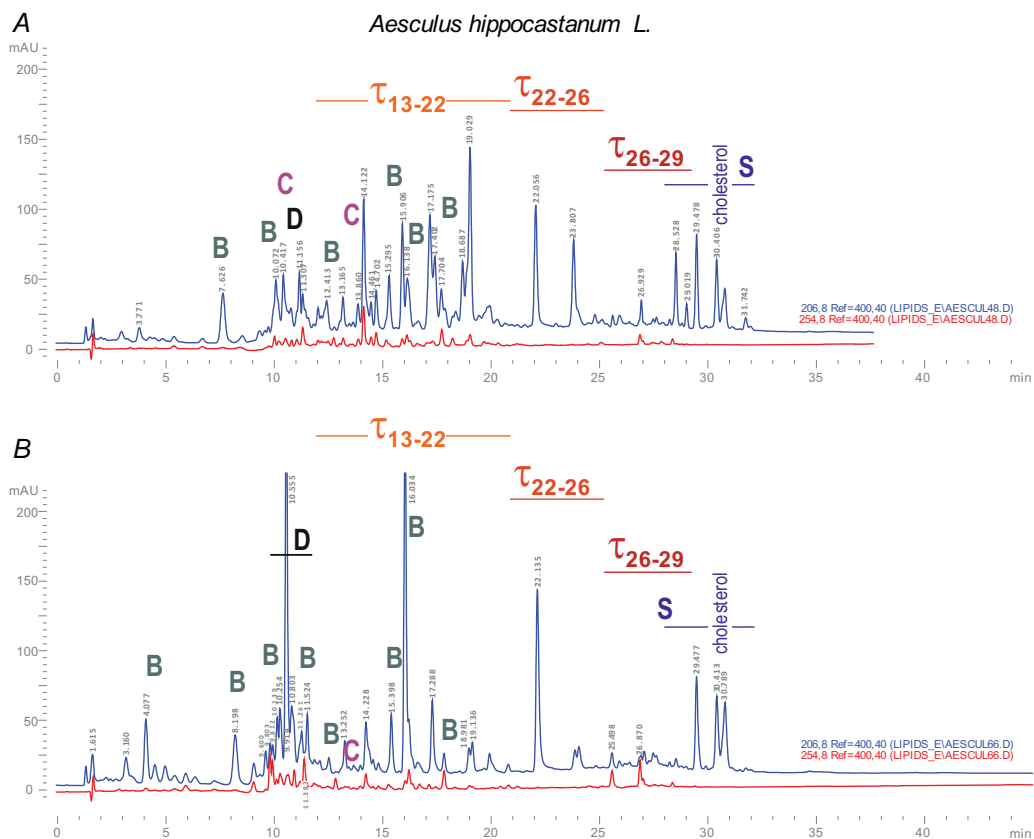


Рис. 2. Хроматографічні профілі компонентів поверхневого шару кутикули листа *A. hippocastanum*: А – контроль; В – зона сильного забруднення. Інші позначення див. табл. 2

Fig. 2. Chromatographic profiles of the leaves surface cuticle components *A. hippocastanum*: А – conditional control; В – zone of strong pollution. Other designations see Table 2

У промислових умовах у листках *A. hippocastanum* у 6 разів знижувався вміст простих фенілпропаноїдів і цинаматів (похідних коричної й оксикоричної кислот). Майже удвічі зменшувалася кількість аліфатичних алкенових кислот. Натомість рівень флаван-3,4-олів і проантоціанідинових флавоноїдів зростав у 3,2 разу, до того ж їхній якісний склад урізноманітнювався (табл. 2, рис. 2). Встановлений факт, ймовірно, пов'язаний з тим, що флавоноїди потрапили в екстракційну суміш з більш глибоких шарів мезофілу листків унаслідок порушення цілісності кутикулярного шару і, як наслідок, зниження захисних функцій організму [12].

У роботі Buschhaus і Jetter [20] особливу увагу приділено визначенню тритерпеноїдів у листках інтактних квітничково-декоративних рослин наприкінці літнього періоду, адже саме ці сполуки у багатьох видів рослин визначають кристалічну структуру кутикулярних ліпідів. За даними нашого дослідження, в листках контрольних рослин *A. hippocastanum* чітко виділялися терпеноїди, ергостанові стероїди та холестерин (рис. 2), що, ймовірно, пов'язане з видоспецифічністю формування поверхневого шару листків у цього виду [41]. За промислового забруднення відбувалося зростання кількості середньополярних і низькополярних

терпеноїдів у 1,5 та 1,2 разу відповідно, тоді як кількість стеринів, зокрема холестерину, зменшувалась на 5–8 % щодо інтактних рослин (табл. 2, рис. 3). Крім того, варто зазначити, що за таких умов поряд із холестерином виділявся і його гомолог, який ще потребує ідентифікації. Вищевстановлені перебудови ліпідних компонентів поверхневого шару кутикули листків *A. hippocastanum* за поліелементного забруднення певною мірою впливають на її агрегатний стан і можуть обумовлювати нижчу фізіологічну стійкість зазначеного виду порівняно з іншими.

Таблиця 2. Узагальнені зміни компонентного складу поверхневого шару кутикули листків деяких деревних рослин згідно з міжнародними базами даних [24, 25]

Table 2. Summarized changes in the content of the leaves cuticle surface layer in some woody plants in accordance with international databases [24, 25].

Компоненти	Позначення на рис. 2, 3, 4	<i>Acer negundo</i>		<i>Aesculus hippocastanum</i>		<i>Populus italica</i>	
		I	II	I	II	I	II
Прості ароматичні сполуки й феноли; бензильні спирти, бензойні й фенілоцтові кислоти, бензальдегіди, арилкетони	A, AA					+	+++++++
Прості фенілпропаноїди; цинамати (похідні коричної й оксикоричних кислот), кон'югати з аліфатичними спиртами та гемітерпеноїдами; ди- й тригідрокси-кумарини	C			+++++	+	+++	+
Аліфатичні алкенові кислоти, ефіри та лактони	B			+++++++	++++		
Флавоноїди: флаванони, флавонони, флавоноли, дегідрофлавоноли, халкони, дегідрохалкони	F, F1, F2	+	++				
Флаван- 3-,4-оли та проантоціанідинові флавоноїди	D			+++	+++++++		
Середньополярні терпеноїди	τ13–22	++++	++	+++++	+++++++	+++++	++++
Низькополярні терпеноїди	τ22–26	++	+++++	++++	+++++	++	+++++
Неполярні терпеноїди	τ26–29	+	+++++++	++	+		
У тому числі:							
олеананові тритерпеноїди	To	+++	+++++				
тетратерпеноїди	T4	++	+++++				
Стерини, стигмастанові, ергостанові стероїди (виключаючи вітаноліди й бразиноліди)	S	++++	++++	+++++	+++++		

Примітки: I – умовний контроль, II – зона сильного забруднення. Відносний вміст речовин вказаний за 10-бальною шкалою (+++++++ – є приблизною оцінкою вмісту 1000 ppm і вище)

Comments: I – conditional control; II – strong pollution zone. The relative content of compounds specified on a 10-point scale (+++++++ - average estimation of content of 1000 ppm and higher)

У поверхневому шарі кутикули листків контрольних рослин *A. negundo* з-поміж типових речовин для цього виду [26] ідентифікували багато сполук різних класів терпеноїдів, серед яких видоспецифічні олеананові тритерпеноїди і тетратерпеноїди, а також стерини (рис. 3, табл. 2). Крім того, *A. negundo* характеризували як продуцент значної кількості флавоноїдів: флаванонів, флавононів, флавонів та ін.

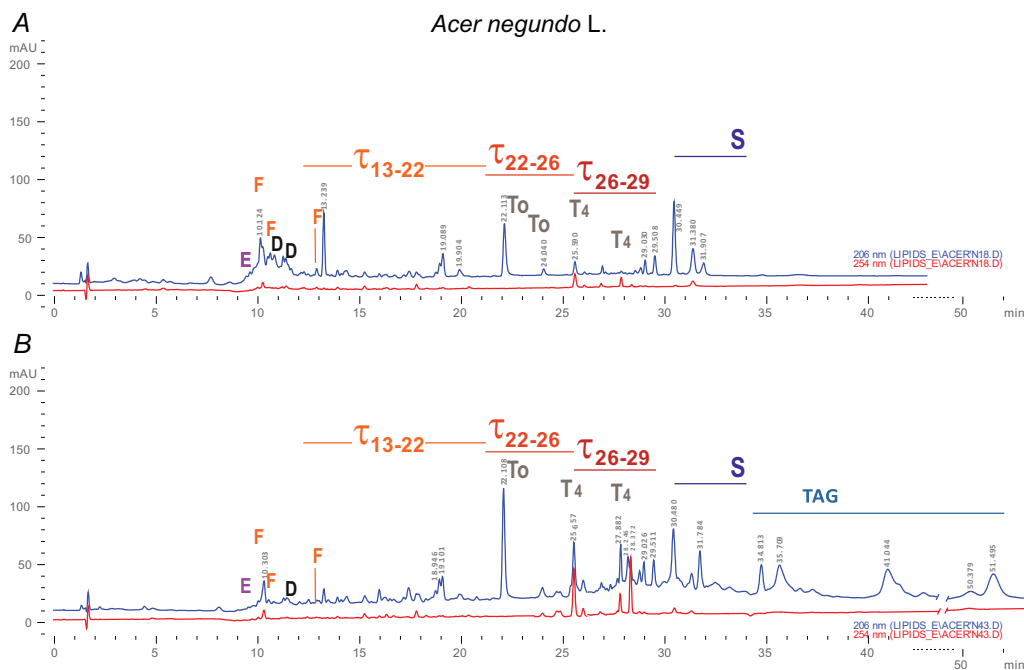


Рис. 3. Хроматографічні профілі компонентів поверхневого шару кутикули листа *A. negundo*: А – контроль; В – зона сильного забруднення. Інші позначення див. табл. 2

Fig. 3. Chromatographic profiles of components of the leaves surface cuticle *A. negundo*: A – conditional control; B – strong pollution zone. Other designations see Table. 2

У змінених умовах довкілля в листках *A. negundo* майже утричі зменшувався вміст середньополярних терпеноїдів, тоді як кількість низькополярних і неполярних терпеноїдів, навпаки, зростала у 3,5 і 8 разів відповідно (табл. 2, рис. 3). До того ж збільшувалася у 2 та 3,5 разу, відповідно, концентрація характерних для роду *Acer* олеананових тритерпеноїдів і тетратерпеноїдів. Згадані вище кількісні перебудови свідчать про фізіологічну адаптацію листків *A. negundo* до дії ВМ, завдяки збільшенню в'язкості поверхневого шару кутикули листків.

Рівень флавоноїдів серед кутикулярних ліпідів *A. negundo* в умовах забруднення перевищував удвічі такий у інтактних рослин (рис. 3, табл. 2), що, скоріш за все, свідчить про пошкодження цілісності кутикулярного шару внаслідок дії стресових чинників. Останнє свідчення підтверджує ще й факт, що в промислових умовах у листках цього виду ідентифікували тригліцериди. Отримані результати збігаються з твердженнями Mankovska і Yang [35, 43], за якими той чи інший якісний склад кутикулярних ліпідів у змінених умовах довкілля є спеціалізованою пристосувальною ознакою, що належить певним видам.

Стосовно стеринів і групи стигмастанових та ергостанових стероїдів, було встановлено незначне, порівняно з контролем, зменшення їх вмісту, що вказує на перебудову поверхневого шару кутикули у стресових умовах, адже стерини поряд з тритерпеноїдами відіграють роль регулятора, який забезпечує агрегатний стан кутикулярних ліпідів [21]. Такі ж тенденції показано у дослідженнях Sachse зі спів-авторами [40], де представлено мінливість стероїдів у кутикулярних восках листків популяцій *Fagus sylvatica* і *Acer pseudoplatanus*, що ростуть поблизу промислових підприємств.

Серед ліпідних компонентів поверхневого шару кутикули листків контрольних рослин *P. italica* переважали прості ароматичні сполуки й феноли (видоспецифічні для даного виду [23]), прості фенілпропаноїди й цинамати (похідні коричної й оксикоричної кислот), ди- й тригідрокси-кумарини, середньополярні та низькополярні терпеноїди (табл. 2, рис. 4).

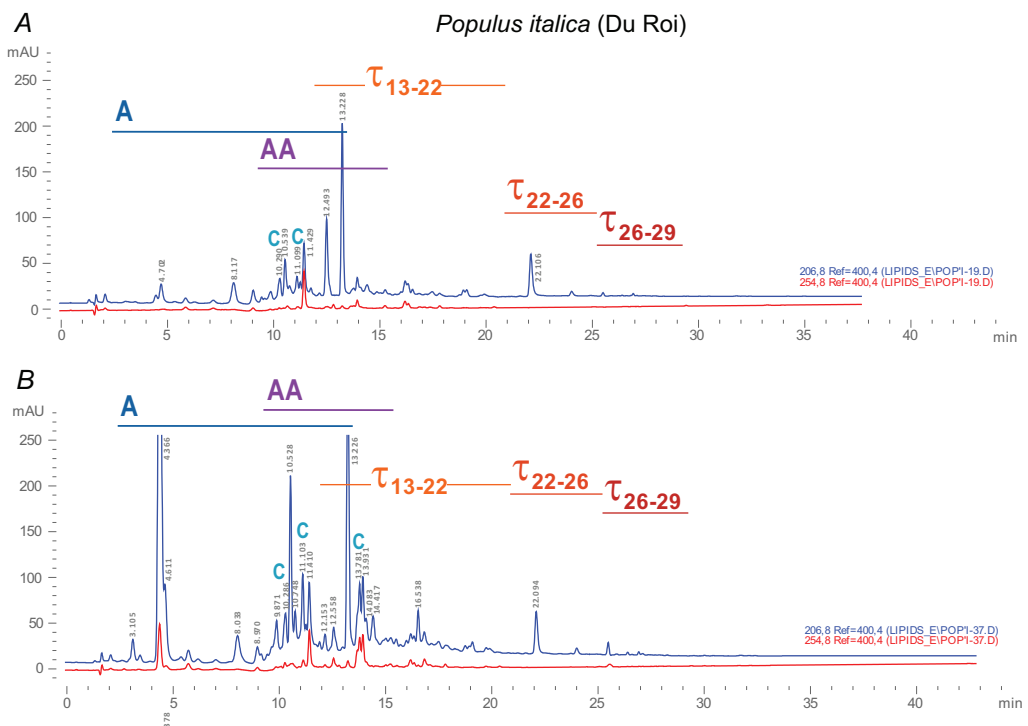


Рис. 4. Хроматографічні профілі компонентів поверхневого шару кутикули листа *P. italica*: А – контроль; В – зона сильного забруднення. Інші позначення див. табл. 2

Fig. 4. Chromatographic profiles of components of the leaves surface cuticle *P. italica*: А – conditional control; В – strong pollution zone. For other designations see Table 2

За умов сильного забруднення в поверхневому шарі кутикули листків *P. italica* збільшується майже в 9 разів порівняно з контрольними рослинами вміст простих ароматичних сполук і фенолів, що узгоджується з даними досліджень Mankovska зі співавторами для *Populus tremuloides* [35]. Концентрація ж простих фенілпропаноїдів і цинаматів (похідних коричної й оксикоричної кислот), навпаки, зменшується утричі.

Щодо кількісних змін терпеноїдів у листках *P. italica* в промислових умовах спостерігали схожу з *A. negundo* тенденцію – зростання концентрації низькополярних терпеноїдів (у 2,5 разу перевищували контрольні показники) та зменшення вмісту середньополярних терпеноїдів, однак темпи таких пристосувальних змін були трохи нижчими.

ВИСНОВКИ

З'ясовано, що наприкінці вегетаційного періоду в усіх видів у промислових умовах максимально інтенсивно акумулювався цинк. Найвищий фітоекстракційний потенціал ВМ мав *P. italica*, тоді як *A. negundo* і *A. hippocastanum* притаманним був середній коефіцієнт накопичення ВМ.

Встановлено, що за поліелементного забруднення довкілля достатньо низька інтенсивність вільнорадикальних процесів у разі високого рівня накопичення ВМ спостерігали в листках *P. Italica*, тоді як навіть незначний вміст токсикантів у асиміляційних органах *A. hippocastanum* призводив до інтенсифікації ПОЛ, про що доводить зростання кількості ТБК-активних продуктів більш ніж утричі.

У відповідь на стресову дію ВМ відбуваються перебудови у складі поверхневого шару кутикули листків деревних рослин, насамперед серед терпеноїдів. Причому серед досліджуваних видів *A. negundo* характеризувався більш різноманітним спектром терпеноїдних сполук. Загальною особливістю для *A. negundo* і *A. hippocastanum* (види зі середнім коефіцієнтом накопичення важких металів) було підвищення вмісту практично всіх груп терпеноїдів, а особливо середньополярних. Натомість у виду з високим фітоекстракційним потенціалом переважної більшості важких металів (*P. italica*) спостерігали, навпаки, зменшення їхньої кількості. На нашу думку, вивчення вмісту і фракційного складу поверхневих ліпідів кутикули листків за дії ВМ дасть змогу поглибити уявлення про механізми адаптації рослин в умовах техногенного забруднення навколишнього середовища.

IN MEMORIAN

Автори статті зі смутком сповіщають, що відійшов із життя наш колега і співавтор Грахов Володимир Павлович, кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник відділу алелопатії та центру колективного користування ВЕРХ Національного ботанічного саду ім. М.М. Гришка НАН України. У статті він був відповідальним за профілювання компонентів кутикулярних ліпідів листків деревних рослин та подальшу інтерпретацію отриманих даних. Участь Володимира Павловича у спільній роботі високо оцінюється авторами.

1. *Batsmanova L.M., Grudina N.S., Storozhenko V.O.* et al. Adaptive reactions of different ecotypes of winter wheat plants upon hydrogen peroxide action. **Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants**, 2010; 42(2): 163–168. (In Ukrainian).
2. *Berzenina O.V., Shtemenko N.I., Shepelenko V.M.* Methods of research of surface lipids in plants. **Bulletin of Dnepropetrovsk University. Biology. Ecology**, 2002; 10(1): 104–108. (In Ukrainian).
3. *Bessonova V.P., Zaytseva I.A.* The content of heavy metals in leaves of arboreal plants in the conditions of different industrial contaminations. **Questions of Bioindication and Ecology**, 2008; 13(2): 62–77. (In Ukrainian).

4. *Bukharina I.L.* Ecological-biological features of adaptation of wood plants in conditions of the city environment. **Problems of Applied Ecology. Proceedings of the Samara Scientific Center of the of the RAS**, 2008; 10(2): 607–612. (In Russian).
5. *Gryshko V.M., Syschykov D.V., Piskova O.M.* et al. **Heavy metals: entering to soils, translocation in plant and ecological denger** Donetsk: Donbas, 2012. 303 с. (In Ukrainian).
6. *Vetchinnikova L.V., Shulyakovskaya T.A., Kanyuchkova G.K.* Fatty acid composition of total lipids of *Betula pendula* Roth. and *B. pubescens* Ehrh. in Karelia. **Plant Resources**, 2000; 36(2): 85–92. (In Russian).
7. *Ginijatullin R.H.* Biopreservation metals overground bodies of a Poplar in conditions technogenic of pollution. **Bulletin of Moscow State Forest Institute – Forest Herald**, 2007; 1: 53–56. (In Russian).
8. *Gladkov E.A.* Influence of a complex interaction of heavy metals on plants cities. **Ecology**, 2007; 1: 71–74. (In Russian).
9. *Glukhov O.Z., Safonov A.I., Khizhnyak N.A.* **Phytoindication of metal pressure in industrial-transformed environment** Donetsk: Nord-Press, 2006. 360 pp. (In Ukrainian).
10. *Gryshko V.N., Danilchuk A.V.* Contents of heavy metals and peroxide lipids oxidation products at Poplars in the conditions of contamination. **Plant Introduction**, 2004; 2: 54–59. (In Ukrainian).
11. *Grodzinskiy D.M.* **Adaptive strategies of plant physiological processes**. Kyiv: Naukova Dumka, 2012. 302 p. (In Ukrainian).
12. *Belemets N.M., Grakhov V.P., Fedoronchuk M.M.* et al. Study on the secondary metabolites of xerophytic species of *Spiraea* L. (Rosaceae) genus from Ukraine flora. **The Journal of V.N.Karazin Kharkiv National University. Series: Biology**, 2014; 21(1112): 154–161. (In Ukrainian).
13. *Dospechov B.A.* **Filed experiment methodic with statistial processing**. Moscow: Agropromizdat, 1985. 351 p. (In Russian).
14. *Ilyin V.B., Stepanova M.D.* Relative indicators of pollution in the soil-plant system. **Soil Science**, 1979; 11: 61–67. (In Russian).
15. **Determination of heavy metals in agriculture soils and plant cultivation products. Manual**. Moscow: B.i., 1989. 62 p. (In Russian).
16. *Musienko M.M., Parshikova T.V., Slavniy P.S.* **Spectrophotometric methods in the practice of physiology, biochemistry and ecology of plants**. Kyiv: Fitosotsiotsentr, 2001. 200 p. (In Ukrainian).
17. *Ali H., Khan E., Sajad M.A.* Phytoremediation of heavy metals – concepts and applications. **Chemosphere**, 2013; 91 (7): 869–881.
18. *Vigh L., Tobrok Z., Kovacs E.* et al. Biochemical and cellular mechanisms of stress tolerance in plants. **NATO ASI Series, Berlin-Verlag**, 1994; 86: 77–85.
19. *Buschhaus Ch., Herz H., Jetter R.* Chemical composition of the epicuticular and intracuticular wax layers on adaxial sides of *Rosa canina* leaves. **Annals of Botany**, 2007; 100: 1557–1564.
20. *Buschhaus Ch., Jetter R.* Composition differences between epicuticular and intracuticular wax substructures: How do plants seal their epidermal surfaces? **Journal of Experimental Botany**, 2011; 62 (3): 841-853.
21. *Chortyk O.T., Yates I.E., Reilly C.C.* Changes in Cuticular Compounds of Developing Pecan Leaves. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, 1995; 120(2): 329–335.
22. *Clemens S.* Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, 2006; 88: 1707–1719.
23. *Chunlong Ch., Song L., Rongsu L.* et al. Concentration of phenolic compounds of *Populus euphratica* and soil water contents in Ejina oasis, Inner Mongolia, China. **Acta Ecologica Sinica**, 2008; 28(1): P. 69–75.

24. **Dictionary of Natural Products** (Chapman & Hall/CRC Informa, London), 2005. ver. 14.1.
25. **Dictionary of Natural Products** (Chapman & Hall/CRC, Hampden Data Services Ltd.), 2007. ver. 15.
26. Emamverdian A., Ding Yu., Mokhberdorani F., Xie Yi. Heavy Metal Stress and Some Mechanisms of Plant Defense Response. **The Scientific World Journal**, 2015; Article ID 756120: 18 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/756120>.
27. Todeschini V., Lingua G., D'Agostino G. et al. Effects of high zinc concentration on poplar leaves: a morphological and biochemical study. **Environmental and Experimental Botany**, 2011; 71(1): 50–56.
28. Forster W.A. **Mechanisms of cuticular uptake of xenobiotics into living plants**: Dissertation zur Erlangung des Naturwissenschaftlichen Doktorgrades. Würzburg, 2006. 147 p.
29. Gill S.S., Tuteja N. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, 2010; 48: 909–930.
30. Greenberg Ch.S., Gaddock Rh.R. Rapid single step membrane proteins assay. **Clinical Chemistry**, 1982; 28 (7): 1726–1728.
31. Guillermo S.-M.E., Cogliatti D.H. The regulation of zinc uptake in wheat plants. **Plant Sciences**, 1998; 137(6): 1–12.
32. Khan M.R., Khan M.M. Effect of varying concentration of Nickel and Cobalt on the plant growth and yield of Chickpea. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, 2010; 4(6): 1036–1046.
33. Koch K., Bhushan B., Ensikat H.-J., Barthlott W. Self-healing of voids in the wax coating on plant surfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, 2009; 367: 1673–1688.
34. Kunst L., Samuels A.L. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. **Progress in Lipid Research**, 2003; 42: 51–80.
35. Mankovska B., Oszlanyi J., Karnosky D.F. Long term study of greenhouse gases influence on epicuticular waxes of *Populus tremuloides* Michx. **Ekológia (Bratislava)**, 2012; 31(4): 355–369.
36. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 2010; 8(3): 199–216.
37. Schweizer P., Felix G., Buchala A. et al. Perception of free cutin monomers by plant cells. **Plant Journal**, 1996; 10: 331–341.
38. Petrova S., Yurukova L., Velcheva I. Possibilities of using deciduous tree species in trace element biomonitoring in an urban area (Plovdiv, Bulgaria). **Atmospheric Pollution Research**, 2014; 5: 196–202.
39. Reina-Pinto J.J., Yephremov A. Surface lipids and plant defense. **Plant Physiology and Biochemistry**, 2009; 47: 540–549.
40. Sachse D., Kahmen A., Gleixner G. Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (*Fagus sylvatica* and *Acer pseudoplatanus*). **Organic Geochemistry**, 2009; 125: 323–333.
41. Schrick K. Sterol biosynthesis and putative lipid/sterol binding domains in plant transcription factors. **17 International Symposium on Plant Lipids (July 16–21, 2006)**. Talks, 2006: 25.
42. Wetzel R.G., Hatcher P.G., Bianchi Th.S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. **Limnology & Oceanography**, 1995; 40(8): 1369–1380.
43. Yang Z., Chu C. Towards in understanding plant response to heavy metal stress. **Abiotic Stress in Plants – Mechanisms and Adaptations** Shanghai. China: In Tech, 2011: 59–78.

THE SPECIES SPECIFICITY CHANGES CUTICULAR LIPIDS AND LIPID PEROXIDATION PROCESSES IN LEAVES OF WOODY PLANTS IN INDUSTRIAL ENVIRONMENTS

O. M. Zubrovskaya, V. M. Gryshko

*Kryvyi Rig Botanical Garden, NAS of Ukraine, 50, Marshak St., Kryvyi Rig UA-50089, Ukraine
e-mail: zubrovskaya@ukr.net*

It was found that in the industrial conditions all species at the end of vegetation period most intensively accumulate zinc. The highest phytoextraction capacity for most heavy metals was in *P. italica*, whereas *A. negundo* and *A. hippocastanum* was characterized by average rate of heavy metals accumulation. Polyelement environmental pollution is excessive accumulation of heavy metals in leaves of woody plants resulted in the lipid peroxidation activation. A slight increase in the *P. italica* leaves TBA-active compounds content at the high level of heavy metals accumulating evidence of sufficient low intensity of free radical processes in their cells. On the other hand, referred toxicants, even at minimal concentrations, led to intensification of lipid peroxidation in assimilation organs *A. hippocastanum*, as shown by over 3 times increase in the contents of TBA-active products. In response to the heavy metals, stressful effects occur restructuring in composition of the leaves cuticle surface layer of woody plants. Enough informative indicator of the crystal structure of the cuticle surface lipids are terpenoids. Moreover, *A. negundo* was characterized by a variety of terpenoid compounds range. A common feature for species with an average rate of majority toxins accumulation was an increased content of almost all groups of terpenoids and especially medium-polar. In *P. italica* (species with a high phyto extraction potential of studied heavy metals) their amount decreased.

Keywords: heavy metals, TBA-active products, cuticle, terpenoid compounds.

ВИДОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КУТИКУЛЯРНЫХ ЛИПИДОВ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В ЛИСТЯХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

O. H. Zubrovskaya, V. H. Gryshko

*Криворожский ботанический сад НАН Украины
ул. Маршака, 50, Кривой Рог 50089, Украина
e-mail: zubrovskaya@ukr.net*

Показано, что в промышленных условиях у всех видов в конце вегетационного периода максимально интенсивно аккумулировался цинк. Самый высокий фитоэкстракционный потенциал большинства тяжелых металлов имел *P. italica*, тогда как для *A. negundo* и *A. hippocastanum* характерен был средний коэффициент накопления тяжелых металлов. При полиэлементном загрязнении среды чрезмерная аккумуляция тяжелых металлов в листьях древесных растений активировала процессы перекисного окисления липидов. Незначительное увеличение в листьях *P. italica* содержания ТБК-активных соединений при высоком уровне накопления тяжелых металлов свидетельствовало о достаточно низкой интен-

сивности свободнорадикальных процессов в их клетках. С другой стороны, упомянутые токсиканты, даже в минимальных концентрациях, приводили к интенсификации перекисного окисления липидов в ассимиляционных органах *A. hippocastanum*, на что указывает повышение содержания ТБК-активных продуктов более чем в 3 раза. В ответ на стрессовое воздействие тяжелых металлов происходят перестройки в составе поверхностного слоя кутикулы листьев древесных растений. Информативным показателем состояния кристаллической структуры поверхностных липидов кутикулы являются терпеноиды. Причем *A. negundo* характеризовался более разнообразным спектром терпеноидных соединений. Общей особенностью для видов со средним коэффициентом накопления большинства токсикантов было увеличение содержания практически всех групп терпеноидов, а особенно среднеполярных. В отличие от этого, у *P. italica* (вида с высоким фитоэкстракционным потенциалом исследуемых тяжелых металлов) их количество, наоборот, уменьшалось.

Ключевые слова: тяжелые металлы, ТБК-активные продукты, кутикула, терпеноидные соединения.

Одержано: 10.11.2016