
ОГЛЯДИ ЛІТЕРАТУРИ

© Барна О.М., Кірган А.В.

УДК 574: 58.02

*Антоняк Г. Л., Мамчур З. І., *Першин О. І., Бубис О. Є., Кордош Т. В.*

БИОЛОГІЧНА ДОСТУПНІСТЬ МЕТАЛІВ ТА ЇХ АКУМУЛЯЦІЯ В ТКАНИНАХ РОСЛИН

Львівський національний університет імені Івана Франка (м. Львів)

*Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького (м. Львів)

cantwo@ukr.net

Дослідження є фрагментом НДР кафедри екології Львівського національного університету імені Івана Франка «Моніторинг та різномірневіоіндикаційна оцінка екологічного стану урбанізованих і техногенно трансформованих територій та акваторій Західної України», № державної реєстрації 0114U004241 і кафедри медичної біології, паразитології та генетики Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького «Дослідження функціонально-метаболічних резервів стрес-лімітуючих систем організму за екстремальних умов з метою виявлення ефективних способів їх корекції», № державної реєстрації 01110U000121.

Процеси індустріального розвитку та урбанізації, пов'язані з інтенсивним добуванням, переробкою та використанням металів, призвели до істотного збільшення їхнього розповсюдження в ґрунті, гідросфері та атмосфері [23, 25, 40]. Такі зміни супроводжуються посиленням впливу металів на біотичні компоненти природних екосистем, насамперед рослини, які, формуючи основу ланцюгів живлення, значною мірою визначають рівень поширення цих чинників у трофічних мережах.

Значну увагу наукової спільноти привертає вплив на рослини важких металів (атомною масою понад 40 а.о.м. [40] або питомою густиною понад 5 г/см³ [23]), які нині становлять велику групу техногенних полютантів навколишнього середовища. Відомо, що деякі з важких металів (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) є есенціальними мікроелементами, необхідними для росту і розвитку рослин; інші, такі як Hg, Pb, Cd, не беруть участі в метаболічних процесах, через що їх зараховують до неесенціальних металів [22, 25, 30]. За певних концентрацій метали обох груп виявляють токсичні ефекти щодо рослин [25]. Через те збільшення вмісту важких металів у педосфері може негативно позначатися на функціонуванні природних екосистем, у яких рослини є невід'ємною складовою. Водночас надлишок металів у ґрунтах зумовлює зменшення врожайності культурних рослин, погіршення якості рослинної продукції та потенційний ризик для здоров'я людей [17].

З іншого боку, важливою проблемою є дефіцит або обмежена біологічна доступність у ґрунті деяких металів-мікроелементів, що призводить до сповільнення росту рослин, збільшення їхньої вразливості до ураження патогенними мікроорганізмами [25]. Нестача есенціальних металів у тканинах рослин, що ростуть на таких ґрунтах, може супроводжуватись розвитком мікроелементозів у населення. По всьому світу трапляються райони, де переважають карбонатні (лужні) ґрунти з низькою біодоступністю Fe, Zn і Cu – мікроелементів, дефіцит яких відчуває майже третина жителів планети [5, 12, 55]. Тому актуальною проблемою дослідження чинників, які впливають на біодоступність металів у педосфері та здатність рослин до їхнього накопичення.

Метою роботи було проаналізувати сучасні наукові дані щодо біологічної доступності металів для рослин, процесів їхньої абсорбції, транспорту й акумуляції в рослинних тканинах, розглянути фітотоксичний вплив металів та захисні механізми рослин.

Розповсюдження у ґрунті і біодоступність металів. Концентрація важких металів у педосфері зазвичай коливається в широких межах – від < 1 мг/кг до 100 000 мг/кг і більше, залежно від конкретного металу, особливостей складу ґрунту, його генезису та географічного розташування, а також від рівня антропогенної діяльності [28, 38]. Однак показник загального (валового) вмісту металів, який зазвичай використовують для характеристики якості ґрунту або ступеня його техногенного забруднення, недостатній для оцінки інтенсивності надходження у ґрунтові води та впливу металів на рослини та інші організми, для яких ґрунт є середовищем життя. Для прогнозування екологічних ефектів цих чинників необхідно враховувати мобільність у ґрунтового профілі та біологічну доступність металів, яка визначає рівень їхньої абсорбції у клітинах біоти [53]. Біологічна доступність залежить від хімічної форми металів і значною мірою регулюється наявністю їх у ґрунтового розчині у формі іонів, які можуть транспортуватись крізь плазматичну мембрану клітин кореня [4, 55].

У модельних дослідженнях показано, що іонна форма металів визначає не лише рівень їхнього поглинання із середовища ґрунту, а й мобільність і токсичність у тканинах рослин [37]. Однак значна частина есенціальних металів перебуває у педосфері в нерозчинній формі, що робить їх недоступними для поглинання в клітинах кореневої системи. Так, Zn і Cu адсорбуються на глинистих частинках, зв'язуються з CaCO_3 або органічними речовинами, а Fe переважно міститься в складі гідроксидів, особливо в ґрунтах із високим рівнем рН [2, 30].

Хімічні та біологічні процеси, які відбуваються в ризосфері й на поверхні кореня, можуть збільшувати вміст розчинної форми металів у середовищі росту рослин. Зокрема, збільшенню розчинності Fe сприяє функціонування мембранних H^+ -АТФаз, які переміщують в ризосферу протони, зменшуючи рН середовища і створюючи умови для вивільнення Fe^{3+} з нерозчинного гідроксиду [36]. Відтак за участю мембранної Fe (III)-хелатредуктази Fe^{3+} відновлюється до Fe^{2+} , що транспортується в клітини кореня дводольних рослин за допомогою білків-переносників [15]. Підкислення середовища сприяє вивільненню з нерозчинних сполук і катіонів інших металів (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^+), які зв'язуються з мембранними транспортними білками і абсорбуються в клітинах кореневої системи [36].

Відомо, що рослини здатні поглинати метали з ґрунту й у формі хелатів із органічними сполуками [42, 49]. Тому для повнішого аналізу біодоступності металів використовують модель біотичних лігандів (BLM), у якій враховують процеси асоціації металу з розчинними органічними речовинами, показник рН та конкурентні відносини між катіонами важких металів і наявними в середовищі іншими катіонами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) під час зв'язування з лігандами і транспорту в клітину кореня [27, 51].

Природними хелаторами металів є деякі компоненти ексудатів кореня, зокрема, низькомолекулярні органічні кислоти, які підвищують біодоступність Fe, Zn, Cu, Mn, збільшуючи їхню розчинність і мобільність у ризосфері рослин [14]. Ці кислоти сприяють десорбції з компонентів ґрунту і поглинанню в корені також і неесенціальних металів (Cd, Pb) [39].

Рослини злаків виділяють у ризосферу фітосидерофори – мугінеїнову кислоту (МК) та її похідні [35, 52]. Через високу спорідненість з іонами Fe^{3+} , ці хелатори істотно збільшують біодоступність Феруму в лужних ґрунтах. У комплексі з фітосидерофорами Fe^{3+} абсорбується в клітини кореня за участю мембранного YS1-транспортера [16]. Фітосидерофори здатні хелатувати й інші метали (Cu, Mn, Zn), причому за дефіциту Fe або Zn інтенсивність синтезу МК в рослинах злаків зростає [49, 56].

Особливості біоаккумуляції металів у клітинах рослин. Після абсорбції з ґрунтового розчину у корені рослин метали транспортуються в радіальному напрямі до ксилеми та розподіляються між компонентами пагона [13]. У ксилемі катіони металів переміщуються за допомогою транспортних білків, розташованих у плазматичній мембрані клітин паренхіми стели. Зокрема, транспортери з родини P_{18} -АТФаз (AtHMA2 і AtHMA4) сприяють надходженню в ксилему Zn, Cu і Cd [49, 57], а феропортин AtFPN1 транспор-

тує Fe і Co [33]. Низка металів (Cu, Co, Ni, Cr, Cd, Pb), можуть накопичуватися в корені завдяки зв'язуванню із компонентами клітинних стінок в апопласті [41, 49]. Крім того, в апопласті кореня може формуватися тимчасове депо іонів Fe^{3+} , які поступово відновлюються до Fe^{2+} або зв'язуються з фітосидерофорами і вивільняються в ксилему за умов нестачі цього елемента в клітинах пагона [29]. Основна частка абсорбованих з ґрунту металів акумулюється в листках, які, крім того, поглинають метали, що потрапили на поверхню рослин з повітря [30]. Перед абсорбцією в листку метали перетворюються до біологічно доступної форми або проникають через продихи [46].

У процесах акумуляції металів у тканинах рослин виявляють видові відмінності. Загалом, за специфікою цих процесів рослини поділяють на три категорії: елімінатори (ексклудери), акумулятори й індикатори металів [7–9]. Рослини-індикатори часто використовують для екологічної оцінки стану педосфери, оскільки вміст металів у тканинах їхніх надземних органів віддзеркалює концентрацію металів у ґрунті [9]. Елімінатори характеризуються низьким рівнем поглинання металів або нагромаджують їх у корені, обмежуючи переміщення до пагона. Рослини-акумулятори здатні накопичувати метали в надземних органах у концентрації, яка значно перевищує їхній вміст у ґрунті [8]. Деякі види рослин специфічно акумулюють лише один метал, а інші – накопичують декілька металів.

Здатність рослин абсорбувати метали з ґрунту і накопичувати їх у корені або надземних органах можна оцінити за такими показниками, як коефіцієнт біологічного концентрування (КБК), коефіцієнт транслокації (КТ) та коефіцієнт біологічного поглинання (КБП) металів. КБК розраховують як співвідношення між концентрацією металу в корені рослини й в ґрунті; КТ – як співвідношення між вмістом металу у пагоні та корені рослини, а КБП – як відношення між концентрацією металу в пагоні рослини до вмісту металу в ґрунті [20, 48]. У рослин із високою здатністю до акумуляції металів КБП досягає значень 1–10 і більше [48].

Токсичність металів та захисні механізми рослин. Поглинання і транспорт металів у тканинах рослин може супроводжуватися токсичними ефектами у випадку порушення рівноваги між рівнем їхнього надходження та функціональним станом захисної системи клітин. до найважливіших наслідків такого дисбалансу належить розвиток оксидативного стресу через окиснювально-відновні властивості багатьох металів та їхню здатність продукувати активні форми кисню; інгібування антиоксидантних ензимів і виснаження вмісту неензимних антиоксидантів [1, 44, 50]. Оксидативний стрес, у свою чергу, може призводити і до метаболічних розладів, і до активації механізмів, які опосередковують захисну відповідь клітин [47]. Через дестабілізацію плазматичних мембран, пошкодження структури хлоропластів та інших органел оксидативний стрес може супроводжуватись змінами клітинного гомеостазу та концентрації життєво важливих іонів і субстратів, порушенням процесів асиміляції CO_2 , енергетичного метаболізму, дихання та синтезу макроергічних сполук [6, 44]. Водночас внаслідок активації сигнальних шляхів, задіяних у регуляції генів, що опосередковують ріст, диференціацію, апоптоз та некроз

клітин, медіатори зумовленого металами стресу можуть індукувати різноманітні реакції рослини на надлишок металів у клітинах рослин [24, 44]. Іншими ланками токсичної дії металів є безпосереднє зв'язування їхніх іонів із молекулами білків, заміна есенціальних металів на неесенціальні у структурі сполук, які забезпечують життєві функції рослинних клітин [47].

Захисні механізми, які функціонують у корені та компонентах пагона, уможливають безпечно для рослин депонування життєво необхідних металів і знешкодження неесенціальних елементів. Важливими ланками цих механізмів є екскреція надлишку металів, адсорбція їх на зовнішній поверхні клітинної стінки та секвестрація у вакуолях, зв'язування іонів металів з органічними лігандами, що запобігає прояву токсичних ефектів щодо основних цитоплазматичних компонентів та їхніх функцій [21, 30]. Такими лігандами є насамперед тіолвімісні пептиди (глутатіон, фітохелатини) та вільні амінокислоти. Хелатування металів за участю цих сполук зумовлюється їхньою спорідненістю до реакційно активних функціональних груп ($-SH$, $-NH_2$) [50]. Водночас у захисних механізмах задіяні специфічні металозв'язувальні цитозольні білки – металотіонеїни, вміст яких у клітинах багатьох рослин регулюється на генному рівні під впливом металів, особливо Cu , та інших медіаторів стресу [47]. Такі ефекти відіграють важливу роль у детоксикації металів, сприяючи толерантності рослин до збільшення їхнього рівня в клітинах.

Рослини – гіперакумулятори металів. Адаптаційні механізми, які дають змогу рослинам рости в металовмісних ґрунтах, акумулюючи важкі метали, нині привертають значну увагу наукової спільноти. Зокрема, це стосується рослин, відомих як гіперакумулятори металів, що можуть нагромаджувати їх у тканинах у високій концентрації без явних ознак фітотоксичності [26, 45]. до рослин-гіперакумуляторів належать і дикорослі види, і сільськогосподарські культури, однак найвиразніше процеси надмірного накопичення металів виявляються в ендемічних видів рослин, які ростуть на мінералізованих ґрунтах [8]. Здатні до вибіркової акумуляції металів рослини часто заселяють ґрунти, що вкривають металоносні породи, а також техногенні ґрунти, які формуються на територіях покинутих рудних копалень, шахтних відвалах тощо [10].

За визначенням, запропонованим у роботі [8], гіперакумуляторами можна вважати рослини, які накопичують (у перерахунку на масу сухої речовини) понад 1 000 мг/кг Cu , Co , Cr , Ni або Pb , понад 10 000 мг/кг Mn або Zn та понад 100 мг/кг Cd . Такий вміст металів на 2-3 порядки вищий, ніж у інших видів рослин, особливо тих, які ростуть на незабруднених ґрунтах. Спільними для рослин-гіперакумуляторів є такі ознаки: 1) КБП певного металу зазвичай перевищує одиницю, а в деяких випадках досягає дуже високих значень (50-100); 2) ефективний транспорт металу з кореня до пагона; 3) підвищена толерантність до наявності металу в ґрунті і внутрішньоклітинному середовищі [31].

На сьогодні відомо понад 400 видів рослин-гіперакумуляторів металів [8, 34]. Зокрема, велику кількість таких рослин виявлено в родині *Brassicaceae* – майже

25% представників цієї родини, які ростуть на різних континентах, є гіперакумуляторами Zn і Cd [8, 18]. до найвідоміших видів, здатних акумулювати метали в надмірній кількості, належить *Thlaspi caerulescens*, деякі екотипи якого накопичують до 30 000 мг/кг Zn і 1 000 мг/кг Cd у пагонах без проявів порушення життєвих процесів [11].

Досягнення в галузі молекулярної біології та геноміки впродовж останніх десятиріч роблять можливою ідентифікацію функціональних генів, експресія яких забезпечує стійкість рослин-акумуляторів та гіперакумуляторів до високого вмісту металів у внутрішньоклітинному середовищі [17, 32]. З'ясування механізмів металотолерантності є актуальною проблемою для наукового обґрунтування ролі рослин у процесах біологічної ремедіації ґрунтів та забруднених металами акваторій [3, 31, 32, 34]. Особливе значення для фіторемердіації має використання ендемічних видів рослин, які часто виявляють більшу здатність до виживання, росту і розмноження за умов зумовленого металами стресу, ніж рослини, що походять із районів з іншим компонентним складом ґрунту [31]. Разом із тим, з'ясування механізмів металотолерантності є вагомим умовою біофортифікації, яка передбачає створення сортів сільськогосподарських рослин, здатних акумулювати есенціальні метали, для збагачення раціону людини життєво необхідними мікроелементами [12, 43, 54]. Біофортифікацію розглядають як важливу стратегію боротьби з нестачею мікроелементів у населення, особливо в країнах із невисоким рівнем економічного розвитку. За оцінками ВООЗ, біофортифікація може допомогти видужуванню мільйонів людей, які страждають від анемії та інших захворювань, зумовлених дефіцитом мікроелементів [19].

Висновки. Антропогенне розповсюдження металів у ґрунті пов'язане з екологічним ризиком для наземних екосистем. Значною мірою це зумовлюється шкідливим впливом металів на рослини – невід'ємну складову екосистем. Надмірна акумуляція металів у тканинах рослин може супроводжуватись токсичними ефектами, які знижують їх життєздатність і продуктивність. Стратегія захисту рослинних клітин передбачає екскрецію надлишку металів, зв'язування їх із компонентами клітинної стінки, секвестрацію у вакуолях та асоціацію із органічними лігандами (тіолвімісні пептиди, амінокислоти, білки-металотіонеїни). У багатьох рослин, які ростуть на металовмісних ґрунтах, сформувались унікальні механізми, що забезпечують високу толерантність до дії металів і здатність накопичувати їх у тканинах у високій концентрації без проявів токсичності. Вивчення механізмів металотолерантності має важливе значення для практичного застосування рослин-акумуляторів та гіперакумуляторів металів.

Перспективи подальших досліджень. Продовження наукових досліджень у напрямі з'ясування процесів акумуляції металів у рослинних тканинах і механізмів стійкості рослин до впливу важких металів є перспективним з огляду на актуальність проблем фіторемердіації ґрунтів, забруднених металами техногенного походження, та селекції сортів, здатних накопичувати есенціальні мікроелементи, з метою поліпшення поживної цінності рослинних продуктів.

Література

1. Бубис О. Вплив кадмію, плумбуму і хрому (VI) на активність ензимів антиоксидантної системи в клітинах ряски (*Lemna minor* L.) / О. Бубис, Г. Антоняк // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2014. – Вип. 65. – С. 161–169.
2. Кураєва І.В. Форми знаходження важких металів у ґрунтах України / І.В. Кураєва, О.В. Яковенко, В.Ф. Філатов // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2013. – № 12. – С. 331–338.
3. Самохвалова В.Л. Біологічні методи ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами / В.Л. Самохвалова // Біологічні Студії (*Studia Biologica*). – 2014. – Т. 8, №1. – С. 217–236.
4. Allen H.E. Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants / H.E. Allen (ed.) // – SETAC Press, 2002. – 158 p.
5. Alloway B.J. Zinc in soils and crop nutrition / B.J. Alloway. – Brussels : IZA Publications, 2004. – 116 p.
6. Azzarello E. Ultramorphological and physiological modifications induced by high zinc levels in *Paulownia tomentosa* / E. Azzarello, C. Pandolfi, C. Giordano et al. // *Environmental and Experimental Botany*. – 2012. – Vol. 81. – P. 11-17.
7. Baker A.J.M. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals / A.J.M. Baker // *Journal of Plant Nutrition*. – 1981. – Vol. 3. – P. 643-654.
8. Baker A.J.M. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry / A.J.M. Baker, R.R. Brooks // *Biorecovery*. – 1989. – Vol. 1. – P. 81-126.
9. Baker A.J.M. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants / In: Heavy metal tolerance in plants evolutionary aspects. A.J. Shaw (ed.). A.J. M. Baker, P.I. Walker // Boca Raton : CRC Press, 1990. – P. 155-178.
10. Bergmeier E. Plant communities on metalliferous soils in northern Greece / E. Bergmeier, M. Konstantinou, I. Tsiropidis, K.V. Sýkora // *Phytocoenologia*. – 2009. – Vol. 39, № 4. – P. 411-438.
11. Brown S.L. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown in nutrient solution / S.L. Brown, R.L. Chaney, J.S. Angle, A.J.M. Baker // *Soil Science Society of America Journal*. – 1995. – Vol. 59. – P. 125-132.
12. Cakmak I. Enrichment of cereal grains with zinc: agronomic or genetic biofortification? / I. Cakmak // *Plant and Soil*. – 2008. – Vol. 302. – P. 1-17.
13. Claus J. Zinc uptake and radial transport in roots of *Arabidopsis thaliana*: a modelling approach to understand accumulation / J. Claus, A. Bohmann, A. Chavarria-Krauser // *Annals of Botany*. – 2013. – Vol. 112, № 2. – P. 369-380.
14. Clemens S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants / S. Clemens // *Biochimie*. – 2006. – Vol. 88, № 11. – P. 1707-1719.
15. Conte S.S. Transporters contributing to iron trafficking in plants / S.S. Conte, E.L. Walker // *Molecular Plant*. – 2011. – Vol. 4, № 3. – P. 464-476.
16. Curie C. Maize yellow stripe1 encodes a membrane protein directly involved in Fe(III) uptake / C. Curie, Z. Panaviene, C. Loulergue [et al.] // *Nature*. – 2001. – Vol. 409, № 6818. – P. 346-349.
17. DalCorso G. How plants cope with cadmium: staking all on metabolism and gene expression / G. DalCorso, S. Farinati, S. Maistri, A. Furini // *Journal of Integrative Plant Biology*. – 2008. – Vol. 50, № 10. – P. 1268-1280.
18. Dar M.I. Roles of Brassicaceae in Phytoremediation of Metals and Metalloids / In: Phytoremediation. Management of Environmental Contaminants. A.A. Ansari et al. (eds.) / M.I. Dar, F.A. Khan, F. Rehman [et al.] // Vol. 1. Springer Int. Publ., 2015. – P. 201-215.
19. De Benoist B. Worldwide prevalence of anaemia 1993–2005: WHO global database on anaemia / B. De Benoist, E. McLean, I. Egli, M. Cogswell // WHO Press, 2008. – 40 p.
20. Fergusson J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects / J.E. Fergusson // Oxford : Pergamon, 1990. – 614 p.
21. Hall J.L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance / J.L. Hall // *Journal of Experimental Botany*. – 2002. – Vol. 53, № 366. – P. 1-11.
22. Hansch R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl) / R. Hansch, R.R. Mendel // *Current Opinion in Plant Biology*. – 2009. – Vol. 12. – P. 259-266.
23. Järup L. Hazards of heavy metal contamination / L. Järup // *British Medical Bulletin*. – 2003. – Vol. 68, № 1. – P. 167-182.
24. Jaspers P. Reactive oxygen species in abiotic stress signaling / P. Jaspers, J. Kangasjärvi // *Physiologia Plantarum*. – 2010. – Vol. 138, № 4. – P. 405-413.
25. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. / A. Kabata-Pendias // 3rd edn. CRC Press, 2000. – 432 p.
26. Kramer U. Metal hyperaccumulation in plants / U. Kramer // *Annual Review of Plant Biology*. – 2010. – Vol. 61. – P. 517-534.
27. Lock K. Development and validation of a terrestrial biotic ligand model predicting the effect of cobalt on root growth of barley (*Hordeum vulgare*) / K. Lock, K.A.C. De Schamphelaere, S. Because [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2007. – Vol. 147. – P. 626-633.
28. Long X.X. Current status and prospective on phytoremediation of heavy metal polluted soils / X.X. Long, X.E. Yang, W.Z. Ni // *Journal of Applied Ecology*. – 2002. – Vol. 13. – P. 757-762.
29. Longnecker N. Accumulation of apoplastic iron in plant roots: a factor in the resistance of soybeans to iron-deficiency induced chlorosis? / N. Longnecker, R.M. Welch // *Plant Physiology*. – 1990. – Vol. 92, №1. – P. 17-22.
30. Marschner H. Mineral Nutrition of Higher Plants / H. Marschner // 2nd edn. London : Academic Press, 1995. – 889 p.
31. McGrath S.P. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils / S.P. McGrath, F.J. Zhao // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – P. 1-6.
32. Memon A.R. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation / A.R. Memon, P. Schröder // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 162-175.
33. Morrissey J. The ferroportin metal efflux proteins function in iron and cobalt homeostasis in *Arabidopsis* / J. Morrissey, I.R. Baxter, J. Lee et al. // *The Plant Cell*. – 2009. – Vol. 21, N 10. – P. 3326-3338.
34. Nazir A. Hyperaccumulators of heavy metals of industrial areas of Islamabad and Rawalpindi / A. Nazir, R.N. Malik, M. Ajaib [et al.] // *Pakistan Journal of Botany*. – 2011. – Vol. 43, № 4. – P. 1925-1933.
35. Oburger E. Root exudation of phytosiderophores from soil-grown wheat / E. Oburger, B. Gruber, Y. Schindlegger et al. // *New Phytologist*. – 2014. – Vol. 203, № 4. – P. 1161-1174.
36. Palmer C. A Question of Balance: Facing the challenges of Cu, Fe and Zn Homeostasis / C. Palmer, M.L. Guerinot // *Nature Chemical Biology*. – 2009. – Vol. 5, № 5. – P. 333–340.

37. Parker D.R. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants / D.R. Parker, J.F. Pedler // *Plant and Soil*. – 1997. – Vol. 196, № 2. – P. 223-228.
38. Parth V. Assessment of heavy metal contamination in soil around hazardous waste disposal sites in Hyderabad city (India): natural and anthropogenic implications / V. Parth, N.N. Murthy, P.R. Saxen // *Journal of Environmental Research and Management*. – 2011. – Vol. 2, № 2. – P. 027-034.
39. Qin F. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils / F. Qin, X.-Q. Shan, B. Wei // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 57, Issue 4. – P. 253-263.
40. Rand G.M. Introduction to aquatic toxicology / G.M. Rand, P.G. Wells, L.S. McCarty // In: G.M. Rand (ed.) *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*, 2nd edn. London : Taylor and Francis, 1995. – P. 3-68.
41. Rivelli A.R. Assessment of cadmium uptake and nutrient content in sunflower plants grown under Cd stress / A.R. Rivelli, M. Puschenreiter, S. De Maria // *Plant, Soil and Environment*. – 2014. – Vol. 60, № 2. – P. 80-86.
42. Römheld V. Significance of root exudates in acquisition of heavy metals from a contaminated calcareous soil by graminaceous species / V. Römheld, F. Awad // *Journal of Plant Nutrition*. – 2000. – Vol. 23. – P. 1857-1866.
43. Roy R.N. *Plant Nutrition for Food Security: A guide for integrated nutrient management* / R.N. Roy, A. Finck, G.J. H.L.S. Blair Tandon FAO, Rome, 2006. – 348 p.
44. Rucińska-Sobkowiak R. Oxidative stress in plants exposed to heavy metals / R. Rucińska-Sobkowiak // *Postępy Biochemii*. – 2010. – Vol. 56, № 2. – P. 191-200.
45. Salt D.E. *Phytoremediation* / D.E. Salt, R.D. Smith, I. Raskin // *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. – 1998. – Vol. 49. – P. 643-668.
46. Schreck E. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: mechanisms involved for lead / E. Schreck, Y. Foucault, G. Sarret [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2012. – Vol. 427-428. – P. 253-262.
47. Schützendübel A. Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization / A. Schützendübel, A. Polle // *Journal of Experimental Botany*. – 2002. – Vol. 53, № 372. – P. 1351-1365.
48. Sekabira K. Heavy metal phytoremediation by *Commelina benghalensis* (L) and *Cynodon dactylon* (L) growing in Urban stream sediments / K. Sekabira, H. Oryem-Origa, G. Mutumba [et al.] // *International Journal of Plant Physiology and Biochemistry*. – 2011. – Vol. 3, № 8. – P. 133-142.
49. Shabala S. *Plant Stress Physiology* / S. Shabala – CABI, 2012. – 318 p.
50. Shahid M. Heavy-metal-induced reactive oxygen species: phytotoxicity and physicochemical changes in plants / M. Shahid, B. Pourrut, C. Dumat [et al.] // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2014. – Vol. 232. – P. 1-44.
51. Song N. Development of a multi-species biotic ligand model predicting the toxicity of trivalent chromium to barley root elongation in solution culture / N. Song, X. Zhong, B. Li [et al.] // *PLoS One*. – 2014. – Vol. 9, № 8. – e105174.
52. Suzuki M. Deoxymugineic acid increases Zn translocation in Zn-deficient rice plants / M. Suzuki, T. Tsukamoto, H. Inoue [et al.] // *Plant Molecular Biology*. – 2008. – Vol. 66, № 6. – P. 609-617.
53. Violante A. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments / A. Violante, V. Cozzolino, L. Perelomov [et al.] // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2010. – Vol. 10, № 3. – P. 268-292.
54. White P.J. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets – iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine / P.J. White, M.R. Broadley // *New Phytologist*. – 2009. – Vol. 182, № 1. – P. 49-84.
55. White P.J. Properties and management of cationic elements for crop growth / In: *Soil Conditions and Plant Growth*. P.J. Gregory, S. Nortcliff (eds.) / P.J. White, D.J. Greenwood // Oxford : Blackwell Publ., 2013. – P. 160-194.
56. Wirén von N. Roots of iron-efficient maize also absorb phytosiderophore-chelated zinc / von N. Wirén, H. Marschner, V. Römheld // *Plant Physiology*. – 1996. – Vol. 111, № 4. – P. 1119-1125.
57. Wong C.K.E. HMA P-type ATPases are the major mechanism for root-to-shoot Cd translocation in *Arabidopsis thaliana* / C.K.E. Wong, C.S. Cobbett // *New Phytologist*. – 2009. – Vol. 181, № 1. – P. 71-78.

УДК 574: 58.02

БІОЛОГІЧНА ДОСТУПНІСТЬ МЕТАЛІВ ТА ЇХ АКУМУЛЯЦІЯ В ТКАНИНАХ РОСЛИН

Антоняк Г. Л., Мамчур З. І., Першин О. І., Бубис О. Є., Кордош Т. В.

Резюме. Оглядова стаття присвячена аналізу чинників, які впливають на біологічну доступність металів, процеси їхньої абсорбції та накопичення в рослинах. Наведені відомості щодо розповсюдження і хімічних форм металів у педосфері, поглинання та мембранного транспорту в кореневій системі рослин, розподілу між вегетативними органами та акумуляції в тканинах. Розглянуті фітотоксичні ефекти металів і механізми захисту рослин від їх шкідливого впливу. Охарактеризована група гіперакумуляторів металів, відзначена важливість цих рослин у процесах біологічної ремедіації ґрунту. Приділена увага проблемі біофортифікації рослин есенціальними металами з метою профілактики дефіциту мікроелементів у населення.

Ключові слова: метали, рослини, ґрунт, біодоступність, біоаккумуляція, біоіндикація, металотолерантність, біоремедіація, біофортифікація.

УДК 574: 58.02

БИОДОСТУПНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ИХ АККУМУЛЯЦИЯ В ТКАНЯХ РАСТЕНИЙ

Антоняк Г. Л., Мамчур З. И., Першин О. И., Бубис А. Е., Кордош Т. В.

Резюме. Обзорная статья посвящена анализу факторов, влияющих на биологическую доступность металлов, процессы их абсорбции и накопления в растениях. Приведены сведения о распространении и химических формах металлов в почве, поглощения и мембранного транспорта в корневой системе растений, распределения между вегетативными органами и аккумуляции в тканях. Рассмотрены фитотоксические эффекты металлов и механизмы защиты растений от их вредного воздействия. Охарактеризована группа гипераккумуляторов

металлов, отмечено значение этих растений в процессах биологической ремедиации почвы. Уделено внимание проблеме биофортификации растений эссенциальными металлами с целью профилактики дефицита микроэлементов у населения.

Ключевые слова: металлы, растения, почва, биодоступность, биоаккумуляция, биоиндикация, металлоторантность, биоремедиация, биофортификация.

UDC 574: 58.02

Bioavailability of Metals and their Accumulation in Plant Tissues

Antonyak H. L., Mamchur Z. I., Pershyn O. I., Bubys O. E., Kordosh T. V.

Abstract. The rapid pace of urbanization and industrialization associated with intensive mining, processing and using of metals has led to a significant raise of metal concentrations in the natural environment. Contamination of the soils, hydrosphere and atmosphere with heavy metals is accompanied by an increased influence of these pollutants on plant communities that are inherent part of any terrestrial or aquatic ecosystem. Several heavy metals (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) are essential micronutrients necessary for plant growth and development; some others, such as Cd, Hg, Pb, are not involved in metabolic processes, being considered as nonessential metals. The metals of both groups at high concentrations can adversely affect plant growth and metabolic processes.

An excess of heavy metals in agricultural soils causes a decrease in crops yield, worsening the quality of vegetable production and poses potential risk to human health. On the other hand, an important issue is the lack or limited bioavailability of some trace metals in the soils, leading to slower growth of plants and increasing their vulnerability to phytopathogens. Lack of essential metals in the tissues of plants growing on these soils may be associated with the development of human microelementoses. Almost one third of the world's population suffers from Fe and Zn deficiencies due to low bioavailability of these elements in alkaline soils. The purpose of this paper is to analyze the factors that affect the bioavailability of metals, the processes of their absorption and accumulation in plants, toxicity in plant cells, and defense mechanisms that protect plants from heavy metal phytotoxicity.

Bioavailability of metals in the soils is known to determine the level of their absorption in plant root. It depends on chemical form of metals and is largely governed by their presence in the soil solution in the form of ions that can be transported through the plasma membrane of root cells. However, most of the essential metals occur in soil in insoluble form, making them unavailable for uptake in the cells of the root system. Chemical and biological processes in the rhizosphere and on the root surface are known to increase the content of soluble forms of metals in the environment of plant growth. Organic chelators are important factors that enhance the processes of metal uptake by plants.

Excessive accumulation of metals in plant tissues may be accompanied by toxic effects that reduce plant viability and productivity. The phytotoxic effects of metals are greatly dependent on their ability to induce the production of reactive oxygen species (ROS) and development of oxidative stress in plant cells. Therefore antioxidant status maintained by specific enzymes and non-enzymatic antioxidant molecules plays an important role in plant defense system against oxidative damage. Besides that, the defense strategy of plants includes the binding of metal cations by the components of plant cell walls, metal sequestration in vacuoles, as well as their complexation with thiol-containing peptides, including phytochelatins, glutathione and metallothioneins.

Many plants that grow on metal-polluted soils, have evolved the unique mechanisms providing high tolerance to metal load and the ability to accumulate metals in their tissues at high concentrations without manifestation of toxicity. The study of heavy metal hyperaccumulating plants is essential for their practical application in the processes of phytoremediation of contaminated soil and aquatories, as well as for waste water treatment. On the other hand, elucidation of mechanisms of plant metallotolerance is required for development the biofortified crops to prevent micronutrient deficiency in human population.

Keywords: metals, plants, soil, bioavailability, bioaccumulation, bioindication, metallotolerance, bioremediation, biofortification.

Рецензент – проф. Гапон С.В.

Стаття надійшла 16.06.2015 р.