

## ПОЛІАМІНИ: УЧАСТЬ У КЛІТИННОМУ СИГНАЛІНГУ І АДАПТАЦІЇ РОСЛИН ДО ДІЇ АБІОТИЧНИХ СТРЕСОРІВ

Ю.Є. КОЛУПАЄВ<sup>1,2,\*</sup>, О.І. КОКОРЕВ<sup>1</sup>, О.П. ДМИТРІЄВ<sup>3,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва, п/в Докучаєвське-2, 62483, Харків, Україна

<sup>2</sup> Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, площа Свободи, 4, 61022, Харків, Україна

<sup>3</sup> Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України, вул. Академіка Заболотного, 148, 03143, Київ, Україна

E-mail: \* plant\_biology@ukr.net, \*\* dmitriev.ap@gmail.com

Поліаміни (ПА) – аліфатичні аміни, виявлені в усіх клітинах, у тому числі рослинних. Найпоширенішими ПА вищих рослин є путресцин, спермідин і спермін. ПА локалізуються в клітинних стінках, вакуолях, мітохондріях, хлоропластах і ядрі. За несприятливих умов вміст ПА у рослинних тканинах істотно зростає. Ці сполуки вважають типовими стресовими метаболітами. Вони беруть участь у стабілізації біомакромолекул і мембранних структур. Водночас останніми роками функції ПА за стресових умов розглядають в контексті їх залучення в процеси клітинного сигналіngu. В огляді наведено сучасні відомості про синтез і катаболізм ПА. Розглядаються процеси утворення з ПА пероксиду водню, що виконує роль однієї з ключових сигнальних молекул. Обговорюється ймовірний синтез оксиду азоту за окиснювальної деградації ПА. Наводяться відомості про вплив ПА на кальцієвий гомеостаз рослинних клітин, участь ПА в регуляції іонних, у тому числі кальцієвих, каналів. Як один із посередників у реалізації ефектів ПА розглядається газотрансмітер сірководень. У роботі узагальнено відомості про роль ПА у підтриманні окиснювально-відновного балансу у рослинних клітинах, їх участь в регуляції експресії генів стресових білків, стану продишного апарату та інших процесів, пов'язаних з адаптацією до несприятливих чинників середовища.

**Ключові слова:** поліаміни, сигнальні посередники, активні форми кисню, оксид азоту, кальцій, антиоксидантна система, продиши, стресори, стійкість.

### Вступ

Поліаміни (ПА) – аліфатичні аміни, що існують у формі полікатионів, виявлені у най-

різноманітніших клітинах еукаріот і прокариот (Pal et al, 2015; Liu et al, 2016; 2017). Найбільш поширеними ПА у рослин є путресцин, спермідин і спермін (Chen et al, 2019). ПА знайдені практично в усіх компартментах рослинної клітини (Kuznetsov et al, 2006). Великий їх пул локалізований у клітинних стінках, вакуолях, хлоропластах, мітохондріях і ядрі (Kuznetsov, Shevyakova, 2011; Minosha et al, 2014). ПА зустрічаються у вільних, кон'югованих (зв'язаних з малими молекулами, такими як фенольні кислоти) або зв'язаних з різними макромолекулами формами (Pal et al, 2015).

ПА причетні до регуляції широкого кола функцій рослин, зокрема, поділу і диференціації клітин, ризогенезу, цвітіння, росту, розвитку та дозрівання плодів (Khan et al, 2008; Kuznetsov, Shevyakova, 2011; Abbasi et al, 2017). Вважають, що їх функції багато в чому схожі з функціями класичних фітогормонів, проте ПА присутні в рослинних клітинах і виявляють фізіологічну активність в концентраціях, значно вищих від гормональних –  $10^{-9}$ – $10^{-5}$  М (Kuznetsov et al, 2006).

Як окрему функцію ПА розглядають їх стабілізуючий вплив на білки, нуклеїнові кислоти і мембранні структури, зумовлений насамперед їх катіонним станом за фізіологічних умов (Kaur-Sawhney et al, 2003). Вони можуть зв'язуватися з фосфоліпідними «голівками» мембран, що впливає на їх проникність. ПА також можуть зв'язуватися з різними білками і впливати на їх функціональну активність. Зв'я-

зування ПА з хроматином може спричиняти зміни доступності геномних сайтів до ДНК- або РНК-полімераз, що приводить до зміни синтезу ДНК і РНК (Singh et al, 2018).

Особливо важливою вважається роль ПА за дії на рослини стресових чинників. За таких умов вміст ПА у рослин може зростати в кілька разів і навіть на порядки (Chen et al, 2019). Підвищення вмісту ПА в тканинах вважається однією з ознак дії на рослини абіотичних стресорів, зокрема, посухи, засолення, екстремальних температур (Alcazar et al, 2020). Водночас накопичені численні відомості про стрес-протекторний вплив на рослини екзогенних ПА (Luo et al, 2020; Pínero et al, 2021). Встановлено, що трансформація рослин генами, причетними до синтезу ПА, підвищує їх стійкість до абіотичних стресорів (Seo et al, 2019), а трансгенні рослини з пригніченням метаболічних шляхів синтезу ПА мають підвищену чутливість до несприятливих чинників (Mellidou et al, 2020).

Нині з'ясовані окремі механізми стрес-протекторної дії ПА в рослинних клітинах. Крім вищезгаданих ефектів стабілізації ПА біомакромолекул і мембранних структур, це їх пряма антиоксидантна дія (Kumar, Mallick, 2019), індукування експресії генів стресових білків (Toumi et al, 2019), участь у регуляції синтезу осмолітів (Singh et al, 2018) та стану продохів (Alcazar et al, 2020).

Останніми роками з'являються відомості про залучення ПА в процеси клітинного сигналіну (Pal et al, 2015). Це пов'язано насамперед з утворенням при окиснювальній деградації ПА важливої сигнальної молекули пероксиду водню та здатністю ПА безпосередньо впливати стан іонних (у тому числі кальцієвих) каналів (Abbasi et al, 2017). Проте дані щодо сигнальної ролі ПА поки що малочисельні і розрізнені. Особливо це стосується зв'язків ПА з процесами сигналіну з участю газотрансмітерів, зокрема, оксиду азоту (NO) і сірководню (H<sub>2</sub>S). Недостатньо вивчена роль сигнальної мережі в процесах індукування ПА конкретних захисних реакцій. Також поки що відсутні цілісні уявлення про специфіку механізмів стрес-протекторної дії конкретних ПА, особливо у зв'язку з їх участю в сигнальних процесах. Аналіз останніх даних літератури

і власних результатів з вказаних аспектів дії ПА і став метою даного огляду.

### Короткі відомості про синтез і катаболізм поліамінів

Поширеними ПА вищих рослин є діаміни путресцин і кадаверин, триамін спермідин, тетрааміни спермін і термоспермін (Nahar et al, 2016a; Sobieszczuk-Nowicka, 2017; Takahashi et al, 2017; Chen et al, 2019) (рис. 1). Інші ПА зустрічаються лише у певних видів рослин або за особливих умов (Chen et al, 2019). Для ПА характерний тканино- і органоспецифічний розподіл у рослин. Наприклад, найпоширенішим ПА у листках є путресцин, тоді як спермідин і спермін частіше локалізуються в інших органах (Takahashi et al, 2017).

Для різних ПА також характерні істотні відмінності в локалізації всередині клітин. Наприклад, в клітинах моркви виявлено, що путресцин накопичується переважно в цитоплазмі, а спермін в клітинній стінці (Cai et al, 2006). Хоча в цілому, як зазначалося, ПА локалізуються у різних компартментах рослинних клітин, зокрема, у вакуолях, мітохондріях, хлоропластах і ядрі (Minosha et al, 2014).

Путресцин – центральний продукт класичного шляху біосинтезу ПА. Він є попередником для синтезу спермідину і сперміну (Xu et al, 2009). Нині виділяють три шляхи синтезу путресцину (рис. 2). Основний шлях пов'язаний з перетворенням аргініну на агматин під впливом аргініндекарбоксілази, подальшим утворенням з участю агматиніміногідролази N-карбамоїлпутресцину. Останній гідролізується за допомогою N-карбамоїлпутресцин-амідогідролази з вивільненням путресцину, NH<sub>3</sub> і CO<sub>2</sub> (Chen et al, 2019).

У другому шляху з аргініну синтезується орнітин за допомогою аргінази, далі орнітин-декарбоксілаза видаляє карбоксильну групу у орнітині з утворенням путресцину і CO<sub>2</sub> (Pegg, 2016).

У третьому шляху аргінін спочатку перетворюється на цитрулін, який потім декарбоксілюється цитруліндекарбоксілазою, утворюючи путресцин (De Oliveira et al, 2018). Цей шлях вважається мінорним і характерним лише для певних видів рослин, наприклад, кунжуту (Chen et al, 2019).

Також існує каскад реакцій, що дозволяє рослинам синтезувати поліаміни в результаті перетворень метіоніну (рис. 2). Спершу під впливом S-аденозилметіонінсинтази з метіоніну утворюється S-аденозилметіонін. Ця сполука під впливом аміноциклопропанкарбоксилатсинтази може перетворюватися на амінокарбоксихіклопропан, з якого за дії аміноциклопропаноксидази утворюється етилен (рис. 2). Продукти декарбоксілювання S-аденозилметіоніну, яке здійснюється S-аденозилметіонін декарбоксилазою, використовуються для синтезу спермідину (Gupta et al, 2013). У свою чергу спермідин використовується для синтезу сперміну і термосперміну. Вказані реакції синтезу ПА каталізуються спермідинсинтазою, спермінсинтазою і тероспермінсинтазою, відповідно (Wen, Moriguchi, 2015) (рис. 2).

Кадаверин утворюється з лізину незалежним від інших ПА шляхом піридоксальфосфатзалежного декарбоксілювання, що каталізується лізиндекарбоксилазою (Tomar et al, 2013). Цей процес відбувається в стромі хлоропластів (Minosha et al, 2014).

Катаболізм ПА у рослин в основному залежить від дії аміноксидаз – мідєвмісної діаміноксидази (ДАО) та флавіновмісної поліаміноксидази (ПАО). При перетворенні путресцину ДАО утворюються 4-амінобутаналь і виділяються аміак та пероксид водню. Потім 4-амінобутаналь циклізується з утворенням піроліну, який перетворюється на  $\gamma$ -аміноасляну кислоту під дією піроліндегідрогенази. Варто відзначити, що  $\gamma$ -аміноасляна кислота вирізняється високою фізіологічною активністю і нині поряд з поліамінами вивчається як важливий метаболіт зі стрес-протекторною дією (Li et al, 2020). Потім  $\gamma$ -аміноасляна кислота перетворюється на сукцинат, який входить у цикл Кребса.

Окиснення спермідину і сперміну відбувається за допомогою ПАО з утворенням 4-амінобутаналу, 3-амінопропіл-4-амінобутаналу, 1,3-діамінопропану,  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Chen et al, 2019). Таким чином, при деградації усіх ПА утворюється пероксид водню, який залучається в клітинні сигнальні процеси (див. нижче), а у разі надмірно інтенсивного катаболізму ПА може бути причиною окиснювальних пошкоджень клітин (Yu et al, 2019).

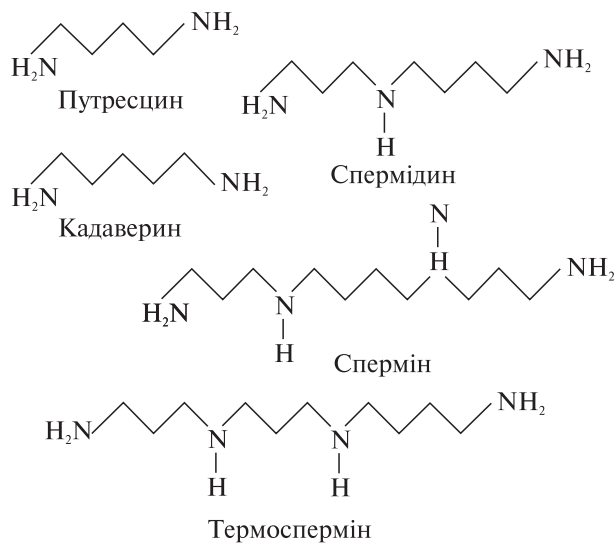
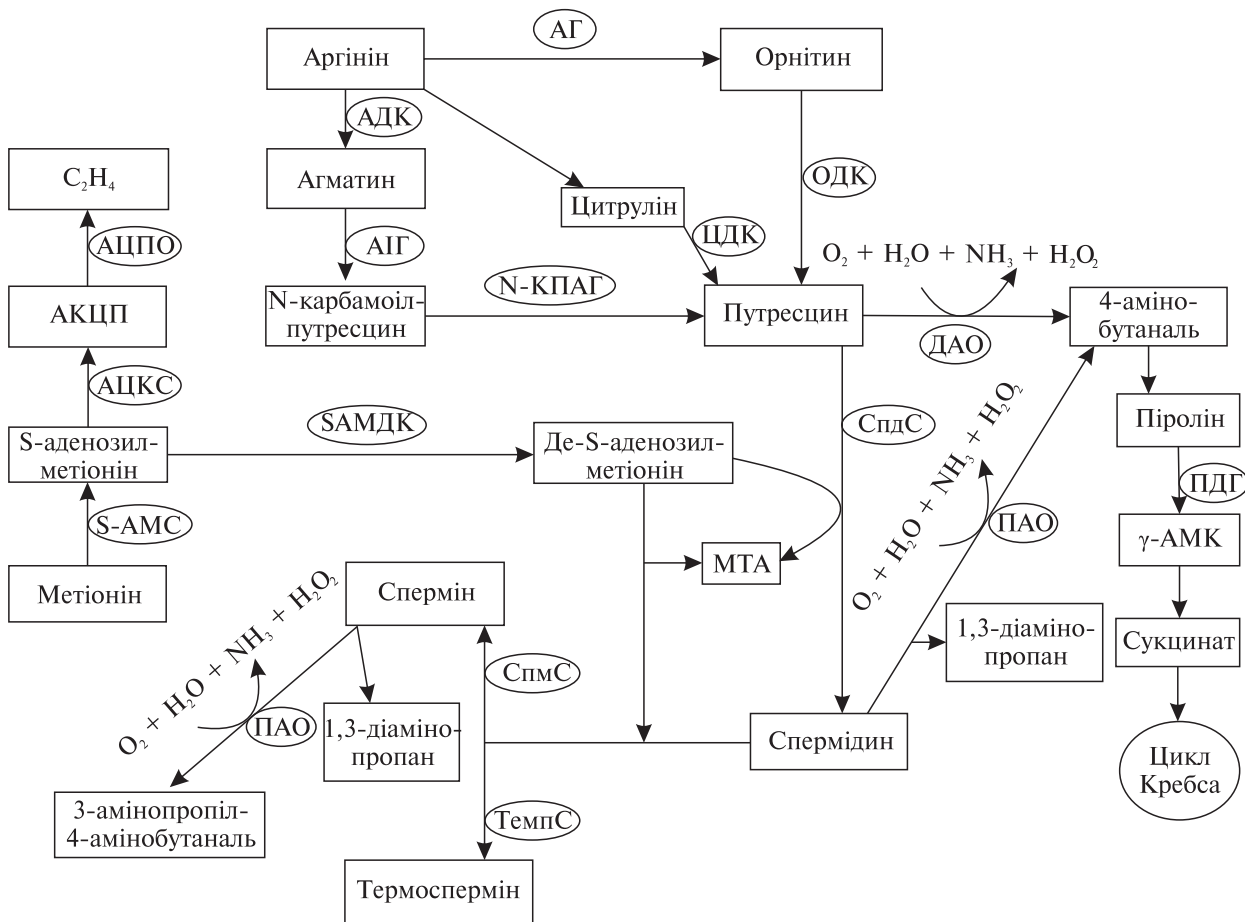


Рис. 1. Найважливіші ПА рослин

Вважається, що за помірного стресового навантаження посилення катаболізму ПА і пов'язане з ним накопичення пероксиду водню індукуює антиоксидантну систему, у той час як за надмірної дії стресорів утворення АФК при деградації ПА може призводити до окиснювального вибуху і клітинної загибелі (Yu et al, 2019).

#### Залучення поліамінів у процеси клітинного сигналінгу

Поліаміни і утворення активних форм кисню (АФК). Терміном «АФК» визначають сукупність взаємно перетворюваних реакційноздатних форм кисню, більшість з яких існує короткий час. Серед них виділяють вільнорадикальні частинки – супероксидний аніон-радикал ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), гідроксильний радикал ( $\cdot\text{OH}$ ), пероксидні радикали ( $\text{RO}_2^{\cdot}$  та ін.) і нейтральні молекули – пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), синглетний кисень ( $^1\text{O}_2$ ) та ін. (Gill, Tuteja, 2010). Останнім часом сформувалися уявлення про те, що при підвищенні вмісту АФК відбувається зміна активності практично всіх відомих класів ефекторних білків сигнальних систем. Функції цих білків реалізуються як шляхом зміни їх редокс-стану при безпосередньому контакті з АФК, так і шляхом редокс-регуляції їх фосфорилування/дефосфорилування та за рахунок зміни вмісту інших сигнальних посередників (кальцію, монооксиду азоту, сірковод-



**Рис. 2.** Синтез і катаболізм ПА у рослин. Скорочення: N-КПАГ – N-карбамоїлпутресцин-амідогідролаза, S-АМС – S-аденозилметіонінсинтаза, SAMДК – S-аденозилметіоніндекарбоксилаза, АГ – аргіназа, АДК – аргініндекарбоксилаза, АІГ – агматиніміногідролаза; АЦКС – аміноциклопропанкарбоксилатсинтаза, АЦПО – аміноциклопропаноксидаза, Де-S-аденозилметіонін – декарбоксильований S-аденозилметіонін, МТА – 5'-метилтіоаденозил, ОДК – орнітиндекарбоксилаза, ПДГ – піроліндегідрогеназа, СпдС – спермидинсинтаза, Спмс – спермінсинтаза, Тспмс – термосперамінсинтаза, ЦДК – цитруліндекарбоксилаза,  $\gamma$ -АМК –  $\gamma$ -аміномасляна кислота

ню), що також може бути пов'язане зі зміною вмісту АФК в клітинних компартментах (Pradedova et al, 2017; Kolupaev et al, 2019b). Вважається, що серед усіх АФК найбільший потенціал для участі в клітинному сигналінгу мають молекули пероксиду водню, що відрізняються стабільністю і відносно тривалим періодом життя (Gautam et al, 2017). Молекули  $H_2O_2$  мають здатність поширюватися в клітинах на значні відстані. Це пов'язано з їх відносно невисокою реакційною здатністю і проникненням через мембрани завдяки відсутності заряду. Крім того, отримані докази можливості

полегшеної дифузії  $H_2O_2$  за допомогою аквапоринів (Bienert et al, 2007; Miller et al, 2010).

Утворення АФК в рослинних клітинах відбувається як стохастично, так і з участю відповідних ферментних систем. Ключовими ферментами, що генерують АФК, вважаються локалізовані в плазматичній мембрані НАДФН-оксидаза, окремі форми пероксидази, оксалатоксидаза, а також ферменти катаболізму поліамінів (Kohli et al, 2017; Yu et al, 2019).

Діаміноксидаза (ДАО) і поліаміноксидаза (ПАО) є одними з потужних джерел утворення АФК в апопласті (Sharova, Medvedev, 2017;

Kolupaev et al, 2019b). Ці ферменти окиснюють ПА за вторинними аміногрупами з одночасним утворенням  $H_2O_2$ . АФК, утворювані цими ферментами з ді- і поліамінів, можуть розглядатися як ключові сигнальні молекули, задіяні в реалізації фізіологічних ефектів ПА.

Більшість Cu-АО локалізовані в клітинних стінках або пероксисомах (Fraudentali et al, 2021). Cu-АО (КФ 1.4.3.6) окиснюють переважно діаміни путресцин і кадаверин, у той же час окиснення ними спермідину і особливо сперміну менш ефективно (Fraudentali et al, 2021). Три- і тетрааміни окиснюються переважно флавіновмісною ПАО (КФ 1.5.3.11).

Отже, більшість робіт, присвячених функціям амінооксидаз клітинних стінок, апелює до їх здатності продукувати пероксид водню (Sharova, Medvedev, 2017). Показана участь амінооксидаз в процесах, однозначно пов'язаних з утворенням АФК, – реакціях окиснювального вибуху, лігніфікації і суберинізації клітинних стінок, прояві фенотипової пластичності ксилеми (Angelini et al, 2010; Fraudentali et al, 2021).

Збільшення активності ДАО і ПАО під впливом ПА є, ймовірно, ключовим механізмом посилення генерації АФК рослинними клітинами в їх присутності. Проте, напевно, підвищення вмісту АФК за дії ПА може відбуватися і за рахунок інших механізмів. Так, у рослин арабідопсису зафіксовано підвищення активності НАДФН-оксидази під впливом екзогенного спермідину (Andronis et al, 2014).

Екзогенний путресцин в концентраціях, що індукували розвиток теплостійкості проростків пшениці, спричиняв транзиторне підвищення вмісту пероксиду водню у коренях (Kolupaev et al, 2019c). Даний ефект усувався дією як інгібітору діаміноксидази аміногуанідину, так і інгібітору НАДФН-оксидази імідазолу, що може свідчити про участь двох ферментів в путресцин-індукованому утворенні АФК. На участь щонайменше двох цих ферментів в утворенні пероксиду водню за дії путресцину вказують і результати, отримані на рослинах сої (Todorova et al, 2013). Автори вважають, що ДАО разом з НАДФН-оксидазою забезпечують спричинюваний екзогенними поліамінами ефект суберинізації клітинних стінок. Так

само посилення утворення пероксиду водню коренями проростків пшениці за дії екзогенного путресцину, яке усувалося інгібіторами ДАО і НАДФН-оксидази, було необхідним для активації ферментативної антиоксидантної системи і розвитку теплостійкості проростків: вказані ефекти не проявлялися в присутності аміногуанідину та імідазолу, а також скавенджера пероксиду водню диметилтіосечовини (ДМТС) (Kolupaev et al, 2019c).

До певної міри схожі ефекти на такій же моделі (етиюльованих проростках пшениці) отримані і для іншого діаміну – кадаверину. Встановлено, що обробка кадавериною підвищувала виживаність проростків після ушкоджувального нагріву (Kokorev et al, 2021a). При цьому під впливом кадаверину відбувалося транзиторне збільшення вмісту пероксиду водню в коренях. Обробка проростків антиоксидантом ДМТС та інгібітором діаміноксидази аміногуанідином усувала спричинювані кадавериною ефекти збільшення вмісту пероксиду водню в коренях і підвищення теплостійкості. Після підвищення вмісту пероксиду водню в присутності кадаверину відзначалося і зростання активності антиоксидантних ферментів – супероксиддисмутази (СОД), каталази і гваяколпероксидази (Kokorev et al., 2021a). При цьому антиоксидант ДМТС знімав ефект підвищення активності каталази і гваяколпероксидази в коренях, спричинюваний дією екзогенного кадаверину. Водночас збільшення активності СОД не усувалося дією ДМТС та інгібіторів ферментів, що генерують АФК. Отже, є підстави вважати, що модифікація ферментативної антиоксидантної системи під дією кадаверину відбувається за рахунок механізмів як залежних, так і незалежних від утворення АФК. Це припущення узгоджується з даними, отриманими раніше іншими авторами. Виявлено, що експозиція кореневої системи кришталевої травички в середовищі з додаванням кадаверину індукувала інтенсивну експресію гена цитоплазматичної ізоформи супероксиддисмутази (Cu/Zn-СОД). Цей ефект не усувався дією інгібітору діаміноксидази аміногуанідину, що дало підставу авторам припускати можливість прямого впливу кадаверину на експресію окремих генів СОД (Aronova et al, 2005). Проте

в цілому, АФК є ключовими посередниками у реалізації фізіологічних ефектів ПА (Angelini et al, 2010; Kolupaev et al, 2019c) (рис. 3).

*Залучення поліамінів у процеси утворення оксиду азоту.* Поряд з АФК важливі сигнальні функції в клітинах виконують активні форми азоту, основною з яких є монооксид азоту (NO). Це газоподібна молекула-радикал, що належить до газотрансмітерів і бере участь у контролі багатьох функцій рослинного організму, у тому числі в трансдукції гормональних сигналів, регуляції клітинного циклу, процесах проростання насіння, деетіоляції, ризогенезу і адаптації до стресових чинників різної природи (Krasnylenko et al, 2010; Yemets et al, 2015; 2019; Kolupaev et al, 2019a).

Оксид азоту у рослин може утворюватися відновним або окиснювальним шляхами (Corpas, Barroso, 2017). Відновний шлях передбачає використання як субстратів нітрату або нітриту в реакціях, що каталізуються нітратредуктазою, зв'язаною з мембраною нітрит-NO-редуктазою і локалізованою в пероксисомах ксантиноксидоредуктазою (Gupta, Kaiser, 2010; Farnese et al, 2016).

Механізм утворення у рослин оксиду азоту окиснювальним шляхом з L-аргініну дотепер залишається предметом дискусії, оскільки гомологи NO-синтази (NOS) тварин виявлені тільки у зелених водоростей, але не у вищих рослин (Li, Lancaster, 2013). Нині вважається, що наземні рослини не мають типової NOS тварин. У зв'язку з цим питання про механізми L-аргінін-залежного синтезу NO у вищих рослин залишається відкритим (Kolbert et al, 2019). Не виключено, що у вищих рослин в пероксисомах присутні білки, відмінні від NOS, але здатні генерувати NO, використовуючи L-аргінін як субстрат (Corpas, Barroso, 2017; Gupta et al, 2020).

Нарешті, вважається можливим утворення оксиду азоту при окисненні поліамінів, ймовірно, із залученням у процес Cu-діаміноксидази (Cu-ДАО) (Wimalasekera et al, 2011a) або ФАД-зв'язуючих ПАО (Wimalasekera et al, 2011b) (рис. 3). Так, в коренях рослин арабідопсису, нокаутних за Cu-аміноксидазою 1, у відповідь на обробку путресцином, утворювалася менша кількість NO, ніж у рослин дикої типу (Wimalasekera et al, 2011a). Водночас ме-

ханізм утворення NO в клітинах рослин під впливом ДАО залишається невідомим (Pal et al, 2015). Припускають, що Cu-ДАО безпосередньо не генерує NO, але може впливати на вміст NO опосередковано, через утворення пероксиду водню (Fraudentali et al, 2021) (рис. 3). Деякі автори вважають, що пероксид водню бере участь у вивільненні оксиду азоту, індукованому поліамінами, як джерело кисню (Yang et al, 2014), хоча прямих експериментальних підтверджень такої гіпотези поки що немає.

Стосовно зв'язків між АФК і оксидом азоту за дії на рослини тетраамінів є дані, що вказують на більш раннє накопичення пероксиду водню. Так, у роботі Diao і співавт. (2017) показано, що накопичення пероксиду водню у томатів, спричинюване дією сперміну і спермідину, не усувалося скавенджером оксиду азоту 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazole-1-oxyl-3-oxide (РТІО) та інгібіторами синтезу NO. З іншого боку, підвищення вмісту NO у цьому об'єкті частково нівелювалося скавенджером пероксиду водню ДМТС та інгібітором НАДФН-оксидази дифеніленіодоніумом. У зв'язку з цим автори вважають, що пероксид водню як посередник в сигнальному шляху, індукованому ПА, розташований вище від NO.

Дещо інша картина спостерігалася при дослідженні впливу діаміну путресцину на утворення пероксиду водню і оксиду азоту у коренях проростків пшениці. Показано, що за обробки путресцином відбувалося транзиторне підвищення у коренях вмісту обох сигнальних посередників (Kolupaev et al, 2021). При цьому зростання вмісту оксиду азоту дещо випереджало ефект збільшення кількості  $H_2O_2$ . Більше того, підвищення вмісту пероксиду водню, спричинюване дією путресцину, повністю усувалося обробкою проростків скавенджером NO РТІО, а зростання вмісту оксиду азоту лише частково пригнічувалося в присутності скавенджера  $H_2O_2$  диметилтіосечовини (Kolupaev et al, 2021).

При дослідженні утворення NO у рослин арабідопсису, нокаутних за певними формами ДАО (*ciao8-1* і *ciao8-2*), було встановлено пригнічення його синтезу, у той час як синтез пероксиду водню з участю ДАО у цих рослин не порушувався (Groß et al, 2017). На думку

авторів, такий ефект даної мутації може бути зумовлений її впливом на активність аргінази. Її зростання призводить до зменшення вмісту аргініну і зниження утворення оксиду азоту шляхом, залежним від L-аргініну. Таким чином, питання про причетність ДАО і ПАО до синтезу NO дотепер залишається відкритим.

Водночас, ймовірно, що поліаміни можуть модулювати синтез NO у рослин і з участю нітратредуктази. Так, у роботі Rosales et al (2012) показано, що екзогенні путресцин, спермін і спермідин можуть модифікувати вміст оксиду азоту у листках пшениці за рахунок складної і змінної у часі модуляції активності нітратредуктази. Впродовж перших 3–6 год впливу екзогенних ПА у листках відзначалося зниження активності нітратредуктази, водночас через 21 год інкубації активність ферменту зростала. Припускають, що інгібування нітратредуктази може бути зумовлене тим, що ПА сприяють взаємодії нітратредуктази з білком 14-3-3, що інгібує цей фермент (Shen, Huber, 2006). Водночас при тривалих експозиціях кількість NO, утворюваного з ПА, зменшується до величин, що спричиняють зворотний ефект – активують нітратредуктазу.

В наших експериментах на інтактних коренях пшениці було виявлено тимчасове зниження активності нітратредуктази з одночасним зростанням активності ДАО за обробки путресцином, що збігалося у часі зі збільшенням вмісту NO (Kolupaev et al, 2021). Отже, можна припустити, що в листках і коренях функціонують схожі механізми впливу ПА на утворення NO. Проте без пояснень поки що залишається питання про механізм стимуляції ПА синтезу «первинного» NO у рослинних клітинах.

Ще однією особливістю сигнальних процесів з участю оксиду азоту є складність функціональної взаємодії NO з АФК. Ці сигнальні молекули можуть не лише підсилювати, а й послаблювати дію одне одного (Dubovskaya et al, 2007; Yun et al, 2011). Можливість одночасного утворення цих двох посередників при деградації ПА додатково ускладнює пояснення їх впливу на процеси АФК і NO-сигналінгу.

*Роль кальцію у реалізації сигнальних ефектів поліамінів.* Іони  $Ca^{2+}$  мають унікальні властивості та універсальну здатність у проведенні

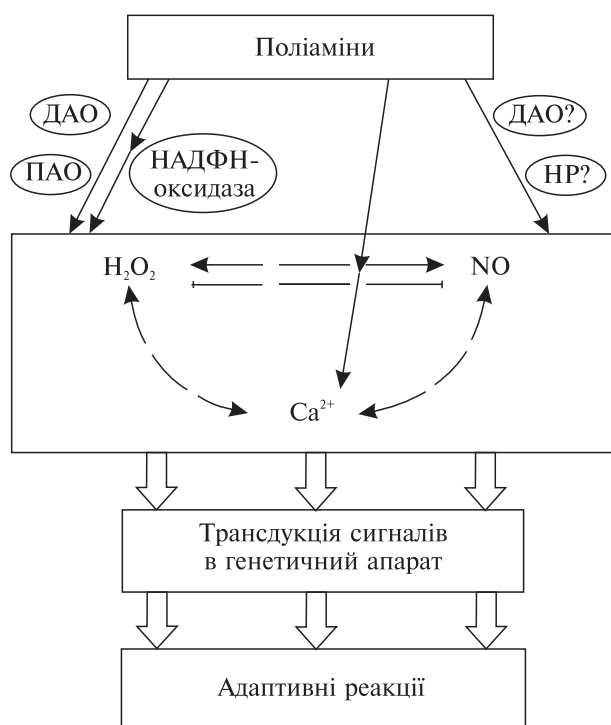


Рис. 3. Залучення ПА у процеси редокс-, NO- і кальцієвого сигналінгу. ДАО – діаміноксидаза, НР – нітратредуктаза, ПАО – поліаміноксидаза

різних сигналів, які чинять на клітину первинний вплив – гормонів, інших сигнальних посередників, світла, гравітації, стресорів (Medvedev, 2018). У літературі є нечисленні і досить неоднозначні відомості про вплив поліамінів на кальцієвий гомеостаз рослинних клітин. Так, показано, що вони можуть активувати  $Ca^{2+}$ -насоси плазмалеми і тим самим посилювати вихід кальцію з цитозолу в позаклітинний простір (Pottosin et al, 2014a). З іншого боку, як зазначалося вище, у присутності поліамінів відбувається посилення генерації АФК рослинними клітинами, насамперед за рахунок активації ДАО і ПАО. При цьому пероксид водню як продукт окиснення ПА і гідроксильний радикал, що утворюється в результаті неферментативних реакцій, можуть сприяти відкриванню неселективних кальцієвих каналів і надходженню кальцію в цитозоль (Pottosin et al, 2014b) (рис. 3).

Відкриванню кальцієвих каналів плазматичної мембрани під впливом ПА може сприяти і дія стресових чинників. Наприклад, показа-

но, що сольовий стрес призводить до виходу ПА в клітинні стінки, що за рахунок активації апопластних ДАО і ПАО призводить до швидкого підвищення вмісту АФК. Це активує надходження  $\text{Ca}^{2+}$  через плазматичну мембрану та збільшує його вміст в цитозолі (Singh et al, 2018). Показано, що посилення утворення АФК за дії ПА є достатнім стимулом для відкривання активованих гіперполяризацією кальцієвих каналів і, як наслідок, поліпшення в клітинах  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ -гомеостазу та запобігання втрати калію органами рослин за дії сольового стресу (Shi, Chan, 2014). Запропонована модель впливу ПА на кальцієвий гомеостаз, що включає в себе процеси катаболізму ПА, утворення і знешкодження АФК та вплив останніх на неселективні катіонні канали, а також кальцієві канали, що регулюються гідроксильним радикалом (Pottosin et al, 2012).

Ймовірно, стрес-протекторні ефекти ПА реалізуються з участю кальцію, що задіяний на різних ділянках сигнальної мережі. Наприклад, встановлено, що індукування розвитку теплостійкості проростків пшениці путресцином усувалося дією хелатора позаклітинного кальцію ЕГТА та інгібітору фосфоліпази С неоміцину, який перешкоджає надходженню кальцію в цитозоль з внутрішньоклітинних компартментів (Kolupaev et al, 2020). При цьому вказані антагоністи кальцію усували зростання активності ДАО за дії путресцину (Kolupaev et al, 2021) та перешкождали АФК-залежній активації ферментативної антиоксидантної системи (Kolupaev et al, 2020). Залежним від кальцієвого гомеостазу є і вплив ПА на продиговий апарат рослин (див. нижче).

Відомо, що іони кальцію перебувають у тісній функціональній взаємодії не лише з АФК, а й NO. Оксид азоту може впливати на стан кальцієвих каналів, а іони кальцію можуть активувати ферменти, причетні до генерації NO, зокрема, NO-синтазу і ДАО (Courtois et al, 2008; Piterková et al, 2012). Проте зв'язки між вказаними посередниками в контексті фізіологічних ефектів ПА досліджені ще дуже слабо.

*Участь сірководню у реалізації стрес-протекторного впливу поліамінів.* Сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ ), поряд з NO, належить до ключових газоподіб-

них сигнальних молекул (газотрансмітерів) в клітинах рослин (He, He, 2014; Yamasaki, Cohen, 2016; Singh et al, 2018). Одним з основних шляхів синтезу  $\text{H}_2\text{S}$  у рослин вважається перетворення L-цистеїну на піруват з вивільненням сірководню і амонію. Ця реакція каталізується L-цистеїндесульфгідразою (КФ 4.4.1.1), яка може бути локалізована в цитоплазмі, пластидах і мітохондріях (Riemenschneider et al, 2005; Li, 2013). Також можливе утворення сірководню з D-цистеїну під дією локалізованої в цитоплазмі D-цистеїндесульфгідрази (КФ 4.4.1.15) (Riemenschneider et al, 2005; Guo et al, 2016). Крім того, сірководень може синтезуватися шляхом відновлення сульфїту за участю сульфїтредуктази (КФ 1.8.7.1) (Li, 2013) та ще кількома мінорними шляхами (Wang et al, 2012; Li, 2015).

Сірководень бере участь у реалізації багатьох адаптивних реакцій рослин на дію стресорів різної природи (Kolupaev et al, 2019; Singh et al, 2020). Він перебуває у багаторівневій функціональній взаємодії з іншими сигнальними молекулами, насамперед, з оксидом азоту, АФК (Hancock, 2019), а також іонами кальцію (Li, 2013). Сірководень взаємодіє і зі складною мережею гормонального сигналіngu, включаючи ключові стресові фітогормони (Chen et al, 2016; Li et al, 2015b; Shan et al, 2017; Ziogas et al, 2018). Зважаючи на це, можна припускати і наявність функціональних зв'язків між сірководнем і поліамінами, які тісно пов'язані з сигнальною і гормональною регуляторною мережею рослинних клітин. Проте такі зв'язки дотепер залишаються майже не дослідженими.

У роботі Li і співавт. (2016) вперше отримані дані, що вказують на роль сірководню в реалізації протекторної дії путресцину на рослини ячменю за умов опромінення УФ-В. Обробка рослин путресцином, що зменшувала пошкодження, спричинювані дією УФ-В, приводила до підвищення у листках вмісту сірководню. При цьому захисний вплив путресцину, що виявлявся у підвищенні активності антиоксидантних ферментів і зменшенні окиснювальних пошкоджень, усувався обробкою рослин скавенджером  $\text{H}_2\text{S}$  гіпотаурином (Li et al, 2016).



На проростках пшениці отримані результати, що вказують на роль сірководню в індукованому путресцином підвищенні їх теплостійкості (Kokogev et al, 2020). Інкубація коренів проростків в середовищі, що містило 1 мМ путресцин, спричиняла транзиторне посилення генерації сірководню. Обробка коренів проростків інгібітором основного ферменту синтезу  $H_2S$  L-цістеїндисульфгідрази піруватом калію частково нівелювала спричинюване путресцином підвищення стійкості проростків до ушкоджувального нагрівання. Під впливом путресцину підвищувалася активність СОД і каталази в коренях. Цей ефект діаміну усувався обробкою проростків піруватом калію. При комбінованій обробці путресцином і донором сірководню  $NaHS$  відзначалося додаткове підвищення теплостійкості проростків і збільшення активності антиоксидантних ферментів (Kokogev et al, 2020). Отже, є підстави припускати, що для реалізації фізіологічних ефектів путресцину має значення підвищення ендогенного вмісту сірководню як сигнального посередника.

#### Участь поліамінів у клітинних механізмах стійкості рослин

*Поліаміни і антиоксидантний захист клітин.* Одним із наслідків впливу на рослини стресових чинників найрізноманітнішої природи є так званий вторинний окиснювальний стрес. Його причинами можуть бути порушення транспорту електронів в електрон-транспортних ланцюгах хлоропластів і мітохондрій (Asgher et al, 2017), інактивація антиоксидантних ферментів (Gill, Tuteja, 2010), посилення утворення АФК в неферментативних реакціях з прямою участю іонів  $Cu$ ,  $Fe$ , а також інших металів зі змінною валентністю (Asgher et al, 2017; Kohli et al, 2017). Зважаючи на це, серед клітинних стрес-протекторних систем найбільш універсальною вважається антиоксидантна, її індукування екзогенними впливами, зокрема, дією фізіологічно активних сполук, зазвичай спричиняє розвиток стійкості рослин до стресорів (Kolupaev et al, 2019b).

ПА задіяні в антиоксидантному захисті клітин щонайменше кількома різними шляхами. Однією зі складових прямого захисного впливу поліамінів в стресових умовах є

зв'язування ними радикальних АФК. Найбільш активними скавенджерами кисневих радикалів вважаються спермідин і спермін (Wimalasekera et al, 2011b). Антиоксидантні властивості поліамінів можуть бути зумовлені можливістю кисень-залежного авто- і ферментативного (за допомогою ди- і поліаміноксидаз) окиснення аміногруп (Kuznetsov, Shevyakova, 2011).

Іншим механізмом антиоксидантного захисту клітин, зумовленим дією ПА, може бути інгібування НАДФН-оксидази (Ghosh et al, 2012). Так, показано, що обробка рослин огірка екзогенним спермідиним усувала зростання активності НАДФН-оксидази і вмісту пероксиду водню, спричинювані дією гіпотермії (Shen et al, 2000). При цьому за обробки рослин інгібітором синтезу ПА метилглюксаль-бісгуанілгидразоном посилювалися ефекти холодоіндукованого підвищення активності НАДФН-оксидази та окиснювальні пошкодження листків. Водночас за оптимальної температури росту рослин спермідин істотно не впливав на активність цього ферменту. Автори припускають, що зменшення активності НАДФН-оксидази під впливом спермідину за дії низьких температур може бути пов'язане зі стабілізацією ним мембранних структур. Проте, можливо, що ПА здатні впливати на експресію генів, які кодуєть молекулярні форми НАДФН-оксидази. У трансформантів тютюну з посиленою експресією гена S-аденозилметіоніндекарбоксілази і підвищеним вмістом спермідину відзначалося нижча порівняно з рослинами дикого типу експресія генів *RbohD* і *RbohF*, що кодуєть дві основні ізоформи ферменту (Seo et al, 2019). За рахунок цього трансформанти генерували меншу кількість супероксидного радикала і пероксиду водню при сольовому стресі.

На окремих об'єктах показано здатність путресцину пригнічувати НАДФН-оксидазу в умовах *in vitro* (Pang et al, 2007; Ghosh et al, 2012). Проте, як уже відзначалося, на коренях інтактних проростків пшениці виявлено, що спричинюване обробкою путресцином зростання вмісту пероксиду водню частково пригнічувалося інгібітором НАДФН-оксидази, що вказує на можливу участь цього ферменту в посиленні генерації АФК за дії ПА (Kolupaev et al, 2019c). При цьому варто зауважити,

що в системі *in vivo* вплив ПА на ті чи інші ферментні системи може бути досить складним і пов'язаним як з перетворенням одних ПА на інші, так і з утворенням з ПА інших сигнальних посередників (Pal et al, 2015).

Ще один шлях участі ПА в регуляції редокс-гомеостазу пов'язаний з їх впливом на активність антиоксидантних ферментів. Такі ефекти, насамперед за дії на рослини екзогенних ПА, на феноменологічному рівні досліджуються вже досить довго. Так, обробка рослини нуту путресцином, сперміном та спермідином спричиняла підвищення активності СОД і каталази при холодному стресі (Nauyar, Chander, 2004). У рослин кукурудзи після обробки путресцином підвищувалася активність СОД і пероксидази, у тому числі на фоні теплового стресу (Yadav et al, 2017). У коренях проростків пшениці відзначалося залежне від АФК та іонів кальцію зростання активності СОД, каталази і гваяксолпероксидази за обробки путресцином (Kolupaev et al, 2020).

Обприскування рослин рису спермідином зумовлювало підвищення активності СОД, каталази, глутатіон-S-трансферази та аскорбатпероксидази після впливу теплового стресу (Mostofa et al, 2014). Схожі ефекти зростання активності СОД і каталази під впливом спермідину відзначалися в колоссях рису (Zhou et al, 2020). Повідомляється також про підвищення активності СОД і пероксидази у японського рису при теплому стресі за обробки рослин спермідином після цвітіння (Tang et al, 2018). Обробка спермідином і сперміном зменшувала теплові пошкодження рослин пшениці у період наливу зерна, спричиняючи зростання у зернівках активності СОД, пероксидази і каталази (Jing et al, 2020). Екзогенний спермідин також підвищував активність СОД, каталази і аскорбатпероксидази та знижував прояви окиснювального стресу у рослин конюшини при гіпертермії (Luo et al, 2020).

На деяких об'єктах досліджено вплив ПА на експресію генів антиоксидантних ферментів. Так, під впливом кадаверину виявлено посилення експресії гена цитозольної Cu-SOD у кристалевої травички (Aronova et al, 2005). У рослин тютюну, трансформованих геном одного з ферментів синтезу ПА (S-аденозил-

метіоніндекарбоксилази), відзначалося посилення експресії генів Mn-SOD, аскорбатпероксидази, каталази і глутатіон-S-трансферази (Wi et al, 2006; Seo et al, 2019). Ці факти вказують на залучення ПА в регуляцію експресії генів ферментів антиоксидантної системи.

У ряді досліджень, виконаних на різних об'єктах, повідомляється про підвищення під впливом ПА вмісту у рослинах низькомолекулярних мультифункціональних сполук, у тому числі з антиоксидантними властивостями. У рослин нуту обробка сперміном, спермідином і путресцином спричинювала підвищення вмісту аскорбату і відновленого глутатіону (Nauyar, Chander, 2004). Вміст цих антиоксидантів підвищувався і у рослин рису за дії спермідину (Mostofa et al, 2014). Водночас механізми впливу ПА на вміст низькомолекулярних антиоксидантів залишаються малодослідженими.

Поряд зі згаданими вище «класичними» антиоксидантами помітний внесок у захист від ушкоджувальної дії АФК можуть робити і сполуки, для яких антиоксидантна функція не є основною, зокрема, пролін. Його структурні особливості дають підстави розглядати можливість прямої інактивації радикальних форм кисню. Відомо, що пролін здатний утворювати стійкий радикал, оскільки містить третинний вуглецевий атом. Це призводить до «гасіння» або обриву каскаду вільнорадикальних реакцій, що запускаються супероксид-радикалом, пероксид-радикалом або гідроксил-радикалом (Liang et al, 2013).

Є відомості про активацію синтезу проліну у рослин екзогенними ПА. У рослин пшениці за обробки путресцином посилювалися експресія гена  $\Delta^1$ піролін-5-карбоксилатсинтази і зростав вміст проліну (Ebeed et al, 2017; Pal et al, 2018). Накопичення проліну у зернівках пшениці під час їх наливу в умовах дії надмірно високих температур посилювалося під впливом екзогенного спермідину (Jing et al, 2020). У вигни (*Vigna unguiculata* L.) спермін підсилював ефект накопичення проліну, спричинюваний дією хлориду кадмію (Nahar et al, 2016b). Водночас у проростків ріпаку під впливом сперміну відзначалося пригнічення накопичення проліну, індукованого осмотичним стресом (Larher et al, 1998).

Синтез стресових білків вважається однією з важливих стратегій адаптації організмів до несприятливих умов існування. Одна з ключових функцій цих білків шаперонна, пов'язана із запобіганням агрегації частково денатурованих молекул інших білків, полегшенням протеолітичної деградації необоротно пошкоджених білкових молекул, транспортом білків до лізосом і протеосом. Такі функції, зокрема, виконують HSP70, представлені різними підродинами (Wang et al, 2004). При появі в клітинах великої кількості денатурованих білкових молекул за стресових умов чинників шаперони HSP70 зв'язують їх короткі гідрофобні ділянки, тим самим запобігаючи агрегації, та сприяють рефолдингу разом з іншими групами шаперонів (Maier, Bukau, 2005; Kozeko, Kordyum, 2021).

Є відомості про посилення синтезу HSP70 та деяких інших стресових білків за дії екзогенних ПА. У рослин білої конюшини обробка спермідином за умов теплового стресу посилювала експресію генів родини білків теплового шоку *HSP70*, *HSH 70-5* і *HSP70B* (Luo et al, 2020). Також на рослинах цього виду встановлено посилення синтезу дегідринів з мол. масою 22 і 33 кДа за впливу екзогенного сперміну (Li et al, 2015a). У цілому ж, залучення ПА до регуляції синтезу стресових білків досліджено поки що фрагментарно.

Поліаміни у регуляції продихового апарату. Зміна стану продихів є важливою адаптивною реакцією рослин у відповідь на дію різних абіотичних і біотичних стресорів, зокрема, посухи (Acharya, Assmann, 2009; Sarwat, Tuteja, 2017), озону (Brosché et al, 2010), інфікування (Montillet et al, 2013). Закривання продихів відбувається за посередництва фітогормонів і сигнальних сполук. Одним з ключових гормонів, що впливають на стан продихового апарату рослин, є абсцизова кислота (АБК) (Neill, Burnett, 1999). Проте, крім АБК закриття продихів може індукуватися підвищенням вмісту або екзогенною дією інших фітогормонів, зокрема, етилену, жасмонової і саліцилової кислот (Suhita et al, 2004; Liu et al, 2012; Miura et al, 2013; Yastreb et al, 2018). Також стан продихів регулюється сигнальними посередниками – АФК, іонами кальцію, оксидом азоту та іншими газотрансмітерами (Kwak et al, 2006; Munemasa et al, 2011).

Як уже зазначалося, зростання вмісту поліамінів у клітинах призводить до збільшення вмісту в них ключових сигнальних посередників (АФК, NO, іонів кальцію), що причетні до регуляції стану продихів. Ймовірно, цим пояснюються зареєстровані феномени закриття продихів під впливом екзогенних ПА. Зокрема, досить давно на прикладі епідермісу *Vicia faba* показано, що спермін, спермідин, путресцин і кадаверин здатні спричинити закриття продихів, впливаючи на потенціал-залежні калієві канали і перешкоджаючи надходженню калію у замикаючі клітини (Liu et al, 2000). Також відомо, що путресцин може бути задіяний в індукованому АБК закритті продихів (An et al, 2008). При цьому припускають, що цей діамін виступає ланкою, яка зумовлює залежне від активності діаміноксидази зростання вмісту перексиду водню у замикаючих клітинах і наступне підвищення в них вмісту  $[Ca^{2+}]$ . На замикаючих клітинах епідермісу арабідопсису з використанням інгібіторного аналізу та молекулярно-генетичних методів показано значення утворення перексиду водню та синтезу NO у реалізації продихових ефектів поліамінів (Agurla et al, 2018). У роботі Echevarria-Machado і співавт. (2002) встановлено, що спермін здатний підвищувати активність фосфоліпази С і вміст інозитол-1,4,5-фосфату у коренях рослин *Catharanthus roseus*. Як відомо, останній спричиняє відкриття внутрішньоклітинних кальцієвих каналів. В наших експериментах з'ясували можливу участь різних пулів кальцію та компонентів ліпідного сигналінгу в реалізації впливу путресцину і сперміну на стан замикаючих клітин продихів епідермісу листків гороху (Kokorev et al, 2021b). Встановлено, що неспецифічний блокатор кальцієвих каналів хлорид лантану майже повністю усував спричинюване путресцином і сперміном закриття продихів, що вказує на значення надходження кальцію в цитозоль у реалізації продихових ефектів ПА. Водночас хелатор зовнішньоклітинного кальцію ЕГТА спричиняв лише тенденцію до зменшення прояву впливу путресцину на стан продихів і майже не впливав на ефекти сперміну (Kokorev et al, 2021b). Це свідчить про незначну роль надходження кальцію в цитозоль з позаклітинного простору у реалізації продихових ефектів поліамі-

нів, принаймні у вказаних експериментальних умовах.

До реалізації продигових ефектів ПА можуть бути причетні й інші компоненти клітинного сигналіну, зокрема, продукти перетворень фосфоліпідів під впливом фосфоліпази D. На рослиах арабідопсису показано, що путресцин спричиняв закривання продигов у рослин дикого типу, але не у мутанта, дефектного за однією з форм фосфоліпази D – *plda1* (Qu et al, 2014). За даними авторів, фосфатидна кислота може бути компонентом сигнального шляху путресцину, який активує НАДФН-оксидазу – джерело АФК, необхідне для закривання продигов. Припущення про ймовірне значення фосфатидної кислоти у реалізації впливу поліамінів на стан продигов узгоджується з виявленням нами феноменом усунення спричинюваного ПА закривання продигов листків гороху за дії н-бутанолу – інгібітору залежного від фосфоліпази D утворення фосфатидної кислоти (Kokorev et al, 2021b). Варто зауважити, що раніше на проростках кукурудзи встановлено підвищення активності фосфоліпази D за дії екзогенного путресцину (An et al, 2012). Також на цьому об'єкті виявлено, що обробка н-бутанолом спричиняла збільшення втрат води листками за умов зневоднення дією поліетиленгліколю. В цілому, є підстави вважати істотним внесок поліамінів як джерел сигнальних сполук і речовин, здатних впливати на активність стартових ферментів сигнальних систем, в процесі регуляції стану продигов і водного обміну рослин. Однак можлива функціональна взаємодія спричинюваних ПА процесів з іншими сигнальними посередниками і фітогормонами, задіяними в контролі стану продигов, досліджена ще дуже фрагментарно.

### Підсумки і перспективи

Впродовж останніх двох десятиліть уявлення про роль ПА в адаптації рослин до дії стресорів істотно розширилися і змінилися. Якщо раніше ПА розглядали насамперед як стресові метаболіти, то нині їх вважають сполуками, що мають важливе значення для сигнальних і регуляторних процесів. При цьому частина регуляторних процесів пов'язана з безпосередньою дією самих ПА на макромоле-

кули, а частина із залученням в сигнально-регуляторні процеси продуктів катаболізму ПА. Більше того, при катаболізмі ПА утворюються не лише АФК і NO, а й матеріал для синтезу інших фізіологічно активних речовин. Зокрема, при розпаді путресцину утворюється  $\gamma$ -аміномасляна кислота (Li et al, 2020).

Однак уявлення про механізми прояву фізіологічної активності ПА сформувалися ще далеко не повністю. В першу чергу це стосується внеску ПА в функціонування сигнальної мережі. Якщо механізми утворення пероксиду водню з ПА з участю ДАО і ПАО досить добре відомі, то причини підвищення вмісту NO в клітинах в присутності ПА залишаються по суті не з'ясованими. Показана залежність цього процесу від активності ДАО і ПАО (Angelini et al, 2010; Fraudentali et al, 2021), проте не ясно, чи каталізують ці ферменти саму реакцію утворення NO чи впливають на його вміст опосередковано, через утворення пероксиду водню, який надалі як сигнальна молекула посилює синтез NO. При цьому ймовірним залишається і вплив NO на утворення пероксиду водню за дії на рослині екзогенних ПА.

ПА здатні впливати і на гомеостаз універсального внутрішньоклітинного посередника – кальцію. Припускають, що ПА можуть взаємодіяти з білками іонних каналів. Водночас вплив ПА на надходження кальцію в цитозоль може бути і опосередкованим, наприклад, зумовленим утворенням АФК. З іншого боку, повідомляється про залежність активності ДАО і ПАО від кальцію. Таким чином, чітких уявлень послідовність розташування АФК, NO і кальцію у сигнальних ланцюгах, що активуються за участю ПА, поки що немає. Не виключно, що залежно від умов дії ПА та інших чинників вона може бути різною або одні й ті ж посередники можуть бути у різних місцях сигнальної мережі. Варто зауважити, що спектр посередників, задіяних у реалізації ефектів ПА, постійно розширюється. Недавно було отримано дані, що вказують на роль газотрансмітера сірководню в індукованні ПА стійкості рослин до УФ-В і гіпертермії (Li et al, 2016; Kokorev et al, 2020). Проте функціональний зв'язок  $H_2S$  з іншими месенджерами (АФК, NO, іонами кальцію) за дії ПА на рослині об'єкти залишається не дослідженим.

Крім того, відкритим поки що залишається питання про участь сірководню в реалізації фізіологічних ефектів інших поліамінів, що також проявляють захисний вплив на рослини в стресових умовах. Даних про можливі функціональні зв'язки ПА з іншими газотрансмітерами, що нині активно досліджуються (монооксид вуглецю, метан, водень), дотепер взагалі немає.

ПА чинять складний вплив на редокс-гомеостаз, пов'язаний одночасно з утворенням і знешкодженням АФК. Як зазначалося, процеси утворення АФК зумовлені насамперед активацією під впливом ПА ферментів ДАО і ПАО. Не виключений також і вплив ПА на активність інших ферментів, що генерують АФК. Антиоксидантні ефекти ПА можуть бути прямими, зумовленими зв'язуванням ними вільних радикалів, а також опосередкованими. Непрямі шляхи залучення ПА в антиоксидантні механізми різноманітні. Вони можуть бути пов'язані з індукуванням експресії генів ферментів антиоксидантної системи за рахунок появи під дією ПА відповідних сигнальних посередників, насамперед пероксиду водню, а також з прямим впливом ПА на експресію генів антиоксидантних ферментів (Aronova et al, 2005; Seo et al, 2019).

Стрес-протекторні ефекти ПА не обмежуються їх впливом на про-/антиоксидантну рівновагу. Останніми роками виявлені феномени впливу ПА на експресію генів і накопичення стресових білків, зокрема, шаперонів родини HSP70 та дегідринів (Li et al, 2015a; Luo et al, 2020). Проте механізми цих ефектів, зокрема, можлива роль в них сигнальної мережі, залишаються не дослідженими.

Окремий інтерес становить питання залучення ПА в регуляцію стану продигового апарату рослин. Отримано експериментальні дані, що свідчать про роль основних сигнальних посередників (АФК, іонів кальцію, оксиду азоту), а також, ймовірно, компонентів ліпідного сигналінгу в реалізації впливу ПА на стан продихів (Agurla et al, 2018; Kokorev et al, 2021b). Крім того, ПА можуть залучатися в реалізацію впливу АБК на стан продихів (An et al, 2008). При цьому однак відкритим залишається питання про взаємодію ефектів ПА з ефектами інших сигнальних молекул і фіто-

гормонів, що залучаються в процеси регуляції продигового апарату. Окремим питанням, що виходить за межі тематики цього огляду, є питання про функціональну взаємодію ПА зі стресовими фітогормонами, зокрема, вже згадуваною АБК, саліциловою кислотою, жасмонатами. Дослідження у цьому напрямі також розпочалися у світі в останні роки (Wen, Morguchi, 2015; Nao et al, 2018).

Можна сподіватися, що окреслені напрями досліджень, спрямовані на з'ясування місця ПА в ансамблі фізіологічно активних речовин зі стрес-протекторною і сигнально-регуляторною дією, сприятимуть створенню ще одного інструменту для регуляції стійкості рослин до стресових чинників: інноваційних підходів до застосування екзогенних ПА в рослинництві і генетичних прийомів регуляції ендогенного вмісту ПА у рослин.

**Конфлікт інтересів.** Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

**Фінансування.** Це дослідження не отримувало будь-якого конкретного гранту від фінансуючих установ у державному, комерційному або некомерційному секторах.

#### POLYAMINES: PARTICIPATION IN CELLULAR SIGNALING AND PLANT ADAPTATION TO THE ACTION OF ABIOTIC STRESSORS

*Yu. E. Kolupaev, A. I. Kokorev, A. P. Dmitriev*

Dokuchaev Kharkiv National Agrarian University,  
p/o Dokuchaevske-2, 62483, Kharkiv, Ukraine  
Karazin Kharkiv National University, Svobody sq.,  
4, 61022, Kharkiv, Ukraine  
Institute of Cellular Biology and Genetic Engineering  
of NAS of Ukraine, Academic Zabolotniy St., 148,  
03143, Kyiv, Ukraine

E-mail: plant\_biology@ukr.net, dmitriev.ap@gmail.com

Polyamines (PA) are aliphatic amines found in all cells, including plant cells. The most common PAs of higher plants are putrescine, spermidine and spermine. PAs are localized in cell walls, vacuoles, mitochondria, chloroplasts and nucleus. PA content in plant tissue significantly increases under adverse conditions. These compounds are considered as typical stress metabolites. They are involved in the stabilization of biomacromolecules and membrane structures. At the same time, in recent years, PA functions under stress conditions have been considered in the context of their involvement in cellular signaling processes. The

review provides up-to-date information on the synthesis and catabolism of PA. The processes of formation of hydrogen peroxide from PA, which plays the role of one of the key signaling molecules are considered. The probable synthesis of nitric oxide during oxidative degradation of PA is discussed. Information on the effect of PA on the calcium homeostasis of plant cells, the participation of PA in the regulation of ionic, including calcium, channels is presented. The gasotransmitter hydrogen sulfide is considered as one of the mediators in the implementation of the effects of PA. The paper summarizes the role of the PA in maintaining the redox balance in plant cells, their involvement in the regulation of gene expression of stress proteins, state stomatal apparatus and other processes related to adaptation to the adverse environmental factors.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Abbasi NA, Ali I, Hafiz IA, Khan AS (2017) Application of polyamines in horticulture: A review Int J Biosci 10(5):319–342. doi: 10.12692/ijb/10.5.319-342
- Acharya BR, Assmann SM (2009) Hormone interactions in stomatal function Plant Mol Biol 69(4):451–462. doi: 10.1007/s11103-008-9427-0
- Agurla S, Gayatri G, Raghavendra AS (2018) Polyamines increase nitric oxide and reactive oxygen species in guard cells of *Arabidopsis thaliana* during stomatal closure Protoplasma 255(1):153–162. doi: 10.1007/s00709-017-1139-3
- Alcázar R, Bueno M, Tiburcio AF (2020) Polyamines: Small amines with large effects on plant abiotic stress tolerance Cells 9:2373. doi: 10.3390/cells9112373
- An Z, Jing W, Liu Y, Zhang W (2008) Hydrogen peroxide generated by copper amine oxidase is involved in abscisic acid-induced stomatal closure in *Vicia faba* J Exp Bot 59(4):815–825. doi: 10.1093/jxb/erm370
- An ZF, Li CY, Zhang LX, Alva AK (2012) Role of polyamines and phospholipase D in maize (*Zea mays* L.) response to drought stress South Afr J Bot 83:145–150. doi: 10.1016/j.sajb.2012.08.009
- Andronis EA, Moschou PN, Toumi I, Roubelakis-Angelakis KA (2014) Roubelakis-angelakis, peroxisomal polyamine oxi-dase and NADPH-oxidase cross-talk for ROS ho-meostasis which affects respiration rate in *Arabidopsis thaliana* Front Plant Sci 5:132. doi: 10.3389/fpls.2014.00132
- Angelini R, Cona A, Federico R, Fincato P, Tavladoraki P, Tisi A (2010) Plant amine oxidases “on the move”: An update. Plant Physiol Biochem 48:560–564. doi: 10.1016/j.plaphy.2010.02.001
- Aronova EE, Shevyakova NI, Stetsenko LA, Kuznetsov VIV 2005. Cadaverine-induced induction of superoxide dismutase gene expression in *Mesem-brya-nthemum crystallinum* L. Dokl Biol Sci. 403 (1–6):257–259.
- Asgher M, Per TS, Anjum S, Khan MIR, Masood A, Verma S, Khan NA (2017) Contribution of glutathione in heavy metal stress tolerance in plants. In: Reactive Oxygen Species and Antioxidant Systems in Plants: Role and Regulation under Abiotic Stress (Eds Khan MIR., Khan NA). Springer, Singapore, pp. 297–313. doi: 10.1007/978-981-10-5254-5\_12
- Bienert GP, Moller AL, Kristiansen KA, Schulz A, Moller IM, Schjoerring JK, Jahn TP (2007) Specific aquaporins facilitate the diffusion of hydrogen peroxide across membranes J Biol Chem 282:1183–1192. doi: 10.1074/jbc.M603761200
- Brosché M, Merilo E, Mayer F, Pechter P, Puzxrjova I, Brader G, Kangasjärvi J, Kollist H (2010) Natural variation in ozone sensitivity among *Arabidopsis thaliana* accessions and its relation to stomatal conductance Plant Cell Environ 33(6):914–925. doi: 10.1111/j.1365-3040.2010.02116.x
- Cai Q, Zhang J, Guo C, Ai E (2006). Reviews of the physiological roles and molecular biology of polyamines in higher plants J Fujian Educ Coll 7: 118–124. doi: 10.3969/j.issn.1673-9884.2006.10.039
- Chen X, Chen Q, Zhang X, Li R, Jia Y, Ef AA, Jia A, Hu L, Hu X (2016) Hydrogen sulfide mediates nicotine biosynthesis in tobacco (*Nicotiana tabacum*) under high temperature conditions Plant Physiol Biochem 104:174–179. doi: 10.1016/j.plaphy.2016.02.033
- Chen D, Shao Q, Yin L, Younis A, Zheng B (2019) Polyamine function in plants: Metabolism, regulation on development, and roles in abiotic stress responses Front Plant Sci 9:1945. doi: 10.3389/fpls.2018.01945
- Corpas FJ, Barroso JB (2017) Nitric oxide synthase-like activity in higher plants Nitric Oxide 68:5–6. doi: 10.1016/j.niox.2016.10.009
- Courtois C, Besson A, Dehan J, Bourque S, Dobrowolska G, Pugin A, Wendehenne D (2008) Nitric oxide signalling in plants: interplays with Ca<sup>2+</sup> and protein kinases J Exp Bot 59(2):155–163. doi: 10.1093/jxb/erm197
- De Oliveira LF, Navarro BV, Cerruti G, Ai E (2018) Polyamines and amino acid related metabolism: the roles of arginine and ornithine are associated with the embryogenic potential Plant Cell Physiol 59:1084–1098. doi: 10.1093/pcp/pcy049
- Diao Q, Song Y, Shi D, Qi H (2017) Interaction of polyamines, abscisic acid, nitric oxide, and hydrogen peroxide under chilling stress in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) seedlings Front Plant Sci 8:203. doi: 10.3389/fpls.2017.00203
- Dubovskaya LV, Kolesneva EV, Knyazev DM, Volotovskii ID (2007) Protective role of nitric oxide during hydrogen peroxide-induced oxidative stress in

- tobacco plants *Russ J Plant Physiol* 54(6):755–761. doi: 10.1134/S1021443707060064
- Ebeed HT, Hassan NM, Aljarani AM (2017) Exogenous applications of Polyamines modulate drought responses in wheat through osmolytes accumulation, increasing free polyamine levels and regulation of polyamine biosynthetic genes *Plant Physiol Biochem* 118:438–448. doi: 10.1016/j.plaphy.2017.07.014
- Echevarria-Machado I, Munoz-Sánchez A, Loyola-Vargas VM, Hernandez-Sotomayor SMT (2002) Spermine stimulation of phospholipase C from *Catharanthus roseus* transformed roots *J Plant Physiol* 159(11):1179–1188. doi: 10.1078/0176-1617-00893
- Farnese FS, Menezes-Silva PE, Gusman GS, Oliveira JA (2016) When bad guys become good ones: the key role of reactive oxygen species and nitric oxide in the plant responses to abiotic stress *Front Plant Sci* 7:471. doi: 10.3389/fpls.2016.00471
- Fraudentali I, Rodrigues-Pousada RA, Angelini R, Ghuge SA, Cona A (2021) Plant copper amine oxidases: Key players in hormone signaling leading to stress-induced phenotypic plasticity *Int J Mol Sci* 22:5136. doi: 10.3390/ijms22105136
- Gautam V, Kaur R, Kohli SK, Verma V, Kaur P, Singh R, Saini P, Arora S, Thukral AK, Karpets YV, Kolupaev YE, Bhardwaj R (2017) ROS compartmentalization in plant cells under abiotic stress condition. In: *Reactive Oxygen Species and Antioxidant Systems in Plants: Role and Regulation under Abiotic Stress* (Eds Khan MIR, Khan NA) Springer, Singapore: pp. 89–114. doi: 10.1007/978-981-10-5254-5\_4
- Ghosh N, Das SP, Mandal C, Gupta S, Das K, Dey N, Adak MK (2012) Variations of antioxidant responses in two rice cultivars with polyamine treatment under salinity stress *Physiol Mol Biol Plants* 18(4):301–313. doi: 10.1007/s12298-012-0124-8
- Gill SS, Tuteja N (2010) Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants *Plant Physiol Biochem* 48(12):909–930. doi: 10.1016/j.plaphy.2010.08.016
- Groß F, Rudolf E-E, Thiele B, Durner J, Astier J (2017) Copper amine oxidase 8 regulates arginine-dependent nitric oxide production in *Arabidopsis thaliana* *J Exp Bot* 68(9):2149–2162. doi: 10.1093/jxb/erx105
- Guo H, Xiao T, Zhou H, Xie Y, Shen W (2016) Hydrogen sulfide: a versatile regulator of environmental stress in plants *Acta Physiol Plant* 38:16. doi: 10.1007/s11738-015-2038-x
- Gupta K, Dey A, Gupta B (2013) Plant polyamines in abiotic stress responses. *Acta Physiol. Plant* 35:2015–2036. doi: 10.1007/s11738-013-1239-4
- Gupta KJ, Hancock JT, Petrivalsky M, Kolbert Z, Lindermayr C, Durner J, Barroso JB, Palma JM., Brouquisse R, Wendehenne D (2020) Recommendations on terminology and experimental best practice associated with plant nitric oxide research *New Phytol* 225:1828–2834. doi: 10.1111/nph.16157
- Gupta KJ, Kaiser WM (2010) Production and scavenging of nitric oxide by barley root mitochondria *Plant Cell Physiol* 51(4):576–584. doi: 10.1093/pcp/pcq022
- Hancock JT (2019) Hydrogen sulfide and environmental stresses *Environ Exp Bot* 161:50–56. doi: 10.1016/j.envexpbot.2018.08.034
- Hao Y, Huang B, Jia D, Mann T, Jiang X, Qiu Y, Niitsu M, Berberich T, Kusano T, Liu T. (2018) Identification of seven polyamine oxidase genes in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and their expression profiles under physiological and various stress conditions *J Plant Physiol* 228:1–11. doi: 10.1016/j.jplph.2018.05.004
- He H, He L. (2014) The role of carbon monoxide signaling in the responses of plants to abiotic stresses *Nitric Oxide* 42:40–43. doi: 10.1016/j.niox.2014.08.011
- Jing J, Guo S, Li Y, Li W (2020) The alleviating effect of exogenous polyamines on heat stress susceptibility of different heat resistant wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties *Sci Rep* 10:7467. doi: 10.1038/s41598-020-64468-5
- Kaur-Sawhney R, Tiburcio AF, Altabella T, Galston AW (2003) Polyamines in plants: An overview *J Cell Mol Biol* 2:1–12.
- Khan AS, Singh Z, Abbasi NA, Swinny EE (2008) Pre or post harvest application of putrescine and low temperature storage affect fruit ripening and quality of ‘angelina’ plum *J Sci Food Agricult* 88:1686–1695. doi: 10.1002/jsfa.3265
- Kohli SK, Handa N, Gautam V, Bali S, Sharma A, Khanna K, Arora S, Thukral KA, Ohri P, Karpets Y, Kolupaev Y, Bhardwaj R. ROS signaling in plants under heavy metal stress. In: *Reactive Oxygen Species and Antioxidant Systems in Plants: Role and Regulation under Abiotic Stress* (Eds Khan MIR, Khan NA). Springer, Singapore, pp. 185–214. doi: 10.1007/978-981-10-5254-5\_8
- Kokorev AI, Kolupaev YE, Shkliarevskiy MA, Lugovaya AA (2021a) The effect of cadaverine on redox homeostasis of wheat seedling roots and their resistance to damage heating. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya = Tomsk State University J Biol* 54:116–137. doi: 10.17223/19988591/54/6
- Kokorev AI, Kolupaev YuE, Yastreb TO, Horielova EI, Dmitriev AP. (2021b) Realization of polyamines’ effect on the state of pea stomata with the in-

- volvement of calcium and components of lipid signaling *Cytol Genet* 55(2):117–124. doi: 10.3103/S0095452721020079
- Kokorev AI, Shkliarevskiy MA, Shvydenko NV, Kolupaev YuE. (2020) Possible role of hydrogen sulfide in induction of activity of antioxidative enzymes and heat resistance of wheat seedlings by putrescine *Visn Hark nac agrar univ, Ser Biol* 1(49):44–53. doi: 10.35550/vbio2020.01.044
- Kolbert Z, Barroso JB, Brouquisse R, Corpas FJ, Gupta KJ, Lindermayr C, Loake GJ, Palma JM, Petřivalský M, Wendehenne D, Hancock JT. (2019) A forty year journey: The generation and roles of NO in plants *Nitric Oxide* 93:53–70. doi: 10.1016/j.niox.2019.09.006
- Kolupaev YuE, Karpets YuV, Beschasiy SP, Dmitriev AP. (2019a) Gasotransmitters and their role in adaptive reactions of plant cells *Cytol Genet* 53(5): 392–406. doi: 10.3103/S0095452719050098
- Kolupaev YuE, Karpets YuV, Kabashnikova LF. (2019b) Antioxidative system of plants: cellular compartmentalization, protective and signaling functions, mechanisms of regulation (review) *Appl Biochem Microbiol* 55(5):441–459. doi: 10.1134/S00036838-19050089
- Kolupaev YE, Kokorev AI, Shkliarevskiy MA. (2020) Calcium-dependent changes in the activity of antioxidant enzymes and heat resistance of wheat seedlings under the influence of exogenous putrescine. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta Biologiya = Tomsk State University J Biol* 51:105–122. doi: 10.17223/19988591/51/6
- Kolupaev YuE, Kokorev AI, Shkliarevskiy MA, Lugovaya AA, Karpets YuV, Ivanchenko OE. (2021) Role of NO synthesis modification in the protective effect of putrescine in wheat seedlings subjected to heat stress *Appl Biochem Microbiol* 57(3):384–391. doi: 10.1134/S0003683821030066
- Kolupaev YuE, Kokorev AI, Yastreb TO, Horielova EI. (2019c) Hydrogen peroxide as a signal mediator at inducing heat resistance in wheat seedlings by putrescine *Ukr Biochem J* 91(6):103–111. doi: 10.15407/ubj91.06.103
- Kozeko LYe, Kordyum EL. (2021) Using of heat shock proteins HSP70 for evaluation of plant state in natural phytocenoses: approaches and problems *Visn Hark nac agrar univ Ser Biol* 2(53):23–40. doi: 10.35550/vbio2021.02.023
- Krasylenko YA, Yemets AI, Blume YB. (2010) Functional role of nitric oxide in plants *Russ J Plant Physiol* 57:451–461. doi: 10.1134/S1021443710040011
- Kumar N, Mallick S. (2019) Ameliorative mechanisms of polyamines against abiotic stress in the rice plants. In: *Advances in Rice Research for Abiotic Stress Tolerance* (Eds Hasanuzzaman M, Fujita M, Nahar K, Biswas J) Elsevier Inc All doi: 10.1016/B978-0-12-814332-2.00035-6
- Kuznetsov VIV, Radyukina NL, Shevyakova NI. (2006) Polyamines and stress: Biological role, metabolism, and regulation *Russ J Plant Physiol* 53(5):583–604. doi: 10.1134/S1021443706050025
- Kuznetsov VIV, Shevyakova NI. (2011) Polyamines and plant adaptation to saline environment. In: *Desert Plants. Biol Biotechnol* (Ed Ramawat KB). Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 261–297. doi: 10.1007/978-3-642-02550-1\_13
- Kwak JM, Nguyen V, Schroeder JI. (2006) The role of reactive oxygen species in hormonal responses *Plant Physiol* 141(2):323–329. doi: 10.1104/pp.106.079004
- Larher F, Aziz A, Deleu C, Lemesle P, Ghaffar A, Bouchard F, Plasman M. (1998) Suppression of the osmoinduced proline response of rapeseed leaf discs by polyamines *Physiol Plant* 102:139–147. doi: 10.1034/j.1399-3054.1998.1020118.x
- Li ZG. (2013) Hydrogen sulfide: a multifunctional gaseous molecule in plants *Russ J Plant Physiol* 60(6):733–740. doi: 10.1134/S1021443713060058
- Li ZG. (2015) Analysis of some enzymes activities of hydrogen sulfide metabolism in plants. *Meth Enzym* 555:253–269. doi: 10.1016/bs.mie.2014.11.035
- Li Z, Zhou H, Peng Y, Zhang X, Ma X, Huang L, Yan Y. (2015a) Exogenously applied spermidine improves drought tolerance in creeping bentgrass associated with changes in antioxidant defense, endogenous polyamines and phytohormones *Plant Growth Regul* 76:71–82. doi: 10.1007/s10725-014-9978-9
- Li ZG, Xie LR, Li XJ. (2015b) Hydrogen sulfide acts as a downstream signal molecule in salicylic acid-induced heat tolerance in maize (*Zea mays* L.) seedlings *J Plant Physiol* 177:121–127. doi: 10.1016/j.jplph.2014.12.018
- Li Q, Wang Z, Zhao Y, Zhang X, Zhang S, Bo L, Wang Y, Ding Y, An L. (2016) Putrescine protects hullless barley from damage due to UV-B stress via H<sub>2</sub>S- and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mediated signaling pathways *Plant Cell Rep* 35(5):1155–1168. doi: 10.1007/s00299-016-1952-8
- Li Z, Cheng B, Peng Y, Zhang Y. (2020) Adaptability to abiotic stress regulated by  $\gamma$ -aminobutyric acid in relation to alterations of endogenous polyamines and organic metabolites in creeping bentgrass *Plant Physiol Biochem* 157:185–194. doi: 10.1016/j.plaphy.2020.10.025
- Li Q, Lancaster JR. (2013) Chemical foundations of hydrogen sulfide biology *Nitric Oxide* 35:21–34. doi: 10.1016/j.niox.2013.07.001
- Liang X, Zhang L, Natarajan SK, Becker DF. (2013) Proline mechanisms of stress survival *Antioxid Redox Signal* 19:998–1011. doi: 10.1089/ars.2012.5074
- Liu K, Fu H, Bei Q, Luan S. (2000) Inward potassium



- channel in guard cells as a target for polyamine regulation of stomatal movements *Plant Physiol* 124 (3):1315–1326. doi: 10.1104/pp.124.3.1315
- Liu J, Hou ZH, Liu GH, Hou LX, Liu X. (2012) Hydrogen sulfide may function downstream of nitric oxide in ethylene-induced stomatal closure in *Vicia faba* L. *J Integr Agricult* 11(10):1644–1653. doi: 10.1016/S2095-3119(12)60167-1
- Liu Q, Nishibori N, Imai I, Al E. (2016). Response of polyamine pools in marine phytoplankton to nutrient limitation and variation in temperature and salinity *Mar Ecol Prog* 544, 93–105. doi: 10.3354/meps11583
- Liu W, Tan M, Zhang C, AIE. (2017). Functional characterization of murB-potABCD operon for polyamine uptake and peptidoglycan synthesis in *Streptococcus suis* *Microbiol Res* 207:177–187. doi: 10.1016/j.micres.2017.11.008
- Luo L, Li Z, Tang MY, Cheng BZ, Zeng WH, Peng Y, Nie G, Zhang XQ. (2020) Metabolic regulation of polyamines and  $\gamma$ -aminobutyric acid in relation to spermidine-induced heat tolerance in white clover *Plant Biol (Stuttg)* 22(5): 794–804. doi: 10.1111/plb.13139
- Mayer MP, Bukau B. (2005) Hsp70 chaperones: cellular functions and molecular mechanism *Cell Mol Life Sci* 62:670–684. doi: 10.1007/s00018-004-4464-6
- Medvedev SS. (2018) Principles of calcium signal generation and transduction in plant cells *Russ J Plant Physiol* 65(6):771–783. doi: 10.1134/S1021443718060109
- Mellidou I, Karamanoli K, Constantinidou HIA, Roubelakis-Angelakis KA. (2020) Antisense-mediated S-adenosyl-L-methionine decarboxylase silencing affects heat stress responses of tobacco plants *Funct Plant Biol* 47(7):651–658. doi: 10.1071/FP19350
- Miller EW, Dickinson BC, Chang CJ. (2010) Aquaporin-3 mediates hydrogen peroxide uptake to regulate downstream intracellular signaling *Proc Natl Acad Sci USA* 107(36):15681–15686. doi: 10.1073/pnas.1005776107
- Minocha R, Majumdar R, Minocha SC. (2014) Polyamines and abiotic stress in plants: a complex relationship *Front Plant Sci* 5:175. doi: 10.3389/fpls.2014.00175
- Miura K, Okamoto H, Okuma E, Shiba H, Kamada H, Hasegawa PM, Murata Y. (2013) SIZ1 deficiency causes reduced stomatal aperture and enhanced drought tolerance via controlling salicylic acid-induced accumulation of reactive oxygen species in *Arabidopsis* *Plant J* 73(1):91–104. doi: 10.1111/tpj.12014
- Montillet JL, Leonhardt N, Mondy S, Tranchimand S, Rumeau D, Boudsocq M, Garcia AV, Douki T, Bigear J, Lauriere C, Chevalier A, Castresana C., Hirt H. (2013) An abscisic acid-independent oxylipin pathway controls stomatal closure and immune defense in *Arabidopsis* *PLOS Biol* 11(3):e1001513. doi: 10.1371/journal.pbio.1001513
- Mostofa MG, Yoshida N, Fujita M. (2014) Spermidine pretreatment enhances heat tolerance in rice seedlings through modulating antioxidative and glyoxalase systems *Plant Growth Regul* 73(1):31–44. doi: 10.1007/s10725-013-9865-9
- Munemasa S, Mori IC, Murata Y. (2011) Methyl jasmonate signaling and signal crosstalk between methyl jasmonate and abscisic acid in guard cells *Plant Signal Behav* 6(7):939–941. doi: 10.4161/psb.6.7.15439
- Nahar K, Hasanuzzaman M, Rahman A, Al E. (2016a) Polyamines confer salt tolerance in Mung Bean (*Vigna radiata* L.) by reducing sodium uptake, improving nutrient homeostasis, antioxidant defense, and methylglyoxal detoxification systems *Front Plant Sci* 7:1104. doi: 10.3389/fpls.2016.01104
- Nahar K, Motiar R, Hasanuzzaman M, Alam MdM, Anisur R, Suzuki T, Fujita M. (2016b) Physiological and biochemical mechanisms of spermine-induced cadmium stress tolerance in mung bean (*Vigna radiata* L.) seedlings *Environ Sci Pollut Res* 23: 21206–21218. doi: 10.1007/s11356-016-7295-8
- Nayyar H, Chander S. (2004) Protective effects of polyamines against oxidative stress induced by water and cold stress in chickpea *J Agron Crop Sci* 190:355–365. doi: 10.1111/j.1439-037X.2004.00106.x
- Neill SJ, Burnett EC. (1999) Regulation of gene expression during water deficit stress *Plant Growth Regul* 29:23–33. doi: 10.1023/A:1006251631570
- Pal M, Szalai G, Janda T. (2015) Speculation: Polyamines are important in abiotic stress signaling *Plant Sci* 237:16–23. doi: 10.1016/j.plantsci.2015.05.003
- Pal M, Tajti J, Szalai G, Peeva V, Balazs V, Janda T. (2018) Interaction of polyamines, abscisic acid and proline under osmotic stress in the leaves of wheat plants *Sci Rep* 8:128–139. doi: 10.1038/s41598-018-31297-6
- Pang XM, Zhang ZY, Wen XP, Ban Y, Moriguchi T. (2007) Polyamines, all-purpose players in response to environment stresses in plants *Plant Stress* 1(2):173–188.
- Pegg AE. (2016) Functions of polyamines in mammals *J Biol Chem* 291:14904–14912. doi: 10.1074/jbc.R116.731661
- Pinero MC, Otalora G, Collado J, Lopez-Marsn J, del Amor FM. (2021) Foliar application of putrescine before a short-term heat stress improves the quality of melon fruits (*Cucumis melo* L.) *J Sci Food Agric* 101(4):1428–1435. doi: 10.1002/jsfa.10756
- Piterková J, Luhová L, Zajoncová L, Šebela M, Petřiválský M. (2012) Modulation of polyamine catabolism in pea seedlings by calcium during sali-

- nity stress Plant Protect Sci 48(2):53–64. doi: 10.17221/62/2011-PPS
- Pottosin I, Velarde-Buendía A-M, Zepeda-Jazo I, Dobrovinskaya O, Shabala S. (2012) Synergism between polyamines and ROS in the induction of Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> fluxes in roots Plant Signal Behav 7(9):1084–1087. doi: 10.4161/psb.21185
- Pottosin I, Shabala S. (2014a) Polyamines control of cation transport across plant membranes: Implications for ion homeostasis and abiotic stress signaling Front Plant Sci 5:154. doi: 10.3389/fpls.2014.00154
- Pottosin I, Velarde-Buendía AM, Bose J, Fuglsang AT, Shabala S. (2014b) Polyamines cause plasma membrane depolarization, activate Ca<sup>2+</sup>-, and modulate H<sup>+</sup>-ATPase pump activity in pea roots J Exp Bot 65(9):2463–2472. doi: org/10.1093/jxb/eru133
- Pradedova EV, Nimaeva OD, Salyaev RK. (2017). Redox processes in biological systems Russ J Plant Physiol 64(6):822–832. doi: 10.1134/S1021443717050107
- Qu Y, An Z, Zhuang B, Jing W, Zhang Q, Zhang W. (2014) Copper amine oxidase and phospholipase D act independently in abscisic acid (ABA)-induced stomatal closure in *Vicia faba* and *Arabidopsis* J Plant Res 127(4):533–544. doi: 10.1007/s10265-014-0633-3
- Riemenschneider A, Wegele R, Schmidt A Papenbrock J. (2005) Isolation and characterization of a D-cysteine desulfhydrase protein from *Arabidopsis thaliana* FEBS J 272(5):1291–1304. doi: 10.1111/j.1742-4658.2005.04567.x
- Rosales EP, Iannone M, Groppa, MD, Benavides MP. (2012) Polyamines modulate nitrate reductase activity in wheat leaves: involvement of nitric oxide Amino Acids 42:857–865. doi: 10.1007/s00726-011-1001-4
- Sarwat M, Tuteja N. (2017) Hormonal signaling to control stomatal movement during drought stress Plant Gene 11(pt B):143–153. doi: 10.1016/j.plgene.2017.07.007
- Seo SY, Kim YJ, Park KY. (2019) Increasing polyamine contents enhanced the stress tolerance via reinforcement of antioxidative properties Front Plant Sci 10:1331. doi: 10.3389/fpls.2019.01331
- Shan C, Zhang S, Zhou Y. (2017) Hydrogen sulfide is involved in the regulation of ascorbate-glutathione cycle by exogenous ABA in wheat seedling leaves under osmotic stress Cereal Res Commun 45:411–420. doi: 10.1556/0806.45.2017.021
- Sharova EI, Medvedev SS. (2017) Redox reactions in apoplast of growing cells Russ J Plant Physiol 64(1):1–14. doi: https://doi.org/10.1134/S1021443717010149
- Shen W, Nada K, Tachibana S. (2000) Involvement of polyamines in the chilling tolerance of cucumber cultivars Plant Physiol 124:431–439. doi: org/10.1104/pp.124.1.431
- Shen W, Huber SC. (2006) Polyamines globally enhance binding of 14-3-3 omega to target proteins in spinach leaves Plant Cell Physiol 47:764–771. doi: 10.1093/pcp/pcj050.
- Shi H, Chan Z. (2014) Improvement of plant abiotic stress tolerance through modulation of the polyamine pathway J Integr Plant Biol 56(2):114–121. doi: 10.1111/jipb.12128.
- Singh P, Basu S, Kumar G. (2018) Polyamines metabolism: A way ahead for abiotic stress tolerance in crop plants. In: Biochemical, Physiological and Molecular Avenues for Combating Abiotic Stress in Plants (Ed. Wani SH) Elsevier Inc., pp. 39–55. doi: 10.1016/B978-0-12-813066-7.00003-6
- Singh S, Kumar V, Kapoor D, Kumar S, Singh S, Dhanjal DS, Datta S, Samuel Jastin, Dey P, Wang S, Prasad R, Singh J. (2020) Revealing on hydrogen sulfide and nitric oxide signals co-ordination for plant growth under stress conditions Physiol Plant 168:301–317. doi: 10.1111/ppl.13002
- Sobieszczuk-Nowicka E. (2017) Polyamine catabolism adds fuel to leaf senescence Amino Acids 49:49–56. doi: 10.1007/s00726-016-2377-y
- Suhita D, Raghavendra AS, Kwak JM, Vavasseur A. (2004) Cytoplasmic alkalization precedes reactive oxygen species production during methyl jasmonate- and abscisic acid-induced stomatal closure Plant Physiol 134(4): 1536–1545. doi: 10.1104/pp.103.032250
- Takahashi Y, Tahara M., Yamada Y, Ai E. (2017). Characterization of the polyamine biosynthetic pathways and salt stress response in *Brachypodium distachyon* J Plant Growth Regul 37:625–634. doi: 10.1007/s00344-017-9761-z
- Tang S, Zhang H, Li L, Liu X, Chen L, Chen W, Ding Y. (2018) Exogenous spermidine enhances the photosynthetic and antioxidant capacity of rice under heat stress during early grain-filling period Funct Plant Biol 45:911–921. doi: 10.1071/FP17149
- Todorova D, Katerova Z, Sergiev I, Alexieva V. (2013) Role of polyamines in alleviating salt stress. In: Ecophysiology and Responses of Plants under Salt Stress, vol. 13. (Eds Ahmad P, Azooz MM, Prasad MNV) Springer, New York, pp. 355–379. doi: org/10.1007/978-1-4614-4747-4\_13
- Tomar PC, Lakra N, Mishra SN. (2013) Cadaverine: A lysine catabolite involved in plant growth and development Plant Signal Behav 8:e25850. doi: 10.4161/psb.25850
- Toumi I, Pagoulatou MG, Margaritopoulou T, Milioni D. (2019) Roubelakis-Angelakis KA Genetically modified heat shock protein90s and polyamine oxidases in arabidopsis reveal their interaction under heat stress acting polyamine acetylation, oxidation

- and homeostasis of reactive oxygen species *Plants* 8:323. doi:10.3390/plants8090323
- Wang W, Vinocur B, Shoseyov O, Altman A. (2004) Role of plant heat-shock proteins and molecular chaperones in the abiotic stress response *Trends Plant Sci* 9(5):244–252. doi: 10.1016/j.tplants.2004.03.006
- Wang L, Hou Z, Hou L, Zhao F, Liu X. (2012) H<sub>2</sub>S induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediates drought-induced stomatal closure in *Arabidopsis thaliana* *Chinese Bull Bot* 47:217–225. doi: 10.3724/SP.J.1259.2012.00217
- Wen X, Moriguchi T. (2015) Role of polyamines in stress response in horticultural crops. In: *Abiotic Stress Biology in Horticultural Plants*. (Eds. Kanayama Y, Kochetov A). Springer, Japan, pp. 35–45. doi: 10.1007/978-4-431-55251-2\_3
- Wi S, Kim WT, Park KY. (2006) Overexpression of carnation S-adenosylmethionine decarboxylase gene generates a broad-spectrum tolerance to abiotic stresses in transgenic tobacco plants *Plant Cell Rep* 25:1111–1121. doi: 10.1007/s00299-006-0160-3
- Wimalasekera R, Villar C, Begum T. (2011a) Scherer GFE COPPER AMINE OXIDASE 1 (CuAO1) of *Arabidopsis thaliana* contributes to abscisic acid- and polyamine induced nitric oxide biosynthesis and abscisic acid signal transduction *Mol Plant* 4(4):663–678. doi: 10.1093/mp/ssr023
- Wimalasekera R, Tebartz F, Scherer GF. (2011b) Polyamines, polyamine oxidases and nitric oxide in development, abiotic and biotic stresses *Plant Sci* 181(5):593–603. doi: 10.1016/j.plantsci.2011.04.002
- Xu C, Wu X, Zhang H. (2009) Impact of D-Arg on drought resistance and endogenous polyamines in mycorrhizal *Pinus massoniana* *J Nanjing Forestry Univ* 33:19–23. doi: 10.3969/j.issn.1000-2006.2009.04.004
- Yadav SK, Pavan KD, Tiwari YK, Jainender JLN, Vanaja M, Maheswari M. (2017) Exogenous application of bio-regulators for alleviation of heat stress in seedlings of maize *J Agri Res* 2(3):000137
- Yamasaki H, Cohen MF. (2016) Biological consilience of hydrogen sulfide and nitric oxide in plants: Gases of primordial earth linking plant, microbial and animal physiologies *Nitric Oxide* 55–56:91–100. doi: 10.1016/j.niox.2016.04.002
- Yang B, Wu J, Gao F, Wang J, Su G. (2014) Polyamine-induced nitric oxide generation and its potential requirement for peroxide in suspension cells of soybean cotyledon node callus *Plant Physiol Biochem* 79:41–47. doi: 10.1016/j.plaphy.2014.02.025
- Yastreb TO, Kolupaev YuE, Kokorev AI, Horielova EI, Dmitriev AP. (2018) Methyl jasmonate and nitric oxide in regulation of the stomatal apparatus of *Arabidopsis thaliana* *Cytol Genet* 52(6):400–405. doi: 10.3103/S0095452718060129
- Yemets AI, Krasnylenko YA, Blume YB. (2015) Nitric oxide and UV-B radiation. In: *Nitric Oxide Action in Abiotic Stress Responses in Plants* (Eds Khan MN, Mobin M, Mohammad F, Corpas FJ). Springer, Switzerland, pp. 141–154. doi: 10.1007/978-3-319-17804-2\_9
- Yemets AI, Karpets YuV, Kolupaev YuE, Blume YaB. (2019) Emerging technologies for enhancing ROS/RNS homeostasis. In: *Reactive Oxygen, Nitrogen and Sulfur Species in Plants: Production, Metabolism, Signaling and Defense Mechanisms*, vol 2 (Eds Hasanuzzaman M, Fotopoulos V, Nahar K, Fujita M. Wiley & Sons Ltd, pp. 873–922. doi: 10.1002/9781119468677.ch39
- Yu Z, Jia D, Liu T. (2019) Polyamine oxidases play various roles in plant development and abiotic stress tolerance *Plants* 8:184. doi: 10.3390/plants8060184
- Yun BW, Feechan A, Yin M, Yin M, Saidi NBB, Bihan TL, Yu M, Moore JW, Kang J-G, Kwon E, Spoel SH., Pallas JA, Loake GJ. (2011) S-nitrosylation of NADPH oxidase regulates cell death in plant immunity *Nature* 478:264–268. doi: 10.1038/nature10427
- Zhou R, Hu Q, Pu Q, Chen M, Zhu X, Gao C, Zhou G, Liu L, Wang Z, Yang J, Zhang J, Cao Y. (2020) Spermidine enhanced free polyamine levels and expression of polyamine biosynthesis enzyme gene in rice spikelets under heat tolerance before heading *Sci Rep* 10:8976. doi: 10.1038/s41598-020-64978-2
- Ziogas V, Molassiotis A, Fotopoulos V, Tanou G. (2018) Hydrogen sulfide: A potent tool in postharvest fruit biology and possible mechanism of action *Front Plant Sci* 9:1375. doi: 10.3389/fpls.2018.01375

Надійшла в редакцію 22.07.21  
Після доопрацювання 30.08.21  
Прийнята до друку 18.03.22