

УДК 581.1

АНТОЦИАНЫ РАСТЕНИЙ: СТРУКТУРА, РЕГУЛЯЦИЯ БИОСИНТЕЗА, ФУНКЦИИ, ЭКОЛОГИЯ

© 2023 г. Т. К. Головки*

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

*e-mail: govlovk@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 09.08.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 14.09.2023 г.

В обзоре представлены современные сведения об антоцианах (АЦ), их локализации в различных органах и тканях растений. Рассмотрены пути и регуляция биосинтеза, функциональная значимость и экологическая роль этих соединений в жизнедеятельности и адаптации к условиям среды. Обобщены данные об индукции синтеза АЦ под влиянием стресс-факторов и в онтогенезе. Внимание сконцентрировано на участии АЦ в защите фотосинтетического аппарата. Обсуждены перспективы дальнейших исследований и использования АЦ в качестве индикатора состояния растительного организма. Отмечено значение этих соединений для человека и его здоровья.

Ключевые слова: антоцианы, биосинтез, локализация, онтогенез, регуляция, стресс-факторы, структура, флавоноиды, фотосинтетический аппарат, функции

DOI: 10.31857/S0015330323600547, **EDN:** ZFCNFX

ВВЕДЕНИЕ

Растения синтезируют тысячи разнообразных веществ — продуктов вторичного (специализированного) метаболизма. Они прямо не участвуют в основном обмене, росте и развитии, но играют важную роль во взаимодействии растительного организма с окружающей средой [1]. Стрессы усиливают синтез продуктов вторичного метаболизма, химическое разнообразие которых в большинстве случаев видоспецифично [2, 3]. Среди вторичных метаболитов наиболее распространены соединения фенольной природы [1], в них заключено более 40% циркулирующего в биосфере органического углерода [4]. Флавоноиды — основной класс полифенолов, широко представленных в растительном царстве. В настоящее время известно около 6000 флавоноидов [5]. Все они имеют 15-углеродный скелет, состоящий из двух ароматических колец, каждое из которых содержит 6 атомов углерода. Кольца соединены С3-фрагментом, образующим кислородсодержащее гетероциклическое кольцо.

Флавоноиды включают обширную группу окрашенных пигментов — антоцианов (в англоязычной литературе “антоцианины”). Слово “антоцианин” происходит от греческих *ἄνθος* — цве-

ток и *κυανός* — синий, лазоревый. В 1835 г. немецкий фармацевт Л. Маркварт в трактате “Цвета цветов” дал название “антоциан” химическому соединению, придающему синюю окраску цветкам [цит. по 6]. Строение антоцианов установлено в 1913 г. известным немецким биохимиком Р. Вильштеттером, а спустя 15 лет английский химик Р. Робинсон осуществил их синтез. С тех пор не утихают дебаты о роли АЦ в жизнедеятельности растений [6–12].

В данном обзоре обобщены современные сведения о биосинтезе антоцианов, роли в растениях (с акцентом на их функции в листьях) и значимости для человека, рассмотрены перспективы дальнейших исследований.

СТРУКТУРА, БИОХИМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ БИОСИНТЕЗА АНТОЦИАНОВ

Для понимания функции тех или иных соединений важны знания об их химической структуре и свойствах, путях и молекулярно-генетических механизмах регуляции биосинтеза. АЦ представляют собой полигидрокси- и полиметокси- производные 2-фенилбензопирилевого катиона (флавилиевого катиона) [13]. Флавилиевый катион является агликоном (рис. 1а). Известно более двух десятков антоциановых агликонов (антоцианидинов, АЦД), отличающихся присутствием гидрокси- (ОН) и метокси- (ОСН₃) групп в кар-

Сокращения: АЦ — антоцианы, ВКЦ — виолаксантиновый цикл, ФСА — фотосинтетический аппарат, qP и NPQ — фотохимическое и нефотохимическое тушение флуоресценции хлорофилла *a* ФСII, TF — транскрипционный фактор.

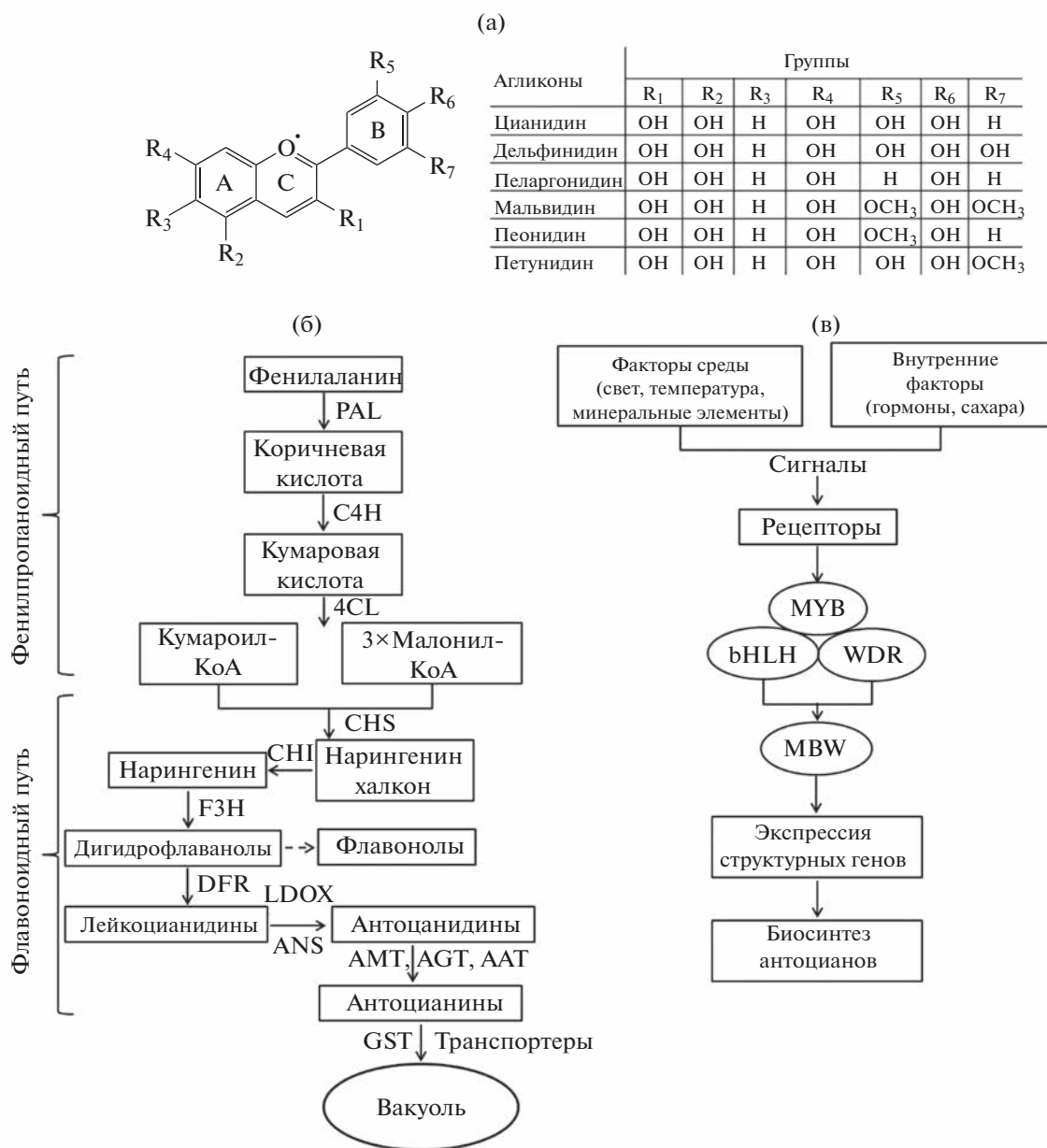


Рис. 1. Базовая структура антоцианидинов (а); схема и ферменты биосинтеза антоцианов (б): PAL – фенилаланин-аммиак-лиаза, C4H – циннамат-4-гидроксилаза, 4CL – 4-кумароил-КоА-лигаза, CHS – халконсинтаза, CHI – халконизомераза, F3H – флавонон-3-гидролаза, DFR – дигидрофлавонол-4-редуктаза, LDOX/ANS – лейкоантоцианидин-диоксигеназа/антоцианидинсинтаза, AMT – антоцианидинметилтрансфераза, AGT – антоцианидингликозилтрансфераза, AAT – антоцианидинацетилтрансфераза, GST – глутатион-S-трансфераза; упрощенная схема регуляции синтеза антоцианов (в): MYB, bHLH, WDR – транскрипционные факторы, образующие MBW-комплекс. Остальные пояснения в тексте.

касе [13, 14]. Антоцианы являются гликозидированными антоцианидинами, у которых представленная остатками гексоз углеводная составляющая связана с ОН-группой кольца в первом (R₁) или втором положении (R₂) [15]. В гликозидировании участвуют преимущественно моносахариды (глюкоза, галактоза, рамноза, арабиноза), в некоторых случаях – ди- и трисахариды. АЦ могут быть ацилированы кумаровой, кофейной, феру-

ловой и некоторыми другими органическими кислотами путем образования сложноэфирных связей, обычно в первом положении углеводного остатка [16]. Несмотря на структурное разнообразие, большинство встречающихся в растениях антоцианов являются производными неметилованных АЦД – цианидина, дельфинидина, пеларгонидина и метилированных – пеонидина, мальвидина, петунидина [17].

Антоцианы придают окраску (от розовой до синей) различным тканям и органам растений. Широкий цветовой спектр АЦ зависит от структурной формулы пигмента (степени гидроксирования, количества или типа замещенных групп), его концентрации, pH среды, образования комплексов с катионами металлов. Увеличение количества гидроксильных групп усиливает окраску и делает ее более синей [13]. АЦ присутствуют в лепестках цветков, плодах, ягодах и семенах, листьях, стеблях и даже корнях [6]. Листья накапливают АЦ преимущественно в клетках адаксиальной эпидермы и верхних слоев мезофилла, реже в клетках абаксиальной эпидермы и губчатого мезофилла [18]. АЦ окрашивают лепестки венчика цветков [15], кожуру и паренхимные клетки околоплодника сочных плодов [6]. У большинства злаковых культур АЦ локализируются в перикарпе и алейроновом слое зерновок [19, 20]. АЦ являются важным показателем созревания ягод и фруктов, качества продуктов их переработки. Экстракты, содержащие АЦ, используют как природные красители в пищевой и текстильной промышленности.

Биосинтез флавоноидов представляет собой один из наиболее полно охарактеризованных метаболических путей растений [15, 17, 21, 22]. Он осуществляется на поверхности эндоплазматического ретикулума, обращенной к цитозолю. Ферменты, участвующие в биосинтезе флавоноидов, образуют мультиферментный комплекс — флавоноидный метаболон [22].

Первые этапы синтеза всех групп флавоноидов начинаются с халкона, который образуется из 4-кумароил-КоА и трех молекул малонил-КоА при участии фермента халконсинтазы (CHS) (рис. 1б). 4-кумароил-КоА образуется из фенилаланина с участием фермента фенилаланин-аммиак-лиазы (PAL). Под действием халконизомеразы (CHI) халкон превращается во флакон, являющийся предшественником синтеза многих флавоноидов. Превращения флакона нарингенина дает начало образованию широкого спектра олигомерных и полимерных антоцианидинов. Фермент флаванон-3-гидроксилаза (F3H) гидроксилирует флавононы с образованием ди-гидрофлавонолов, которые необходимы для синтеза АЦД и флавонолов. На следующем этапе ди-гидрофлавонол-4-редуктаза (DFR) восстанавливает ди-гидрофлавонолы до лейкоантоцианидинов. Затем лейкоантоцианидиноксигеназа (LDOX) и антоцианидин-синтаза (ANS) катализируют 2-оксо-глутаратзависимое окисление лейкоантоцианидинов во 2-флаван-3,4-диолы (антоцианидины). Гликозилирование и ацилирование придают стойкость и окраску этим соединениям. Процесс гликозилирования осуществляется с участием антоцианидин-глюкозилтрансферазы (AGT), метилирования — с участием антоцианидин-метилтрансферазы (AMT), ацилирования — с участием антоцианидин-ацетилтрансферазы (AAT).

АЦ транспортируются из эндоплазматического ретикулума в вакуоль с помощью глутатион-S-трансферазы (GST). Конъюгированные с GST АЦ транспортируются через тонопласт МАТЕ- или АВС-транспортёрами, а также в везикулах [23, 24]. Для функционирования МАТЕ-мембранных транспортёров требуется наличие градиента H^+ , который обеспечивается АТФ-азами V-типа и пироглутатазами. АВС-мембранные транспортёры не нуждаются в наличии такого градиента. Везикулярный транспорт АЦ из эндоплазматического ретикулума прямо (минуя аппарат Гольджи) в запасующие белок вакуоли был отмечен у проростков резуховидки Таля [25]. В вакуолях АЦ могут взаимодействовать с другими молекулами, например, белками, образуя стабильные антоциановые включения.

Изучение путей биосинтеза в комбинации с методами транскриптомного анализа позволили идентифицировать гены, участвующие в метаболизме флавоноидов [15, 21, 26, 27]. Их делят на две группы: ранние гены биосинтеза, включающие гены белков-ферментов общих для различных флавоноидных путей (CHS, CHI, F3H) и поздние гены (DFR, LDOX и AGT) [28, 29].

Экспрессия генов ферментов, участвующих в биосинтезе АЦ, тонко регулируется и жестко контролируется специфическим белковым MBW-комплексом, который формируется при взаимодействии транскрипционных факторов (TFs) типа MYB, bHLH и WDR [30].

MYB-белки представляют собой класс полифункциональных TFs, характеризующихся наличием от одного до четырех неполных MYB-повторов (R), придающих им способность связывать ДНК [31]. Каждый MYB-повтор содержит около 52 аминокислот, образуя три α -спирали [32]. В растениях самой большой группой белков MYB является R2R3-MYBs, содержащие два повтора MYB [31, 33]. С использованием геноспецифичных праймеров было показано, что три MYB-активатора синтеза АЦ у яблони (MYB10/MYB1/MYBA) являются аллелями [33]. Экспрессия генов MYB10 коррелировала с содержанием АЦ в плодах и цветках. Идентичные генам яблони MYB TFs были выделены из коммерчески ценных видов семейства Розоцветные. Белки MYB могут действовать не только как активаторы транскрипции, но и как ее репрессоры [34]. В неиндуктивных условиях R2R3-активаторы MYB не экспрессируются, в то время как репрессоры MYB ингибируют экспрессию генов-мишеней непосредственно или препятствуют взаимодействию MYB с bHLH, чтобы предотвратить образование комплексов MBW. Shi с соавт. [35] представили данные, свидетельствующие о том, что MYB6 транскрипционный фактор плодов *Myrica rubra* в составе MBW комплекса подавлял накопление антоцианидинов и протоантоцианинов, ингибируя промоторы генов ферментов их биосинтеза.

Суперсемейство транскрипционных факторов bHLH активирует экспрессию множества генов, взаимодействуя со специфическим промотором. Они участвуют в регуляции процессов развития и метаболизма, включая синтез вторичных метаболитов, а также в реакции растений на стрессовые воздействия факторов внешней среды [36]. Паттерн экспрессии и ДНК-связывающая специфичность белков R2R3-Myb и bHLH определяют множество активируемых комплексом MBW генов. Белки семейства WD40 характеризуются наличием высоко симметричных повторов (обычно 4–10), образующих структуру, облегчающую белок-белковые взаимодействия [37]. Показано, что взаимодействие гена MrWD40-1 с MYB и bHLH усиливало накопление АЦ в плодах *Myrica rubra* [38]. Повышенную экспрессию генов WD40-1 и WD40-2 отмечали в различных органах и тканях пшеницы и ячменя, независимо от их пигментации [39], что свидетельствует об участии этих генов не только в синтезе АЦ, но и в регуляции биосинтеза других флавоноидов.

Комплекс MYB-bHLH-WD40 контролирует скорость транскрипции поздних генов биосинтеза АЦ [40]. У декоративного растения *Brassica oleracea* var. *acephala* с антоциановыми листьями в центре розетки было идентифицировано три MYB, шесть bHLH и один WDR транскрипционный фактор [41]. Листья красной декоративной капусты отличались более высоким уровнем экспрессии генов ферментов позднего биосинтеза, тогда как у линий белой капусты экспрессия этих генов была выражена слабо. Транскриптомный анализ выявил 2286 дифференциально экспрессируемых генов в листьях фиолетовой и зеленой форм *Brassica juncea* [42]. Причем 1593 из них регулировались на повышение экспрессии, а 693 генов, наоборот, на понижение. Среди них было 213 дифференциально экспрессируемых TFs. MYB и bHLH TFs в окрашенных листьях регулировались на повышение, что приводило к активации накопления АЦ. Экспрессия структурных генов ферментов CHS, F3H, DFR, LDOX и GST, была конститутивно повышена на всех стадиях вегетативного роста у листьев красных сортов *B. oleracea* с высоким содержанием АЦ. Интересно отметить, что в пурпурных листьях были активированы также большинство генов, участвующих во взаимодействии растения с патогенами.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТОЦИАНОВ

Изучение функций АЦ, как правило, предполагает получение данных о динамике содержания этих пигментов. Для определения концентрации АЦ чаще всего используют спектрофотометрию и/или хроматографию [43]. Наиболее простой метод заключается в подкислении содержащего АЦ метанольного экстракта 1% HCl и измерении общего количества АЦ спектрофотометрически

при длине волны 535 нм с последующим вычитанием неспецифического поглощения при 700 нм. Данный метод имеет низкую специфичность, так как все красные пигменты фенольной природы определяются как АЦ. Другой метод основан на способности АЦ к обратимой структурной трансформации и изменению оптических свойств в зависимости от кислотности среды [44]. При pH 1 АЦ существует в виде красного катиона флавилия (AH^+), а при pH 4.5 пигмент находится в форме бесцветного гемикетала (В). Следовательно, разница в поглощении света отражает концентрацию пигмента. Однако полимерная форма АЦ (продукты полимеризации мономерных АЦ, которые могут присутствовать в экстрактах) устойчива к изменению цвета при изменении pH и выглядит красной как при pH 1, так и при pH 4.5 и не измеряется pH-дифференциальным методом. Данный метод позволяет измерить мономерные АЦ, но не у всех видов растений [45]. Для определения содержания и качественного состава АЦ в настоящее время все чаще применяется метод жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, что позволяет идентифицировать индивидуальные АЦ [46, 47].

Применение химических методов связано с деструкцией образца. Избежать этого позволяет метод спектроскопии отражения, основанный на определении спектров отражения органов растений [48, 49]. В области видимого излучения АЦ поглощают в основном зеленые лучи, в меньшей степени синие и слабо поглощают красные лучи. Для оценки содержания АЦ предложен спектральный индекс ARI (Anthocyanin Reflectance Index), вычисляемый по формуле: $\text{ARI} = (1/R_{550} - 1/R_{700}) \times R_{800}$. Отношение $1/R_{550}$ чувствительно к содержанию антоцианов, а $1/R_{700}$ — к содержанию хлорофиллов, что позволяет внести поправку на вклад этих пигментов в поглощение при 550 нм. Коэффициент R_{800} позволяет учесть гетерогенность оптических свойств листьев, не зависящих от поглощения света пигментами.

Применимость данной формулы подтверждена прямыми определениями концентрации АЦ у многих растительных объектов. Так, например, нами было показано, что изменения величины индекса ARI соответствовали динамике изменения концентрации АЦ в онтогенезе зимующих листьев растений *Ajuga reptans* [50].

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ФАКТОРОВ НА БИОСИНТЕЗ АНТОЦИАНОВ

Экспрессия синтеза АЦ находится под онтогенетическим контролем и зависит от внешних условий [7, 9, 17, 51]. Онтогенетическое развитие и факторы окружающей среды могут индуцировать MYB TFs, которые затем активируют WDR и bHLH с образованием MBW-комплекса, контро-

лирующего скорость транскрипции генов биосинтеза АЦ (рис. 1в).

Свет является основным фактором, индуцирующим синтез АЦ. Тот факт, что без света вообще нет синтеза АЦ убедительно показывают опыты с культурой баклажана (*Solanum melongena*) [52]. У изолированных от света плодов кожица оставалась белой. На естественном свету плоды становились фиолетовыми, максимум накопления АЦ в кожице отмечали через 10–12 суток экспозиции на свету. Свет индуцировал биосинтез АЦ через активацию MBW-комплекса и экспрессию генов-мишеней, регулируемых на транскрипционном и трансляционном уровнях.

Информация, обобщающая современные знания о молекулярных механизмах регуляции биосинтеза АЦ различными факторами (свет, температура, сахара, гормоны), представлена Gu с соавт. [24]. Согласно приведенной в данной работе схеме, световой контроль осуществляется с помощью рецепторов ультрафиолетового излучения (UVR8), криптохромов (CRYs) и фитохромов (PHYs), взаимодействующих с убиквитин-Е3-лигазой COP1 (Constitutive Photomorphogenic1), которая опосредует деградацию множества эффекторов светочувствительности, включая HYP5 (Elongated hypocotyl5), или непосредственно взаимодействуют с MYBs, связанными с биосинтезом АЦ. Температура усиливает синтез АЦ, активируя экспрессию гена SIZ1 лигазы SUMO E3, сумоилирующей и стабилизирующей определенные MYB TFs.

Среди дифференциально экспрессируемых генов, участвующих в регуляции индуцируемого пониженной температурой синтеза АЦ в листьях *Malus domestica*, преобладали гены и TFs путей синтеза флавоноидов [53]. Экспрессия трех MYB TFs (MdMYB12, MdMYB22 и MdMYB114) при воздействии низкой температуры, тесно коррелировала с накоплением АЦ. Накопление АЦ при низкотемпературном стрессе нередко ассоциируется с повышением концентрации растворимых углеводов. По-видимому, специфические для сахарозы сигнальные пути стимулируют как выработку фруктанов, так и антоцианов, при этом центральную роль играют факторы транскрипции MYB-типа и строгая зависимость от ионов Ca^{+2} как вторичного мессенджера [54].

Сенсор глюкозы HXK1 (гексокиназа1) фосфорилирует и стабилизирует bHLH TFs, связанные с биосинтезом АЦ [24]. Сенсор сахарозы SnRK1 — эволюционно консервативный протеинкиназный комплекс, регулирующий энергетический гомеостаз в растениях, способствует повышению толерантности к неблагоприятным условиям окружающей среды, влияя на широкий спектр процессов роста и развития [55]. Он взаимодействует с определенными белками JAZ (TFs семейства Jasmonate ZIM-домена) и фосфорилирует их, регу-

лируя индуцированное сахарозой накопление АЦ. Растительные гормоны жасмонат, абсцизовая кислота, ауксин и некоторые другие факторы являются ключевыми в регуляции биосинтеза АЦ в процессе онтогенеза.

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии минерального питания и токсических ионов в корнеобитаемой среде на синтез АЦ обобщены недавно Jezek с соавт. [56]. Листья разных видов растений приобретали антоциановую окраску при дефиците азота, фосфора, серы, меди, бора и других элементов. В условиях азотного голодания окраска проявлялась у старых листьев, экспортирующих азот в более молодые. Реутилизация азота сопровождалась распадом хлорофилла в старых листьях. Дефицит фосфора индуцировал сначала покраснение стеблей, черешков, основания листьев и жилок, и только затем антоциановая окраска распространялась по всей листовой пластинке. В отличие от азотного голодания, сопровождающегося хлорозом, содержание хлорофиллов при дефиците фосфора повышалось, и листья становились темно-голубовато-зелеными. Изменение содержания АЦ в листьях при дефиците азота и фосфора положительно коррелировало с концентрацией растворимых сахаров. Накопление сахаров в хлоропластах и/или цитозоле и повышенный уровень генерации АФК могут служить сигналом к усилению биосинтеза АЦ при дисфункции минерального питания.

Биосинтез АЦ чувствителен к ряду химических соединений, действующих прямо или с участием TFs. Так, например, обработка проростков *Arabidopsis thaliana* тирозином (предшественник меланина в пигментных клетках меланоцитах) вызывала экспрессию генов поздних этапов биосинтеза АЦ, включая DFR, LDOX и AGT, а также генов TFs PAP1, PAP2 и EGL3 [57]. Обработка растений красной капусты (*Brassica oleracea* var. *capitata*) изофлавоноидом генистеином на свету положительно влияла на экспрессию всех структурных генов и накопление АЦ в листьях [58]. В темноте такую реакцию проявляли только гены ранних этапов биосинтеза АЦ. Действие генистеина на гены было прямым, без участия TFs. Мелатонин оказывал умеренное влияние на гены ранних и поздних этапов биосинтеза АЦ в темноте. На свету эффект мелатонина усиливался, причем положительную реакцию проявляли не только структурные гены, но и гены транскрипционных факторов MYB, bHLH и WD40.

Хотя биосинтез АЦ и молекулярные механизмы его регуляции достаточно хорошо изучены, по мнению Agati с соавт. [11] выявление функциональной значимости накопления флавоноидов в растениях является не столько молекулярно-биологической, сколько эколого-физиологической задачей. Наш взгляд, для более полного понимания роли АЦ необходимы комплексные исследования, интегрирующие знания из разных областей эксперимен-

тальной биологии растений, включая физиологию, биохимию и молекулярную биологию.

РОЛЬ АНТОЦИАНОВ В ЛИСТЬЯХ РАСТЕНИЙ

АЦ чаще всего накапливаются, когда процессы развития делают растения более чувствительными к условиям окружающей среды. Выживание растений при стрессе в значительной степени зависит от сохранения фотосинтетического аппарата (ФСА) и, следовательно, листовой поверхности. Считается, что наиболее подвержены стрессу ювенильные листья. Замечено, что развивающиеся листья многих видов растений тропических лесов довольно часто накапливают значительное количество АЦ, что на фоне низкого содержания зеленых пигментов придает им яркую окраску. Среди гипотез о функциональной роли АЦ в листьях можно выделить защиту от различных вредителей, фотозащиту и нейтрализацию АФК. По мнению ряда исследователей [59, 60], АЦ снижают риски повреждения ювенильных листьев фитофагами и патогенами. Однако АЦ составляют лишь небольшую долю от пула фенольных соединений и других продуктов вторичного метаболизма, которые в большей степени, чем АЦ, способны ограничивать действие вредителей [60]. Предполагается также, что АЦ являются побочным продуктом метаболизма других флавоноидных соединений и/или способом запасаания углерода.

Идеи о фотозащитной роли АЦ основываются на множестве фактов о фотоиндукции биосинтеза АЦ на интенсивном свете и снижении их содержания в листьях разных видов травянистых и древесных растений при затенении. Нарушение баланса между поглощением световой энергии и ее использованием на фотосинтез опасно для клетки, так как может привести к развитию фотоокислительного стресса и деструкции ФСА. Молодые листья легче подвергаются стрессу вследствие неполного развития ФСА и его систем фотозащиты [61]. Накапливаясь, главным образом, в эпидермисе и верхних слоях мезофилла, АЦ экранируют ФСА и повышают фотостабильность листьев [18, 62, 63]. Некоторые авторы полагают, что в дополнение к ослаблению видимого света АЦ участвуют в обезвреживании АФК, проявляя тем самым антиоксидантные свойства [64]. Антиоксидантные свойства флавоноидов основаны на их способности взаимодействовать со свободными радикалами, а также хелатировать ионы металлов, участвующих в перекисном окислении.

Накопление АЦ в листьях чаще всего наблюдается в случаях, когда другие способы фотозащиты недостаточно эффективны. Например, молодые листья *Machilus chinensis* не накапливали АЦ, но имели более высокий уровень нефотохимического тушения энергии возбуждения [65]. Известно, что показатель нефотохимического ту-

шения флуоресценции хлорофилла *a* ФС II (NPQ) связан с работой виолаксантинового цикла (ВКЦ), осуществляющего тепловую диссипацию избыточно поглощенной световой энергии, тем самым, предотвращая ее передачу в реакционный центр ФС II и перевосстановление переносчиков фотосинтетической ЭТЦ. В отличие от *M. chinensis*, листья *Castanopsis chinensis* характеризовались низкой активностью антиоксидантных ферментов и величиной NPQ, но имели высокий уровень экспрессии генов, связанных с биосинтезом АЦ. Очевидно, накопление АЦ в молодых листьях *C. chinensis* способствует фотоадаптации, компенсируя недостаточную фотозащиту, обеспечиваемую за счет механизма нефотохимического тушения и антиоксидантной системой.

Способность накапливать АЦ часто ограничивается ювенильной фазой и теряется с возрастом. По данным [66] содержание АЦ в листьях листопадных видов древесных растений снижалось по мере формирования ФСА, о чем судили по накоплению фотосинтетических пигментов, увеличению удельной поверхностной плотности листьев, дифференциации мезофилла на губчатый и палисадный слои. Фотосинтетический газообмен положительно коррелировал с толщиной листа и отрицательно с содержанием АЦ. При этом виды с более медленным формированием ФСА позже теряли антоциановую окраску. Соотношение хлорофилла *a/b* увеличивалось с возрастом листа и было ниже, чем у видов с листьями, не накапливающими АЦ, что согласуется с идеей об их затеняющей функции. Сходные закономерности отметили Solovchenko и Chivkunova [67] у молодых листьев на периферии кроны *Corylus avellana*, накапливающих АЦ в клетках верхнего и нижнего эпидермиса. Насыщение светом скорости линейного транспорта электронов у красных листьев наблюдали при более высокой плотности потока ФАР, чем у зеленых. Причем у ювенильных красных листьев эта величина была близка к таковой у зрелых зеленых листьев, устойчивых к высокой интенсивности солнечной радиации. Более того, листья с антоциановой окраской мало отличались от зеленых по величине NPQ, а также содержанию и уровню дезоксидации пигментов ВКЦ. Авторы связывают устойчивость ФСА молодых красных листьев к избыточной радиации с экранирующей и фотопротекторной функцией АЦ.

По мнению Zhu с соавт. [68], в условиях недостаточной фотозащиты АЦ действуют как светофильтр, предотвращающий повреждение ФСА избыточной инсоляцией. Этот вывод был основан на результатах изучения динамики содержания пигментов, антиоксидантной способности и фотосинтеза молодых и зрелых листьев вечнозеленого древесного растения *Acmena acuminatissima*. Молодые листья постепенно краснели, а зрелые оставались зелеными осенью (август–январь) при снижении средней за сутки темпе-

ратуры до 13°C и максимальной освещенности до 1000 мкмоль квантов/(м² с). Накопление АЦ компенсировало недостаточную фотозащиту молодых листьев в условиях, когда тепловой диссипации энергии возбуждения хлорофилла было недостаточно для тушения ее избытка.

Тот факт, что накопление АЦ способствует снижению светового давления на ФСА и предотвращает фотоингибирование убедительно доказывают результаты опытов с пестролистными растениями. Так, например, пурпурные части листа *Coleus x hybridus* отличались более низкими величинами фотохимического тушения (qP) и NPQ, чем зеленые [69]. Пурпурные листья пуансетии (*Euphorbia pulcherrima* Willd. ex Klotzsch) после экспозиции на сильном свете сохраняли высокую фотохимическую активность, тогда как у зеленых листьев величина максимальной фотохимической эффективности ФС II (Fv/Fm) снижалась в 2 раза [70]. На интенсивном свете красные листья пуансетии отличались от зеленых более высоким реальным квантовым выходом ФСП (Ф_{ФСП}), меньшей величиной давления возбуждения (1-qP) и низкой генерацией H₂O₂ [71], что указывает на фотопротекторную функцию АЦ. Кроме того, красные листья накапливали существенно меньше H₂O₂ при обработке индуктором окислительного стресса метилвиологеном. Это означает, что АЦ дополняют работу антиоксидантной системы по предотвращению развития фотоокислительного стресса.

Затеняющий эффект АЦ может проявляться в снижении ассимиляции. Так, красные листья *Oxalis triangularis* заметно уступали зеленым по скорости фотосинтеза, но характеризовались более высоким квантовым выходом ФС II, что указывает на более низкий уровень фотоингибирования [72].

Согласно нашим данным [73], красно-фиолетовые листья *Hylotelephium triphyllum* содержали в 7 раз больше АЦ и в 1.6 раза меньше хлорофиллов, чем зеленые. При этом листья с антоциановой окраской отличались от зеленых более высокими величинами (на 10–15%) квантового выхода фотохимии ФС II и пониженным уровнем NPQ. Следовательно, АЦ способствовали снижению светового давления на ФСА окрашенных листьев.

Затеняя хлоропласты, АЦ не только снижают количество поступающего к ним света, но трансформируют его качество, поглощая в основном зеленые лучи. При низком содержании хлорофиллов АЦ перехватывают значительную часть солнечной радиации зеленой части спектра (510–560 нм), где поглощение хлорофиллов слабое, и синей (400–500 нм), где находятся максимумы поглощения хлорофиллов и каротиноидов [74]. Имеются данные, что АЦ поглощали до 40% падающей ФАР в области 400–600 нм и снижали, тем самым, квантовый выход ассимиляции CO₂ в листьях кукурузы [75].

В литературе имеются сведения о влиянии качества света на накопление АЦ. Так, листья черники (*Vaccinium corymbosum* L.) при освещении синим и синим в сочетании с красным светом накапливали в 4 раза больше АЦ, чем на белом свете [76]. Синий свет индуцировал экспрессию генов ферментов LDOX, AGT и AMT, способствуя синтезу цианидина, пеларгонидина и мальвидина. Комбинация красного и синего света усиливала регуляцию DFR и AMT, что приводило к накоплению дельфинидина, петунидина и пеонидина. При этом максимальная скорость нетто-ассимиляции была в 2 раза ниже, а количество молей квантов, необходимых для ассимиляции моля CO₂ (квантовый выход фотосинтеза), в 1.5 раза выше, чем на белом свете. Эти данные указывают на существование обратной (регуляторной) связи между фотосинтезом и содержанием АЦ.

Ультрафиолетовые лучи (УФ), достигающие поверхности Земли, составляют небольшую долю солнечного излучения, но они несут богатые энергией кванты и опасны для живых клеток. УФ-В радиация (280–315 нм) способна повредить биологически важные макромолекулы (ДНК, белки и др.). В ответ на действие УФ растения накапливают в клетках фенольные соединения, препятствующие развитию окислительного стресса. Среди фенольных соединений наибольшей способностью инактивировать АФК обладают флавоноиды [77]. Причем АЦ эффективней, чем другие полифенолы, снижают концентрацию H₂O₂ [78]. Контроль содержания H₂O₂ имеет большое значение, поскольку эта молекула является сигнальной и способна передавать сигналы на более далекие расстояния, чем другие АФК. Кроме того, поглощая УФ, АЦ экранируют клетки и смягчают индуцируемый УФ окислительный стресс [18].

Нами было показано, что ежедневная (в течение 12 дней) кратковременная экспозиция к УФ-В радиации листового салата, культивируемого в зимней теплице, приводила к накоплению полифенолов и повышению антиоксидантной активности растений [79]. Содержание фенольных соединений увеличилось в среднем на 25%. Сорта Барбадос и Скороход с конститутивной способностью к синтезу АЦ при обработке УФ-В накапливали в основном АЦ, тогда как сорт Афицион с зелеными листьями синтезировал другие фенольные соединения. Продолжительность и доза УФ-В были подобраны таким образом, что не повлияли на урожайность салата. Такой способ обработки растений позволяет улучшить полезные свойства тепличной продукции без потери продуктивности.

Хорошо известен феномен покраснения листьев листопадных деревьев осенью. В умеренных широтах это явление наблюдается примерно у 10% видов, а в некоторых регионах, например, в

смешанных лесах Новой Англии (США) их численность достигает 70% [80]. Вдохновляющие поэтов “в багрец и золото одетые леса” являются предвестником наступления скорого суицида листьев. Вопрос о том, является ли индукция синтеза АЦ атрибутом старения и последующего отмирания листьев остается дискуссионным [12, 81]. Старение листьев — сложный и тонко регулируемый процесс, связанный с реутилизацией продуктов распада и необратимой потерей хлорофилла. Ассоциацию фенилпропаноидного метаболизма со старением и интеграцию старения с развитием и адаптацией считают эволюционно недавней инновацией наземных растений [82].

Среди экологов активно обсуждается идея, согласно которой красный цвет листьев — сигнал для вредителей о наличии химической защиты и низком содержании питательных веществ [81, 83]. По мнению других исследователей, феномен покраснения листьев во время осеннего снижения температуры, освещения полога и распада хлорофилла связан с ролью АЦ в фотозащите [84]. В работе [85] показано, что в краснеющих листьях листопадного древесного растения *Liquidambar formosana* уменьшалось число хлоропластов, разрушались тилакоиды, снижались концентрация хлорофиллов и скорость фотосинтеза. Это сопровождалось падением фотохимической активности, скорости транспорта электронов и увеличением NPQ. На таком фоне наблюдали накопление растворимых сахаров и активацию биосинтеза АЦ. Когда содержание АЦ достигло 2,5 мг/г сырой массы листьев, генерация АФК снизилась, показатели фотосинтеза стабилизировались. Следовательно, накопление АЦ в листьях приводило к торможению развития фотоингибирования.

По нашим данным [50], у зимующих листьев *Ajuga reptans* максимум накопления АЦ наблюдался после выхода растений из-под снега (апрель) на фоне уменьшения содержания зеленых пигментов, распада крупных пигмент-белковых комплексов, увеличения концентрации несвязанного хлорофилла и сравнительно высокого уровня дезоксидации пигментов ВКЦ. Эти находки позволяют полагать, что в ранневесенний период при пониженной температуре и высокой инсоляции ВКЦ и АЦ совместно обеспечивали защиту ФСА и сохранение листьями фотосинтетической активности. По-видимому, метаболическая цена синтеза АЦ компенсируется теми преимуществами, которые данный вид получает от жизнедеятельности перезимовавших и уже начинающих стареть листьев.

Фотозащита позволяет листьям дольше оставаться активными в период старения, что способствует более полной реутилизации продуктов катаболизма и, в первую очередь, азотсодержащих соединений [86]. Такая стратегия особенно важна для растений на бедных азотом почвах [87]. Косвенно об этом свидетельствуют результаты исследования 126 видов лесных растений [80]. Ни один

из видов, получающих азот за счет биологической азотфиксации, не содержал АЦ в стареющих листьях осенью, тогда как почти половина видов без симбионта накапливали АЦ. Некоторые авторы [88] полагают, что затраты энерго-пластических веществ на синтез АЦ способствуют снятию фотосинтетического контроля, что позволяет ФСА генерировать энергию, необходимую для реутилизации питательных веществ. Проанализировав массив данных о биосинтезе АЦ в листьях листопадных растений осенью, авторы работы [87] заключили, что, по всей видимости, АЦ выполняют множество функций, от сигнала для насекомых до фотопротекции, направленной на снижение окислительного стресса и создание условий для реутилизации питательных веществ.

Согласно многочисленным данным, синтез АЦ усиливается при стрессах разной природы, что способствует защите и повышению устойчивости растений [7, 9, 89–92]. Например, генотипы пшеницы с более высоким содержанием АЦ быстрее адаптировались и проявляли большую устойчивость к солевому стрессу [92]. В литературе имеются также сведения о влиянии поллютантов на содержание АЦ в растениях [93]. Некоторые авторы используют этот показатель для индикации состояния среды [94].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные позволяют полагать, что АЦ являются элементом скоординированной системы защитных реакций, способствующих поддержанию редокс-баланса клеток, и накапливаются, когда активность других защитных систем недостаточна для подавления окислительного стресса.

АНТОЦИАНЫ КАК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

АЦ являются растительными флавоноидами и поступают в организм человека и животных с пищей. Анализируя функции АЦ, нельзя не отметить их значимость как биоактивных соединений. Результаты исследований, свидетельствующие о биологической активности АЦ и пользе употребления богатой АЦ пищи для поддержания здоровья человека, представлены в многочисленных сводках [95–100]. Антоцианидины и антоцианы проявляют широкий спектр биологических и фармакологических свойств, включая антиоксидантную, противомикробную, противовоспалительную, противоопухолевую, противодиабетическую и антиатеросклеротическую активность. В модельных опытах *in vivo* показан защитный эффект АЦ против апоптоза, вызванного окислительным стрессом, в предотвращении мутагенеза и канцерогенеза. Накапливаются фактические данные о способности АЦ замедлять или останавливать прогрессирование возрастных нарушений здоровья и снижения когнитивных способностей. Имеются сведения о защитном действии АЦ

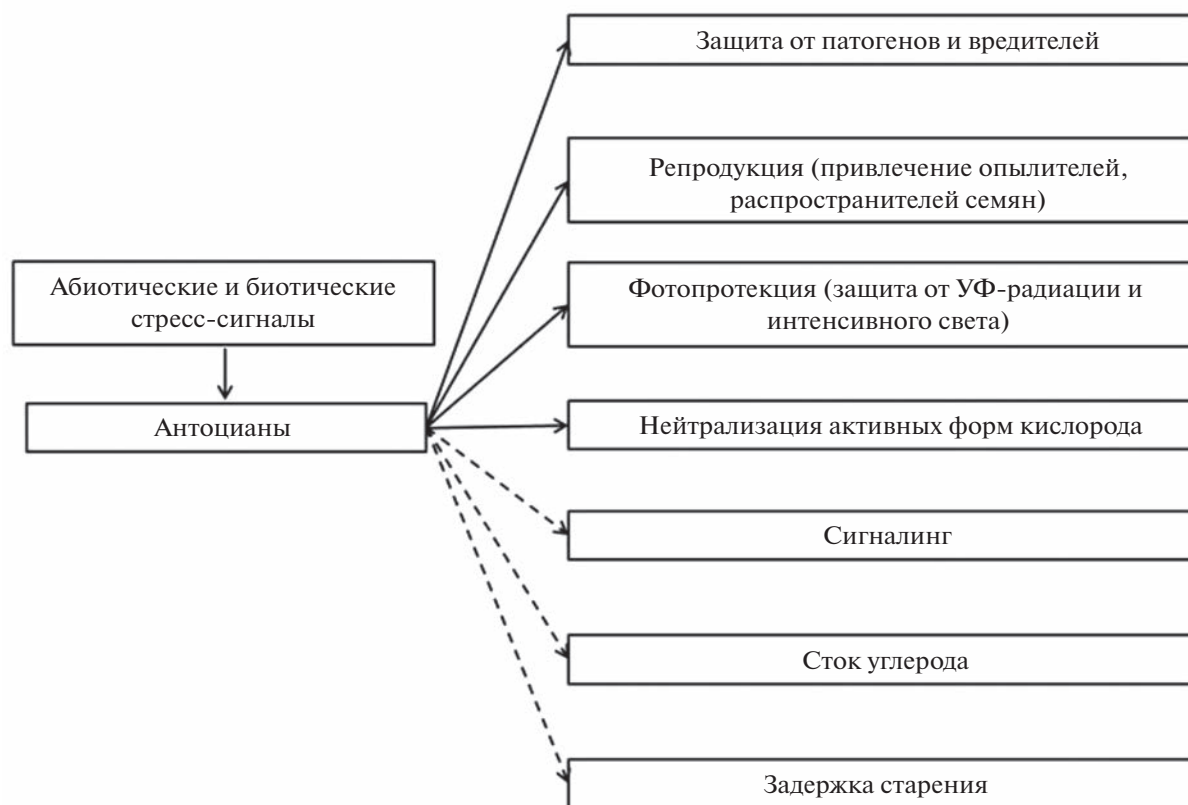


Рис. 2. Графическое представление роли антоцианов в растениях. Пунктирными стрелками указаны предполагаемые функции.

против окислительного повреждения сетчатки глаза, вызванного УФ излучением, а также положительном влиянии на ночное зрение.

Основным источником АЦ являются фрукты и овощи красно-фиолетового цвета. Согласно сводке, приведенной в работе [97], содержание АЦ в них может достигать 1500–1800 мг/100 г продукта (ягоды черники, бузины). Помимо фруктов и овощей заметное количество АЦ содержат окрашенные зерна злаков [100], черная фасоль, соя, бобы.

Для получения ценной продукции с высоким содержанием АЦ ведутся работы по совершенствованию технологии культивирования растений путем регуляции светового, водного и минерального режимов питания, использования биостимуляторов (гуминовые кислоты, экстракты морских водорослей, гидролизаты белков, аналоги гормонов роста, микроэлементы и т.п.) [17]. Для тепличного производства разрабатываются специальные пленки, трансформирующие интенсивность и качество света, светодиодные лампы с определенным спектром излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Антоцианы и антоцианидины — большая группа веществ флавоноидной природы, продукты

вторичного метаболизма. Они являются эволюционно более молодыми, чем хлорофиллы и каротиноиды, пигментами. АЦ обнаружены у многих таксонов голосеменных и покрытосеменных растений, они могут накапливаться практически во всех органах и частях растений. АЦ полифункциональны, их функции могут меняться в течение онтогенеза и варьировать от органа к органу. АЦ участвуют в регуляции многих процессов и являются частью интегрированной сети защитных и адаптивных реакций (рис. 2). Биосинтез АЦ зависит от внешних (абиотических и биотических) и внутренних факторов, ассоциированных с онтогенетическим развитием. К настоящему времени изучены биохимические пути, идентифицированы многие гены и транскрипционные факторы, участвующие в регуляции биосинтеза АЦ. Несмотря на это, функции АЦ в растениях все еще не до конца поняты и остаются предметом дискуссий. В первую очередь, это касается роли АЦ в клеточном сигналинге, поддержании редокс-баланса клеток, старении, взаимодействии АЦ с собственными фотозащитными механизмами фотосинтетического аппарата. Представляет интерес реакция флавоноидного метаболизма и биосинтеза антоцианов, в частности, на ожидаемые климатические изменения и усиление антропо-

генного пресса на природные экосистемы, возможность использования АЦ в качестве доступной визуальной наблюдению тест-системы.

Следует иметь в виду, что любой защитный механизм несовершенен. Все виды защиты сопряжены с затратами энерго-пластических веществ и, следовательно, требуют от организма принятия сбалансированного физиологического решения о целесообразности развития той или иной адаптивной реакции. В связи с этим интерес представляет вопрос о цене синтеза АЦ, включая биосинтез ферментов, белков, транскрипционных факторов и транспортеров.

Многочисленные исследования свидетельствуют о пользе для здоровья человека богатой АЦ пищи. Достижения в изучении биохимических путей, ферментов и молекулярно-генетических механизмов регуляции биосинтеза этих соединений открывают широкие перспективы развития биотехнологий для получения растительной продукции с определенным составом АЦ, повышения устойчивости растений к стрессам, а также создания новых форм пищевых и декоративных растений.

Работа выполнена в рамках темы госбюджетных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ “Фотосинтез, дыхание и биоэнергетика растений и фототрофных организмов (физиолого-биохимические, молекулярно-генетические и экологические аспекты)” (рег. № 122040600021-4).

Автор выражает благодарность к. б. н. М.А. Шелякину за помощь в оформлении рисунков и списка литературы.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей и животных в качестве объектов исследований. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носов А.М. Вторичный метаболизм // Физиология растений: учебник для студ. вузов. М.: Издательский центр “Академия”. 2007. С. 588.
2. Selmar D., Kleinweichter M. Stress enhances the synthesis of secondary plant products: the impact of stress-related over-reduction on the accumulation of natural products // *Plant Cell Physiol.* 2013. V. 54. P. 817. <https://doi.org/10.1093/pcp/pct054>
3. Salam U., Ullah S., Tang Z.-H., Elateeg A., Khan J., Khan A., Ali S. Plant metabolomics: an overview of the role of primary and secondary metabolites against different environmental stress factors // *Life.* 2023. V. 13. P. 706. <https://doi.org/10.3390/life13030706>
4. Croteau R., Kutchan T.M., Lewis N.G. Natural products (secondary metabolites) / *Biochemistry and molecular biology of plants* // Eds. B. Buchanan, W. Gruissem, R. Jones. Rockville, Maryland: Courier Comp., Inc. 2000. P. 1250.
5. Panche A.N., Diwan A.D., Chandra S.R. Flavonoids: an overview // *J. Nutr. Sci.* 2016. V. 5:E47. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>
6. Карабанов И.А. Флавоноиды в мире растений. Минск: Ураджай, 1981. 80 с.
7. Chalker-Scott L. Environmental significance of anthocyanins in plant stress responses // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 70. P. 1. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1999.tb01944.x>
8. Manetas Y. Why some leaves are anthocyanic and why most anthocyanic leaves are red? // *Flora.* 2006. V. 201. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2005.06.010>
9. Landi M., Tattini M., Gould K.S. Multiple functional roles of anthocyanins in plant-environment interactions // *Environ. Exp. Bot.* 2015. V. 119. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2015.05.012>
10. Gould K.S., Jay-Allemand C., Logan B.A., Baissac Y., Bidel L.P. When are foliar anthocyanins useful to plants? Re-evaluation of the photoprotection hypothesis using *Arabidopsis thaliana* mutants that differ in anthocyanin accumulation // *Environ. Exp. Bot.* 2018. V. 154. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2018.02.006>
11. Agati G., Brunetti C., Fini A., Gori A., Guidi L., Landi M., Sebastiani F., Tattini M. Are flavonoids effective antioxidants in plants? Twenty years of our investigation // *Antioxidants.* 2020. V. 9. P. 1098. <https://doi.org/10.3390/antiox9111098>
12. Lev-Yadun S. The phenomenon of red and yellow autumn leaves: hypotheses, agreements and disagreements // *J. Evol. Biol.* 2022. V. 35. P. 1245. <https://doi.org/10.1111/jeb.14069>
13. Nurtiana W. Anthocyanin as natural colorant: a review // *Food SciencTech J.* 2019. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.33512/fsj.v1i1.6180>
14. Fernandez-Lopez J.A., Fernandez-Lledo V., Angosto J.M. New insights into red plant pigments: more than just natural colorants // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 24669. <https://doi.org/10.1039/D0RA03514A>
15. Grotewold E. The genetics and biochemistry of floral pigments // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2006. V. 57. P. 761. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105248>
16. Yoshida K., Mori M., Kondo T. Blue flower color development by anthocyanins: from chemical structure to cell physiology // *Nat. Prod. Rep.* 2009. V. 26. P. 884. <https://doi.org/10.1039/B800165K>
17. Mannino G., Gentile C., Ertani A., Serio G., Berteà C.M. Anthocyanins: biosynthesis, distribution, ecological role, and use of biostimulants to increase their content in plant foods – a review // *Agriculture.* 2021. V. 11. P. 212. <https://doi.org/10.3390/agriculture11030212>
18. Solovchenko A.E., Merzlyak M.N. Screening of visible and UV radiation as a photoprotective mechanism in plants // *Russ. J. Plant. Physiol.* 2008. V. 55. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1021443708060010>

19. Garg M., Chawla M., Chunduri V., Kumar R., Sharma S., Sharma N.K., Kaur N., Kumar A., Mundey J.K., Saini M.K., Singh S.P. Transfer of grain colors to elite wheat cultivars and their characterization // *J. Cereal Sci.* 2016. V. 71. P. 138.
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.08.004>
20. Khlestkina E.K., Shoeva O.Y., Gordeeva E.I., Otma-khova Y.S., Usenko N.I., Tikhonova M.A., Tenditnik M.V., Amstislavskaya T.G. Anthocyanins in wheat grain: genetic control, health benefit and bread-making quality // *Current Challenges in Plant Genetics, Genomics, Bioinformatics, and Biotechnology: Proc. Fifth International Scientific Conference PlantGen2019*. Novosibirsk, 2019.
<https://doi.org/10.18699/ICG-PlantGen2019-02>
21. Holton T.A., Cornish E.C. Genetics and biochemistry of anthocyanin biosynthesis // *Plant Cell*. 1995. V. 7. P. 1071.
<https://doi.org/10.1105/tpc.7.7.1071>
22. Tanaka Y., Sasaki N., Ohmiya A. Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids // *Plant J.* 2008. V. 54. P. 733.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03447.x>
23. Zhao J. Flavonoid transport mechanisms: how to go, and with whom // *Trends Plant Sci.* 2015. V. 20. P. 576.
<https://doi.org/10.1016/j.tplants.2015.06.007>
24. Gu K.-D., Wang C.-K., Hu D.-G., Hao Y.-J. How do anthocyanins paint our horticultural products? // *Sci. Hortic.* 2019. V. 249. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.01.034>
25. Poustka F., Irani N.G., Feller A., Lu Y., Pourcel L., Frame K., Grotewold G. A trafficking pathway for anthocyanins overlaps with the endoplasmic reticulum-to-vacuole protein-sorting route in arabidopsis and contributes to the formation of vacuolar inclusions // *Plant Physiol.* 2007. V. 145. P. 1323.
<https://doi.org/10.1104/pp.107.105064>
26. Quattrocchio F., Verweij W., Kroon A., Spelt C., Mol J., Koes R. PH4 of Petunia is an R2R3 MYB protein that activates vacuolar acidification through interactions with basic-helix-loop-helix transcription factors of the anthocyanin pathway // *Plant Cell*. 2006. V. 18. P. 1274.
<https://doi.org/10.1105/tpc.105.034041>
27. Yin X., Wang T., Zhang M., Zhang Y., Irfan M., Chen L., Zhang L. Role of core structural genes for flavonoid biosynthesis and transcriptional factors in flower color of plants // *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* 2021. V. 35. P. 1214.
<https://doi.org/10.1080/13102818.2021.1960605>
28. Pelletier M.K., Murrell J.R., Shirley B.W. Characterization of flavonol synthase and leucoanthocyanidin dioxygenase genes in Arabidopsis (further evidence for differential regulation of “early” and “late” genes) // *Plant Physiol.* 1997. V. 113. P. 1437.
<https://doi.org/10.1104/pp.113.4.1437>
29. Guo N., Han S., Zong M., Wang G., Zheng S., Liu F. Identification and differential expression analysis of anthocyanin biosynthetic genes in leaf color variants of ornamental kale // *BMC genom.* 2019. V. 20. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s12864-019-5910-z>
30. Xu W., Dubos C., Lepiniec L. Transcriptional control of flavonoid biosynthesis by MYB-bHLH-WDR complexes // *Trends Plant Sci.* 2015. V. 20. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.tplants.2014.12.001>
31. Li J., Han G., Sun C., Sui N. Research advances of MYB transcription factors in plant stress resistance and breeding // *Plant Signal. Behav.* 2019. V. 14:e1613131
<https://doi.org/10.1080/15592324.2019.1613131>
32. Dubos C., Stracke R., Grotewold E., Weisshaar. B., Martin C., Lepiniec L. MYB transcription factors in Arabidopsis // *Trends Plant Sci.* 2010. V. 15. P. 573.
<https://doi.org/10.1016/j.tplants.2010.06.005>
33. Lin-Wang K.L., Bolitho K., Grafton K., Kortstee A., Karunairetnam S., McGhie T.K., Espley R.V., Hellens R.P., Allan A.C. An R2R3 MYB transcription factor associated with regulation of the anthocyanin biosynthetic pathway in Rosaceae // *BMC Plant Biol.* 2010. V. 10. P. 50.
<https://doi.org/10.1186/1471-2229-10-50>
34. Chen L., Hu B., Qin Y., Hu G., Zhao J. Advance of the negative regulation of anthocyanin biosynthesis by MYB transcription factors // *Plant Physiol. Biochem.* 2019. V. 136. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2019.01.024>
35. Shi L., Chen X., Wang K., Yang M., Chen W., Yang Z., Cao S. MrMYB6 from Chinese bayberry (*Myrica rubra*) negatively regulates anthocyanin and proanthocyanidin accumulation // *Front. Plant Sci.* 2021. V. 12. P. 685654.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2021.685654>
36. Muhammad N., Uddin N., Khali M., Khan U., Ali N., Ali K., Jones D.A. Diverse role of basic Helix-Loop-Helix (bHLH) transcription factor superfamily genes in the fleshy fruit-bearing plant species // *Czech J. Genet. Plant Breed.* 2023. V. 59. P. 1.
<https://doi.org/10.17221/2/2022-CJGPB>
37. Mishra A.K., Puranik S., Prasad M. Structure and regulatory networks of WD40 protein in plants // *J. Plant Biochem. Biotechnol.* 2012. V. 21. P. 32.
<https://doi.org/10.1007/s13562-012-0134-1>
38. Liu X., Feng C., Zhang M., Yin X., Xu C., Chen K. The MrWD40-gene of Chinese bayberry (*Myrica rubra*) interacts with MYB and bHLH to enhance anthocyanin accumulation // *Plant Mol. Biol. Rep.* 2013. V. 31. P. 1474.
<https://doi.org/10.1007/s11105-013-0621-0>
39. Strygina K.V., Khlestkina E.K. Structural and functional organization and evolution of the WD40 genes involved in the regulation of flavonoid biosynthesis in the Triticeae tribe // *Russ. J. Genet.* 2019. V. 55. P. 1398.
<https://doi.org/10.1134/S1022795419110152>
40. Liu H., Liu Z., Wu Y., Zheng L., Zhang G. Regulatory mechanisms of anthocyanin biosynthesis in Apple and Pear // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. P. 8441.
<https://doi.org/10.3390/ijms22168441>
41. Jin S.-W., Rahim M.A., Kim H.-T., Park J.-I., Kang J.-G., Nou I.-S. Molecular analysis of anthocyanin-related genes in ornamental cabbage // *Genome*. 2018. V. 61. P.

111. <https://doi.org/10.1139/gen-2017-0098>
42. Heng S., Wang L., Yang X., Huang H., Chen G., Cui M., Liu M., Lv Q., Wan Z., Shen J., Fu T. Genetic and comparative transcriptome analysis revealed DEGs involved in the purple leaf formation in *Brassica juncea* // Front. Genet. 2020. V. 11. P. 322. <https://doi.org/10.3389/fgene.2020.00322>
43. Mazza G., Cacace J.E., Kay C.D. Methods of analysis for anthocyanins in plants and biological fluids // J. AOAC Int. 2004. V. 87. P. 129.
44. Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study // J. AOAC Int. 2005. V. 88. P. 1269. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
45. Marpaung A., Tjahjadi K. The analysis of monomeric anthocyanin by pH differential method is not appropriate for certain anthocyanins // Proc. 16th ASEAN Food Conference Outlook and Opportunities of Food Technology and Culinary for Tourism Industry. Samur-Bali, Indonesia, 2019. <https://doi.org/10.5220/0009985400002964>
46. Truong V.-D., Deighton N., Thompson R.T., McFeeters R.F., Dean L.O., Pecota K.V., Yencho G.C. Characterization of anthocyanins and anthocyanidins in purple-fleshed sweet potatoes by HPLC-DAD/ESI-MS/MS // J. Agric. Food Chem. 2010. V. 58. P. 404. <https://doi.org/10.1021/jf902799a>
47. Saha S., Singh J., Paul A., Sarkar R., Khan Z., Banerjee K. Anthocyanin profiling using UV-vis spectroscopy and liquid chromatography mass spectrometry // J. AOAC Int. 2020. V. 103. P. 23. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.19-0201>
48. Merzlyak M., Gitelson A., Chivkunova O., Solovchenko A., Pogosyan S. Application of reflectance spectroscopy for analysis of higher plant pigments // Russ. J. Plant Physiol. 2003. V. 50. P. 704. <https://doi.org/10.1023/A:1025608728405>
49. Gitelson A., Solovchenko A. Non-invasive quantification of foliar pigments: possibilities and limitations of reflectance- and absorbance-based approaches // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2018. V. 178. P. 537. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.023>
50. Dymova O.V., Zakhochiy I.G., Golovko T.K. Age and adaptive changes in the photosynthetic apparatus of leaves in winter green herbaceous plant *Ajuga reptans* L. in the natural conditions of the taiga zone // Russ. J. Plant Physiol. 2023. V. 70. P. 114. <https://doi.org/10.1134/S1021443723601325>
51. Dooner H.K., Robbins T.P., Jorgensen R.A. Genetic and developmental control of anthocyanin biosynthesis // Annu. Rev. Genet. 1991. V. 25. P. 173. <https://doi.org/10.1146/annurev.ge.25.120191.001133>
52. Li J., Ren L., Gao Z., Jiang M., Liu Y., Zhou L., He J., Chen H. Combined transcriptomic and proteomic analysis constructs a new model for light induced anthocyanin biosynthesis in eggplant (*Solanum melongena* L.) // Plant Cell Environ. 2017. V. 40. P. 3069. <https://doi.org/10.1111/pce.13074>
53. Song T., Li K., Wu T., Wang Y., Zhang X., Xu X., Yao Y., Han Z. Identification of new regulators through transcriptome analysis that regulate anthocyanin biosynthesis in apple leaves at low temperature // PloS ONE. 2019. V. 14:e0210672. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210672>
54. Van den Ende W., El-Esawe S.K. Sucrose signaling pathways leading to fructan and anthocyanin accumulation: a dual function in abiotic and biotic stress responses? // Environ. Exp. Bot. 2014. V. 108. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2013.09.017>
55. Margalha L., Valerio C., Baena-Gonzalez E. Plant SnRK1 kinases: structure, regulation, and function // AMP-activated Protein Kinase. 2016. V. 107. P. 403. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43589-3_17
56. Jezek M., Allan A.C., Jones J.J., Geilfus C.-M. Why do plants blush when they are hungry? // New Phytol. 2023. V. 239. P. 494. <https://doi.org/10.1111/nph.18833>
57. Zhou Z., Zhi T., Liu Y., Chen Y., Ren C. Tyrosine induces anthocyanin biosynthesis in *Arabidopsis thaliana* // Am. J. Plant Sci. 2014. V. 5. P. 328. <https://doi.org/10.4236/ajps.2014.53045>
58. Zhang N., Qi Y., Zhang H.-J., Wang X., Li H., Shi Y., Guo Y.-D. Genistein: a novel anthocyanin synthesis promoter that directly regulates biosynthetic genes in red cabbage in a light-dependent way // Front. Plant Sci. 2016. V. 7. P. 1804. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01804>
59. Karageorgou P., Manetas Y. The importance of being red when young: anthocyanins and the protection of young leaves of *Quercus coccifera* from insect herbivory and excess light // Tree Physiol. 2006. V. 26. P. 613. <https://doi.org/10.1093/treephys/26.5.613>
60. Kariñho-Betancourt E. Plant-herbivore interactions and secondary metabolites of plants: ecological and evolutionary perspectives // Bot Sci. 2018. V. 96. P. 35. <https://doi.org/10.17129/botsci.1860>
61. Manetas Y., Drinia A., Petropoulou Y. High contents of anthocyanins in young leaves are correlated to low pools of xanthophyll cycle components and low risk of photoinhibition // Photosynthetica. 2002. V. 40. P. 349. <https://doi.org/10.1023/A:1022614722629>
62. Neill S.O., Gould K.S. Anthocyanins in leaves: light attenuators or antioxidants? // Funct. Plant Biol. 2003. V. 30. P. 865. <https://doi.org/10.1071/FP03118>
63. Drumm-Herrel H., Mohr I. Photostability of seedlings differing in their potential to synthesize anthocyanin // Physiol. Plant. 1985. V. 64. P. 60. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1985.tb01213.x>
64. Neill S.O., Gould K.S., Kilmartin P.A., Mitchell K.A., Markham K.R. Antioxidant activities of red versus green leaves in *Elatostema rugosum* // Plant Cell Environ. 2002. V. 25. P. 539. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2002.00837.x>

65. Yu Z.-C., Lin W., Zheng X.-T., Chow W.S., Luo Y.-N., Cai M.-N., Peng C.L. The relationship between anthocyanin accumulation and photoprotection in young leaves of two dominant tree species in subtropical forests in different seasons // *Photosynth. Res.* 2021. V. 149. P. 41.
<https://doi.org/10.1007/s11120-020-00781-4>
66. Hughes N.M., Morley C.B., Smith W.K. The coordination of anthocyanin decline and photosynthetic maturation in developing leaves of three deciduous tree species // *New Phytol.* 2007. V. 175 P. 675.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02133.x>
67. Solovchenko A.E., Chivkunova O.B. Physiological role of anthocyanin accumulation in common hazel juvenile leaves // *Russ. J. Plant Physiol.* 2011. V. 58. P. 674.
<https://doi.org/10.1134/S1021443711040157>
68. Zhu H., Zhang T.-J., Zheng J., Huang X.-D., Yu Z.-C., Peng C.-L., Chow W.S. Anthocyanins function as a light attenuator to compensate for insufficient photoprotection mediated by nonphotochemical quenching in young leaves of *Acmena acuminatissima* in winter // *Photosynthetica.* 2018. V. 56. P. 445.
<https://doi.org/10.1007/s11099-017-0740-1>
69. Borek M., Baczek-Kwinta R., Rapacz M. Photosynthetic activity of variegated leaves of *Coleus x hybridus* hort. cultivars characterised by chlorophyll fluorescence techniques // *Photosynthetica.* 2016. V. 54. P. 331.
<https://doi.org/10.1007/s11099-016-0225-7>
70. Trojak M., Skowron E. Role of anthocyanins in high-light stress response // *World Sci. News.* 2017. V. 81. P. 150.
71. Moustaka J., Tanou G., Giannakoula A., Adamakis I.-D.S., Panteris E., Eleftheriou E.P., Moustakas M. Anthocyanin accumulation in poinsettia leaves and its functional role in photo-oxidative stress // *Environ. Exp. Bot.* 2020. V. 175. P. 104065
<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2020.104065>
72. Nielsen S.L., Simonsen A.-M. Photosynthesis and photoinhibition in two differently coloured varieties of *Oxalis triangularis* – the effect of anthocyanin content // *Photosynthetica.* 2011. V. 49. P. 346.
<https://doi.org/10.1007/s11099-011-0042-y>
73. Шелякин М.А., Захожий И.Г., Табаленкова Г.Н., Дымова О.В., Малышев Р.В., Далькэ И.В., Головки Т.К. Содержание антоцианов, активность антиоксидантной и энергодиссипирующих систем в листьях *Hylotelephium triphyllum* (Нав.) Holub – представителя сем. Толстянковые на Севере // Материалы II Международного симпозиума “Молекулярные аспекты редокс-метаболизма растений” и международной научной школы “Роль активных форм кислорода в жизни растений”. Уфа, 2017. С. 432.
74. Merzlyak M.N., Chivkunova O.B., Solovchenko A.E., Naqvi K.R. Light absorption by anthocyanins in juvenile, stressed, and senescing leaves // *J. Exp. Bot.* 2008. V. 59. P. 3903.
<https://doi.org/10.1093/jxb/ern230>
75. Pietrini F., Iannelli M.A., Massacci A. Anthocyanin accumulation in the illuminated surface of maize leaves enhances protection from photo-inhibitory risks at low temperature, without further limitation to photosynthesis // *Plant Cell Environ.* 2002. V. 25. P. 1251.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2002.00917.x>
76. Zhang J., Li S., An H., Zhang X., Zhou B. Integrated transcriptome and metabolome analysis reveals the anthocyanin biosynthesis mechanisms in blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) leaves under different light qualities // *Front. Plant Sci.* 2022 V. 13. P. 1073332.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1073332>
77. Singh P., Singh A., Choudhary K.K. Revisiting the role of phenylpropanoids in plant defense against UV-B stress // *Plant Stress.* 2023. V. 7. P. 100143.
<https://doi.org/10.1016/j.stress.2023.100143>
78. Bi X., Zhang J., Chen C., Zhang D., Li P., Ma F. Anthocyanin contributes more to hydrogen peroxide scavenging than other phenolics in apple peel // *Food Chem.* 2014. V. 152. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.088>
79. Захожий И.Г., Малышев Р.В., Дымова О.В., Табаленкова Г.Н., Головки Т.К. Регуляция метаболизма тепличных растений листового салата (*Lactuca sativa* L.) воздействием УФ радиации // Известия ТСХА. 2017. № 6. С. 42.
80. Renner S.S., Zohner C.M. Trees growing in Eastern North America experience higher autumn solar irradiation than their European relatives, but is nitrogen limitation another factor explaining anthocyanin-red autumn leaves? A comment on Peña-Novas and Marchetti 2021 (<https://doi.org/10.1111/jeb.13903>) // *J. Evol. Biol.* 2022. V. 35. P. 183.
81. Archetti M. Classification of hypotheses for the evolution of autumn colours // *Oikos.* 2009. V. 118. P. 328.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0706.2008.17164.x>
82. Thomas H., Huang L., Young M., Ougham H. Evolution of plant senescence // *BMC Evol. Biol.* 2009. V. 9. P. 163.
<https://doi.org/10.1186/1471-2148-9-163>
83. Lev-Yadun S., Gould K.S. What do red and yellow autumn leaves signal? // *Bot. Rev.* 2007. V. 73. P. 279.
84. Hoch W.A., Zeldin E.L., McGown B.H. Physiological significance of anthocyanins during autumnal leaf senescence // *Tree Physiol.* 2001. V. 21. P. 1.
<https://doi.org/10.1093/treephys/21.1.1>
85. Yin G., Wang Y., Xiao Y., Yang J., Wang R., Jiang Y., Jiang Y. Relationships between leaf color changes, pigment levels, enzyme activity, photosynthetic fluorescence characteristics and chloroplast ultrastructure of *Liquidambar formosana* Hance // *J. For. Res.* 2022. V. 33. P. 1559.
<https://doi.org/10.1007/s11676-021-01441-6>
86. Hoch W.A., Singaas E.L., McCown B.H. Resorption protection. Anthocyanins facilitate nutrient recovery in autumn by shielding leaves from potentially damaging light levels // *Plant Physiol.* 2003. V. 133. P. 1296.
<https://doi.org/10.1104/pp.103.027631>

87. George C.O., Hughes N.M., Neufeld H.S. Coevolution and photoprotection as complementary hypotheses for autumn leaf reddening: a nutrient-centered perspective // *New Phytol.* 2022. V. 233. P. 22.
<https://doi.org/10.1111/nph.17735>
88. Mattila H., Tyystjärvi E. Red pigments in autumn leaves of Norway maple do not offer significant photoprotection but coincide with stress symptoms // *Tree Physiol.* 2023. V. 43. P. 751.
<https://doi.org/10.1093/treephys/tpad010>
89. Steyn W.J., Wand S.J.E., Holcroft D.M., Jacobs G. Anthocyanins in vegetative tissues: a proposed unified function in photoprotection // *New Phytol.* 2002. V. 155. P. 349.
<https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00482.x>
90. Akula R., Ravishankar G.A. Influence of abiotic stress signals on secondary metabolites in plants // *Plant Signal. Behav.* 2011. V. 6. P. 1720.
<https://doi.org/10.4161/psb.6.11.17613>
91. Alkhsabah I.A., Alsharafa K.Y., Kalaji H.M. Effects of abiotic factors on internal homeostasis of *Mentha spicata* leaves // *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2018. V. 16. P. 2537.
https://doi.org/10.15666/aer/1603_25372564
92. Mbarki S., Sytar O., Zivcak M., Abdelly C., Cerda A., Brestic M. Anthocyanins of coloured wheat genotypes in specific response to salt stress // *Molecules.* 2018. V. 23: 1518.
<https://doi.org/10.3390/molecules23071518>
93. Чупахина Г.Н., Масленников П.В. Адаптация растений к нефтяному стрессу // *Экология.* 2004. № 5. С. 330.
94. Бузмаков С.А., Хотяновская Ю.В., Андреев Д.Н., Егорова Д.О., Назаров А.В. Индикация состояния экосистем в условиях нефтепромышленного техногенеза // *Географический вестник.* 2018. Т. 4. С. 90.
95. Lila M.A. Anthocyanins and human health: an in vitro investigative approach // *J. Biomed. Biotechnol.* 2004. V. 5. P. 306.
<https://doi.org/10.1155/S111072430440401X>
96. Mazza G.J. Anthocyanins and heart health // *Ann. Ist. Super. Sanita.* 2007. V. 43. P. 369.
97. Pascual-Teresa S., Sanchez-Ballesta M.T. Anthocyanins: from plant to health // *Phytochem. Rev.* 2008. V. 7. P. 281.
<https://doi.org/10.1007/s11101-007-9074-0>
98. Tsuda T. Dietary anthocyanin rich plants: biochemical basis and recent progress in health benefits studies // *Mol. Nutr. Food Res.* 2012. V. 56. P. 159.
<https://doi.org/10.1002/mnfr.201100526>
99. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдралилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино: Synchronbook, 2013. 310 с.
100. Yudina R.S., Gordeeva E.I., Shoeva O.Yu., Tikhonova M.A., Khlestkina E.K. Anthocyanins as functional food components // *Vavilov J. Genetics and Breeding.* 2021. V. 25. P. 178.
<https://doi.org/10.18699/VJ21.022>