

УДК 58.04

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА МЕТАБОЛИЗМ РАСТЕНИЙ И УРОЖАЙНОСТЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

© 2023 г. О. В. Ямскова^{1,*}, Д. В. Курилов², И. В. Заварзин², М. С. Краснов¹, Т. В. Воронкова³

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, Москва, Россия

*e-mail: olga_yamskova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Поиск эффективных и экологически безопасных регуляторов роста растений в современных условиях позволяет выявить и описать действие химических веществ на развитие растения, метаболические процессы, биомассу его различных частей и урожайность. Вещества, обладающие наименьшей токсичностью для живых организмов, представляют особый интерес в данной области. В частности, к таковым относятся фуллерены C_{60} , C_{70} и их производные. В настоящей работе описано воздействие как самих фуллеренов, так и их производных на рост растений, урожайность, а также наблюдаемые метаболические и морфологические изменения, их зависимость от способов обработки, от химического строения и количества вещества, используемого для обработки.

Ключевые слова: водорастворимые производные фуллерена, стимулятор роста растений, корневая обработка, некорневая обработка, стресс у растений

DOI: 10.31857/S0042132423020102, **EDN:** KMZXFR

ВВЕДЕНИЕ

Создание высокоэффективных экологически безопасных препаратов для повышения продуктивности и устойчивости агро- и экосистем — актуальная научно-прикладная задача. За минувшее десятилетие наметилась тенденция, направленная на изучение влияния, оказываемого наноматериалами (НМ) на рост и развитие растений (Nair et al., 2010; Rico et al., 2011; Aslani et al., 2014; Husen, Siddiqi, 2014; Zaytseva, Neumann, 2016). В этой связи в качестве перспективной основы для разработки агропрепаратов нового поколения привлекают внимание, в частности, в настоящее время широко применяемые в биомедицинских исследованиях и фармакологии водорастворимые производные фуллеренов.

Согласно существующей в химии классификации, фуллерены относятся к простым веществам, так как их молекулы состоят только из одного элемента — углерода. Таким образом, фуллерены являются аллотропной модификацией углерода (Curl, Smalley, 1988) и попадают в один ряд с другими известными его модификациями — графитом, алмазом, карбином и графеном. Хотя все перечисленные соединения состоят из углерода, но

они сильно различаются по своим свойствам. Так, алмаз характеризуется своей исключительной твердостью, а графит — слоистостью. Примечательно, что в отличие от других аллотропных форм углерода, фуллерены, обладая структурой полиэдра, представляют собой молекулярную форму существования углерода (Елецкий, Смирнов, 1991, 1993, 1995). Фуллерены C_{60} , C_{70} (а также молекулы высших фуллеренов — C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} и т.д.), конденсируются в кристаллы, относящиеся к типу молекулярных. Такие кристаллы характеризуются небольшой величиной энергии взаимодействия молекул. Это обусловлено тем, что связь между ними осуществляется сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса в противоположность ионным кристаллам, где главную роль играют кулоновские силы. Сольватированные в органических фазах фуллерены присутствуют в виде кластеров, или агрегатов, состоящих из нескольких молекул фуллерена, связанных посредством сил Ван-дер-Ваальса (Rudalevige et al., 1998).

Фуллерены, находящиеся в конденсированном (твердом, кристаллическом) состоянии, называют фуллеритами, а легирование фуллеритов металлическими и другими присадками переводит их в класс фуллеридов (Елецкий, Смирнов, 1995).

Важно отметить, что эффективность использования фуллеренов и их производных в биомедицинской сфере, а также в сельском хозяйстве в значительной степени определяется возможностью получения водорастворимых форм таких соединений. Решение задачи получения водорастворимых форм фуллерена оказалось возможным осуществить в трех направлениях: получением коллоидных водных дисперсий фуллерена (ВДФ), созданием комплексов фуллерена с гидрофильными соединениями и присоединением к нему гидрофильных групп. ВДФ — это коллоидный раствор, содержащий кластеры фуллеренов с широким распределением частиц по размерам. Фуллерены — C_{60} , C_{70} и другие гомологи — в свободном состоянии способны к образованию стабильных водных дисперсий — коллоидных растворов (Безмельницын и др., 1998; Мчедлов-Петросян, 2010; Andrievsky et al., 1995, 2002; Mchedlov-Petrossyan, 2013). В частности, исследован (Andrievsky et al., 1995, 2002) перенос фуллеренов C_{60} и C_{70} из органической фазы в водную с применением УЗ-излучения, причем в упомянутых работах впервые продемонстрирована возможность получения ВДФ с концентрацией порядка 10^{-5} М и размерами частиц $d \leq 220$ нм. Посредством широкого набора физико-химических методов получены данные, на основании которых, в частности на примере фуллерена C_{60} , сделан вывод о том, что основным механизмом стабилизации в водных растворах является образование супрамолекулярного комплекса гидратированного фуллерена — H_nFn (Andrievsky et al., 1999). В таком супрамолекулярном комплексе молекула фуллерена окружена сферическими слоями взаимодействующих друг с другом молекул воды (Andrievsky et al., 2005). В целом ВДФ можно рассматривать как систему упорядоченных сферических кластеров воды, где сам фуллерен выступает в роли стабилизатора этих кластеров (Andrievsky et al., 2005).

Несмотря на разнообразие примеров присутствия фуллеренов и их производным биологической активности, продемонстрированной в ходе большого числа биомедицинских исследований (Думпис и др., 2018), данные, касающиеся влияния фуллеренов на растения, весьма ограничены. Без преувеличения можно сказать, что это направление биологических и биохимических исследований в настоящее время находится только в начале своего развития. Однако потребность в биодegradуемых нетоксичных препаратах комплексного положительного действия делает актуальным поиск и разработку новых форм, обеспечивающих транспортировку в растения макро- и микроэлементов, а также физиологически активных соединений, обладающих свойствами адаптогенов и протекторов. Перспективы создания таких препаратов связывают с углеродными НМ, в частности с водорастворимыми производными

фуллеренов (Nair et al., 2010; Rico et al., 2011; Aslani et al., 2014; Husen, Siddiqi, 2014; Zaytseva, Neumann, 2016).

Пока особенности и механизмы влияния водорастворимых производных фуллеренов на растения в агро- и экосистемах практически не изучены. Установлено как позитивное (стимулирующее рост, развитие и продуктивность), так и негативное (сдерживающее рост) влияние водорастворимых производных фуллеренов.

Имеется лишь ограниченное число данных о влиянии фуллерена и его производных на прорастание семян. Так, найдено, что ВДФ C_{60} , или водная дисперсия (коллоидный раствор) фуллерена C_{60} , оказывает сортозависимое ростостимулирующее действие на семена и проростки яровой и озимой пшениц, выражающееся в активации метаболических процессов, повышении уровня эндогенной абсцизовой кислоты, а также проявляющееся в изменении формата морфологических признаков, в частности в увеличении количества устьиц листовой пластины проростка.

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Выявлен ростостимулирующий эффект ВДФ C_{60} (в концентрации 10^{-9} М) при проращивании семян сорта мягкой яровой пшеницы *Triticum aestivum* L. (Ямсцова и др., 2019а): наблюдалось увеличение в среднем на 30%, по сравнению с контролем, длины корней и стеблей. Оптимизация онтогенетических процессов на стадии прорастания семени при использовании ВДФ C_{60} в полевом опыте позволила заметно увеличить продуктивность (в среднем на 10–25%) и урожайность (в среднем на 15%) пшеницы.

Исследованы (Ozfidan-Konakci et al., 2022а, 2022b) эффекты, оказываемые фуллереном на фотосинтетический аппарат (фотосистемы I и II), переходный период флуоресценции хлорофилла *a*, экспрессию генов хлоропластов, усвоение азота, а также влияние на устьичное движение, систему поглощения радикалов и связанную с аквапорином экспрессию генов в растениях кукурузы *Zea mays* L. в условиях кобальтового стресса. Отмечено, что углеродные наноструктуры — перспективные агенты для сельского хозяйства. Так, найдено, что водорастворимый фуллерен ВДФ C_{60} может быть применен в роли нового наноагента, модулирующего ответ растений на создавшиеся стрессовые условия. Однако, как отмечается, механизм, лежащий в основе воздействия фуллереносодержащих препаратов на растения в агроэкосистемах, остается неясным. Растения кукурузы подвергали экзогенному воздействию ВДФ в концентрациях 100, 250 и 500 мг/л в условиях кобальтового стресса (Co , 300 мкМ) в течение

трех дней. Вызванные кобальтовым стрессом отрицательные изменения относительной скорости роста растений, их водного статуса (в частности относительное содержание воды и осмотический потенциал), газообмена и устьичной регуляции, были устранены посредством воздействия ВДФ. В хлоропластах кукурузы кобальтовый стресс нарушает эффективность фотосинтеза и экспрессию генов, связанных с фотосистемами. Выяснено, что воздействие ВДФ с различными концентрациями приводит к улучшению эффективности функционирования фотосинтетического аппарата. Кроме того, кобальтовый стресс индуцирует накопление активных форм кислорода (АФК), что подтверждается специфичной для АФК флуоресценцией в защитных клетках, а также приводит к усилению генерации антиоксидантных ферментов – хлоропластной супероксиддисмутазы (СОД) и пероксидазы, вызывает повреждения в результате окисления в хлоропластах кукурузы, выражающиеся в увеличении содержания побочных продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ), в частности реактивной субстанции тиобарбитуровой кислоты – ТВАРС (thiobarbituric acid reactive substance). После воздействия кобальтового стресса применение ВДФ способствует уменьшению содержания перекиси водорода за счет вырабатываемой СОД, повышения активности каталазы САТ и пероксидазы РОХ. Применение ВДФ приводит к регенерации аскорбата AsA после стрессового воздействия за счет повышения активности монодегидроаскорбат-редуктазы MDHAR при всех исследуемых концентрациях ВДФ и дегидроаскорбатредуктазы DHAR только при концентрации ВДФ 100 мг/л. В подвергнутых стрессу проростках кукурузы при воздействии ВДФ в концентрациях 100 и 250 мг/л уменьшение содержания перекиси водорода происходит посредством протекания ферментативных и неферментативных процессов, связанных с аскорбат-глутатионовым циклом AsA–GSH при помощи поддержания и равновесия конверсии AsA, и равновесия глутатион/глутатион дисульфид – GSH/GSSG. Кроме того, эффект уменьшения действия стресса в результате обработки ВДФ в концентрации 500 мг/л можно объяснить повышением метаболической активности изофермента глутатион-S-трансферазы GST и регенерацией AsA. Применение ВДФ позволяет уменьшать ингибирующее воздействие кобальтового стресса на усвоение азота. В хлоропластах кукурузы в результате обработки ВДФ наблюдается увеличение активности ферментов, которые обеспечивают превращение неорганического азота в органический – нитратредуктазу NR (фермент азотного обмена), глутаматдегидрогеназу GDH (регуляторный фермент аминокислотного обмена), нитритредуктазу NiR (фермент, превращающий окисленные формы азота в аммиак), глутаминсинтетазу GS (фер-

мент, катализирующий конденсацию глутамата и аммиака в глутамин). При этом токсичность ионов аммония NH_4^+ устраняется посредством ферментов GS и GDH, а не при помощи оксидоредуктазы – глутамат-синтазы GOGAT (глутаминоксоглутарат-аминотрансфераза). Повышенная активность ферментных систем: никотинамидадениндинуклеотид (окисленный) – глутаматдегидрогеназа NAD–GDH (дезаминирующей) и никотинамидадениндинуклеотид (восстановленный) – глутаматдегидрогеназа NADH–GDH (аминирующей), играющих важную роль в процессах клеточного дыхания и фосфорилирования, указывает на то, что фермент GDH необходим больше для устранения токсичности NH_4^+ . Следовательно, воздействие ВДФ на растения кукурузы, подвергшиеся стрессу, может играть определенную роль в метаболизме азота. Экзогенный водорастворимый фуллерен предположительно способствует устранению токсичности кобальта посредством увеличения экспрессии генов белков реакционных центров фотосистем, повышения уровня ферментов, связанных с системой защиты, а также улучшения усвоения азота в хлоропластах кукурузы.

На примере ботанического вида – табак Бен-тама *Nicotiana benthamiana* Domin – обнаружено, что углеродные НМ могут подавлять инфекцию, вызванную ВТМ (вирусом табачной мозаики), и вызывать к ней резистентность (Adeel et al., 2021). Между тем отмечено, что хотя НМ и способны ингибировать вирусные патогены, однако механизмы, регулирующие взаимодействие растений, вирусов и НМ, остаются пока неизвестными. Так, в обсуждаемой работе растения табака перед инокуляцией ВТМ, меченным зеленым флуоресцентным белком (GFP-меченый ВТМ), обрабатывали диоксидом титана TiO_2 и серебром Ag (наноразмерные частицы), а также ВДФ C_{60} и углеродными нанотрубками (УНТ) в концентрациях 100, 200 и 500 мг/л (некорневая обработка в течение 21 дня). Растения, обработанные УНТ и ВДФ в концентрации 200 мг/л, продемонстрировали нормальный фенотип, и вирусная симптоматика исчезала через 5 дней после инфицирования. При этом выяснено, что TiO_2 и Ag (автономно) оказались неспособными подавлять вирусную инфекцию. Метод ПЦР показал, что количество транскриптов вирусного белка оболочки и экспрессия мРНК GFP снижаются на 74–81% при обработке растения УНТ и ВДФ. Изображения, полученные на основе просвечивающей электронной микроскопии, показали, что ультраструктура хлоропластов в растениях, обработанных углеродными НМ, осталась незатронутой при инфицировании ВТМ. Отмечается также, что УНТ и C_{60} индуцируют усиление выработки защитных фитогормонов, абсцизовой и салициловой кислот на 33–52%; транскрипция генов, ответственных за их биосин-

тез, повышается при этом в обработанных растениях на 94–104%. Эти результаты убедительно демонстрируют защитную роль НМ на основе углерода с подавлением симптомов инфицирования ВТМ посредством блокирования репликации вируса.

Однако имеются данные о том, что ВДФ C_{60} (с концентрацией 10–500 мг/л; при обработке почвы – с дозой 1000 мг/кг) не оказывает эффекта на прорастание пшеницы мягкой *T. aestivum* L., риса посевного *Oryza sativa* L., огурца посевного *Cucumis sativus* L. и зеленого горошка *Vigna radiata* (L.) Wilczek (Kumar et al., 2015). Отсутствие эффекта авторы объясняют селективной проницаемостью и защитной функцией оболочки семени. По той же причине, как полагают, отсутствует эффект воздействия на прорастание семян арабидопсиса *Arabidopsis thaliana* L. при обработке 1',1'-дикарбокси-1,2-метанофуллеренами – $C_{70}[C(COOH)_2]_{4-8}$ (Liu et al., 2010).

В ряде других работ сообщается об отсутствии положительных эффектов либо о негативном воздействии, оказываемом фуллереном на рост и развитие растений. Так, обнаружено (Tao et al., 2015), что под влиянием фуллерена C_{60} происходит ингибирование фотосинтетических процессов в фитопланктоне, замедление роста и накопления хлорофиллов в ряске горбатой *Lemna gibba* L. (Santos et al., 2013).

В процессе изучения воздействия фуллерена на наземные растения в качестве почвенной добавки (при повышенной дозе – 500–5000 мг на 1 кг почвы), вводимой для иммобилизации остатков пестицидов, найдено, что происходит уменьшение накопления биомассы, например соевых бобов *Glycine max* (L.) Merr. – на 40%, кукурузы *Z. mays* L. – на 44% и томатов *Solanum lycopersicum* L. – на 10% (De La Torre-Roche et al., 2013); также обнаруживается ингибирование корневого роста у тыквы обыкновенной *Cucurbita pepo* L. (Kelsey, White, 2013).

Исследовано воздействие фуллерена ВДФ C_{60} (в концентрациях 125, 250, 500 и 1000 мг/л) совместно с салициловой кислотой (в концентрации 0.2 мМ) на рост двух генотипов – Pharmasaat и Jelitto – Пижмы девичьей *Tanacetum parthenium* L. в эксперименте, включающем три повторности на точку с рандомизированным дизайном (Ahmadi et al., 2020). Оказалось, что использование салициловой кислоты по-разному влияет на эффекты, оказываемые обработкой фуллереном C_{60} в различных концентрациях в отношении признаков роста обоих генотипов. Так, для генотипа Pharmasaat некорневое внесение салициловой кислоты увеличивает ростовые качества и изменяет фитохимический состав растений, подвергшихся воздействию фуллерена C_{60} во всех перечисленных выше концентрациях, однако оно улучшает рост генотипа Jelitto при более высоких концентрациях фуллерена. Максимальное увеличение,

по сравнению с контролем, сухой массы цветка и листа зарегистрировано для генотипа Jelitto в случае использования фуллерена в концентрации 1000 мг/л в сочетании с салициловой кислотой. В генотипе Pharmasaat содержание сесквитерпенового лактона партенонида значительно возрастает в случае увеличения концентрации фуллерена до 250 мг/л в присутствии салициловой кислоты. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что имеет место усиленное осаждение фуллерена в виде множества сфер различного размера на ткани листьев генотипа Pharmasaat, подвергающегося воздействию высокой концентрации фуллерена, которое приводит к изменениям в клетках эпидермы (трихомах) и разрыву тканей. Примечательно, что при этом не наблюдается значительного увеличения, по сравнению с контролем, содержания эфирного масла.

Закупорка наночастицами пористых структур растений, как сообщают (He et al., 2021), может вызывать фитотоксичность и косвенно влиять на способность растений поглощать питательные вещества и воду. В обсуждаемом исследовании изучалось блокирующее и фитотоксическое действие наночастиц фуллерена nC_{60} на растения на клеточном уровне. Обнаружено, что содержание МДА (малонового диальдегида) как маркера окислительного стресса в растении остается нормальным в присутствии наночастиц nC_{60} , что означает отсутствие эффекта острой фитотоксичности, в то время как нормализованная относительная транспирация значительно уменьшается, показывая, что поры в структуре корней в большей мере закупориваются наночастицами nC_{60} . Методы оптической и просвечивающей электронной микроскопии показали, что эндотелиальные клетки корня сдавлены, а структуры внутренней стенки повреждены в результате экструзии наночастиц. Низкие концентрации наночастиц nC_{60} подавляют поглощение пестицида линдана (гексахлорциклогексана, по-видимому, представляющего собой антиметаболит инозита в растениях) корнями, в то время как их высокие концентрации способствуют поглощению линдана корнями – это указывает на то, что закупоривание пор наночастицами nC_{60} повреждает структуру клеток корней и, следовательно, ускоряет перенос линдана от корней к побегам. Значительные изменения степени насыщения клеточной мембраны корня жирными кислотами показывают, что наночастицы nC_{60} могут приводить к фитотоксичности, обусловленной воздействием на клеточную мембрану корня в результате длительного периода обработки; присутствие этих наночастиц вызывает фитотоксичность из-за блокирования структур пор корня и нарушения текучести клеточной мембраны. Более того, структуры растительных клеток в условиях фитотоксичности с большей вероятно-

стью подвергаются механическому повреждению посредством экструзии наночастиц. Полученные в этом исследовании данные полезны для лучшего понимания путей переноса наночастиц в растениях, фитотоксичности наночастиц и оценки потенциальных рисков НМ, используемых в сельском хозяйстве.

Весьма актуальны и важны исследования, посвященные вопросам аккумуляции и распределения фуллеренов в различных вегетативных органах растения.

Так, сообщается, что фуллерен C_{60} аккумулируется в основном в корневой ткани, однако меньшие его количества детектируются также в листьях и стеблях (Avanasi et al., 2014). В частности, отмечено, что у проростков риса посевного *O. sativa* L., выращиваемых с помощью технологии гидропоники, происходит поглощение фуллерена C_{70} корнями и распределение его в побегах и листьях (Lin et al., 2009).

Зафиксирована аккумуляция фуллерена C_{70} в сосудистых тканях, в окружающих клетках и межклеточном пространстве. Добавление фуллеренов в субстрат вермикулит приводит к поглощению его корневыми системами сои *G. max* (L.) Merr., томатов *S. lycopersicum* L., а также корнями и побегами тыквы *C. pepo* L. (De La Torre-Roche et al., 2012; Avanasi et al., 2014).

В связи с развитием индустрии нанопродуктов необходимо заранее объективно оценивать их влияние на окружающую среду. Так, изучено действие фуллерена C_{60} на биомассу почвенных микроорганизмов и их дыхание. Образцы почвы обрабатывали посредством ВДФ C_{60} (с дозой 10^{-6} г фуллерена на 1 г почвы) или при помощи гранул (с дозой 10^{-3} г фуллерена или фуллерита (фуллерена в конденсированном состоянии) на 1 г почвы). Инкубацию проводили в течение 180 суток. Выяснено, что влияние и ВДФ, и фуллерита на строение и функции почвенных микроорганизмов минимально (Tong et al., 2007).

Исследован (Li et al., 2008) сорбционный процесс, в который фуллерен C_{60} вовлекается в почву. Этот процесс, как оказалось, снижает биодоступность и антибактериальную активность фуллерена, причем сорбция сильно зависит от содержания органического вещества в почве. Отмечается, что возможные взаимодействия между гуминовыми веществами и фуллереном способствуют устранению токсичности последнего. Сделан вывод о том, что природное органическое вещество в окружающей среде может существенно смягчить потенциальное действие фуллерена на микробиологическую активность, выполняя тем самым протекторную функцию для экосистем.

Активность нанокремниевых материалов, поглощенных растением, зависит и от взаимодей-

ствия их с органическими соединениями в гетерогенной клеточной среде. Установлено, что природные органические соединения, связываясь с фуллереном C_{70} , повышают его гидрофильность (Kokubo et al., 2008). Причем, как известно, в отношении биологических эффектов наночастиц часто не наблюдается классической зависимости доза–эффект вследствие способности этих частиц формировать агрегаты в гетерогенной среде, которой является содержимое клетки (Li et al., 2008).

В ряде публикаций сообщается, что фуллерены потенциально могут способствовать накоплению загрязнений органических веществ в растениях. Так, зарегистрировано увеличение на 80% накопления промышленного растворителя трихлорэтилена тополем дельтовидным *Populus deltoides* L., который культивировали на гидропонике с ВДФ C_{60} в концентрации 15 мг/л (Ma, Wang, 2010). Как предполагают, комплекс фуллерена с трихлорэтиленом, образующийся в питательном растворе, поглощается растениями.

В исследовании (De La Torre-Roche et al., 2012), выполненном на вермикулитовом субстрате, показано, что фуллерен C_{60} (при дозе 40 мг на один вегетационный сосуд) способствует увеличению содержания 2,2-дихлор-1,1-бис(4-хлорфенил)этилена (ДДЭ), представляющего собой метаболит инсектицида 2,2,2-трихлор-1,1-бис(4-хлорфенил)этана (ДДТ), в тыкве обыкновенной *C. pepo* L., в сое *G. max* (L.) Merr. и томатах *S. lycopersicum* L. приблизительно на 30, 45 и 62% соответственно. Важно отметить, что фуллерен при этом детектируется (совместно с загрязнителем ДДЭ) в основном в корневой ткани и на поверхности корней, причем анализ растительной ткани не обнаруживает каких-либо повреждений клеточных мембран.

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОЛИГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

К числу обладающих выраженными свойствами биологической активности водорастворимых производных фуллерена относятся фуллеренолы, в частности [60]фуллеренолы – полигидроксильрованные производные фуллерена C_{60} (ПГФ), $C_{60}(OH)_n$, – имеющие простую структуру и возможности для дальнейшей функционализации (Li et al., 1993; Chiang et al., 1994, 1996; Semenov et al., 2011). Долгое время именно фуллеренолы рассматривались как наиболее перспективные водорастворимые производные фуллерена для исследования свойств биологической активности. Следует отметить, что смеси фуллеренолов в зависимости от метода получения имеют различный состав, отличающийся числом гидроксильных групп ($n = 12–24$), и, как следствие, различную растворимость в воде (Chiang et al., 1994).

Обнаружено, что фуллеренолы способны оказывать частично положительный эффект на рост и стимуляцию клеточного деления, например, культуры зеленых водорослей *Pseudokirchneriella subcapitata*, а также на рост гипокотыли арабидопсиса *A. thaliana* L. (Gao et al., 2011).

Сообщалось, однако, что в присутствии ПГФ наблюдалось повреждение клеток лука репчатого *Allium cepa* L. (Chen et al., 2010).

В другом исследовании найдено, что обработка семян горькой дыни *Momordica charantia* L. раствором ПГФ приводит к увеличению биомассы растений на 54%, урожая – на 128%, а содержания полезных веществ – на 90% (Kole et al., 2013). Как предполагают, положительный эффект при воздействии этих производных на растения сопряжен с антиоксидантной активностью ПГФ, а именно с их способностью связывать АФК (Gharbi et al., 2005; Yin et al., 2009). В частности, обнаружено свойство [60]фуллеренола предотвращать развитие окислительного стресса в корнях и субапикальное утолщение корней при УФ-облучении проростков зерновых культур благодаря снижению содержания АФК.

По результатам обработки семян ярового ячменя *Hordeum vulgare* L. растворами различных концентраций обнаружена высокая биологическая активность [60]фуллеренола (Панова и др., 2013; Panova et al., 2016). Полученные результаты продемонстрировали перспективность использования ПГФ для улучшения продукционного процесса. Однако следует отметить важность изучения всей потенциальной цепочки загрязнений, так как остаточные количества фуллеренола детектируются в различных органах растения, в том числе и плодах.

Детальный механизм взаимосвязи между ростом растения и промогированием ростового усиления при воздействии фуллеренола пока еще остается не вполне ясным. Но возможно, что, по крайней мере, частично его можно объяснить антиоксидантными свойствами, связанными со способностью фуллеренола осуществлять захват радикалов (Beuerle et al., 2008).

Обнаружено (Shafiq et al., 2021), что фуллеренол способен регулировать окислительный стресс и ионный гомеостаз в тканях яровой пшеницы *T. aestivum* L., повышая нетто-продуктивность в условиях солевого стресса. Так, влияние нанопрimesи фуллеренола (в концентрациях 10, 40, 80 и 120 нМ) на пшеницу, подвергнутую воздействию соли (NaCl, 150 мМ), исследовали в естественных условиях. Засоление приводит к различным изменениям процесса роста пшеницы, уменьшению биомассы побегов и корней, нарушению поглощения ионов и снижению содержания хлорофилла. Несмотря на увеличение активности ферментов у растений пшеницы, подвергшихся солевому стрессу, наблюдается усиленное образование АФК (содержание аниона O_2^- повышено на 48.1%; содержа-

ние H_2O_2 – на 62.2%), а также ПОЛ (содержание МДА повышено на 40.8%). Возможно, что усиление активности ферментов все же оказывается не способным обеспечить полную нейтрализацию окислительного стресса, вызванного засолением. Между тем [60]фуллеренол (в наномолярных концентрациях) способствует усилению метаболизма АФК и снижению показателей окислительного стресса. При этом нормализация (на фоне избыточного содержания ионов Na^+) относительных концентраций ионов K^+ , Ca^{2+} , фосфат-ионов, а также растворимых сахаров и аминокислот стабилизирует в проростках осмотический баланс. Такие биохимические модификации способствуют улучшению, по сравнению с контролем, показателей урожайности (вплоть до 18.5% на 100 зерен) у растений, подвергшихся воздействию засоления. Более того, у собранных семян с растений, обработанных фуллеренолом, наблюдается улучшение показателей всхожести и роста сеянцев. Авторы обсуждаемого исследования (Shafiq et al., 2021) делают вывод о нетоксичном, стимулирующем рост воздействии наночастиц фуллеренола на урожай пшеницы, а также отмечают возможность и перспективы его экзогенного применения для восстановления урожайности сельскохозяйственных культур в условиях засоления.

На культуре ячменя *H. vulgare* L. изучалось (Молчан и др., 2014) влияние, оказываемое в широком диапазоне концентраций (10^{-5} – 10^{-2} %) ПГФ, в частности фуллеренола $C_{60}(OH)_{24-26}$, на прорастание семян и содержание фенольных соединений, причем исследована и антирадикальная активность этих производных. Установлено, что в присутствии указанных ПГФ количество проросших семян в первые сутки на 10–20% выше, по сравнению с контролем, при этом увеличение концентрации ПГФ приводит к дополнительной стимуляции прорастания. Максимальное количество (около 60%) проросших семян зафиксировано в образцах, обработанных растворами с высокими (5×10^{-3} – 10^{-2} %) концентрациями ПГФ. В процессе прорастания в семя сначала поступает вода, а затем активируются различные физиолого-биохимические процессы. Стимулирующее влияние фуллеренола на прорастание семян в первые сутки, по-видимому, обусловлено как интенсификацией поглощения воды и набухания, так и активацией процессов метаболизма. При этом ПГФ, представляя собой водорастворимое производное, может поступать в семена уже на первых этапах набухания с током воды. Возможно, что молекулы ПГФ способны инициировать образование пор в оболочке семени, ускоряя, таким образом, поступление воды. Подобный эффект установлен при исследовании влияния УНТ на прорастание семян томата *S. lycopersicum* L. (Khodakovskaya et al., 2013).

В работе (Зайцев и др., 2011) при оценке энергии прорастания и всхожести учитывались только “нормально проросшие семена”, имеющие не менее двух развитых корешков размером более длины семени и побег размером не менее половины семени (в соответствии с ГОСТом 12038-84).

Отмечено, что в присутствии наночастиц [60]фуллеренола показатели энергии прорастания на 10–20% выше, по сравнению с контролем. Вместе с тем обращает на себя внимание усиление эффекта низких концентраций (10^{-5} и $10^{-4}\%$) и снижение эффективности действия высоких концентраций (5×10^{-3} – $10^{-2}\%$) фуллеренола в процессе дальнейшего прорастания семян, по сравнению с влиянием, обнаруженным в первые сутки (Молчан и др., 2014). Возможно, что накопление в прорастающих семенах большого количества наночастиц препарата (при воздействии фуллеренола в высоких концентрациях) приводит к некоторому торможению ростовых процессов. Менее проявленный эффект высоких концентраций фуллеренола (например, при концентрации $10^{-2}\%$), возможно, также связан с формированием его агрегатов. Так, известно, что фуллеренол при растворении в воде в концентрации 10^{-3} – 5×10^{-3} М формирует полианионные наноагрегаты размером 20–100 нм, способные аккумулироваться в клетках и тканях, что препятствует току питательных и регуляторных элементов, приводя к задержке ростовых процессов (Vileno et al., 2006; Brant et al., 2007).

При оценке всхожести семян ячменя *H. vulgare* L. на седьмые сутки прорастания выявлено, что количество нормально проросших семян при воздействии [60]фуллеренола в концентрациях 10^{-5} – $10^{-2}\%$ практически равно контрольному (Молчан и др., 2014). Незначительный стимулирующий эффект зафиксирован при воздействии фуллеренола в концентрации $10^{-3}\%$. Несколько ниже оказались средние значения показателей всхожести семян, прораставших в присутствии 5×10^{-3} – $10^{-2}\%$ фуллеренола, однако не наблюдалось достоверного отличия от контрольных значений. Таким образом, и в контрольном варианте, и в присутствии фуллеренола всхожесть семян составила в среднем около 90%. В обсуждаемой работе, кроме того, осуществлена оценка воздействия фуллеренола на физиологическое состояние проростков. Поскольку под воздействием фуллеренола наблюдается увеличение скорости прорастания, то вполне закономерным является факт прироста биомассы надземной части проростков в присутствии наночастиц фуллеренола, по сравнению с контролем. Так, в среднем сырая масса надземной части десяти трехдневных проростков в присутствии фуллеренола оказалась на 10–20% больше, по сравнению с контролем. Примечательно, что максимальный прирост массы зафик-

сирован под влиянием минимальных концентраций (10^{-5} и $10^{-4}\%$) фуллеренола в растворе.

Среди метаболических процессов важнейшими являются процесс дыхания и сопутствующие ему окислительно-восстановительные реакции (Обручева, Антипова, 1997). При этом неотъемлемыми составляющими стимуляции метаболизма при выходе из состояния покоя будут повышение концентрации АФК и активация антиоксидантной системы в клетках прорастающих семян (Noctor et al., 2007).

Фенольные соединения представляют собой мощные антиоксиданты. В этой связи влияние ПГФ на сумму фенольных соединений в проростках выступает весомым воздействующим фактором. Интерес к исследованию содержания фенольных соединений стимулируется тем, что эти соединения являются структурными компонентами, принимающими участие в образовании клеток и тканей, запасных дыхательных субстратов, а также индукторами различных сигналов при взаимодействии растения с окружающей средой (Запрометов, 1993).

В экспериментах, касающихся влияния ПГФ на содержание фенольных соединений в проростках ячменя *H. vulgare* L., установлено, что в тканях надземной части трехдневных проростков, культивирующихся в присутствии [60]фуллеренола с повышенными концентрациями ($5 \times 10^{-3}\%$) в растворе, содержание фенольных соединений снижается от 0.77 мг/г сухой массы в контроле до 0.62 мг/г сухой массы (Молчан и др., 2014). Как предполагают, уменьшение содержания суммы фенольных соединений в тканях проростков ячменя под воздействием фуллеренола в этом случае обусловлено его собственной антиоксидантной активностью. Также найдено, что под влиянием фуллеренола при повышении его концентрации в растворе (в диапазоне от 10^{-5} до $5 \times 10^{-3}\%$) антирадикальная активность снижается в среднем на 10% – от 43.70% в контроле до 34.93% при концентрации фуллеренола $5 \times 10^{-3}\%$. При этом значения величин суммы фенольных соединений и их антирадикальной активности в проростках ячменя в присутствии фуллеренола с высокой концентрацией в растворе ($10^{-2}\%$) достигают контрольных значений, составляя 0.75 мг/г сухой массы и 34.93% соответственно (Молчан и др., 2014). Выдвинуто предположение о том, что фуллеренол с высокой концентрацией в растворе ($10^{-2}\%$) стимулирует в проростках развитие стрессовой реакции, приводящей к активации антиоксидантной системы, в частности происходит усиление биосинтеза фенольных соединений, обладающих антирадикальной активностью.

Показано (Якушев и др., 2010), что добавление раствора ПГФ в корнеобитаемую среду приводит к ускорению роста корней проростков ячменя

H. vulgare L. Влияние ПГФ на корневой рост оказалось более выраженным в условиях наличия стрессорного фактора УФ-излучения, которое индуцирует генерацию АФК. Методом флуоресценции (в присутствии индикатора диацетилированного 2',7'-дихлорфлуоресцеина) *in vivo* установлено, что ПГФ предотвращает развитие окислительного стресса. Однако отмечено, что при воздействии на проростки ячменя раствора ПГФ с высокой концентрацией ($>10^{-3}$ М) наблюдается замедление корневого роста, по сравнению с контролем, тогда как при низких концентрациях (10^{-5} – 10^{-4} М) растворов ПГФ таковой оказывается выше, чем в контроле. Указанный эффект связывают с тем, что сам по себе ПГФ в высоких концентрациях проявляет повышенную прооксидантную активность (Zha et al., 2012), и, более того, как упомянуто выше, происходит формирование наноагрегатов, которые, аккумулируясь в клетках и тканях, препятствуют току питательных и регуляторных элементов, приводя к задержке ростовых процессов (Vileno et al., 2006; Brant et al., 2007).

При сравнительном анализе литературных данных (Панова и др., 2015) рассмотрена возможность управления продукционным процессом растений с помощью различного типа биологически активных препаратов, содержащих в различной форме необходимые для растений макро- и микроэлементы. Обоснована возможность использования НМ, в частности водорастворимых производных фуллерена C_{60} , в качестве новых форм для создания препаратов (с регуляторными, адаптогенными и протекторными функциями), предназначенных для обработки семенного материала и вегетирующих растений. На примере наносоставов, созданных на основе водорастворимых ПГФ, показана их способность усиливать транспорт основных макроэлементов в растениях, интенсифицировать рост растений и процессы трансформации органических и минеральных соединений в корнеобитаемой среде, повышать продуктивность растений и их устойчивость к действию окислительного стресса, улучшать качество растительной продукции.

Уникальные свойства НМ на основе углерода, включая фуллерен, вызывают большой интерес для применения в сельском хозяйстве и в областях, связанных с охраной окружающей среды. Так, найдено (Bityutskii et al., 2021a), что водорастворимое ПГФ – фуллерен $C_{60}(OH)_{22-24}$ – по-разному изменяет реакцию метаболитов в зависимости от уровня железа в растениях огурца посевного *C. sativus* L. Железо – важный питательный микроэлемент, участвующий в основных метаболических процессах, недостаток которого вызывает хлороз и снижает урожайность многих культур, выращиваемых во всем мире. В обсуждаемой работе исследованы метаболические реакции огурца по-

севного на обработку фуллереном в зависимости от содержания железа в растениях. Растения огурца посевного выращивали на гидропонике с подачей питательного раствора фуллеренола либо в присутствии ионов железа Fe(II) и Fe(III), либо при их отсутствии. В зависимости от степени окисления железа зафиксированы эффекты, связанные с изменением метаболизма углеводов, аминокислот, органических кислот и липофильных соединений. Наблюдаемые метаболические нарушения, вызываемые фуллереном в растениях, обработанных Fe(III), имеют противоположный тип, нежели у растений, получивших Fe(II). В то время как в растениях, получивших Fe(III), фуллерен активизирует метаболизм углеводов и аминокислот, в растениях, получивших Fe(II), фуллерен активизирует метаболизм липофильных соединений, подавляя метаболизм углеводов и аминокислот. У растений с дефицитом Fe(III) фуллерен стимулирует метаболизм С3-карбоксилатов и липофильных соединений, подавляя метаболизм аминокислот, гексоз и дикарбоксилатов, а у растений с дефицитом Fe(II), наблюдается активация метаболизма аминокислот и дикарбоксилатов, а также подавление фуллереном метаболизма стероидов. Результаты обсуждаемого исследования показали, что валентное состояние железа имеет существенное значение (в частности, как это видно на примере с растениями огурца посевного) для перепрограммирования метаболических реакций на фуллерен и в условиях достаточного количества железа, и в условиях его дефицита. Такие исследования представляют интерес и важны для понимания взаимодействия фуллеренов и для оценки рисков при культивировании растений с различными статусами железа. Отмечается также, что оптимальной для повышения посредством фуллеренола $C_{60}(OH)_{22-24}$ эффективности некорневой подкормки железом у огурцов *C. sativus* L. с дефицитом железа оказалась комбинация сульфата Fe(II) с фуллереном (Bityutskii et al., 2020). Так, добавление фуллеренола к растворам сульфата Fe(II) значительно увеличивает и активность железа в листьях, и повторное озеленение в месте нанесения препарата. Однако в отсутствие железа влияния фуллеренола не наблюдается, что указывает на благоприятную роль совместного воздействия Fe(II) и фуллеренола для проникновения Fe(II) в листья и для повторного озеленения в условиях ограниченного содержания железа. Полученные результаты имеют существенную ценность для увеличения потенциала некорневой подкормки с добавлением железа как общепринятой стратегии устранения его дефицита и повышения урожайности, а также для повышения качества сельскохозяйственных культур.

В другом исследовании (Bityutskii et al., 2021b), кроме того, обнаружено, что фуллерен обладает способностью защитить растения огурца по-

севного *C. sativus* L. от дефицита железа за счет увеличения утилизации апопластического железа в корнях. В исследовании (Bityutskii et al., 2022) выявлено, что водорастворимый фуллеренол $C_{60}(\text{OH})_{22-24}$ оказывает влияние на растения кукурузы *Z. mays* L. в зависимости от содержания железа. В эксперименте растения выращивали на гидропонике. Показано, что позитивное воздействие фуллеренола наблюдается на растениях, лишенных Fe(II), и включает успешное подавление хлороза с дефицитом железа в растениях, главным образом, в более молодой (базальной и средней) области листовой пластинки. В этой области наблюдается более выраженный хлороз, по сравнению с более старой (апикальной) областью листовой пластинки. Эти изменения сопровождаются значительным увеличением активного железа в листьях и снижением апопластического железа в корнях, что позволяет предположить, что фуллеренол способен усиливать мобилизацию железа в корнях, помогая облегчить хлороз с дефицитом железа. Напротив, не наблюдается никаких заметных эффектов у растений, лишенных Fe(III), поскольку содержание железа в корнях при этом значительно ниже, чем у растений с дефицитом Fe(II). Кроме того, отмечено, что фуллеренол не оказывает влияния на растения, богатые железом, вне зависимости от степени окисления железа, присутствующего в составе хелата, используемого в роли источника этого элемента, — Fe(II)—ЭДТА или Fe(III)—ЭДТА (ЭДТА — этилендиаминотетрауксусная кислота). Полученные в этом исследовании результаты предоставили новые доказательства благотворной роли взаимодействия железа и фуллеренола в повышении устойчивости злаковых растений к условиям дефицита железа, что является одним из основных проблемных и ограничивающих факторов при производстве сельскохозяйственных культур во всем мире.

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДИКАРБОКСИМЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ (МАЛОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ)

Среди производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , проявляющих достаточную для проведения достоверного исследования водорастворимость, важную роль в биологических исследованиях играют аддукты, представленные 1',1'-дикарбокси-1,2-метанофуллеренами (так называемыми малоновыми производными фуллеренов) и их аналогами, образующимися в результате олигоприсоединения (Lamparth, Hirsch, 1994; Hirsch, 2013). В частности, хорошей водорастворимостью обладают *трис*- и *гексакис*-малоновые производные фуллеренов C_{60} и C_{70} — $C_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_n$ и $C_{70}[\text{C}(\text{COOH})_2]_n$ ($n = 3, 6$).

В исследовании (Panova et al., 2021) изучено влияние водорастворимого *трис*-дикарбоксиметанофуллеренового (малонового) аддукта $C_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_3$ на физиологическое состояние, рост и нетто-продуктивность салата-латука *Lactuca sativa* L., томатов *S. lycopersicum* L., ярового ячменя *H. vulgare* L. и пшеницы *T. aestivum* L. на начальных стадиях прорастания семян и в вегетационный период развития растений по изменению увеличения поглощающей и ассимиляционной способностей корней и надземных частей растений. Изучено также распределение указанного фуллеренового аддукта в органах, содержащих физиологически активные органические соединения, потенциально участвующие в циклических процессах катаболизма растений и влияющие на оптимизацию функции антиоксидантной системы. В данном исследовании комплекс оцененных показателей реакции семян и состояния проростков показал положительное влияние растворов фуллеренового аддукта $C_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_3$ в диапазоне концентраций 10^{-3} – 10^{-1} мг/л на подопытные растения.

Однако обнаружено, что не во всех случаях функционализированные фуллерены способны проявлять эффект стимуляции в отношении роста растений. Так, сообщается (Liu et al., 2010), что добавление водорастворимых фуллереновых аддуктов $C_{70}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{4-8}$ в питательную среду дозозависимым образом усиливает ингибирование роста корней (вплоть до 60%) и приводит к деформации кончика корней у арабидопсиса *A. thaliana* L. Выдвинуто предположение о том, что указанные негативные эффекты могут быть связаны с нарушением транспорта ауксина в корнях, отклонениями в процессах клеточного деления в зоне меристемы корня и с уменьшением внутриклеточного количества АФК.

На клеточной культуре табака сигарного *Nicotiana tabacum* L. в присутствии фуллереновых аддуктов $C_{70}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{2-4}$ зафиксированы эффекты ингибирования роста, связанные с деформацией клеточной стенки и окислительным стрессом (Liu et al., 2013). Сделан вывод о том, что адсорбция таких аддуктов фуллерена C_{70} на клеточных стенках приводит к разрушению клеточных стенок и мембран, что в итоге ингибирует рост клеток. При воздействии обсуждаемого аддукта фуллерена C_{70} наблюдается увеличение количества гликозидных остатков на клеточных стенках (в зависимости от концентрации растворов и времени воздействия), а также аккумуляция АФК, что, по-видимому, представляет собой стратегию защиты растения при воздействии производных фуллерена.

Имеются также сведения о том, что, например, водорастворимые фуллереновые аддукты $C_{70}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{4-8}$ при воздействии на трансгенные растения арабидопсиса *Arabidopsis* вызывают замедление корневого роста проростков, потерю

у них гравитропизма. Методом флуоресцентного анализа (в присутствии индикатора диацетилованного 2',7'-дихлорфлуоресцеина) *in vivo* выявлены тенденции к аномалиям корневого развития, гормонального обмена, клеточного деления и нарушения в строении микротрубочек. Предполагают, что эти негативные эффекты опосредованы понижением содержания АФК и уменьшением митохондриальной активности в клетках корневых (Liu et al., 2010).

Поглощение, транслокация и аккумуляция производных фуллеренов C_{60} и C_{70} в растениях описаны также на примерах редиса *Raphanus sativus* L., лука репчатого *A. cepa* L., дыни горькой *M. charantia* L., пшеницы *T. aestivum* L. (Lin et al., 2009; Chen et al., 2010; Kole et al., 2013; Avanasi et al., 2014; Wang et al., 2016).

На примерах проростков пшеницы *T. aestivum* L. и редиса *R. sativus* L. показано, что поглощение растениями производных фуллеренов C_{60} и C_{70} зависит от их концентрации в корнеобитаемой среде, и эти соединения аккумулируются преимущественно в корнях (Lin et al., 2009; Avanasi et al., 2014).

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ И ПЕПТИДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Впервые о присоединении аминокислот (или пептидов) к фуллерену C_{60} с образованием соответствующих моноаддуктов было сообщено в работе (Романова и др., 1994). Первоначально состав получаемых аддуктов фуллерена C_{60} – аминокислотных производных фуллерена (АКПФ) – подтверждали методами аминокислотного анализа, проводимого после деструкции синтезированных соединений. В дальнейшем найден эффективный воспроизводимый аналитический метод доказательства строения аминокислотных моноаддуктов фуллерена C_{60} с использованием твердотельной спектроскопии ЯМР (Ямскова и др., 2019б).

Также показано, что на основе фуллерена C_{60} и аминокислот возможно получение и полиаддуктов фуллерена (Думпис и др., 2014).

В процессе испытаний на важных сельскохозяйственных зерновых культурах обнаружено, что повышение нетто-продуктивности растений и их устойчивости к окислительному стрессу после введения (в корнеобитаемую среду или при некорневой обработке растений) и ПГФ ($C_{60}(\text{OH})_{20-24}$), и АКПФ C_{60} ($\text{H}_2\text{-C}_{60}\text{-}[(\epsilon\text{-N})\text{L-Lys-OH}]_2$, $\text{H}_2\text{-C}_{60}\text{-}[\text{L-Thr-OH}]_2$, $\text{H}_2\text{-C}_{60}\text{-}[\text{L-Arg-OH}]_2$, $\text{H}_2\text{-C}_{60}\text{-}[\text{L-(}\gamma\text{-OH)Pro-OH}]_2$) связано с изменениями в структуре и с эффективностью фотосинтетического аппарата. Указанные эффекты также опосредованы влиянием фуллереновых производных на систему антиоксидантной защиты, а именно: влиянием на интенсивность ПОЛ, генерацию АФК и ферментативную активность СОД (Панова и др.,

2018). Так, влияние упомянутых производных фуллерена C_{60} на растения яровой пшеницы мягкой *T. aestivum* L. и ярового ячменя *H. vulgare* L. изучены в серии вегетационных опытов в регулируемых благоприятных условиях и при моделировании окислительного стресса (в условиях УФ-облучения надземной части растений). Воздействие на растения производными фуллерена осуществляли посредством введения в корнеобитаемую среду аэрируемого раствора с концентрацией 1 мг/л или при некорневой обработке – с концентрациями 0.1 и 15 мг/л. В качестве контрольных использованы растворы макро- и микроэлементов без производных фуллерена (Панова и др., 2018; Panova et al., 2016). Для оценки антиоксидантных свойств фуллереновых производных определяли: интенсивность ПОЛ – по накоплению МДА; ферментативную активность СОД – методом, основанном на ее способности конкурировать с нитросиним тетразолием за супероксидные радикалы; генерацию АФК – по превращению адреналина в адренохром (со спектрофотометрическим контролем при $\lambda = 480$ нм) (Лукаткин, 2002; Панова и др., 2018; Purvis et al., 1995).

В серии экспериментов на зерновых культурах (Панова и др., 2018) выбор АКПФ обусловлен тем, что, например, *L*-лизин, *L*-треонин и *L*-аргинин относят к незаменимым аминокислотам, которые не синтезируются в организме человека и животных, а *L*- γ -гидроксипролин интересен с точки зрения неспецифического повышения устойчивости растений к стрессовым воздействиям. Результаты оценки влияния АКПФ на растения яровой пшеницы *T. aestivum* L. и ячменя *H. vulgare* L. свидетельствуют о том, что присутствие этих соединений в корнеобитаемой среде способствует формированию листьев большей площади, для которых характерно и более высокое содержание хлорофиллов. Полученные данные показывают, что под влиянием фуллереновых производных формируется фотосинтетический аппарат, обладающий функциональным потенциалом, превышающим таковой у растений в контроле, что в итоге приводит к росту нетто-продуктивности. Также обнаружено, что внесение фуллереновых производных в корнеобитаемую среду способствует уменьшению содержания антоцианов в листьях пшеницы и ячменя. Эти факты являются косвенным свидетельством улучшения физиологического состояния растений, что подтверждается более высокими показателями их роста.

Исследование биоактивности наноконпозиций на основе АКПФ $\text{H-C}_{60}\text{-L-Thr-OH}$ для потенциального применения в сельском хозяйстве (Panova et al., 2019) показали, что они способствуют неспецифической устойчивости растений к действию стрессовых факторов: УФ-излучения, пестицидов и фитопатогенов. Кроме того, в обсуждаемой работе определены перспективы использования аддукта $\text{H-C}_{60}\text{-L-Thr-OH}$ при выращивании растений в условиях снижения пестицидной нагрузки на окру-

жающую среду. Изучение свойств биологической активности АКПФ Н-С₆₀-L-Thr-ОН выявило его способность стимулировать рост растений благодаря оказываемому влиянию на активность фотосинтетического аппарата и его антиоксидантным свойствам.

Важно отметить, что, по имеющимся в литературе данным, индукция синтеза антоцианов представляет собой неспецифический ответ на действие различных абиотических стрессоров – на УФ-излучение, аридные условия или дефицит азота (Якушев и др., 2010; Kanash et al., 2013).

Под влиянием фуллереновых производных, удлиняются корни, увеличивается высота растений, число стеблей, и в итоге возрастает биомасса растений и их вегетативных органов. Так, у зерновых культур озимой пшеницы *T. aestivum* L. и ярового ячменя *H. vulgare* L. при введении фуллереновых производных в корнеобитаемую среду общая сухая масса (корни, стебли, листья) превышает соответствующие показатели в контроле в 1.3–3.3 раза. При этом в эксперименте с некорневой обработкой растений растворами фуллереновых производных сухая масса надземной части растений достоверно не отличается от таковой в контроле, тогда как масса корней повышается на 8–40% (Панова и др., 2018). Примечательно, что растворы, содержащие аминокислотные аддукты фуллерепа С₆₀, в большинстве случаев оказывают существенно более значимое положительное действие, чем такие же растворы, но содержащие только аминокислоту, аналогичную входящей в состав АКПФ.

Установлено также, что АКПФ оказывают значительное влияние на антиоксидантную систему растений пшеницы и ячменя. В частности, произведено сравнение двух АКПФ: I (треонинового) – Н₂-С₆₀-[L-Thr-ОН]₂ и II (гидроксипролинового) – Н₂-С₆₀-[L-(γ-ОН)Pro-ОН]₂. Так, в листьях и корнях интенсивность ПОЛ снижается под воздействием АКПФ I и II на 10–30%. При этом ферментативная активность СОД у обеих культур под воздействием АКПФ имеет тенденцию как к повышению, так и к снижению (в зависимости от вегетативных частей растения). Но наибольший контраст при сравнении двух культур имеет место в изменении содержания АФК в листьях и корнях под воздействием вышеупомянутых АКПФ I и II: наблюдается как соответствующее возрастание показателя у ячменя – в корнях (на 91 и 212%), листьях (на 16 и 87%), а у пшеницы – в корнях (на 56%, с АКПФ II), так и его снижение (с АКПФ I) у пшеницы – в корнях (на 61%) и листьях (на 71%); кроме того, прослеживается тенденция к его снижению (с АКПФ II) в листьях пшеницы. Антиоксидантный эффект некорневой обработки растворами АКПФ I и II наиболее выражен в листьях растений. В корнях, наоборот, проявляются признаки усиления окислительных процессов, особенно у ячменя (Панова и др., 2018). Неоднозначность результатов объяснима неодинаковой чувствительностью пшеницы и ячменя (в зависимости от сорта) к раз-

ного рода воздействиям. Так, увеличение содержания АФК в корнях и листьях у более отзывчивого на изучаемые вещества ячменя при их поступлении через корнеобитаемую среду или в корнях при некорневой обработке косвенно свидетельствуют о вероятном участии АФК в конструктивном метаболизме растений, а также, по-видимому, об иммуномодулирующей роли АКПФ I и II. Эффект АКПФ можно сравнить с действием вакцины, активирующей иммунный ответ на потенциально опасный фактор до его воздействия, что существенно повышает устойчивость растений. У менее реактивной, в сравнении с ячменем, пшеницы более выражен прямой антиоксидантный ответ на воздействие АКПФ как при обработке через корнеобитаемую среду, так и при некорневой обработке. Важно также отметить, что стрессоустойчивость растений ячменя, обработанных АКПФ I и II, при действии УФ-излучения, судя по массе надземной части и корней, оказалась на 10–20% выше, чем у контрольных облученных растений.

Отмечено, что полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего изучения механизмов влияния водорастворимых производных фуллеренов на растения и среду их обитания с целью создания высокоэффективных препаратов для растениеводства, у которых высокая эффективность в малых концентрациях и экологическая безопасность сочетаются с низкими затратами на применение благодаря твердой порошкообразной форме (в отличие от жидких аналогов) (Панова и др., 2018).

Сообщается (Lang et al., 2019), что водорастворимое АКПФ (с 12 остатками глицина) стимулирует накопление хлорофилла в зеленых микродорослях *Chlamydomonas reinhardtii* Dang. (Volvocales, Chlorophyceae), служащих подходящей моделью в научных исследованиях и перспективной промышленной биотехнологической платформой для производства биотоплива и рекомбинантных белков. Указанное выше глицинсодержащее производное АКПФ протестировано в отношении острой токсичности (при концентрации до 50 мкг/мл) и в качестве потенциального биостимулятора роста водорослей. Систематически исследовано влияние АКПФ на пигментный состав и скорость роста *Chlamydomonas reinhardtii*. Полученные результаты показали, что протестированное АКПФ не обнаруживает токсического действия, а также не оказывает влияния на размер и скорость роста клеток, не приводит к негативным изменениям содержания пигмента; при его воздействии не наблюдается проявления симптомов стресса и изменений в параметрах фотосинтеза. В частности, отмечено, что при концентрации 20 мкг/мл такое глицинсодержащее АКПФ стимулирует накопление хлорофилла в трехдневных культурах.

Сообщается об исследовании новых стимуляторов роста растений, полученных на основе водорастворимых наночастиц N-замещенных мо-

ноаминокислотных производных фуллерена C_{60} и об изучении механизмов их действия (Волков и др., 2020). Изучены ростостимулирующие эффекты водорастворимых наночастиц АКПФ – производных фуллерена C_{60} с аминокислотами: *L*- и *D*-аланинами, *L*- и *D*-валинами, *L*- и *D*-аспарагиновыми кислотами, β -аланином, а также с γ -аминомасляной и ϵ -аминокапроновой кислотами (в форме калиевых солей). Так, на примере гороха посевного *Pisum sativum* L. обнаружено, что размер наночастиц и относительная антирадикальная активность АКПФ представляют собой мощные факторы, оказывающие влияние на физиологические параметры: скорость прорастания семян, энергию прорастания и способность к росту корней. Показано, что относительная антирадикальная активность наночастиц в выбранной группе соединений определяется общей площадью поверхности наночастиц независимо от структуры аминокислотного заместителя. Убедительно продемонстрированы возможность использования упомянутых АКПФ в роли эффективных соединений, стимулирующих вегетацию и, в частности, дозозависимое влияние, оказываемое калиевой солью *N*-(моногоидрофуллеренил)-*D*-аланина – $N-C_{60}-D-Ala-OH$ – в диапазоне низких концентраций (10^{-9} – 10^{-11} М) на скорость и энергию прорастания семян полевого гороха.

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОЧИХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Получены (Liu et al., 2019) четвертичные аммониевые соли иминофуллеренов и изучено их влияние на прорастание семян. В обсуждаемом исследовании водорастворимые четвертичные аммониевые соли иминофуллеренов – IFQA (quaternary ammonium salts of iminofullerenes) синтезированы методом нитреновой химии в сочетании с кватернизацией. Полученные соединения посредством различных спектроскопических методов идентифицированы как фуллереновые производные, имеющие следующий состав: $[C_{60}(NCH_2CH_2NH_3^+CF_3COO^-)_4 \cdot 10H_2O]_n$. Для тестирования свойств биологической активности IFQA, заключающейся во влиянии на прорастание семян, использован семенной материал кукурузы *Z. mays* L. и арабидопсиса *A. thaliana* L. Найдено, что, в сравнении с контролем, воздействие IFQA (на второй день) на семена кукурузы (в концентрации 50 мг/л) имеет следующие показатели: норма – 73.1 против 58.7%; засуха – 66.7 против 50.0%, тогда как его воздействие на семена арабидопсиса (в концентрации 20 мг/л) имеет следующие показатели: норма – 77.5 против 58.8%; засуха – 63.3 против 36.7%. Из приведенных данных видно, что у арабидопсиса наблюдаются сравнительно более высокие показатели всхожести и скорости прорастания. Результаты двумерного гель-электрофореза в сочетании с масс-спектроскопией показали, что содержание двадцати видов белка в про-

теоме зародышей семян кукурузы в результате воздействия IFQA претерпевает значительное (более чем на 50%) изменение. Кроме того, пониженная регуляция шести белков-накопителей и повышенная регуляция четырех белков, индуцированных IFQA для производства энергии и метаболизма сахара, указывают на ускоренную метаболическую активность прорастания семян кукурузы. Повышенная регуляция восьми связанных со стрессом белков и антиоксидантных ферментов позволила предположить, что роль IFQA заключается в активации метаболических процессов при прорастании семян, а также проявляется в усилении реакции семян на стресс. Полученные результаты представляют важные сведения для понимания механизма повышения всхожести семян с использованием углеродных НМ.

Проведены испытания по изучению влияния, оказываемого регулятором роста, представляющим собой совокупность аддуктов, полученных из смеси фуллеренов фракции C_{50} – C_{92} и 3-индолилуксусной, а также 3-индолилмасляной кислот, на морфофизиологические свойства яровой пшеницы *T. aestivum* L. твердого сорта в процессе прорастания семян. Тестирование осуществлялось при обработке семян растворами регулятора роста с концентрациями 10^{-5} и $10^{-4}\%$. Системный анализ полученных данных показал эффективность протестированного регулятора роста при концентрациях в растворе на порядок меньших, чем концентрация раствора 3-индолилмасляной кислоты (в контроле). Интересно отметить, что увеличение концентрации регулятора роста до значений $10^{-4}\%$ вызывает подавление роста вегетативных органов растения. Кроме того, найдено, что фуллереновый регулятор роста сильнее влияет на длину надземной части, чем на массу и размер корневой системы. Отмечено, что в целом аддукт фуллерена с концентрацией в растворе $10^{-5}\%$ проявляет свойства стимулятора ауксинного типа, и его действующая низкая концентрация объяснима ускоренным перемещением остатка 3-индолилмасляной кислоты к рецепторам за счет высокого сродства молекулы фуллерена к клеточным структурам (Игуменова и др., 2016).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приводимые в настоящем обзоре данные позволяют заключить, что действие фуллерена и его производных на растения зависит от значительного количества факторов: способа обработки, наличия стрессовых условий, концентрации и проч. В частности, внесение фуллерена в почву не дает эффекта либо оказывает негативное действие на рост и развитие растения, в отличие от обработки растения или семян раствором. Водорастворимые производные фуллеренов обладают большей проникающей способностью, значительно влияют на метаболизм растения и в основном оказывают стимулирующее действие на рост

растения и урожайность вне зависимости от способа обработки, однако наблюдается дозовая зависимость. Фигурирующие в обзоре результаты исследований свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения механизмов влияния углеродных наноструктур, в частности производных фуллеренов, на растения с целью создания высокоэффективных экологически безопасных биологически активных препаратов комплексного действия для использования их в растениеводстве.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей и животных в качестве объектов изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* Фуллерены в растворах // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.
- Волков В.А., Ямскова О.В., Воронков М.В. и др.* Новые стимуляторы роста растений на основе водорастворимых наночастиц *N*-замещенных моноаминокислотных производных фуллерена C_{60} и изучение механизма их действия // Биофизика. 2020. Т. 65. № 4. С. 745–752.
- Думпис М.А., Литасова Е.В., Ильин В.В. и др.* Продукты взаимодействия аминокислот с фуллереном C_{60} // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2014. № 24. С. 32–34.
- Думпис М.А., Николаев Д.Н., Литасова Е.В. и др.* Биологическая активность фуллеренов – реалии и перспективы // Обз. клин. фармакол. лекарств. терапии. 2018. Т. 16. № 1. С. 4–20.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Кластер C_{60} – новая форма углерода // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 7. С. 173–192.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены и структура углерода // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- Зайцев В.И., Корсакова О.М., Хорошайлов Н.Г. и др.* ГОСТ 12038-84. Межгосударственный стандарт. Семени сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Стандартинформ, 2011. 64 с.
- Запрометов М.Н.* Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
- Игуменова Т.И., Чичварин А.В., Синявин М.С., Елина А.С.* Способ получения аддуктов смеси фуллеренов фракции C_{50} – C_{92} и регулятор роста растений на их основе. Патент РФ № 2581658. Пер. 10.02.2014. Опубл. 20.04.2016.
- Молчан О.В., Обуховская Л.В., Реутский В.Г.* Влияние фуллеренола на прорастание семян, содержание фенольных соединений и их антирадикальную активность в проростках ячменя // Труды БГУ. Физиол. биохим. мол. осн. функцион. биосист. 2014. Т. 9. Ч. 1. С. 56–61.
- Мчедлов-Петросян Н.О.* Растворы фуллерена C_{60} : коллоидный аспект // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1. № 1. С. 19–37.
- Лукацкий А.С.* Вклад окислительного стресса в развитие холодового повреждения в листьях теплолюбивых растений. 1. Образование активированных форм кислорода при охлаждении растений // Физиол. раст. 2002. Т. 49. № 5. С. 697–702.
- Обручева Н.В., Антипова О.В.* Физиология инициации прорастания семян // Физиол. раст. 1997. Т. 44. № 2. С. 287–302.
- Панова Г.Г., Синявина Н.Г., Скобелева О.В. и др.* Наноматериал фуллеренол d – перспективы использования в растениеводстве // Сб. мат. “Научная сессия по итогам 2012 г. Агрофизического института” (СПб., 2–3 апреля 2013 г.). СПб.: АНИИ РАСХН, 2013. С. 68–74.
- Панова Г.Г., Семенов К.Н., Шилова О.А. и др.* Водорастворимые производные фуллеренов и кремнезольные наноконпозиции как перспективные наноматериалы для использования в растениеводстве // Агрофизика. 2015. № 4. С. 37–48.
- Панова Г.Г., Канааш Е.В., Семенов К.Н. и др.* Производные фуллерена стимулируют продукционный процесс, рост и устойчивость к окислительному стрессу у растений пшеницы и ячменя // С.-х. биол. 2018. Т. 53. № 1. С. 38–49.
- Романова В.С., Цырякин В.А., Ляховецкий Ю.И. и др.* Присоединение аминокислот и дипептидов к фуллерену C_{60} с образованием моноаддуктов // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1154–1155.
- Якушев В.П., Канааш Е.В., Осипов Ю.А. и др.* Оптические критерии при контактной и дистанционной диагностике состояния посевов пшеницы и эффективности фотосинтеза на фоне дефицита минерального питания // С.-х. биол. 2010. Т. 45. № 3. С. 94–101.
- Ямскова О.В., Кондратьева В.В., Воронкова Т.В. и др.* Влияние коллоидного водного раствора фуллерена C_{60} как экологически безопасного регулятора роста на прорастание семян и урожайность пшеницы // Технол. товаровед. инновац. пищ. прод. 2019а. Т. 3. № 56. С. 39–45.
- Ямскова О.В., Колягин Ю.Г., Романова В.С. и др.* Твердотельный ЯМР аминокислотных производных фуллерена C_{60} // Журн. физ. химии. 2019б. Т. 93. № 2. С. 266–268.
- Adeel M., Farooq T., White J.C. et al.* Carbon-based nanomaterials suppress tobacco mosaic virus (TMV) infection and induce resistance in *Nicotiana benthamiana* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 404. Pt A. P. 124167.
- Ahmadi S.Z., Ghorbanpour M., Aghaee A., Hadian J.* Deciphering morpho-physiological and phytochemical attributes of *Tanacetum parthenium* L. plants exposed to C_{60} fullerene and salicylic acid // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127406.
- Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M. et al.* On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes //

- J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 8. № 12. P. 1281–1282.
- Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Karyakina E.L., Mchedlov-Petrossyan N.O. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C₆₀ by electron microscopy // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 300. № 3–4. P. 392–396.
- Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Dovbeshko G.I. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C₆₀ fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 364. № 1–2. P. 8–17.
- Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Derevyanchenko L.I. Is C₆₀ fullerene molecule toxic?! // Fuller. Nanotub. Carb. Nanostruct. 2005. V. 13. № 4. P. 363–376.
- Avanasi R., Jackson W.A., Sherwin B. et al. C₆₀ fullerene soil sorption, biodegradation, and plant uptake // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 5. P. 2792–2797.
- Aslani F., Bagheri S., Julkapli N.M. et al. Effects of engineered nanomaterials on plants growth: an overview // Sci. World J. 2014. Art. ID 641759. 28 p.
- Beuerle F., Lebovitz R., Hirsch A. Antioxidant properties of water-soluble fullerene derivatives // Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes / Eds F. Cataldo, T. Da Ros. Dordrecht: Springer, 2008. P. 51–78.
- Bityutskii N.P., Yakkonen K.L., Lukina K.A., Semenov K.N. Fullerene increases effectiveness of foliar iron fertilization in iron-deficient cucumber // PLoS One. 2020. V. 15. № 5. P. e0232765.
- Bityutskii N.P., Yakkonen K.L., Puzanskiy R. et al. Fullerene changes metabolite responses differently depending on the iron status of cucumber plants // PLoS One. 2021a. V. 16. № 5. P. e0251396.
- Bityutskii N.P., Yakkonen K.L., Lukina K.A. et al. Fullerene can ameliorate iron deficiency in cucumber grown hydroponically // J. Plant Growth Regul. 2021b. V. 40. № 3. P. 1017–1031.
- Bityutskii N.P., Yakkonen K.L., Lukina K.A., Semenov K.N. Fullerene affects maize plants depending on their iron status // Biol. Plantarum. 2022. V. 66. № 5. P. 76–82.
- Brant J.A., Labille J., Robichaud C.O., Wiesner M. Fullerene cluster formation in aqueous solutions: implications for environmental release // J. Coll. Interface Sci. 2007. V. 314. № 1. P. 281–288.
- Chen R., Ratnikova T.A., Stone M.B. et al. Differential uptake of carbon nanoparticles by plant and mammalian cells // Small. 2010. V. 6. № 5. P. 612–617.
- Chiang L.Y., Wang L.Y., Swirczewski J.W. et al. Efficient synthesis of polyhydroxylated fullerene derivatives via hydrolysis of polycyclohexane precursors // J. Org. Chem. 1994. V. 59. Iss. 14. P. 3960–3968.
- Chiang L.Y., Bhonsle J.B., Wang L. et al. Efficient one-flask synthesis of water-soluble [60]fullerenols // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 4963–4972.
- Curl R.F., Smalley R.E. Probing C₆₀ // Science. 1988. V. 242. № 4881. P. 1017–1022.
- De La Torre-Roche R., Hawthorne J., Deng Y.Q. et al. Fullerene-enhanced accumulation of *p,p'*-DDE in agricultural crop species // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 17. P. 9315–9323.
- De La Torre-Roche R., Hawthorne J., Deng Y.Q. et al. Multiwalled carbon nanotubes and C₆₀ fullerenes differentially impact the accumulation of weathered pesticides in four agricultural plants // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 21. P. 12539–12547.
- Gao J., Wang Y.H., Folta K.M. et al. Polyhydroxy fullerenes (fullerols or fullerlenols): beneficial effects on growth and lifespan in diverse biological models // PLoS One. 2011. V. 6. № 5. P. e19976.
- Gharbi N., Pressac M., Hadchouel M. et al. [60]Fullerene is a powerful antioxidant *in vivo* with no acute or subacute toxicity // Nano Lett. 2005. V. 5. № 12. P. 2578–2585.
- He A.F., Jiang J., Ding J., Sheng G.D. Blocking effect of fullerene nanoparticles (nC₆₀) on the plant cell structure and its phytotoxicity // Chemosphere. 2021. V. 278. P. 130474. 10 p.
- Hirsch A. Fullerenes and related structures. Berlin: Springer, 2013. 248 p.
- Husen A., Siddiqi K.S. Carbon and fullerene nanomaterials in plant system // J. Nanobiotechnol. 2014. V. 12. P. 16.
- Kanash E.V., Panova G.G., Blokhina S.Yu. Optical criteria for assessment of efficiency and adaptogenic characteristics of biologically active preparations // Acta Horticulturae. 2013. № 1009. P. 37–44.
- Kelsey J.W., White J.C. Effect of C₆₀ fullerenes on the accumulation of weathered *p,p'*-DDE by plant and earthworm species under single and multispecies conditions // Environ. Toxicol. Chem. 2013. V. 32. № 5. P. 1117–1123.
- Khodakovskaya M.V., Kim B.S., Kim J.N. et al. Carbon nanotubes as plant growth regulators: effects on tomato growth, reproductive system, and soil microbial community // Small. 2013. V. 9. № 1. P. 115–123.
- Kokubo K., Matsubayashi K., Tategaki H. et al. Facile synthesis of highly water-soluble fullerenes more than half-covered by hydroxyl groups // ACS Nano. 2008. V. 2. № 2. P. 327–333.
- Kole C., Kole P., Randunu K.M. et al. Nanobiotechnology can boost crop production and quality: first evidence from increased plant biomass, fruit yield and phytochemistry content in bitter melon (*Momordica charantia*) // BMC Biotechnol. 2013. V. 13. P. 37.
- Kumar S., Patra A.K., Datta S.C. et al. Phytotoxicity of nanoparticles to seed germination of plants // Int. J. Adv. Res. 2015. V. 3. № 3. P. 854–865.
- Lamparth I., Hirsch A. Water-soluble malonic acid derivatives of C₆₀ with a defined three-dimensional structure // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. Iss. 14. P. 1727–1728.
- Lang J., Melnykova M., Catania M. et al. A water-soluble [60]fullerene-derivative stimulates chlorophyll accumulation and has no toxic effect on *Chlamydomonas reinhardtii* // Acta Biochim. Pol. 2019. V. 66. № 3. P. 257–262.
- Li J., Takeuchi A., Ozawa M. et al. C₆₀ fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. Iss. 23. P. 1784–1785.
- Li D., Lyon D.Y., Li Q.L., Alvarez P.J.J. Effect of soil sorption and aquatic natural organic matter on the antibacterial activity of a fullerene water suspension // Environ. Toxicol. Chem. 2008. V. 27. № 9. P. 1888–1894.
- Lin S.J., Reppert J., Hu Q. et al. Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants // Small. 2009. V. 5. № 10. P. 1128–1132.
- Liu Q.L., Zhao Y.Y., Wan Y.L. et al. Study of the inhibitory effect of water-soluble fullerenes on plant growth at the cellular level // ACS Nano. 2010. V. 4. № 10. P. 5743–5748.
- Liu Q.L., Zhang X.J., Zhao Y.Y. et al. Fullerene-induced increase of glycosyl residue on living plant cell wall // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 13. P. 7490–7498.
- Liu Y.J., Wang T.T., Cao J.H. et al. Quaternary ammonium salts of iminofullerenes: fabrication and effect on seed

- germination // *J. Agric. Food Chem.* 2019. V. 67. № 49. P. 13509–13517.
- Ma X.M., Wang C. Fullerene nanoparticles affect the fate and uptake of trichloroethylene in phytoremediation systems // *Environ. Eng. Sci.* 2010. V. 27. № 11. P. 989–992.
- Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 7. P. 5149–5193.
- Nair R., Varghese S.H., Nair B.G. et al. Nanoparticulate material delivery to plants // *Plant Sci.* 2010. V. 179. № 3. P. 154–163.
- Noctor G., De Paepe R., Foyer C.H. Mitochondrial redox biology and homeostasis in plants // *Trends Plant Sci.* 2007. V. 12. № 3. P. 125–134.
- Ozfidan-Konakci C., Alp F.N., Arikan B. et al. The effects of fullerene on photosynthetic apparatus, chloroplast-encoded gene expression, and nitrogen assimilation in *Zea mays* under cobalt stress // *Physiol. Plant.* 2022a. V. 174. № 3. P. e13720.
- Ozfidan-Konakci C., Alp F.N., Arikan B. et al. The biphasic responses of nanomaterial fullerene on stomatal movement, water status, chlorophyll *a* fluorescence transient, radical scavenging system and aquaporin-related gene expression in *Zea mays* under cobalt stress // *Sci. Tot. Environ.* 2022b. V. 826. P. 154213.
- Panova G.G., Kitorova I.N., Skobeleva O.V. et al. Impact of polyhydroxy fullerene (fullerol or fulleranol) on growth and biophysical characteristics of barley seedlings in favourable and stressful conditions // *Plant Growth Regul.* 2016. V. 79. № 3. P. 309–317.
- Panova G.G., Kanash E.V., Khomyakov Yu.V. et al. Bioactivity study of the C₆₀-L-threonine derivative for potential application in agriculture // *J. Nanomaterials.* 2019. V. 2019. P. 2306518.
- Panova G.G., Zhuravleva A.S., Khomyakov Yu.V. et al. Plant impact properties of carboxylated fullerene C₆₀[C(COOH)₂]₃ // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1235. P. 130163.
- Purvis A.C., Shewfelt R.L., Gegogine J.W. Superoxide production in mitochondria isolated from green bell pepper fruit // *Physiol. Plant.* 1995. V. 94. P. 743–749.
- Rico C.M., Majumdar S., Duarte-Gardea M. et al. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain // *J. Agric. Food Chem.* 2011. V. 59. № 8. P. 3485–3498.
- Rudalevige T., Francis A.H., Zand R. Spectroscopic studies of fullerene aggregates // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. № 48. P. 9797–9802.
- Santos S.M.A., Dinis A.M., Rodrigues D.M.F. et al. Studies on the toxicity of an aqueous suspension of C₆₀ nanoparticles using a bacterium (gen. *Bacillus*) and an aquatic plant (*Lemna gibba*) as *in vitro* model systems // *Aquat. Toxicol.* 2013. V. 142–143. P. 347–354.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.N. Fulleranol: synthesis and identification. Properties of the fulleranol water solutions // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. № 2. P. 230–239.
- Shafiq F., Iqbal M., Ali M., Ashraf M.A. Fulleranol regulates oxidative stress and tissue ionic homeostasis in spring wheat to improve net-primary productivity under salt-stress // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021. V. 211. P. 111901.
- Tao X.J., Yu Y.X., Fortner J.D. et al. Effects of aqueous stable fullerene nanocrystal (nC₆₀) on *Scenedesmus obliquus*: evaluation of the sub-lethal photosynthetic responses and inhibition mechanism // *Chemosphere.* 2015. V. 122. P. 162–167.
- Tong Z.H., Bischoff M., Nies L. et al. Impact of fullerene (C₆₀) on a soil microbial community // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 8. P. 2985–2991.
- Vileno B., Marcoux P.R., Lekka M. et al. Spectroscopic and physical properties of a highly derivatized C₆₀ fullerol // *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. № 1. P. 120–128.
- Wang C.L., Zhang H., Ruan L.F. et al. Bioaccumulation of ¹³C-fulleranol nanomaterials in wheat // *Environ. Sci. Nano.* 2016. V. 3. Iss. 4. P. 799–805.
- Yin J.J., Lao F., Fu P.P.C. et al. The scavenging of reactive oxygen species and the potential for cell protection by functionalized fullerene materials // *Biomaterials.* 2009. V. 30. № 4. P. 611–621.
- Zaytseva O., Neumann G. Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications // *Chem. Biol. Technol. Agric.* 2016. V. 3. P. 17.
- Zha Y.Y., Yang B., Tang M.L. et al. Concentration-dependent effects of fulleranol on cultured hippocampal neuron viability // *Int. J. Nanomed.* 2012. V. 7. P. 3099–3109.

Effects of the Impact of Water-Soluble Forms of Fullerenes and Their Derivatives on Plants Metabolism and Yield of Agricultural Crops

O. V. Yamskova^{a, *}, D. V. Kurilov^b, I. V. Zavarzin^b, M. S. Krasnov^a, and T. V. Voronkova^c

^aNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bZelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^cTsitsin Main Botanical Garden, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: olga_yamskova@mail.ru

The search for effective and environmentally friendly plant growth regulators in modern conditions makes it possible to identify and reduce the impact on plant development, its metabolic processes, the biomass of its various parts and crops. Substances with the least toxicity to living organisms, which are of particular interest in this field, in particular, these include C₆₀, C₇₀ fullerenes and their derivatives. This paper describes the impact of both fullerenes themselves and their derivatives on plant growth, yield, effects, metabolic and morphological changes observed depending on the processing methods, the chemical structure of the derivative, and the amount of substance used for processing.

Keywords: water-soluble fullerene derivatives, plant growth stimulant, root treatment, foliar treatment, plant stress