

УДК 581.1

УЧАСТИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ В РЕГУЛЯЦИИ ПРО-/АНТИОКСИДАНТНОГО БАЛАНСА У ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

© 2023 г. Ю. В. Венжик^а, *, А. Н. Дерябин^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: jul.venzhik@gmail.com

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

В обзоре представлен сравнительный анализ данных об участии наиболее используемых в физиологии растений наночастиц металлов и их оксидов в регуляции про-/антиоксидантного баланса у высших растений. Показана двойственная роль наночастиц, которые, с одной стороны, выступают в качестве триггеров окислительного стресса, а с другой, способны противодействовать его развитию и повышать эффективность антиоксидантной системы растений. В условиях действия абиотического стресса наночастицы могут действовать как адаптогены, усиливая антиоксидантную защиту растений. Обсуждаются возможные механизмы действия наночастиц, а также перспективы их использования в фундаментальной науке и сельском хозяйстве.

Ключевые слова: высшие растения, про-/антиоксидантный баланс, наночастицы металлов, устойчивость к абиотическим стрессам

DOI: 10.31857/S0015330322600371, **EDN:** CYIMAC

ВВЕДЕНИЕ

В течение жизненного цикла растения сталкиваются с различными абиотическими стресс-факторами (засуха, засоление, действие низких и высоких температур, тяжелых металлов и др.), которые ограничивают их географическое распространение и снижают урожайность. В условиях глобального изменения климата и возрастающей антропогенной нагрузки создается дополнительное давление на биоценозы, а растения вследствие прикреплённого образа жизни являются наиболее уязвимыми их компонентами. В ходе эволюции растения сформировали ряд защитных систем, обеспечивающих их стрессоустойчивость. Одна из них представлена многокомпонентной антиоксидантной системой (АОС), которая выполняет функцию универсального щита от окислительного стресса — неотъемлемой составляющей любого абиотического воздействия [1, 2]. Для фотосинтезирующих организмов эффективно функционирующая АОС особенно важна, поскольку именно хлоропласты являются одними из основных источников активных форм кислорода (АФК) — взаимно превращающихся реакционноспособных форм кислорода, таких как, супероксидный анион-ра-

дикал (O_2^-), гидроксильный радикал ($\cdot OH$), пероксид водорода (H_2O_2) и др. [3–5]. Если в оптимальных условиях генерация АФК представляет собой неотъемлемую часть жизненного процесса растительного организма, то под влиянием абиотических стресс-факторов их уровень в клетках может резко возрасти и вызвать развитие окислительного стресса, следствием которого являются интенсификация перекисного окисления липидов (ПОЛ), повреждения органелл, мембран, структуры нуклеиновых кислот, денатурация белков и др. [5, 6]. Поэтому изучение механизмов регуляции работы АОС, возможностей ее дополнительного стимулирования, а также поддержания стрессоустойчивости растений в постоянно меняющихся условиях внешней среды являются актуальной биологической проблемой.

Мощное развитие нанотехнологий привело к появлению в жизни людей большого количества разнообразных наноматериалов. С одной стороны, малые размеры (до 100 нм), высокая реакционная способность, уникальные физико-химические, оптические и электрические свойства [7, 8] предполагают определенные риски от взаимодействия наночастиц (НЧ) с живыми организмами. С другой стороны, материалы на основе НЧ уже широко используются в сельском хозяйстве в качестве

Сокращения: АОС — антиоксидантная система, НЧ — наночастицы.

наноудобрений, регуляторов роста и развития растений, а также веществ с пестицидной и гербицидной активностью [7, 9]. В связи с этим, перспективы дальнейшего внедрения наноматериалов в биологические науки и сельское хозяйство представляют особый интерес.

Известно, что НЧ металлов и их оксидов способны влиять на различные аспекты жизнедеятельности растительного организма на всех уровнях его организации. Проникая внутрь растений, НЧ изменяют их метаболизм, усиливают или угнетают ростовые процессы, фотосинтез, водный обмен, АОС, влияют на ультраструктуру клеток и экспрессию генов [7, 8, 10–12]. Представляется актуальным проведение комплексных исследований, которые бы не только отражали основные эффекты НЧ на растительные организмы, но и раскрывали их роль в стрессовом ответе растений на действие различных абиотических факторов. Вопросы о вкладе НЧ в развитие окислительного стресса и влияния их на АОС, как основную неспецифическую систему защиты растений, до сих пор не совсем ясны, поскольку имеющиеся в современной литературе многочисленные экспериментальные данные часто противоречивы. Целью данного аналитического обзора является систематизация данных последних лет об участии наиболее используемых НЧ металлов и их оксидов в регуляции про-/антиоксидантного баланса у высших растений.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ НА ПРО-/АНТИОКСИДАНТНЫЙ БАЛАНС РАСТЕНИЙ

Поступление и распределение НЧ в клетках и тканях растений, а также эффекты НЧ на растительный организм, как известно, зависят от целого ряда факторов: типа, размеров, дзета-потенциала НЧ, их дозы (концентрации коллоидного раствора), вида растения, способа обработки и др. [13, 14]. Мы проанализировали данные о влиянии НЧ на про-/антиоксидантный баланс высших растений, учитывая тип НЧ, концентрационный эффект и специфику объекта (табл. 1). Анализ показал, что наиболее часто в экспериментальных исследованиях с растениями используются НЧ серебра (НЧ Ag), золота (НЧ Au), а также оксидов церия (НЧ CeO₂), меди (НЧ CuO), железа (НЧ Fe₂O₃ и Fe₃O₄), титана (НЧ TiO₂) и цинка (НЧ ZnO). Большинство исследователей отмечают, что практически все эти НЧ вызывали окислительный стресс, стимулируя генерацию и накопление АФК и продуктов ПОЛ в тканях растений [15–43]. Такого рода эффекты наблюдали независимо от концентраций используемых растворов НЧ на широком ряде растительных объектов (табл. 1). Например, под влиянием НЧ TiO₂ увеличивалось

содержание H₂O₂ в листьях горошка [38], а НЧ ZnO стимулировали накопление конечного продукта ПОЛ – малонового диальдегида (МДА) в листьях пшеницы [43]. Отдельно следует отметить НЧ Au, которые в низких концентрациях (до 25 мг/л) вызывали обратный эффект – снижение содержания АФК и продуктов ПОЛ [22, 44, 45].

Однако НЧ металлов и их оксидов способны не только индуцировать развитие окислительного стресса, но и влиять на АОС растений [17, 19, 21, 23, 24, 27, 31, 33, 36–38, 42–55] (табл. 1). Увеличение активности антиоксидантных ферментов одновременно с усилением окислительного стресса наблюдали под влиянием НЧ Ag у растений многокоренника и картофеля [17, 19], НЧ Au – у горчицы и арбуза [23, 24], НЧ CeO₂ – у кукурузы [27] и т.д. (табл. 2). Снижение активности ферментов АОС наблюдалось под влиянием НЧ Ag, ZnO и Fe₃O₄ [42, 56, 57]. Можно констатировать, что все наиболее изученные НЧ металлов и их оксидов в оптимальных условиях (без действия стресс-фактора) вовлечены в оба процесса – вызывают окислительный стресс, с одной стороны, и повышают активность ферментов АОС, с другой (табл. 1). В ряде случаев действие НЧ на эти процессы имело прямую концентрационную зависимость. Например, НЧ CuO в низкой концентрации (10–50 мг/л) стимулировали активность ферментов АОС, а в высокой концентрации (100–1000 мг/л) приводили к развитию окислительного стресса у риса [36]. Сходные эффекты обнаружены под влиянием НЧ Fe₂O₃ у ослинника [37].

Следует отметить, что некоторые НЧ металлов и их оксидов стимулировали накопление в тканях растений низкомолекулярных антиоксидантов (табл. 1). Так, обработка НЧ Ag приводила к существенному увеличению содержания пролина у пшеницы [21] и глутатиона у многокоренника [17] на фоне усиленного накопления АФК в листьях в обоих случаях.

В литературе имеются сведения о влиянии НЧ металлов и их оксидов на уровень экспрессии генов, кодирующих различные компоненты АОС (табл. 1). Например, НЧ Ag увеличивали уровень транскриптов генов, участвующих в синтезе супероксиддисмутазы, каталазы и аскорбатпероксидазы у *Arabidopsis thaliana* и риса [18, 58], а НЧ CeO₂ изменяли экспрессию генов, кодирующих глутатионсинтетазу [28]. Схожие эффекты обнаружены под влиянием НЧ Au [45] и Ti [59].

Проведенный анализ убедительно демонстрирует, что в оптимальных условиях НЧ металлов и их оксидов, преимущественно стимулировали накопление АФК и продуктов ПОЛ, усиливая окислительные процессы в тканях растений, но при этом повышали активность АОС, влияя как

Таблица 1. Участие наночастиц металлов и их оксидов в регуляции про-/антиоксидантного баланса у растений

| Тип наночастиц | Доза* | Объект | Ссылка |
|---|---------------------|--------------------------------|--------|
| Накопление АФК, усиление ПОЛ | | | |
| Ag | 20–80 мг/л | <i>Allium cepa</i> | [15] |
| | 1–10 мг/л | <i>Lemna gibba</i> | [16] |
| | 1–10 мг/л | <i>Spirodela polyrhiza</i> | [17] |
| | 0.5–1 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [18] |
| | 2–20 мг/л | <i>Solanum tuberosum</i> | [19] |
| | 500–3000 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [20] |
| Au | 10 мМ | <i>Triticum aestivum</i> | [21] |
| | 50–100 мг/л | <i>Brassica juncea</i> | [22] |
| | 300–400 мг/л | <i>Brassica juncea</i> | [23] |
| | 50–200 мг/л | <i>Citrullus lanatus</i> | [24] |
| CeO ₂ | 10 мг/л | <i>Allium cepa</i> | [25] |
| | 500–1000 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [26] |
| | 400 и 800 мг/кг | <i>Zea mays</i> | [27] |
| CuO | 1000 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [28] |
| | 500 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [29] |
| | 10 и 100 мг/л | <i>Brassica rapa</i> | [30] |
| | 0.025–5 мг/л | <i>Elodea densa</i> | [31] |
| | 500 мг/кг | <i>Triticum aestivum</i> | [32] |
| Fe ₂ O ₃ | 0.5–1.5 ммоль | <i>Oryza sativa</i> | [33] |
| | 5–20 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [34] |
| | 20–500 мг/л | <i>Vigna radiata</i> | [35] |
| | 100–1000 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [36] |
| TiO ₂ | 1 г/л | <i>Oenothera biennis</i> | [37] |
| ZnO | 2–4% | <i>Vicia narbonensis</i> | [38] |
| ZnO | 100, 500, 1000 мг/л | <i>Cucumis sativus</i> | [32] |
| | 500 мг/кг | <i>Pisum sativum</i> | [39] |
| | 1600–3200 мг/кг | <i>Zea mays</i> | [40] |
| | 25–100 мг/кг | <i>Triticum aestivum</i> | [41] |
| | 1000 мг/кг | <i>Solanum lycopersicum</i> | [42] |
| | 100–300 мкмоль | <i>Triticum aestivum</i> | [43] |
| Снижение содержания АФК и продуктов ПОЛ | | | |
| Au | 25 мг/л | <i>Brassica juncea</i> | [22] |
| | 5 мг/л | <i>Phaseolus vulgaris</i> | [44] |
| | 10 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [45] |
| Усиление активности ферментов АОС | | | |
| Ag | 1000 мг/л | <i>Lycopersicon esculentum</i> | [46] |
| | 1–10 мг/л | <i>Spirodela polyrhiza</i> | [17] |
| | 2–10 мг/л | <i>Solanum tuberosum</i> | [19] |
| | 5 мг/л | <i>Phaseolus vulgaris</i> | [44] |
| | 10–40 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [47] |
| Au | 10 и 80 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [48] |
| | 100–400 мг/л | <i>Brassica juncea</i> | [23] |
| | 20–200 мг/л | <i>Citrullus lanatus</i> | [24] |
| | 5 мкг/мл | <i>Phaseolus vulgaris</i> | [44] |

Таблица 1. Окончание

| Тип наночастиц | Доза* | Объект | Ссылка |
|--|----------------------|--------------------------------|--------|
| CeO ₂ | 400 и 800 мг/кг | <i>Zea mays</i> | [27] |
| | 400 мкг/мл | <i>Triticum aestivum</i> | [49] |
| CuO | 0.025–5 мг/л | <i>Elodea densa</i> | [31] |
| | 1.0 и 1.5 ммоль | <i>Oryza sativa</i> | [33] |
| | 10–50 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [36] |
| Fe ₂ O ₃ | 0.2 и 0.5 г/л | <i>Oenothera biennis</i> | [37] |
| TiO ₂ | 2–4% | <i>Vicia narbonensis</i> | [38] |
| | 10–50 мг/л | <i>Allium cepa</i> | [50] |
| | 5 мг/л | <i>Cicer arietinum</i> | [51] |
| ZnO | 100 мг/л | <i>Zea mays</i> | [52] |
| | 1, 10 и 100 мг/л | <i>Fagopyrum esculentum</i> | [53] |
| | 25–100 мг/кг | <i>Triticum aestivum</i> | [42] |
| | 3, 6 и 9 г/л | <i>Crocus sativus</i> | [54] |
| | 25–100 мг/л | <i>Triticum aestivum</i> | [55] |
| | 100–300 мкмоль | <i>Triticum aestivum</i> | [43] |
| Снижение активности ферментов АОС | | | |
| Ag | 3 мМ | Mustard (<i>Brassica</i> sp.) | [56] |
| Fe ₃ O ₄ | 200 мг/л | <i>Triticum aestivum</i> | [57] |
| ZnO | 300, 600, 1000 мг/кг | <i>Solanum lycopersicum</i> | [42] |
| Накопление низкомолекулярных антиоксидантов | | | |
| Ag | 1–10 мг/л | <i>Spirodela polyrhiza</i> | [17] |
| | 10 мМ | <i>Triticum aestivum</i> | [21] |
| Au | 100–400 мг/л | <i>Brassica juncea</i> | [23] |
| CuO | 10–20 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [34] |
| | 100–500 мг/л | <i>Vigna radiata</i> | [35] |
| | 100–1000 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [36] |
| TiO ₂ | 0.2–4% | <i>Vicia narbonensis</i> | [38] |
| Изменение уровня транскриптов генов, кодирующих элементы АОС | | | |
| Ag | 0.5–3 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [58] |
| | 0.5–1 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | [18] |
| Au | 10 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [45] |
| CeO ₂ | 1000 мг/л | <i>Arabidopsis thaliana</i> | [28] |
| Ti | 0.25% | <i>Vigna radiata</i> | [59] |

Примечание. Доза – концентрация НЧ в коллоидном растворе.

на ферментативный ее компонент, так и на содержание низкомолекулярных антиоксидантов. Такое двойственное действие НЧ на про-/антиоксидантный баланс растений значительно затрудняет представления о возможных механизмах и дальнейшем использовании наноматериалов в биологии. В связи с этим большой интерес представляют данные о влиянии НЧ металлов и их оксидов на окислительные процессы и про-/антиоксидантный баланс растений в условиях действия абиотических стресс-факторов.

Нами проанализированы сведения об участии НЧ металлов и их оксидов в регуляции окислительного стресса, вызванного действием на растения абиотических стресс-факторов, в частности, низких температур [51, 60, 61], засоления [62–69], засухи [55, 70–75] и тяжелых металлов [41, 76–87]. Представленные в таблице 2 данные отражают эффекты НЧ металлов и их оксидов на растения, находящиеся в условиях действия абиотического стресс-фактора по сравнению с эффектами того же стресс-фактора без обработки НЧ. Как можно

Таблица 2. Влияние наночастиц металлов и их оксидов на про-/антиоксидантный баланс растений в условиях действия абиотических факторов

| Тип наночастиц | Доза* | Объект | Эффект | Ссылка |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|--|--------|
| Низкая температура | | | | |
| TiO ₂ | 5 мг/л | <i>Cicer arietinum</i> | Снижение содержания МДА | [60] |
| | 5 мг/л | <i>Cicer arietinum</i> | Снижение содержания АФК, усиление активности ферментов АОС | [51] |
| ZnO | 20–100 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | Снижение содержания МДА, АФК, усиление активности ферментов АОС, снижение уровня транскриптов генов, кодирующих ферменты АОС | [61] |
| Засоление | | | | |
| Ag | 300 мг/л | <i>Triticum aestivum</i> | Снижение содержания МДА, АФК | [62] |
| Au | 300 мг/л | <i>Triticum aestivum</i> | Накопление АФК, усиление активности ферментов АОС, накопление пролина | [62] |
| Fe ₂ O ₃ | 10–30 мкмоль | <i>Mentha piperita</i> | Снижение содержания МДА, активности ферментов АОС | [63] |
| | 60–90 мг/л | <i>Dracocephalum moldavica</i> | Накопление антиоксидантов, усиление активности ферментов АОС | [64] |
| TiO ₂ | 100 мг/л | <i>Dracocephalum moldavica</i> | Снижение содержания АФК | [65] |
| | 60 мкг/мл | <i>Zea mays</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [66] |
| ZnO | 60 мг/л | <i>Lupinus termis</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [67] |
| | 10 мг/л | <i>Abelmoschus esculentus</i> | Усиление активности ферментов АОС | [68] |
| | 10–100 мг/л | <i>Lycopersicon esculentum</i> | Усиление активности ферментов АОС | [69] |
| Засуха | | | | |
| CeO ₂ | 10 мг/л | <i>Sorghum bicolor</i> | Снижение содержания МДА, АФК | [70] |
| Cu | 52, 69.4 и 86.8 мкмоль | <i>Zea mays</i> | Снижение содержания АФК, усиление активности ферментов АОС | [71] |
| Fe ₂ O ₃ | 5–40 мкмоль | <i>Melissa officinalis</i> | Снижение содержания МДА, АФК, активности ферментов АОС | [72] |
| | 0.5–1 мг/мл | <i>Brassica napus</i> | Снижение содержания МДА | [73] |
| TiO ₂ | 10–500 мг/л | <i>Linum usitatissimum</i> | Снижение содержания МДА, АФК | [74] |
| ZnO | 100 мг/л | <i>Zea mays</i> | Повышение содержания МДА, АФК, усиление экспрессии генов, кодирующих ферменты АОС | [75] |
| | 25–100 мг/л | <i>Triticum aestivum</i> | Снижение содержания МДА, АФК, усиление активности ферментов АОС | [55] |
| Тяжелые металлы | | | | |
| Au | 100 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | Снижение содержания МДА, АФК, усиление активности ферментов АОС | [76] |
| | 200 мкмоль | <i>Oryza sativa</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [77] |
| Fe | 1 и 2% | <i>Helianthus annuus</i> | Усиление активности ферментов АОС | [78] |
| | 25–50 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [79] |
| FeO | 100 мг/кг | <i>Triticum aestivum</i> | Снижение содержания МДА, АФК, активности ферментов АОС | [80] |
| Fe ₂ O ₃ | 50 и 100 мг/кг | <i>Oryza sativa</i> | Снижение содержания МДА, АФК, усиление активности ферментов АОС | [81] |

Таблица 2. Окончание

| Тип наночастиц | Доза* | Объект | Эффект | Ссылка |
|--------------------------------|-----------------|------------------------------|--|--------|
| Fe ₃ O ₄ | 2.0 г/л | <i>Triticum aestivum</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [82] |
| TiO ₂ | 100–300 мг/кг | <i>Glycine max</i> | Повышение содержания МДА | [83] |
| | 10, 15, 20 мг/л | <i>Oryza sativa</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [84] |
| ZnO | 25 мг/л | <i>Leucaena leucocephala</i> | Снижение содержания МДА, усиление активности ферментов АОС | [85] |
| | 25–100 мг/кг | <i>Triticum aestivum</i> | Усиление активности ферментов АОС | [41] |
| | 25–100 мг/л | <i>Triticum aestivum</i> | Усиление активности ферментов АОС | [86] |
| | 100 мг/л | <i>Glycine max</i> | Повышение содержания МДА, АФК | [81] |
| | 25–50 мг/л | <i>Glycine max</i> | Повышение содержания МДА, АФК, накопление низкомолекулярных антиоксидантов и изменение уровня экспрессии кодирующих их генов | [87] |

Примечание. Доза – концентрация НЧ в коллоидном растворе.

видеть, растения, обработанные НЧ, отличались более высокой стрессоустойчивостью к действующим на них абиотическим факторам, чем контрольные (необработанные НЧ) растения. Наблюдаемое увеличение стрессоустойчивости растений в большинстве случаев было сопряжено с предотвращением развития окислительного стресса и усилением антиоксидантной защиты (табл. 2). Так, у растений нута, обработанных НЧ TiO₂ и подвергнутых последующему охлаждению, активность каталазы, аскорбатпероксидазы и гваяколпероксидазы усиливалась, а содержание МДА и H₂O₂ в листьях снижалось по сравнению с необработанными растениями в тех же условиях [51]. У проростков риса, обработанных НЧ ZnO, при действии низких температур наблюдали снижение содержания МДА и H₂O₂ в тканях на фоне усиления активности супероксиддисмутазы и каталазы и изменения уровня транскриптов генов, кодирующих их [61]. В условиях засоления под влиянием НЧ Au отмечено снижение скорости генерации АФК наряду с увеличением активности ферментов АОС и накоплением пролина в листьях пшеницы [62]. Корневая обработка растений риса нанокмозитами, содержащими НЧ Au, снижала токсический эффект кадмия, препятствуя его абсорбции клетками корней и нивелируя риски развития окислительного стресса [76, 77]. Обработка растений подсолнечника, сои, риса и пшеницы НЧ Fe, Ti, Zn и их оксидов приводила к снижению окислительного стресса, вызванного действием тяжелых металлов [78–86].

Приведенные данные позволяют предполагать возможность использования различных НЧ металлов и их оксидов в качестве адаптогенов, уси-

ливающих устойчивость растений к абиотическим стрессовым факторам, действие которых, как правило, сопровождается повышенной генерацией АФК и, как следствие, развитием окислительного стресса. Механизмы действия НЧ на растения активно обсуждаются, однако в значительной степени они носят гипотетический характер.

МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТЕНИЯХ

Представления о возможных механизмах влияния НЧ металлов и их оксидов на развитие и регуляцию окислительного стресса у растений в обобщенном виде представлены на рис. 1. Установлено, что в оптимальных условиях НЧ способны, с одной стороны, вызывать развитие окислительного стресса, а с другой, регулировать его за счет влияния на компоненты АОС. Рассмотрим отдельные аспекты этих процессов.

Прежде всего, усиление генерации АФК и последующее развитие окислительного стресса под влиянием НЧ металлов и их оксидов – это типичная ответная реакция растительного организма на поступление в него чужеродного химического вещества [88, 89]. Ионы металлов могут высвобождаться из состава НЧ и непосредственно повреждать клетки и их структурные компоненты и усиливать образование АФК. Кроме того, НЧ могут вступать в контакт с биомолекулами, например, белками и липидами, формируя новые по своей природе биохимические комплексы с высокой химической активностью [88, 89]. Внутри



Рис. 1. Механизмы влияния наночастиц металлов и их оксидов на развитие и регуляцию окислительного стресса у растений.

этих комплексов возможно образование относительно стабильных свободных радикальных интермедиатов, участвующих в иницировании АФК. Именно высокая химическая активность НЧ обуславливает усиление генерации АФК, включая такие высокореакционные формы как O_2^- и $\cdot OH$, которые напрямую или посредством активации ферментативных процессов индуцируют развитие окислительного стресса в клетках растений [88, 90].

Кроме того, в литературе активно обсуждается способность НЧ металлов и их оксидов запускать классические стрессовые сигнальные реакции, например, Ca^{2+} – ассоциированный сигнальный путь. Так, НЧ Ag повышали концентрацию Ca^{2+} в цитозоле [20], а также связывались непосредственно с Ca^{2+} -связывающими белками, усиливая АФК-сигналинг [90], а НЧ Co и Fe влияли на уровень транскриптов генов, кодирующих Ca^{2+} -связывающие белки [90]. Есть сведения, что некоторые НЧ индуцировали синтез стрессовой сигнальной молекулы NO [91, 92], запускающей каскад защитных реакций в организме [93]. Предполагают, что НЧ могут “мимикрировать” под сигнальные молекулы, связываясь с белками и запуская различные процессы в клетках, в том числе, генерацию АФК [90].

Следует отметить, что сигнальные функции АФК и продуктов ПОЛ очень важны и реализуются

через регуляцию кальциевого статуса, гормональную сигнализацию и сигнализацию с участием редокс-сигнальных систем, а также факторов транскрипции и регуляторов экспрессии некоторых хлоропластных и ядерных генов [4]. Именно АФК выступают в качестве своеобразного “счетчика” стрессовой нагрузки и в определенный момент “запускают” работу АОС [3, 4]. Поэтому НЧ металлов и их оксидов, выступая в качестве триггеров окислительного стресса, одновременно усиливают антиоксидантную защиту растений (рис. 1).

Характер влияния НЧ металлов и их оксидов на развитие и регуляцию окислительного стресса в оптимальных условиях и при действии абиотических стресс-факторов отражен в таблице 3. Если в оптимальных условиях НЧ, за небольшим исключением, усиливали окислительный стресс, то в условиях действия абиотических стресс-факторов – снижали его риски. При этом как в оптимальных, так и в неблагоприятных (стрессовых) условиях НЧ металлов и их оксидов стимулировали активность АОС (табл. 3). Следует отдельно подчеркнуть, что таблица 3 является схематической, и отмеченные стрелками эффекты проявляются не всегда, однако достаточно часто отмечаются во многих работах. Еще раз отметим, что эффекты НЧ зависят от целого ряда параметров, включая как тип, размер, концентрацию коллоидного раствора НЧ, так и особенности объектов и условий постановки опыта.

Таблица 3. Характер влияния наночастиц металлов и их оксидов на регуляцию про-/антиоксидантного баланса в оптимальных условиях и при действии абиотических стрессов

| Тип наночастиц | Оптимальные условия | | | Абиотические стрессы | | |
|--|---------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------------------|
| | накопление АФК | активность ферментов АОС | неферментативные компоненты АОС | накопление АФК | активность ферментов АОС | неферментативные компоненты АОС |
| Ag | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑↓ | — | — |
| Au | ↑↓ | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| CeO ₂ | ↑ | ↓ | — | ↑ | ↑ | — |
| Cu, CuO | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ | ↑ | — |
| Fe, FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ | ↑ | ↑↓ | — | ↑ | ↑ | — |
| Ti, TiO ₂ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | — |
| ZnO | ↑ | ↓ | — | ↑↓ | ↑ | ↑ |

Примечание. Эффекты наночастиц: ↑ – стимулирующий, ↓ – подавляющий, “—” – не наблюдали.

Логично возникает вопрос – за счет чего НЧ в условиях действия абиотических стресс-факторов способны снижать риски развития окислительного стресса и увеличивать стрессоустойчивость растений? Только ли посредством сигнальных функций АФК и продуктов ПОЛ осуществляется регуляция АОС растений под влиянием НЧ в условиях действия стрессоров?

Для многих НЧ металлов и их оксидов характерно явление поверхностного плазмонного резонанса [94]. Суть эффекта заключается в том, что благодаря высокому отношению площади поверхности частицы к ее объему активность электронов в составе НЧ многократно увеличивается под влиянием света определенной длины волны [94]. Именно с этим эффектом связывают способность НЧ регулировать интенсивность процесса фотосинтеза – основного источника АФК. Так, высказана гипотеза о способности НЧ “улавливать” фотоны света и облегчать передачу энергии в свето-собирающем комплексе (ССК) [95]. При этом в присутствии НЧ отмечают усиление скорости электронного транспорта, реакции Хилла, изменение параметров флуоресценции хлорофилла [95].

С эффектом поверхностного плазмонного резонанса, видимо, связаны каталитические свойства НЧ [14, 96]. Впервые этот термин был применен в 2004 г. для нанокластеров золота со свойствами рибонуклеазы [97]. В качестве первого “наноэнзима” с антиоксидантной активностью описаны НЧ CeO₂, способные обезвреживать O₂⁻ за счет быстрого перехода между Ce³⁺ и Ce⁴⁺ в со-

ставе НЧ, а также разлагать H₂O₂ [98]. Схожие антиоксидантные свойства отмечены для НЧ Au [99, 100], НЧ оксидов Co [101] и Fe [102]. Например, Gao с соавторами [102] описали POD-подобную активность НЧ Fe₃O₄, которые способны вступать в реакцию с H₂O₂, преобразуя ее в гидроксильные радикалы (реакция Фентона). Было показано, что каталитическая активность НЧ Fe₃O₄ увеличивается с уменьшением размера частиц и проявляется в кислой среде (рН 4.8) [14, 98, 102]. Особое значение имела способность атомов в составе НЧ быстро менять степень окисления в связи с высокой подвижностью электронов [96]. Проявление каталитической активности НЧ зависело от их типа, формы, размеров, концентраций и экспозиции. Поскольку в стрессовых условиях активность НЧ как “наноэнзимов” может усиливаться, в исследованиях по действию НЧ на растения в условиях абиотического стресса они, как правило, снижали окислительные риски.

Некоторые авторы придерживаются точки зрения, согласно которой НЧ действуют как индукторы неспецифических (универсальных) защитных механизмов, активируя гены, кодирующие протеинкиназы, антиоксиданты, осмолиты и другие молекулы с протекторными свойствами [103]. Например, НЧ Ag регулировали экспрессию генов, кодирующих белки-переносчики анионов, и ферменты, вовлеченные в протеолитические процессы [104], а также изменяли экспрессию генов, кодирующих аквапорины [58]. Показано участие многих НЧ в индукции Ca²⁺-зависимых сигналь-

ных путей [20, 90, 91]. Способствуя индукции стрессовых сигнальных путей, НЧ “включают” ассоциированные с ними гены, увеличивая стрессоустойчивость растений [91]. Так, в литературе имеются сведения о том, что НЧ Ag регулировали экспрессию генов, вовлеченных в стрессовый ответ на засоление [104], засуху [105], а НЧ ZnO изменяли экспрессию генов холодового ответа [61]. Показано влияние многих НЧ на экспрессию генов, кодирующих синтез осмолитов и ферментов АОС [18, 28, 45, 58, 59]. Важно также отметить, что многие НЧ, такие как Cu, Fe, Ni, Mn, Si, Co, Se и Zn, могут активировать ферменты и белки, а ионы, освобожденные из НЧ, способны замещать металлы в составе некоторых ферментов [106]. Так, ионы Mn^{2+} эффективно активировали РНК-полимеразу хлоропластов, ФЕП-карбоксикиназу и Mn-супероксиддисмутазу [107], а НЧ Zn и Se стимулировали активность Na^+/K^+ -АТФ-азы и Ca^{2+}/Mg^{2+} -АТФ-азы у растений в условиях абиотического стресса [87].

Более того, установлено, что под влиянием НЧ изменялся уровень экспрессии ряда микроРНК. Так, НЧ Au влияли на экспрессию miR398, miR408, miR164, miR167 и miR169 у растений *A. thaliana* в оптимальных условиях. При этом экспрессия miR398 была связана с работой генов, регулирующих прорастание семян и рост растений, за счет влияния на пути передачи ауксинового сигнала. Изменение экспрессии miR169, miR368 и miR408 влияло на размеры проростков, развитие их корневой системы, и было причиной раннего цветения растений и ускоренного созревания семян [48].

Упомянуты также факты влияния НЧ на экспрессию генов, кодирующих белки фотосинтетического аппарата (ФСА). Например, НЧ TiO_2 изменяли экспрессию генов, участвующих в синтезе РБФК/О [108] и кодирующих белки ССК [94, 109], а НЧ ZnO – генов, кодирующих белки синтеза хлорофиллов [40]. Учитывая все перечисленные факты, можно предполагать, что НЧ способны “перепрограммировать” онтогенез растений, усиливая или угнетая экспрессию генов и микроРНК, вовлеченных в регуляцию роста и развития, процесса фотосинтеза, антиоксидантного статуса и стрессового ответа.

Таким образом, НЧ металлов и их оксидов действуют как стрессовые сигнальные молекулы, которые в растительном организме “включают” молекулярные механизмы адаптационных процессов, незадействованные обычно в нормальных условиях [89, 110]. Под влиянием абиотических стрессовых факторов может наблюдаться некоторое наложение программы, запущенной НЧ, на программу адаптации растений к конкретному стрессору, и это вызывает дополнительные адаптационные эффекты. В нашем исследо-

вании с использованием НЧ Au было установлено, что в условиях действия низких температур они усиливали программу холодовой адаптации озимой пшеницы, ингибируя ростовые процессы, поддерживая на высоком уровне фотосинтетическую активность и накопление растворимых сахаров, выполняющих многочисленные протекторные функции [110]. Изучая влияние НЧ TiO_2 на растения нута в условиях охлаждения, Mohammedi с соавт. [51] сделали вывод, что НЧ включают “конфронтационный метаболизм” (confrontation metabolism), стимулируя дополнительную индукцию стрессового ответа растений. Отметим, что в целом ряде обзорных исследований убедительно показана роль многих НЧ как адаптогенов, усиливающих устойчивость растений к различным абиотическим факторам [14, 90, 91, 94, 105]. Решающее значение в этом процессе играла способность НЧ выступать в качестве детоксификаторов АФК, индукторов АОС и регуляторов работы ФСА [14, 91].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы последних лет свидетельствует о двойственной роли НЧ металлов и их оксидов в регуляции про-/антиоксидантного баланса, причем с одной стороны, НЧ усиливали генерацию АФК, вызывая интенсификацию окислительных процессов в клетках и тканях растений, а с другой, регулировали их интенсивность, активируя компоненты АОС. Важно, что под влиянием абиотических стрессовых факторов НЧ действовали как адаптогены, усиливая антиоксидантную защиту растений. Хотя в целом ряде исследований показано позитивное влияние многих НЧ на сельскохозяйственные объекты, широкое их использование в агробиологии ограничено, поскольку эффекты НЧ зависимы от ряда факторов (тип, размер, заряд и доза НЧ, способ обработки растений и длительность экспозиции, особенности объектов, сопутствующих условий), а это увеличивает экологические риски от их применения. Необходимы дальнейшие исследования НЧ с целью разработки четких рекомендаций по их использованию не только как индукторов роста и развития растений, но и как антистрессовых адаптогенов. Для этого важно продолжить изучение механизмов действия НЧ и факторов, определяющих их эффекты на растения. Подчеркнем, что механизмы действия НЧ на растения исследуются, однако пока несут гипотетический характер. Изучение возможностей генетического “перепрограммирования” растений под влиянием НЧ может стать одним из перспективных направлений современной экспериментальной биологии. Важным аспектом должно быть изучение особенностей накопления разных типов НЧ в

растительном организме и возможной их транслокации по пищевым цепям. Такого рода исследований необходимы для оценки токсикологических рисков от использования НЧ в биологии и сельском хозяйстве как адаптогенов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122042700044–6).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kolupaev Y.E., Karpets Y.V., Kabashnikova L.F. Antioxidative system of plants: cellular compartmentalization, protective and signaling functions, mechanisms of regulation (review) // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2019. V. 55. P. 441.
<https://doi.org/10.1134/S0003683819050089>
- Kerchev P.I., Van Breusegem F. Improving oxidative stress resilience in plants // *Plant J.* 2022. V. 109. P. 359.
<https://doi.org/10.1111/tpj.15493>
- Swanson S., Gilroy S. ROS in plant development // *Physiol. Plant.* 2010. V. 138. P. 384.
<https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2009.01313.x>
- Kreslavski V.D., Los D.A., Allakhverdiev S.I., Kuznetsov V.V. Signaling role of reactive oxygen species in plants under stress // *Russ. J. Plant Physiol.* 2012. V. 59. P. 141.
<https://doi.org/10.1134/S1021443712020057>
- Demidchik V. Mechanisms of oxidative stress in plants: from classical chemistry to cell biology // *Environ. Exp. Bot.* 2015. V. 109. P. 212.
<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2014.06.021>
- Noctor G., Lelarge-Trouverie C., Mhamdi A. The metabolomics of oxidative stress // *Phytochem.* 2015. V. 112. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2014.09.002>
- Sanzari I., Leone A., Ambrosone A. Nanotechnology in plant science: to make a long story short // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2019. V. 7. P. 120.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00120>
- Solano R., Patico-Ruiz D., Tejada-Benitez L., Herrera A. Metal- and metal/oxide-based engineered nanoparticles and nanostructures: a review on the applications, nanotoxicological effects, and risk control strategies // *Environ. Sci. Poll. Res.* 2021. V. 28. P. 16962.
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-12996-6>
- Goswami P., Yadav S., Mathur J. Positive and negative effects of nanoparticles on plants and their applications in agriculture // *Plant Sci. Today.* 2019. V. 6. P. 232.
<https://doi.org/10.14719/pst.2019.6.2.502>
- Chen H. Metal based nanoparticles in agricultural system: behavior, transport, and interaction with plants // *Chem. Spec. Bioavailab.* 2018. V. 30. P. 123.
<https://doi.org/10.1080/09542299.2018.1520050>
- Venzhik Yu.V., Moshkov I.E., Dykman L.A. Influence of nanoparticles of metals and their oxides on the photosynthetic apparatus of plants // *Biol. Bull.* 2021a. V. 48. P. 140.
<https://doi.org/10.1134/S106235902102014X>
- Venzhik Yu.V., Moshkov I.E., Dykman L.A. Gold nanoparticles in plant physiology: principal effects and prospects of application // *Russ. J. Plant Physiol.* 2021b. V. 68. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S1021443721020205>
- Hu P., An J., Faulkner M.M., Wu H., Li Z., Tian X., Giraldo J.P. Nanoparticle charge and size control foliar delivery efficiency to plant cells and organelles // *ACS Nano.* 2020. V. 14. P. 7970.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09178>
- Liu Y., Xiao Z., Chen F., Yue L., Zou H., Lyu J., Wang Z. Metallic oxide nanomaterials act as antioxidant nanozymes in higher plants: trends, meta-analysis, and prospect // *Sci. Total. Environ.* 2021. V. 780. P. 146578.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146578>
- Panda K.K., Achary V.M., Krishnaveni R., Padhi B.K., Sarangi S.N., Sahu S.N., Panda B.B. *In vitro* biosynthesis and genotoxicity bioassay of silver nanoparticles using plants // *Toxicol. In Vitro.* 2011. V. 25. P. 1097.
<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2011.03.008>
- Oukarroum A., Barhoumi L., Pirastru L., Dewez D. Silver nanoparticle toxicity effect on growth and cellular viability of the aquatic plant *Lemna gibba* // *Environ. Toxicol. Chem.* 2013. V. 32. P. 902.
<https://doi.org/10.1002/etc.2131>
- Jiang H.-Sh., Qiu X.-N., Li G.-B., Li W., Yin L.-Y. Silver nanoparticles induced accumulation of reactive oxygen species and alteration of antioxidant systems in the aquatic plant *Spirodela polyrhiza* // *Environ. Toxicol. Chem.* 2014. V. 33. P. 1398.
<https://doi.org/10.1002/etc.2577>
- Nair P.M.G., Chung I.M. Physiological and molecular level effects of silver nanoparticles exposure in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings // *Chemosphere.* 2014a. V. 112. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.056>
- Bagherzadeh Homae M., Ehsanpour A.A. Silver nanoparticles and silver ions: oxidative stress responses and toxicity in potato (*Solanum tuberosum* L.) grown in vitro // *Hortic. Environ. Biotechnol.* 2016. V. 57. P. 544.
<https://doi.org/10.1007/s13580-016-0083-z>
- Sosan A., Svistunenko D., Straltsova D., Tsiurkina K., Smolich I., Lawson T., Subramaniam S., Golovko V., Anderson D., Sokolik A., Colbeck I., Demidchik V. Engineered silver nanoparticles are sensed at the plasma membrane and dramatically modify the physiology of *Arabidopsis thaliana* plants // *Plant J.* 2016. V. 85. P. 245.
<https://doi.org/10.1111/tpj.13105>
- Mohamed A.K.S.H., Qayyum M.F., Abdel-Hadi Ah.M., Rehman R.A., Ali Sh., Rizwan M. Interactive effect of salinity and silver nanoparticles on photosynthetic and biochemical parameters of wheat // *Arch. Agron. Soil*

- Sci. 2017. V. 63. P. 1736.
<https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1300256>
22. Arora S., Sharma P., Kumar S., Nayan R., Khanna P.K., Zaidi M.G.H. Gold-nanoparticle induced enhancement in growth and seed yield of *Brassica juncea* // Plant Growth Regul. 2012. V. 66. P. 303.
<https://doi.org/10.1007/s10725-011-9649-z>
 23. Gunjan B., Zaidi M.G.H., Sandeep A. Impact of gold nanoparticles on physiological and biochemical characteristics of *Brassica juncea* // J. Plant Biochem. Physiol. 2014. V. 2. P. 3.
<https://doi.org/10.4172/2329-9029.1000133>
 24. Wan Y., Li J., Ren H., Huang J., Yuan H. Physiological investigation of gold nanorods toward watermelon // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 6089.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8853>
 25. Rajeshwari A., Suresh S., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Toxicity evaluation of gold nanoparticles using an *Allium cepa* bioassay // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 24000.
<https://doi.org/10.1039/c6ra04712b>
 26. Ndeh N.T., Maensiri S., Maensiri D. The effect of green synthesized gold nanoparticles on rice germination and roots // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 035008.
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa724a>
 27. Zhao L., Peng B., Hernandez-Viezcas J.A., Rico C., Sun Y., Peralta-Videa J.R., Tang X., Niu G., Jin L., Varela-Ramirez A., Zhang J.Y. Stress response and tolerance of *Zea mays* to CeO₂ nanoparticles: cross talk among H₂O₂, heat shock protein, and lipid peroxidation // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 9615.
<https://doi.org/10.1021/nn302975u>
 28. Ma C.X., Chhikara S., Xing B.S., Musante C., White J.C., Dhankher O.P. Physiological and molecular response of *Arabidopsis thaliana* (L.) to nanoparticle cerium and indium oxide exposure // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. V. 1. P. 768.
<https://doi.org/10.1021/sc400098h>
 29. Rico C.M., Morales M.I., Barrios A.C., McCreary R., Hong J., Lee W.Y., Nunez J., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. Effect of cerium oxide nanoparticles on the quality of rice (*Oryza sativa* L.) grains // J. Agric. Food Chem. 2013. V. 61. P. 11278.
<https://doi.org/10.1021/jf404046v>
 30. Ma X., Wang Q., Rossi L., Zhang W. Cerium oxide nanoparticles and bulk cerium oxide leading to different physiological and biochemical responses in *Brassica rapa* // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 50. P. 6793.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04111>
 31. Nekrasova G.F., Ushakova O.S., Ermakov A.E., Uimin M.A., Byzov I.V. Effects of copper(II) ions and copper oxide nanoparticles on *Elodea densa* Planch. // Russ. J. Ecol. 2011. V. 42. P. 458.
<https://doi.org/10.1134/S1067413611060117>
 32. Dimkpa C.O., McLean J.E., Latta D.E., Manangón E., Britt D.W., Johnson W.P., Boyanov M.I., Anderson A.J. CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat // J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-1125-9>
 33. Shaw A.K., Hossain Z. Impact of nano-CuO stress on rice (*Oryza sativa* L.) seedlings // Chemosphere. 2013. V. 93. P. 906.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.044>
 34. Nair P.M.G., Chung I.M. Impact of copper oxide nanoparticles exposure on *Arabidopsis thaliana* growth, root system development, root lignification, and molecular level changes // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014b. V. 21. P. 12709.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3210-3>
 35. Nair P.M.G., Kim S.H., Chung I.M. Copper oxide nanoparticle toxicity in mung bean (*Vigna radiata* L.) seedlings: physiological and molecular level responses of in vitro grown plants // Acta Physiol. Plant. 2014. V. 36. P. 2947.
<https://doi.org/10.1007/s11738-014-1667-9>
 36. Da Costa M.V.J., Sharma P.K. Effect of copper oxide nanoparticles on growth, morphology, photosynthesis, and antioxidant response in *Oryza sativa* // Photosynthetica. 2016. V. 54. P. 110.
 37. Asadi-Kavan Z., Khavari-Nejad R.A., Iranbakhsh A., Najafi F. Cooperative effects of iron oxide nanoparticle (α -Fe₂O₃) and citrate on germination and oxidative system of evening primrose (*Oenothera biennis* L.) // J. Plant Interact. 2020. V. 15. P. 166.
<https://doi.org/10.1080/17429145.2020.1774671>
 38. Castiglione M.R., Giorgetti L., Cremonini R., Bottega S., Spanò C. Impact of TiO₂ nanoparticles on *Vicia narbonensis* L.: potential toxicity effects // Protoplasma. 2014. V. 251. P. 1471.
<https://doi.org/10.1007/s00709-014-0649-5>
 39. Mukherjee A., Peralta-Videa J.R., Bandyopadhyay S., Rico C.M., Zhao L., Gardea-Torresdey J.L. Physiological effects of nanoparticulate ZnO in green peas (*Pisum sativum* L.) cultivated in soil // Metallomics. 2014. V. 6. P. 132.
<https://doi.org/10.1039/c3mt00064h>
 40. Wang P., Lombi E., Zhao F.-J., Kopittke P.M. Nanotechnology: a new opportunity in plant sciences // Trends Plant Sci. 2016. V. 21. P. 699.
<https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.04.005>
 41. Hussain A., Ali S., Rizwan M., ur Rehman M.Z., Javed M.R., Imran M., Chatha S.A., Nazir R. Zinc oxide nanoparticles alter the wheat physiological response and reduce the cadmium uptake by plants // Environ. Pollut. 2018. V. 242. P. 1518.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.036>
 42. Akanbi-Gada M.A., Ogunkunle Clement O., Vishwakarma V., Viswanathan K., Fatoba P.O. Phytotoxicity of nano-zinc oxide to tomato plant (*Solanum lycopersicum* L.): Zn uptake, stress enzymes response and influence on non-enzymatic antioxidants in fruits // Environ. Technol. Innov. 2019. V. 14. P. 100325.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100325>
 43. Khoshgofarmanesh A.H., Markarian Sh. Antioxidant response of wheat to tire rubber ash and ZnO nanoparticles and ionic zinc exposure in nutrient solu-

- tion culture // *Acta Physiol. Plant.* 2022. V. 44. P. 50. <https://doi.org/10.1007/s11738-022-03384-9>
44. Ma X., Quah B. Effects of surface charge on the fate and phytotoxicity of gold nanoparticles to *Phaseolus vulgaris* // *J. Food Chem. Nanotechnol.* 2016. V. 2. P. 57. <https://doi.org/10.17756/jfcn.2016-011>
 45. Ferrari E., Barbero F., Busquets-Fité M., Franz-Wachtel M., Köhler H.-R., Puntès V., Kemmerling B. Growth-promoting gold nanoparticles decrease stress responses in *Arabidopsis* seedlings // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 3161. <https://doi.org/10.3390/nano11123161>
 46. Song U., Jun H., Waldman B., Roh J., Kim Y., Yi J., Lee E.J. Functional analyses of nanoparticle toxicity: a comparative study of the effects of TiO₂ and Ag on tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2013. V. 93. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.03.033>
 47. Dutta Gupta S., Agarwal A., Pradhan S. Phytostimulatory effect of silver nanoparticles (AgNPs) on rice seedling growth: an insight from antioxidative enzyme activities and gene expression patterns // *Ecotox. Environ. Saf.* 2018. V. 161. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.023>
 48. Kumar V., Guleria P., Kumar V., Yadav S.K. Gold nanoparticle exposure induces growth and yield enhancement in *Arabidopsis thaliana* // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 461. P. 462. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.018>
 49. Du W., Gardea-Torresdey J.L., Ji R., Yin Y., Zhu J., Peralta-Videa J.R., Guo H. Physiological and biochemical changes imposed by CeO₂ nanoparticles on wheat: a life cycle field study // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. P. 11884. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03055>
 50. Laware S.L., Raskar Sh. Effect of titanium dioxide nanoparticles on hydrolytic and antioxidant enzymes during seed germination in onion // *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2014. V. 3. P. 749.
 51. Mohammadi R., Maali-Amiri R., Mantri N. Effect of TiO₂ nanoparticles on oxidative damage and antioxidant defense systems in chickpea seedlings during cold stress // *Russ. J. Plant Physiol.* 2014. V. 61. P. 768. <https://doi.org/10.1134/S1021443714050124>
 52. Lian J., Zhao L., Wu J., Xiong H., Bao Y., Zeb A., Tang J., Liu W. Foliar spray of TiO₂ nanoparticles prevails over root application in reducing Cd accumulation and mitigating Cd-induced phytotoxicity in maize (*Zea mays* L.) // *Chemosphere.* 2020. V. 239. P. 124794. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124794>
 53. Lee S., Kim S., Kim S., Lee I. Assessment of phytotoxicity of ZnO NPs on a medicinal plant, *Fagopyrum esculentum* // *Environ. Sci. Poll. Res.* 2013. V. 20. P. 848. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1069-8>
 54. Rostami M., Talarposhti R.M., Mohammadi H., Demyan M.S. Morpho-physiological response of Saffron (*Crocus sativus* L.) to particle size and rates of zinc fertilizer // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2019. V. 50. P. 1250. <https://doi.org/10.1080/00103624.2019.1614602>
 55. Adrees M., Khan Z.S., Hafëez M., Rizwan M., Hussain K., Asrar M., Alyemeni M.N., Wijaya L., Ali S. Foliar exposure of zinc oxide nanoparticles improved the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) and decreased cadmium concentration in grains under simultaneous Cd and water deficient stress // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021. V. 208. P. 111627. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111627>
 56. Vishwakarma K., Upadhyay N., Singh J., Liu S., Singh V.P., Prasad S.M., Chauhan D.K., Tripathi D.K., Sharma S. Differential phytotoxic impact of plant mediated silver nanoparticles (AgNPs) and silver nitrate (AgNO₃) on *Brassica* sp // *Front. Plant Sci.* 2017. V. 8. P. 1501. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01501>
 57. Kreslavski V., Ivanov A., Shmarev A., Khudyakova A., Kosobryukhov A. Influence of iron nanoparticles (Fe₃O₄ and Fe₂O₃) on the growth, photosynthesis and antioxidant balance of wheat plants (*Triticum aestivum*) // *BIO Web of Conferences.* 2022. V. 42: 01023. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20224201023>
 58. Qian H., Peng X., Han X., Ren J. Comparison of the toxicity of silver nanoparticles and silver ions on the growth of terrestrial plant model *Arabidopsis thaliana* // *J. Environ. Sci.* 2013. V. 25. P. 1947. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60301-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60301-5)
 59. Liwei Sun., Zhengwei FuKatiyar P., Yadu B., Korram J., Satnami M.L., Kumar M., Keshavkant S. Titanium nanoparticles attenuates arsenic toxicity by up-regulating expressions of defensive genes in *Vigna radiata* L. // *J. Environ. Sci.* 2020 V. 92. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.02.013>
 60. Mohammadi R., Maali-Amiri R., Abbasi A. Effect of TiO₂ nanoparticles on chickpea response to cold stress // *Biol. Trace Elem. Res.* 2013. V. 152. P. 403. <https://doi.org/10.1007/s12011-013-9631-x>
 61. Song Y., Jiang M., Zhang H., Li R. Zinc oxide nanoparticles alleviate chilling stress in rice (*Oryza sativa* L.) by regulating antioxidative system and chilling response transcription factors // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 2196. <https://doi.org/10.3390/molecules26082196>
 62. Wahid I., Kumari S., Ahmad R., Hussain S.J., Alamri S., Siddiqui M.H., Khan M.I. Silver nanoparticle regulates salt tolerance in wheat through changes in ABA concentration, ion homeostasis, and defense systems // *Biomolecules.* 2020. V. 10. P. 1506. <https://doi.org/10.3390/biom10111506>
 63. Askary M., Talebi S.M., Amini F., Bangan A.D. Effects of iron nanoparticles on *Mentha piperita* L. under salinity stress // *Biologija.* 2017. V. 63. P. 65. <https://doi.org/10.6001/biologija.v63i1.3476>
 64. Moradbeygi H., Jamei R., Heidari R., Darvishzadeh R. Investigating the enzymatic and non-enzymatic antioxidant defense by applying iron oxide nanoparticles in *Dracocephalum moldavica* L. plant under salinity stress // *Sci. Hortic.* 2020. V. 272. P. 109537. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2020.109537>

65. Gohari G., Mohammadi A., Akbari A., Panahirad S., Dadpour M.R., Fotopoulos V., Kimura S. Titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) promote growth and ameliorate salinity stress effects on essential oil profile and biochemical attributes of *Dracocephalum moldavica* // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57794-1>
66. Shah T., Latif S., Saeed F., Ali I., Ullah S., Alsahli A.A., Jan S., Ahmad P. Seed priming with titanium dioxide nanoparticles enhances seed vigor, leaf water status, and antioxidant enzyme activities in maize (*Zea mays* L.) under salinity stress // J. King Saud Univer. Sci. 2021. V. 33. P. 101207. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.10.004>
67. Abdel Latef A.A., Abu Alhmad M.F., Abdelfattah K.E. The possible roles of priming with ZnO nanoparticles in mitigation of salinity stress in lupine (*Lupinus termis*) plants // J. Plant Growth Regul. 2017. V. 36. P. 60. <https://doi.org/10.1007/s00344-016-9618-x>
68. Alabdallah N.M., Alzahrani H.S. The potential mitigation effect of ZnO nanoparticles on (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) metabolism under salt stress conditions // Saudi J. Biol. Sci. 2020. V. 27. P. 3132. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.08.005>
69. Faizan M., Bhat J.A., Chen C., Alyemini M.N., Wijaya L., Ahmad P., Yu F. Zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) induce salt tolerance by improving the antioxidant system and photosynthetic machinery in tomato // Plant Physiol. Biochem. 2021. V. 161. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.02.002>
70. Djanaguiraman M., Nair R., Giraldo J.P., Vara Prasad P.V. Cerium oxide nanoparticles decrease drought-induced oxidative damage in sorghum leading to higher photosynthesis and grain yield // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 14406. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01894>
71. Van Nguyen D., Nguyen H.M., Le N.T., Nguyen K.H., Nguyen H.T., Le H.M., Nguyen A.T., Dinh N.T., Hoang S.A., Van Ha C. Copper nanoparticle application enhances plant growth and grain yield in maize under drought stress conditions // J. Plant Growth Reg. 2022. V. 41. P. 364. <https://doi.org/10.1101/2020.02.24.963132>
72. Mohasseli V., Farbood F., Moradi A. Antioxidant defense and metabolic responses of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) to Fe-nano-particles under reduced irrigation regimes // Ind. Crops Prod. 2020. V. 149. P. 112338. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112338>
73. Palmqvist N.M., Seisenbaeva G.A., Svedlindh P., Kessler V.G. Maghemite nanoparticles acts as nanozymes, improving growth and abiotic stress tolerance in *Brassica napus* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 631. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2404-2>
74. Aghdam M.T., Mohammadi H., Ghorbanpour M. Effects of nanoparticulate anatase titanium dioxide on physiological and biochemical performance of *Linum usitatissimum* (*Linaceae*) under well-watered and drought stress conditions // Rev. Braz. Bot. 2016. V. 39. P. 139. <https://doi.org/10.1007/s40415-015-0227-x>
75. Sun L., Song F., Guo J., Zhu X., Liu S., Liu F., Li X. Nano-ZnO-induced drought tolerance is associated with melatonin synthesis and metabolism in maize // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 782. <https://doi.org/10.3390/ijms21030782>
76. Dai Sh., Wang B., Song Y., Xie Zh., Li Ch., Li Sh., Huang Y., Jiang M. Astaxanthin and its gold nanoparticles mitigate cadmium toxicity in rice by inhibiting cadmium translocation and uptake // Sci. Total Environ. 2021. V. 786. P. 147496. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147496>
77. Jiang M., Dai Sh., Wang B., Xie Zh., Li J., Wang L., Li Sh., Tan Yu., Tian B., Shu Q., Huang O. Gold nanoparticles synthesized using melatonin suppress cadmium uptake and alleviate its toxicity in rice // Environ. Sci. Nano. 2021. V. 8. P. 1042. <https://doi.org/10.1039/d0en01172>
78. Mohammadi H., Amani-Ghadim A.R., Matin A.A., Ghorbanpour M. FeO nanoparticles improve physiological and antioxidative attributes of sunflower (*Helianthus annuus*) plants grown in soil spiked with hexavalent chromium // 3 Biotech. 2020. V. 10. P. 19. <https://doi.org/10.1007/s13205-019-2002-3>
79. Bidi H., Fallah H., Niknejad Y., Tari D.B. Iron oxide nanoparticles alleviate arsenic phytotoxicity in rice by improving iron uptake, oxidative stress tolerance and diminishing arsenic accumulation // Plant Physiol. Biochem. 2021. V. 163. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.04.020>
80. Manzoor N., Ahmed T., Noman M., Shahid M., Nazir M.M., Ali L., Alnusaire T.S., Li B., Schulin R., Wang G. Iron oxide nanoparticles ameliorated the cadmium and salinity stresses in wheat plants, facilitating photosynthetic pigments and restricting cadmium uptake // Sci. Total Environ. 2021. V. 769. P. 145221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145221>
81. Ahmed T., Noman M., Manzoor N., Shahid M., Abdullah M., Ali L., Wang G., Hashem A., Al-Arjani A.B., Alqarawi A.A., Abd Allah E.F., Li B. Nanoparticle-based amelioration of drought stress and cadmium toxicity in rice via triggering the stress responsive genetic mechanisms and nutrient acquisition // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2021. V. 209. P. 111829. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111829>
82. Konate A., He X., Zhang Z., Ma Y., Zhang P., Alugongo G.M., Rui Y. Magnetic (Fe₃O₄) nanoparticles reduce heavy metals uptake and mitigate their toxicity in wheat seedling // Sustainability. 2017. V. 9. P. 790. <https://doi.org/10.3390/su9050790>
83. Singh J., Lee B.K. Influence of nano-TiO₂ particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (*Glycine max*): a possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil // J. Environ. Manage. 2016. V. 170. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.015>

84. Rizwan M., Ali S., Ali B., Adrees M., Arshad M., Hus-sain A., ur Rehman M.Z., Waris A.A. Zinc and iron oxide nanoparticles improved the plant growth and reduced the oxidative stress and cadmium concentration in wheat // *Chemosphere*. 2019. V. 214. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.120>
85. Venkatachalam P., Jayaraj M., Manikandan R., Geetha N., Rene E.R., Sharma N.C., Sahi S.V. Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) alleviate heavy metal-induced toxicity in *Leucaena leucocephala* seedlings: a physiochemical analysis // *Plant Physiol. Biochem.* 2017. V. 110. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.08.022>
86. Rizwan M., Ali Sh., Ali B., Adrees M., Arshad M., Hus-sain A., Zia ur Rehman M., Abdul Waris A. Zinc and iron oxide nanoparticles improved the plant growth and reduced the oxidative stress and cadmium concentration in wheat // *Chemosphere*. 2019. V. 214. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.120>
87. Zeeshan M., Hu Y.X., Siddique Afridi M., Ahmad B., Ahmad Sh., Muhammad Ih., Hale B., Iqbal A., Farooq S., Wu H.Y., Zhou X.B. Interplay of ZnONPs and/or SeNPs induces arsenic tolerance in soybean by regulation of antioxidants pool, *WRKY* genes, and expression of arsenic transporters // *Environ. Exp. Bot.* 2022. V. 195. P. 104783. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2022.104783>
88. Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Роцин А.В. Проблемы безопасности наноматериалов: нанобезопасность, нанотоксикология, наноинформатика // *Химическая безопасность*. 2017. Т. 1. С. 44. <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10982>
89. Khan M.R., Adam V., Rizvi T.F., Zhang B., Ahamad F., Joško I., Zhu Y., Yang M., Mao C. Nanoparticle-plant interactions: two-way traffic // *Small*. 2019. V. 15. P. e1901794. <https://doi.org/10.1002/smll.201901794>
90. Sarraf M., Vishwakarma K., Kumar V., Arif N., Das S., Johnson R., Janeeshma E., Puthur J.T., Aliniaeiifard S., Chauhan D.K., Fujita M. Metal/metalloid-based nanomaterials for plant abiotic stress tolerance: an overview of the mechanisms // *Plants*. 2022. V. 11. P. 316. <https://doi.org/10.3390/plants11030316>
91. Carpenter A.W., Worley B.V., Slomberg D.L., Schoenfisch M.H. Dual action antimicrobials: nitric oxide release from quaternary ammonium-functionalized silica nanoparticles // *Biomacromolecules*. 2012. V. 13. P. 3334. <https://doi.org/10.1038/srep15195>
92. Chandra S., Chakraborty N., Dasgupta A., Sarkar J., Panda K., Acharya K. Chitosan nanoparticles: a positive modulator of innate immune responses in plants // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 15195. <https://doi.org/10.1038/srep15195>
93. Khan M.N., Mobin M., Abbas Z.K., AlMutairi K.A., Siddiqui Z.H. Role of nanomaterials in plants under challenging environments // *Plant Physiol. Biochem.* 2017. V. 110. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.038>
94. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 668. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
95. Das S., Debnath N., Pradhan S., Goswami A. Enhancement of photon absorption in the light-harvesting complex of isolated chloroplast in the presence of plasmonic gold nanosol – a nanobionic approach towards photosynthesis and plant primary growth augmentation // *Gold Bull.* 2017. V. 50. P. 247. <https://doi.org/10.1007/s13404-017-0214-z>
96. Wei H., Wang E. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes // *Chem. Sov. Rev.* 2013. V. 42. P. 6060. <https://doi.org/10.1039/c3cs35486e>
97. Manea F., Houillon F.B., Pasquato L., Scrimin P. Nanozymes: gold-nanoparticle based transphosphorylation catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004. V. 116. P. 6291. <https://doi.org/10.1002/ange.200460649>
98. Korsvik C., Patil S., Seal S., Self W.T. Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles // *Chem. Commun.* 2007. V. 10. P. 1056. <https://doi.org/10.1039/b615134e>
99. Jv Y., Li B., Cao R. Positively-charged gold nanoparticles as peroxidase mimic and their application in hydrogen peroxide and glucose detection // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 8017. <https://doi.org/10.1039/c0cc0>
100. He W., Zhou Y.T., Wamer W.G., Hu X., Wu X., Zheng Z., Boudreau M.D., Yin J.-J. Intrinsic catalytic activity of Au nanoparticles with respect to hydrogen peroxide decomposition and superoxide scavenging // *Biomaterials*. 2013. V. 34. P. 765. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.10.010>
101. Mu J., Zhang L., Zhao M., Wang Y. Co₃O₄ nanoparticles as an efficient catalase mimic: properties, mechanism and its electrocatalytic sensing application for hydrogen peroxide // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2013. V. 378. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.05.016>
102. Gao L., Zhuang J., Nie L., Zhang J., Zhang Y., Gu N., Wang T., Feng J., Yang D., Perret S., Yan X. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles // *Nat. Nanotechnol.* 2007. V. 2. P. 577. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.260>
103. Kisku K., Naik U.C. Nanobiotechnology: a process to combat abiotic stress in crop plants // *Nanobiotechnology: mitigation of abiotic stress in plants / Eds. Al-Khayri J.M., Ansari M.I., Singh A.K.* Springer: Springer Nature Switzerland AG, 2021. P. 139.
104. Kohan-Baghkheirati E., Geisler-Lee J. Gene expression, protein function and pathways of *Arabidopsis thaliana* responding to silver nanoparticles in comparison to silver ions, cold, salt, drought, and heat //

- Nanomaterials. 2015. V. 5. P. 436.
<https://doi.org/10.3390/nano5020436>
105. *Almutairi Z.M.* Influence of silver nano-particles on the salt resistance of tomato (*Solanum lycopersicum*) during germination // *Int. J. Agric. Biol.* 2016. V. 18. P. 449.
<https://doi.org/10.17957/IJAB/15.0114>
106. *Vuong L.D.* Nanoparticles for the improved crop production // *Nanotechnology for agriculture: crop production and protection* / Eds. Panpatte D.G., Jhala Y.K. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. P. 85
107. *Ye Yu., Medina-Velo I.A., Cota-Ruiz K., Moreno-Olivas F., Gardea-Torresdey J.L.* Can abiotic stresses in plants be alleviated by manganese nanoparticles or compounds? // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 184: 109671.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109671>
108. *Hasanpour H., Maali-Amiri R., Zeinali H.* Effect of TiO₂ nanoparticles on metabolic limitations to photosynthesis under cold in chickpea // *Russ. J. Plant Physiol.* 2015. V. 62. P. 779.
<https://doi.org/10.1134/S1021443715060096>
109. *Ze Y., Liu C., Wang L., Hong M., Hong F.* The regulation of TiO₂ nanoparticles on the expression of light-harvesting complex II and photosynthesis of chloroplasts of *Arabidopsis thaliana* // *Biol. Trace Elem. Res.* V. 143. P. 1131.
<https://doi.org/10.1007/s12011-010-8901-0>
110. *Venzhik Yu., Deryabin A., Popov V., Dykman L., Moshkov I.* Gold nanoparticles as adaptogens increasing the freezing tolerance of wheat seedlings // *Environ. Sci. Poll. Res.* 2022. V. 29. P. 55235.
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-19759-x>