

УДК 577.118

СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, АГРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2022 г. А. И. Перфильева^{1,*}¹Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск, Россия*E-mail: alla.light@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Селен является важным микроэлементом для растений. Он нужен для окислительно-восстановительных процессов клетки, синтеза необходимых соединений и устойчивости организма к стрессам различной природы. По причине недостатка селена в почве и токсичности его соединений возникает интерес к применению наночастиц селена для обработки растений. Подробно рассмотрены методы синтеза наночастиц селена: физический, химический, а также с применением живых организмов – растений, бактерий и грибов. Способ синтеза с использованием живых организмов в последние годы набирает популярность благодаря разнообразию восстановительных ферментов организмов. Эффект наноселена на растения зависит от величины наночастиц и от применяемой концентрации. Существующие исследования свидетельствуют о положительном влиянии наноселена на жизнеспособность растений и их устойчивость к стрессу. Такой эффект связывают с повышением интенсивности фотосинтеза, изменением жирнокислотного профиля липидов, снижением уровня перекисного окисления липидов, увеличением содержания необходимых органических соединений в тканях растений, а также с увеличением активности антиоксидантных ферментов в результате воздействия наночастиц селена.

DOI: 10.56304/S1992722322020157

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. Краткая характеристика селена

1. Физиолого-биохимическая роль селена для растений. Растения-аккумуляторы селена
 2. Содержание селена в почве и его поглощение растениями
 3. Наноразмерные частицы селена
 4. Синтез наночастиц селена
 - 4.1. Синтез наночастиц с использованием растений
 - 4.2. Синтез наночастиц с использованием грибов
 - 4.3. Синтез наночастиц с использованием бактерий
 5. Влияние наночастиц селена на рост и развитие растений
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕЛЕНА

Селен (Selenium, Se) является элементом VI группы 4-го периода периодической системы Д.И. Менделеева, имеет атомный номер 34, атом-

ную массу 78.96. Se – один из халькогенов, открыт в 1817 г Я. Берцелиусом [1]. В химических соединениях Se бывает следующей валентности: 4+, 6+ и 2–. У этого элемента известно шесть изотопов: 74Se, 76Se, 77Se, 78Se, 80Se и 82Se [2]. В природе встречается в виде селената SeO_4^{2-} , селенита SeO_3^{2-} и селенида Se^{2-} , который способен восстанавливаться в атомное состояние. В свободном состоянии Se имеет несколько аллотропных модификаций: красный, серый и черный селен [3, 4]. В окружающей среде Se можно встретить в различных органических формах: газообразный (диметилселенид, диметилдиселенид), а также в виде соединений с аминокислотами (селеноцистеин, селенометионин) [2].

1. ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ СЕЛЕНА ДЛЯ РАСТЕНИЙ. РАСТЕНИЯ-АККУМУЛЯТОРЫ СЕЛЕНА

Селен играет важную роль для растений. В 1957 г. этот элемент был отнесен К. Шварцем и С. Фольцем к группе необходимых микроэлементов как для растений, так и для животных [5]. Он присутствует в ряде окислительно-восстанови-

тельных ферментов в качестве кофактора [5, 6], принимает участие в реакциях образования хлорофилла [7], синтезе трикарбоновых кислот, метаболизме длинноцепочечных жирных кислот [8, 9]. Селен оказывает антагонистическое действие на поглощение и транспорт тяжелых металлов [10], повышает устойчивость к водному стрессу, соле- и засухоустойчивости. Кроме того, Se задействован в синтезе токоферолов, токотриенолов и убихинонов [11]. Непосредственные превращения соединений Se в растительной клетке осуществляются в хлоропластах (синтез селеноцистеина из селенита) и цитоплазме (синтез селенометионина и селеноцистеина) [9, 12].

Селен полезен для живых организмов в узком диапазоне концентраций, он является необходимым микроэлементом, но в то же время токсичен при высоких дозах [13, 14]. Избыток и недостаток Se в питательной среде отрицательно сказываются на росте и развитии растений. При избытке Se появляется хлороз, некрозы и замедленный рост [15, 16]. Содержание Se в растениях в среднем составляет 0.0001 мас. % и зависит от особенности почв, климатических условий произрастания, фазы развития растений и биологических особенностей вида [17].

По способности накапливать Se в своих тканях растения можно разделить на неаккумуляторы (содержат менее 100 мг/кг), аккумуляторы (содержат 100–1000 мг Se/кг при выращивании на почве, богатой селеном) и гипераккумуляторы селена (концентрации Se в тканях в диапазоне 1000–15000 мг/кг) [18]. Растения-аккумуляторы Se способны концентрировать Se, активно поглощая его из почвы [19]. Примером растения-гипераккумулятора Se является астрагал кистевидный, *Astragalus racemosus* Pursh, *Fabaceae*. Растения-гипераккумуляторы Se активно поглощают селенат из почвы, переносят его по ксилемме в надземные органы, где Se испаряется с поверхности листа [9]. Также Se может выделяться с корневыми экссудатами растений [18].

У видов гипераккумуляторов большая часть Se представлена в виде метил-селенцистеина вследствие высокой активности процесса метилирования селенцистеина, который считается одним из механизмов устойчивости, обеспечивающих толерантность растений к высокой концентрации Se. Далее метил-селенцистеин может быть превращен в летучий диметилдиселенид [20]. Кроме того, растения-аккумуляторы способны аккумулялировать Se-метилселеноцистеин и γ -глутамин-Se-метилселеноцистеин в вакуолях клетки [19, 21]. Негипераккумуляторные виды, как правило, имеют более медленную скорость ассимиляции селената, чем растения-гипераккумуляторы, и поэтому накапливают относительно больше неорганического Se [21].

Другие различия между гипераккумуляторами и не-гипераккумуляторами заключаются в том, что первые больше перемещают Se в ксилеме (от корня до побега) и флоэме (от листьев до репродуктивных органов) и часто накапливают Se в специализированных тканях, создающих опушение листовой поверхности [18–21]. Высокое содержание Se в тканях растений выполняет защитную функцию. Se может накапливаться в растениях до уровня концентраций, токсичных для животных. Кроме того, Se способен метаболизироваться в тканях растения до газообразных форм, действуя как репеллент. В связи с чем возникают предложения использовать Se и его соединения для обработки сельскохозяйственных растений в качестве инсектицидов [22].

Таким образом, проведенный краткий анализ роли Se для растений показывает его необходимость для любого растительного организма. Se задействован в ряде необходимых клеточных процессов, а также и процессов организма в целом. Содержание Se в тканях различных растений неодинаково и зависит от видовой принадлежности.

2. СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА В ПОЧВЕ И ЕГО ПОГЛОЩЕНИЕ РАСТЕНИЯМИ

Доступность и распределение Se в почвах зависят от ее кислотности и содержания органического вещества в почве, окислительно-восстановительных условий, активности почвенной микробиоты, структуры почвы, температуры и влажности [23, 24]. Показано, что Se концентрируется преимущественно в гумусовом и иллювиальном горизонтах почв. Содержание Se в верхнем горизонте (0–20 см) определяется главным образом наличием гумуса. Se представлен в почвенном растворе, как правило, в виде селената (Se(VI)), селенита (Se(V)) и органических форм (селеноцистеин и селенометионин). Элементарный Se и селенид также могут встречаться в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала почвы [25]. Селенат преобладает в аэробных почвах с нейтральным pH, в то время как селенит преобладает при более низких pH и окислительно-восстановительном потенциале [24].

Корни растений могут поглощать из почвы селенат, селенит или иные органические соединения селена, но не способны усваивать коллоидные селениды. Транспортируется селенат через плазматическую мембрану с участием специальных переносчиков. Считается, что селенит транспортируется фосфатными транспортерами [24] или входит в клетки растений пассивно посредством диффузии [25]. Исследования показывают, что при низкой кислотности среды селенит может входить в корневые клетки через аквапориновый канал [9]. Селениты и селенаты являются токсичными для растений. Обе эти формы быст-

ро поглощаются и включаются в метаболизм растений. Например, селенат распределяется от корней к другим частям растения через ксилему. Превращения неорганических форм в селеноцистеин происходит в хлоропластах, поэтому наибольшее содержание селенатов отмечается в листьях. Далее селеноцистеин трансформируется в селенометионин и иные летучие формы [9]. Органические соединения Se затем перемещаются через флоэму к корням и другим органам растения. Селенит легко трансформируется в селенометионин, который накапливается главным образом в корнях [22].

Содержание Se в почвах по всему миру варьирует в широких пределах и может составлять от 10 до 1000 мкг/кг и более. В Российской Федерации количество Se в почве в среднем составляет 300 мкг/кг [26]. Богатые селеном почвы происходят из меловой сланцевой породы. Такие почвы встречаются в Северной Америке, Великобритании, Индии, Пакистане и Австралии [27]. В последнее столетие количество Se в почве значительно снизилось. Во многих регионах мира отмечен дефицит Se в почве и, как следствие, его дефицит в растениях. Например, исследования по определению содержания Se в коровьем молоке, траве и печени зайцев показали, что около 75% живых существ, обитающих на территории Польши, имеют дефицит Se [28, 29]. Удобрения, включающие в свой состав Se, не оказывают выраженного эффекта из-за нитратов, хлоридов и фосфатов, которые связывают Se в нерастворимые соединения.

Из сказанного выше можно заключить, что количество Se в почве находится в широком диапазоне как в мире, так и в России. В почве Se встречается в виде различных органических и неорганических соединений. Поглощаются эти вещества корнями растений с участием специальных переносчиков или по средствам диффузии. Далее они переносятся по ксилеме в надземные органы. Большинство превращений селенсодержащих веществ осуществляется в хлоропластах. В дальнейшем эти вещества распределяются по организму, испаряются с поверхности листа или накапливаются в корнях.

3. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ СЕЛЕНА

Проблема нехватки Se в продуктах питания является одной из широко обсуждаемых тем в настоящее время. Для борьбы с дефицитом Se активно применяются биофортификация растений селеном [30, 31], биотрансформация [32, 33]. Кроме того, для решения этой задачи рассматривается возможность обработки растений наночастицами (НЧ) Se и его соединений. По сравнению с общим неорганическим и органическим Se селен в составе НЧ демонстрирует лучшую био-

доступность, повышенную биологическую активность и сниженную токсичность [34, 35]. Например, было обнаружено, что применение селената в концентрации 10 мг/л оказывает отрицательный эффект на фотосинтетическую активность и рост табака *Nicotiana tabacum L.*, в то время как при обработке растений селеном в виде НЧ в более высоких концентрациях (100 мг/л) негативных эффектов воздействия не наблюдалось [36]. Эффективность воздействия НЧ зависит от их размера, формы, способности к агрегации и выпадению в осадок. Se токсичен для организмов при повышенных уровнях, так как неорганические формы Se могут вызвать окислительный стресс. Также он может включаться в белки, заменяя серу, и приводить к образованию селеницистеина и селенометионина, нарушая функциональные свойства белков [37].

Итак, селен в виде НЧ является более выгодным соединением по сравнению с органическими и неорганическими селенсодержащими веществами. Это достигается благодаря сниженной токсичности НЧ Se и повышенной биологической активности.

4. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА

Существуют различные пути получения НЧ Se: физический синтез, химический синтез, а также получение НЧ Se с помощью живых организмов, что является примером так называемой “зеленой химии”. Физические методы синтеза включают в себя импульсную лазерную абляцию, микроволновой синтез, гидротермальную обработку и осаждение паров. Синтез с помощью лазерной абляции осуществляется с использованием жидкой фазы в деионизированной воде. В результате получается коллоидный раствор с частицами сферической формы разного размера [38]. Лазерная абляция популярна благодаря легкости получения стабильных НЧ и отсутствию загрязнения химическими реагентами [39]. Интересен также синтез НЧ Se методом лазерной абляции в различных жидких мономерях. В качестве конденсирующих жидкостей в этом случае используют изодецилакрилат, карбоксиэтилакрилат и этиленгликольфенилакрилат [40]. Для синтеза НЧ активно используется микроволновый синтез, основанный на нагреве водного раствора соли Se с помощью микроволн. Метод чувствителен ко времени реакции, мощности облучения и типу используемых веществ [41, 42]. Также среди физических методов известен синтез НЧ Se на нанотрубках с применением автоклава [43].

Химический синтез НЧ Se осуществляют путем соединения различных химических веществ. В качестве прекурсора используют органические (например, бисдиселенофосфинат натрия [44, 45]) и неорганические (оксид селена) предшествен-

ники-соединения Se. Как правило, в процессе реакций осуществляются химическое восстановление и стабилизация полученного продукта различными химическими агентами. Синтезированные химическим путем НЧ могут быть в процессе синтеза упакованы в полимерные полисахаридные матрицы, в результате такой упаковки получают наноконкомпозиты Se. НЧ селена можно получать на основе различных кислот: полиметакриловой кислоты [46], при восстановлении селенистой кислоты янтарной кислотой в присутствии и в отсутствие поливинилпирролидона [47], на основе уксусной, щавелевой, галловой кислот [48]. Известен синтез гибридных наносистем на основе НЧ Se и селенида цинка, стабилизированных водорастворимыми полимерами — поливинилпирролидоном и полиметакриловой кислотой. В зависимости от массового соотношения исходных элементов могут образовываться наноструктуры различной морфологии (сферы и мицеллы неправильной формы, содержащие ядра), а также разного размера 30–135 нм [49]. При этом природа полисахарида является определяющим фактором в процессе формирования селенсодержащих наноструктур и оптимизации их параметров [50]. К примеру, при химическом способе синтеза НЧ Se синтезируют с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя и камеди в качестве стабилизатора. Размер НЧ варьировал от 44.4 до 200 нм и средний размер составлял 105.6 нм. Показано, что такие НЧ проявляли высокую активность радиального поглощения [51].

Физико-химические способы синтеза НЧ не всегда экологически безопасны. Поэтому набирает популярность использование методов синтеза, основанных на применении живых существ. Такой синтез, как правило, одностадийный, безопасен для окружающей среды и более экономически эффективен, так как требует меньшего времени реакции и использования меньшего количества реактивов [52]. Синтез НЧ Se осуществляется благодаря наличию восстановительных ферментов в организмах различных биологических объектов, таких как бактерии, грибы, водоросли и растения [53]. Биогенные НЧ Se имеют многообещающие перспективы применения в медицине, биосенсорах и восстановлении окружающей среды.

4.1. Синтез наночастиц с использованием растений

НЧ Se успешно синтезируют с использованием растений. Например, НЧ Se с размером частиц 1–3 нм в диаметре были получены посредством микроволнового нагрева с применением экстракта оболочки бобов какао-дерева *Theobroma cacao* L. Как показали исследования [54], они характеризуются высокими антиоксидантными свойствами.

Растения семейства рутовых обладают способностью к биосинтезу НЧ Se.

Кроме того, описан синтез НЧ Se с использованием водного экстракта ягод тропического растения *Murraya koenigii* [55]. НЧ размером 50 и 150 нм имели сферическую форму и проявляли антибактериальную активность против грамположительных (*Enterococcus faecalis*, *Streptococcus*) и грамотрицательных (*Shigella sonnei*, *Pseudomonas aeruginosa*) бактерий при концентрации 40 и 50 мкг⁻¹. Они также оказывали антибиопленочное воздействие на эти виды бактерий. Эти НЧ характеризовались низкой цитотоксичностью. Кроме того, НЧ Se синтезировали из дерева семейства рутовых *Clausena dentate* [56]. Они имели размеры в диапазоне от 46 до 78 нм.

В литературе имеются сведения о способности плодовых деревьев и кустарников к “зеленому синтезу” НЧ Se. Например, НЧ (среднего размера 113 нм) получают на основе экстракта ягод боярышника *Crataegi fructus* [57]. В [58] представлен способ синтеза НЧ Se на основе полисахаридов дерезы обыкновенной (ягоды годжи) *Lycium barbarum*. Такие НЧ характеризуются высокой антиоксидантной активностью вследствие активного поглощения свободных радикалов и защиты клеток от апоптоза. Очень мелкие НЧ (размером 3–18 нм) можно получать с использованием сушеного культурного винограда *Vitis vinifera* [59]. На основе водного экстракта листьев лимонного растения *Citrus limon* синтезировали коллоидные НЧ Se (диаметром в пределах от ~60 до 80 нм), обладающие флуоресцентными свойствами [60]. Водный экстракт плодов амлы или индийского крыжовника *Emblica officinalis* богат различными вторичными метаболитами и подходит для синтеза НЧ Se аморфной природы (размером 15–40 нм), которые обладают широкими спектрами антибактериальной и фунгицидной активности [61].

Биосинтезированные НЧ Se удается получать на основе водных растений. Например, НЧ Se были выделены из фильтрата *Spirulina platensis* после обработки его биомассы ультразвуком. Исследования [62] показали, что такие НЧ имели сферическую форму, средний размер 79 ± 44 нм и обладали антимикробной активностью в отношении грамотрицательных бактерий и дрожжевых грибов *Candida albicans*. Показано, что НЧ можно извлечь в результате сырой экстракции из водоросли *Caulerpa taxifolia* с помощью селена, в эксперименте средний диаметр НЧ составлял 28 нм [63].

Растения, способные к повышенной аккумуляции Se в своих тканях, тоже используют для синтеза НЧ. В [64] описана методика получения НЧ Se на основе астрагала *Astragalus*.

Таким образом, способностью синтезировать НЧ Se обладают растения, относящиеся к различ-

ным родам, среди них плодовые, кустарники, тропические, лекарственные и водные виды.

4.2. Синтез наночастиц с использованием грибов

Грибы часто используют в процессе ферментации. Особый интерес представляют гибридные биоконпозиты элементарного селена, который является потенциально антимикробным [65]. Гриб *Aspergillus oryzae* применяли для ферментации водного экстракта люпина *Lupinus albus* с применением γ -облучения. С помощью этого приема были синтезированы НЧ Se со средним размером частиц 55 нм [66]. Создана методика получения НЧ Se на основе внеклеточных метаболитов высших грибов-макробазидиомицетов *Ganoderma lucidum*, *Grifola umbellata*, *Laetiporus sulphureus*, *Lentinula edodes*, *Pleurotus ostreatus* с образованием *in vivo* биоконпозитов элементарного Se путем биовосстановления селенорганического субстрата. Были установлены и оптимизированы условия элиминирования Se в грибных культурах под влиянием диацетофенонилселенида [67]. Грибы *Aureobasidium pullulans*, *Mortierella humilis*, *Trichoderma harzianum* и *Phoma glomerata* могут быть использованы для образования НЧ Se во время их роста на селенсодержащей среде в концентрации 1 мМ [68]. Пекарские дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* также способны осуществлять синтез НЧ Se из неорганического Se (размером от нескольких нанометров до 750 нм) [69, 70]. Кроме того, в [71] описан синтез пекарскими дрожжами НЧ сульфида селена. Размер таких НЧ составлял от 6 до 153 нм, они обладали выраженной фунгицидной активностью в отношении грибов родов *Aspergillus*, *Candida*, *Alternaria*. Дрожжи *Nematospora coryli* способны синтезировать НЧ Se размером 50–250 нм [72]. Показано, что экстракты мицелия базидиомицетов *Agaricus bisporus* и *A. arvensis* и их фильтраты в погруженных и твердых средах способны восстанавливать ионы соединений Se, образуя НЧ Se⁰. Наносферы Se, полученные из фильтрата бесклеточных культур, имели диаметр 100–250 нм у *A. bisporus* и диаметр 150–550 нм у *A. arvensis* [73].

Известен внеклеточный синтез НЧ Se размером 100–250 нм с использованием супернатанта культуры *Streptomyces griseoruber*, представителя актиномицетов, выделенного из почвы [74]. Создан генетически модифицированный штамм митотрофных дрожжей *Pichia pastoris* для биосорбции серебра и селена и для производства НЧ. Этот штамм способен к образованию стабильных НЧ размером 70–180 нм [75]. Описан синтез мелких НЧ Se (4–12.7 нм) с применением гриба *Penicillium expansum* АТТС 36200 [76].

Грибы, синтезирующие НЧ Se из его предшественников, способны участвовать в важных геохимических процессах и осуществлять биореме-

диацию. С помощью штаммов широко распространенных в окружающей среде грибов *Ascomycete*, *Paraconiothyrium sporulosum* и *Stagonospora* sp. в [77] выявили аэробное биовосстановление соединений Se до НЧ, которое происходит одновременно с противоположным процессом окислительно-восстановительной биоминерализации микогенного Mn(II) и появлением оксидов Mn. Биовосстановление Se дает стабильные НЧ Se⁰ и селенорганические соединения. Однако микогенные оксиды Mn быстро окисляют летучие продукты Se, возвращая эти соединения обратно в растворимые формы. Учитывая их изобилие в природных системах, биогенные оксиды Mn, вероятно, играют важную роль в биогеохимии Se [77]. Одновременное удаление фенола и селенита из синтетических сточных вод было исследовано с использованием приема совместного культивирования гриба *Phanerochaete chrysosporium* и бактерии *Delftia lacustris*. Отдельно выращенную биомассу гриба и бактерии (суспендированную совместную культуру) инкубировали с фенолом в различных концентрациях (0–1200 мг/л) и селенитом (10 мг/л). Ионы селенита были биологически восстановлены до НЧ Se⁰ (диаметр 3 нм) с одновременным разрушением фенола до 800 мг/л. При совместном выращивании гриба и бактерии бактерия росла в виде биопленки на грибе [78].

Представленный обзор демонстрирует наличие способности к образованию НЧ Se различными видами грибов, среди которых базидиальные, плесневые грибы, а также дрожжи. Многообразие восстановительных ферментов грибов параллельно с синтезом наноселена позволяет использовать их также для биоремедиации почв, в частности территорий, загрязненных тяжелыми металлами.

4.3. Синтез наночастиц с использованием бактерий

Микроорганизмы играют важную роль в транспортировке и трансформации Se в окружающей среде, тем самым влияя на накопление Se в растениях. Редуктазы микробов (селенитредуктазы) способны в процессе двухэтапной реакции восстановления превращать водорастворимый оксианион SeO₄²⁻ до SeO₃²⁻ и далее до нерастворимого элементарного селена без заряда (Se⁰) [79]. Как правило, способностью к восстановлению оксидов селена до его НЧ обладают почвенные бактерии. Имеется множество примеров синтеза НЧ Se бактериями. Так, в Китае из почвы, богатой селеном, были выделены два штамма *Lysinibacillus xylanilyticus* и *Lysinibacillus macrolides*. Обнаружено, что эти штаммы способны в аэробных условиях за 36 ч восстанавливать селенит в концентрации 1 ммоль/л до НЧ элементарного Se [80]. Штамм *Pseudomonas moraviensis stanleyae*, вы-

деленный из ризосферы растения-гипераккумулятора Se, многолетнего кустарника *Stanleya pinnata*, способен переносить летальные концентрации SeO_3^{2-} в жидкой культуре и синтезировать НЧ Se [81]. Культуры р. *Duganella* и р. *Agrobacterium*, выделенные из пахотной почвы, способны в аэробных условиях превращать водорастворимый селенит в НЧ Se размером 140–200 нм [82]. При выращивании аэробной бактерии *Rhodococcus aetherivorans* на питательной среде, содержащей селенит, бактерия способна производить НЧ и наностержни селена. При этом наноструктуры селена были стабильными, полидисперсными и не агрегированными [83]. Биогенные НЧ Se диаметром 160–250 нм были получены посредством восстановления селенита бактерией *Azospirillum thioophilum* (штамм VKM В-2513) [84]. Показано, что культура бактерий *Acinetobacter* sp. SW30 способна синтезировать аморфные наносферы размером 78 нм при концентрации селенита натрия 1.5 мМ и кристаллические наностержни при концентрации Na_2SeO_3 выше 2 мМ. НЧ, полученные в супернатанте, были различной формы со средним размером 79 нм [79]. Аэробная почвенная бактерия *Comamonas testosteroni* S44 восстанавливает Se(VI)/Se(IV) до менее токсичных НЧ элементарного Se [85]. Новый штамм бактерий *Bacillus oryzae* sp., восстанавливающих нитраты и селениты, был выделен из почвы рисовых полей в Дехонге, Китай. НЧ Se, полученные таким образом, имели узкое распределение по размерам [86]. Штамм *Bacillus cereus* СС-1 может не только восстанавливать селенит и селенат до НЧ Se, но и синтезировать несколько видов НЧ селенидов металлов при одновременном добавлении ионов металлов (Pb^{2+} , Ag^+ и V^{3+}) и селенита. Предполагается использование этого штамма для производства биосовместимых фототермальных и термоэлектрических наноматериалов [87].

Бактерии, обладающие селенитредуктазами, интересны для применения в биоремедиации. На юго-западе Китая был выделен из почвы с мест добычи селена и идентифицирован штамм *Streptomyces* sp., способный восстанавливать селенит и селенат до менее токсичного Se^0 с образованием НЧ Se. Размеры НЧ находились в диапазоне 50–500 нм. Предполагается [88], что было бы очень полезно использовать на загрязненном Se(IV) участке штамм *Streptomyces* sp. ES2-5 для биоремедиации Se. Кроме того, предлагается применять подобные микроорганизмы не только на землях, загрязненных селенатами и селенитами, но и для восстановления почв, загрязненных другими опасными веществами, например ртутью. Так, бактерия *Citrobacter freundii* Y9 продемонстрировала высокую способность восстанавливать селенит. Она может синтезировать НЧ Se как в аэробных, так и в анаэробных условиях.

С помощью этого микроба до 50% элементарной ртути (Hg^0) в загрязненной почве с использованием биогенного наноселена было преобразовано в нерастворимый селенид ртути (HgSe) в анаэробных и аэробных условиях. Добавление додецилсульфоната натрия усиливало ремедиацию Hg^0 , вероятно, за счет высвобождения внутриклеточного наноселена из бактериальных клеток для фиксации Hg. Продукт реакции после ремедиации был идентифицирован как нерекционноспособный HgSe , образовавшийся в результате слияния наноселена и Hg^0 . В [89] сделан вывод, что биосинтез наноселена как в аэробных, так и в анаэробных условиях обеспечивает универсальный и экономичный подход к восстановлению загрязненных ртутью почв, в которых окислительно-восстановительный потенциал часто резко меняется.

Однако не только почвенные бактерии способны к синтезу НЧ Se. Показано, что бактерии *Lactobacillus casei* способны восстанавливать селенистую кислоту (H_2SeO_3) с образованием наноселена, наибольшее количество частиц с размером 315 нм и диапазоном распределения по размерам от 263 до 443 нм [90].

Из представленных результатов можно заключить, что образовывать НЧ Se в процессе метаболизма способны в большей степени почвенные микроорганизмы. Они разнообразны по морфологии и физиолого-биохимическим характеристикам. Например, к их числу можно отнести следующие бактерии: грамположительные аэробы или факультативные анаэробы р. *Bacillus*, грамотрицательные аэробы *Agrobacterium*, грамположительные аэробы р. *Rhodococcus*, грамотрицательные факультативные анаэробы р. *Citrobacter*. Все эти бактерии обладают селенитредуктазами, позволяющими им синтезировать НЧ.

5. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ

За последние пять лет было выполнено множество работ по изучению влияния НЧ Se на рост и развитие растений, а также их способность сопротивляться стрессам различной природы. Большинство опубликованных работ, посвященных действию наноселена, свидетельствует о его положительном влиянии на растения. К примеру, показано, что экзогенное опрыскивание наноселеном базилика *Ocimum basilicum* L. повышает его антиоксидантный потенциал [91], усиливает рост растений табака *N. tabacum* L. [92] и арахиса *Arachis hypogaea* L. [93].

При изучении механизмов влияния НЧ Se предполагают, что увеличение роста высших растений под их воздействием происходит благодаря повышению продуктивности фотосинтеза [94].

Показано также изменение жирнокислотного профиля липидов в клетках растений под влиянием НЧ Se [93]. Кроме того, выявлено, что НЧ Se влияют на активность антиоксидантных ферментов в различных органах растения – нитратредуктазы в листьях и пероксидазы в корнях [95].

Предполагают, что действие наноселена на растения зависит от величины НЧ. Так, было обнаружено, что НЧ различного размера (50, 100 и 150 нм) по-разному поглощаются и переносятся по организму растений. Исследования показали, что интенсивность поглощения и распределения наноселена по организму растений пшеницы *Triticum aestivum* L. и риса *Oryza sativa* L. находится в зависимости от размера НЧ и кислотности среды. Самое высокое содержание Se в побегах пшеницы наблюдалось при обработке наноселеном с размером частиц 50 нм через 24 и 72 ч соответственно. Кроме того, коэффициент переноса Se в пшенице при обработке НЧ селена 50 нм был в 2 раза выше, чем при обработке НЧ 100 и 150 нм. Содержание Se в корнях риса, обработанных в течение 24 ч НЧ величиной 50 нм, увеличилось на 11 и 41% по сравнению с теми, которые были обработаны НЧ размером 100 и 150 нм соответственно. Содержание Se в рисовых побегах и коэффициент переноса Se достигли максимума при применении НЧ размером 50 нм. Также было выявлено, что на поглощение Se растениями влияет кислотность среды. В частности, количество Se, поглощенное корнями пшеницы, обработанной НЧ, было наибольшим при pH 6 через 24 ч, что было на 89% выше, чем количество Se у пшеницы, обработанной селенитом. Кроме того, самый высокий коэффициент переноса Se отмечен при pH 4 в пшенице [96].

Эффект воздействия наноселена на растения зависит и от концентрации НЧ. К примеру, на стручковом перце *Capsicum annuum* были проведены исследования влияния различных концентраций наноселена (0.5, 1, 10 и 30 мг л⁻¹) на рост, генетические и биохимические характеристики растения. Показано, что введение НЧ Se в среду культивирования растений вызывало изменения в морфологии и росте в зависимости от дозы НЧ Se. Наноселен в низких дозах демонстрировал ростостимулирующие эффекты, тогда как при 10 и 30 мг л⁻¹ вызывал сильную токсичность и нарушения в развитии листьев и корней. При этом обнаружено, что токсичность НЧ Se была связана с гиперметилированием ДНК. Обработка НЧ в концентрации Se 0.5 или 1 мг/л приводила к значительной индукции активности нитратредуктазы и к увеличению концентрации пролина. Отмечалось изменение активности пероксидазы и каталазы, а также снижение активности фенилаланин-аммиак-лиазы и концентрации растворимых фенолов. Токсичность НЧ Se объясняют также ин-

гибированием дифференцировки тканей ксилемы [97]. В другом исследовании обнаружен дозозависимый эффект наноселена на биомассу лекарственных растений. Растения *Melissa officinalis* обрабатывали различными концентрациями наноселена (10, 50 мг/л). При обработке растений НЧ Se в концентрации 10 мг/л наблюдались резкое увеличение биомассы, активация боковых почек и стимуляция развития боковых корней. Однако в концентрации 50 мг/л наноселен снижал рост растений на 45.5% по сравнению с контролем, оказывая сильное токсичное влияние на растение [95].

При изучении эффектов влияния НЧ Se было показано, что они могут функционировать как стимуляторы развития растений, улучшая их антиоксидантную систему защиты и, следовательно, способность переносить стресс [98]. НЧ Se оказывают воздействие на клеточные процессы, например регулируют активность антиоксидантных ферментов и воздействуют на фотосинтетический аппарат. Показано, что наноселен значительно снижал содержание тяжелых металлов в зернах риса, выращенного на техногенно загрязненной почве. Опрыскивание растений раствором НЧ Se улучшало рост и увеличивало урожайность риса, редиса и кукурузы, ускоряло рост растений салата. Выявлено, что наноселен не только усиливает устойчивость растений томата к солевому [99] и биотическому стрессу (альтернариоз, нематода), но и повышает их урожайность [100]. Повышенную устойчивость растений к стрессам объясняют индукцией активности ферментов супероксиддисмутазы, аскорбатпероксидазы, глутатионпероксидазы, фенилаланин-аммиак-лиазы в листьях и глутатионпероксидазы в плодах. Кроме того, в листьях было увеличено содержание хлорофиллов a и b, в плодах повышалось количество витамина C, глутатиона, фенолов и флавоноидов. Устойчивость к солевому стрессу и повышенная урожайность наблюдались при опрыскивании растений клубники *Fragaria moschata* и обработке пшеницы НЧ Se. Полученный эффект объясняют снижением уровня перекисного окисления липидов, повышением активности антиоксидантных ферментов – супероксиддисмутазы и пероксидазы, а также повышением содержания пролина в тканях растений. Кроме того, отмечено повышение качества и питательных свойств клубники благодаря увеличению содержания органических кислот (например, яблочной, лимонной и янтарной кислот) и сахаров (например, глюкозы, фруктозы и сахарозы) в ягодах растений, обработанных НЧ селена [101]. Показано, что наноселен, полученный методом лазерной абляции, индуцировал системную устойчивость томатов к галловой нематоде *Meloidogyne*, стимулировал процессы роста и развития растений, участвовал в экспрессии гена *PR-6*, кодирующего

защитный белок, в корнях и листьях, подвергнутых инвазии растений, повышал активность ингибиторов протеиназ. Экзогенная обработка растений растворами наноселена снижала зараженность растений, влияя на морфофизиологические параметры паразитов в корнях [102]. Новейшие исследования эффекта НЧ Se на устойчивость томатов *Solanum lycopersicum* к фитофторозу показали, что зараженные растения, подвергнутые обработке НЧ селена, имели лучшую жизнеспособность по сравнению с контрольными растениями на 72,9%. Наноселен способствовал накоплению в их клетках лигнина, каллозы и перекиси водорода, которые являются защитными молекулами в растительной клетке. Кроме того, обработка НЧ Se повышала в тканях томатов уровень активности ферментов липоксигеназы, фенилаланилиазы, β -1,3-глюканазы и супероксиддисмутазы [103].

Изучение влияния наноселена на растения свидетельствует о положительном эффекте НЧ на их жизнеспособность и устойчивость к стрессу. Воздействие селеном на растения в такой форме активизирует в их тканях антиоксидантные и иные защитные ферменты, приводит к интенсификации важнейших клеточных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Селен представляет собой халькоген, необходимый для растительного организма. Он задействован в окислительно-восстановительных реакциях клетки, при синтезе важных для растений соединений (хлорофилл, витамины, жирные кислоты). Se повышает устойчивость организма к стрессовым факторам различной природы. Корни растений могут поглощать селенат, селенит или другие органические соединения селена. Селенат транспортируется в ткани корня через плазматическую мембрану с участием специальных переносчиков. Селенит транспортируется фосфатными транспортерами или входит в клетки растений пассивно посредством диффузии. Затем соединения Se транспортируются по ксилеме в надземные органы растений, где содержится много хлоропластов, в которых неорганический селен превращается в селеноцистеин, селенометионин и летучий диметилдиселенид. После этого органические соединения селена перемещаются через флоэму к корням, где могут накапливаться, а также к другим органам растения.

Содержание Se в растениях в среднем составляет 0,0001 мас. %. По способности накапливать Se в своих тканях растения делятся на неаккумуляторы, аккумуляторы и гипераккумуляторы селена. Повышение содержания Se в тканях растений может выполнять для них защитную функцию. Метаболические пути растений-гипераккумуляторов Se обусловлены активным поглощением селената

из почвы с последующей транспортировкой его по ксилеме в надземные органы, где часть соединений селена депонируется в вакуолях, а другая его часть в ходе ряда превращений преобразуется сначала в метил-селеницистеин, а затем в летучий диметилдиселенид, который испаряется с поверхности листа, действующий как репеллент.

Доступность и распределение Se в почвах зависят от множества факторов (состава и структуры почвы, климатических условий и др.). Содержание Se в почвах по всему миру значительно различается и может составлять от 10 до 1000 мкг/кг и более. Однако селен полезен для живых организмов в узком диапазоне концентраций, он является необходимым микроэлементом, при этом в больших дозах его соединения токсичны. Высокие концентрации Se опасны тем, что в молекулах некоторых аминокислот селен может заменять серу, приводя к инактивации важных белков. В последнее столетие количество Se в почвах значительно снизилось. Во многих регионах мира отмечен дефицит Se в почвах и, как следствие, дефицит его в растениях. Поэтому наблюдается недостаток Se в продуктах питания. Для решения этой проблемы используются биофортификация растений селеном, биотрансформация, а также возможность обработки растений НЧ Se и его соединений. Наноселен интересен повышенной биодоступностью, биологической активностью и сниженной токсичностью. Существуют различные способы получения НЧ Se: физический синтез, химический и синтез с применением живых существ. Физические методы синтеза включают в себя импульсную лазерную абляцию, микроволновой синтез, гидротермальную обработку и осаждение паров. Химический синтез НЧ Se осуществляют путем соединения различных химических веществ, где в роли прекурсора используют органические и неорганические соединения селена. Синтез НЧ с помощью живых организмов (бактерии, грибы, растения) осуществляется благодаря участию разнообразных восстановительных ферментов. Среди растений такой способностью обладают ягодные и плодовые кустарники, водные растения, среди бактерий – преимущественно представители почвенной микрофлоры. Большинство опубликованных данных свидетельствует о положительном влиянии наноселена на жизнеспособность растений и их устойчивость к биотическим и абиотическим стрессовым факторам. Действие наноселена на растения зависит от величины (наиболее эффективны частицы меньшего размера) и от концентрации НЧ, которыми воздействуют на растения. Стимулирующий эффект наноселена объясняют повышением продуктивности фотосинтеза, изменением жирнокислотного профиля липидов, снижением уровня перекисного окисления липидов, увеличением содержания пролина и органических кис-

лот в тканях растений, а также повышением активности антиоксидантных ферментов в различных органах растения – нитратредуктазы, липоксигеназы, фенилаланилиазы, пероксидазы и супероксиддисмутазы в клетках растений под влиянием НЧ Se.

Таким образом, НЧ Se являются многообещающими агентами для оздоровления и стимуляции роста культурных растений. Представленные критический анализ и систематизация накопленной информации в этой области будут полезны для интенсификации сельскохозяйственной науки и технологии.

Работа выполнена в рамках Проекта № АААА-А17-117011810099-8, номер гос. задания 0277-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1, 2. М.: Советская энциклопедия, 1988. 1936 с.
2. Pyrzynska K. // *Mikrochim. Acta*. 2002. V. 140. P. 55.
3. Atkins P., Overton T., Rourke J. et al. // *Inorganic Chemistry*, 5th ed. Oxford; UK: Prentice Hall, 2010.
4. Zhu M., Niu G., Tang J. // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. P. 2199. <https://doi.org/10.1039/C8TC05873C>
5. Вухрева В.А., Блинохватов А.А., Клейменова Т.В. Селен в жизни растений. Пенза: РИО ПГСХА, 2012. 222 с.
6. White P.J. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2018. V. 1862 (11). P. 2333. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2018.05.006>
7. Кулагина Ю.М., Головацкая И.Ф. // *Вестн. ТГУ. Биология*. 2011. № 2 (14). С. 56.
8. Gupta M., Gupta S. // *Front. Plant Sci*. 2017. V. 11 (7). P. 2074. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.02074>
9. Trippe R.C., Pilon-Smits E.A.H. // *J. Hazard. Mater. B*. 2021. V. 404. P. 124178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124178>
10. Feng R., Wang L., Yang J. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 15. P. 402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123570>
11. Nessel T.A., Gupta V. *Selenium*. San Francisco: StatPearls Publishing, 2021. Bookshelf ID: NBK557551.
12. van Hoewyk D. // *Ann. Bot.* 2013. V. 112. № 6. P. 965. <https://doi.org/10.1093/aob/mct163>
13. Lancot C.M., Cresswell T., Callaghan P.D. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 5764. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00300>
14. Li J., Shen B., Nie S. et al. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 206. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.088>
15. Aslam C.J., Harbit K.B., Huaker R.C. // *Plant Cell. Environ.* 1990. V. 13. P. 773. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1990.tb01093.x>
16. Kolbert Z., Molnár Á., Feigl G. et al. // *J. Plant Physiol.* 2019. V. 232. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2018.11.003>
17. Серегина И.И., Ниловская Т.Н. // *Агрохимия*. 2002. № 10. С. 76.
18. Pilon-Smits E.A.H. // *Plants (Basel)*. 2019. V. 8 (7). pii: E197. <https://doi.org/10.3390/plants8070197>
19. White P.J. // *Ann. Bot.* 2016. V. 117 (2). P. 217. <https://doi.org/10.1093/aob/mcv180>
20. Lima L.W., Pilon-Smits E.A.H., Schiavon M. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2018. V. 1862 (11). P. 2343. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2018.03.028>
21. Schiavon M., Pilon-Smits E.A. // *New Phytol.* 2017. V. 213 (4). P. 1582. <https://doi.org/10.1111/nph.14378>
22. Mechora Š. // *Plants (Basel)*. 2019. V. 8 (8). pii: E262. <https://doi.org/10.3390/plants8080262>
23. Sager M. // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. P. 111.
24. Ullah H., Liu G., Yousaf B. et al. // *Environ Geochem. Health*. 2019. V. 41 (2). P. 1003. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0195-8>
25. Terry N., Zayed A.M., de Souza M.P. et al. // *Annu. Rev. Plant Physiol.* 2000. V. 51. P. 401. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.51.1.401>
26. Побилат А.Е., Волошин Е.И. // *Вестн. КрасГАУ*. 2020. № 11. С. 98. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2020-11-98-105>
27. Winkel L., Vriens B., Jones G.D. et al. // *Nutrients*. 2015. V. 7. P. 4199. <https://doi.org/10.3390/nu7064199>
28. Zachara B.A., Pilecki A. // *Environ. Health Perspect.* 2000. V. 10. P. 1043. <https://doi.org/10.1289/ehp.001081043>
29. Dębski B., Zachara B., Wąsowicz W. // *Folia Univ. Agric. Stetin. Zootech.* 2001. V. 224. P. 31. [in Polish].
30. Newman R., Waterland N., Moon Y. et al. // *Plant Foods Hum. Nutr.* 2019. V. 74 (4). P. 449. <https://doi.org/10.1007/s11130-019-00769-z>
31. Surai P.F., Kochish I.I. // *Anim. Health Res. Rev.* 2020. V. 23. P. 1. <https://doi.org/10.1017/S1466252320000183>
32. Hawrylak-Nowak B. // *Plant Growth Reg.* 2013. V. 70. P. 149. <https://doi.org/10.1007/s10725-013-9788-5>
33. Moreno-Martin G., Sanz-Landaluze J., León-González M.E. et al. // *Anal. Chim. Acta*. 2019. № 12. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.061>
34. Wang Y., Yan X., Fu L. // *Int. J. Nanomed.* 2013. V. 8. P. 4007. <https://doi.org/10.2147/IJN.S43691>
35. Yu S., Zhang W., Liu W. et al. // *Nanotechnology*. 2015. V. 26. P. 145703. <https://doi.org/10.2147/IJN.S122666>
36. Zsiros O., Nagy V., Párducz Á. et al. // *Photosynth. Res.* 2019. V. 139. P. 449. <https://doi.org/10.1007/s11120-018-0599-4>
37. Stadtman T.C. // *Annu. Rev. Biochem.* 1990. V. 59. P. 111. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.59.070190.000551>
38. Guisbiers G., Lara H.H., Mendoza-Cruz R. et al. // *Nanomedicine*. 2017. V. 13 (3). P. 1095. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.10.011>

39. *Guisbiers G., Wang Q., Khachatryan E. et al.* // *Laser Phys. Lett.* 2014. V. 12 (1). P. 016003.
<https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/1/016003>
40. Зулина Н.А., Фокина М.И., Черкашина Е.Г. и др. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 3. С. 416.
<https://doi.org/10.17586/2226-1494-2018-18-3-416-420>
41. *Hou J.Y., Ai S.Y., Shi W.J.* // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2011. V. 27 (1). P. 158.
42. *Panahi-Kalamuei M., Salavati-Niasari M., Hosseinpour-Mashkani S.M.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 617. P. 627.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.174>
43. *Xi G., Xiong K., Zhao Q. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2006. V. 6. P. 577.
<https://doi.org/10.1021/cg050444c>
44. Папкина А.В., Перфильева А.И., Живетьев М.А. и др. // Докл. РАН. 2015. Т. 461. № 2. С. 239.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215030305>
45. Перфильева А.И., Ножкина О.А., Граскова И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2018. № 1. С. 157.
<https://doi.org/10.31255/978-5-94797-319-8-626-629>
46. Валуева С.В., Куннер А.И., Боровикова Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2110.
47. Копейкин В.В., Валуева С.В., Куннер А.И. и др. // Высокомолекул. соединения. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
48. *Dwivedi C., Shah C.P., Singh K.M. et al.* // *J. Nanotechnology.* 2011. V. 2011. ID 651971.
<https://doi.org/10.1155/2011/651971>
49. Суханова Т.Е., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2014. № 5. С. 81.
50. Валуева С.В., Боровикова Л.Н. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 113.
51. *Kora A.J.* // *IET Nanobiotechnol.* 2018. V. 12 (5). P. 658.
<https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0310>
52. *Shoebi S., Mozdziaik P., Golkar-Narenji A.* // *Top. Curr. Chem. (Cham).* 2017. V. 375 (6). P. 88.
<https://doi.org/10.1007/s41061-017-0176-x>
53. *Husen A., Siddiqi K.S.* // *J. Nanobiotechnology.* 2014. V. 12. P. 28.
<https://doi.org/10.1186/s12951-014-0028-6>
54. *Mellinas C., Jiménez A., Garrigós M.D.C.* // *Molecules.* 2019. V. 24 (22). pii: E4048.
<https://doi.org/10.3390/molecules24224048>
55. *Yazhiniprabha M., Vaseeharan B.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 103. P. 109763.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109763>
56. *Sowndarya P., Ramkumar G., Shivakumar M.S.* // *Artif. Cell. Nanomed. Biotechnol.* 2017. V. 45 (8). P. 1490.
<https://doi.org/10.1080/21691401.2016.1252383>
57. *Cui D., Liang T., Sun L. et al.* // *Pharm. Biol.* 2018. V. 56 (1). P. 528.
<https://doi.org/10.1080/13880209.2018.1510974>
58. *Zhang W., Zhang J., Ding D. et al.* // *Artif. Cell. Nanomed. Biotechnol.* 2018. V. 46 (7). P. 1463.
<https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1373657>
59. *Sharma G., Sharma A.R., Bhavesh R. et al.* // *Molecules.* 2014. V. 19 (3). P. 2761.
<https://doi.org/10.3390/molecules19032761>
60. *Prasad K.S., Patel H., Patel T. et al.* // *Colloids Surf. B.* 2013. V. 103. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.029>
61. *Gunti L., Dass R.S., Kalagatur N.K.* // *Front Microbiol.* 2019. V. 10. P. 931.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00931>
62. *Abbas H.S., Abou Baker D.H., Ahmed E.A.* // *Arch. Microbiol.* 2020. V. 203 (2). P. 523.
<https://doi.org/10.1007/s00203-020-02042-3>
63. *Men X.Y., Xu W.G., Zhu X. et al.* // *Zhong Yao Cai.* 2009. V. 32 (12). P. 1891.
64. *Meng Y., Zhang Y., Jia N. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol. B.* 2018. V. 118. P. 1438.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.153>
65. *Khiralla G.M., El-Deeb B.A.* // *LWT-Food Sci. Technol.* 2015. V. 63. № 2. P. 1001.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.086>
66. *Mosallam F.M., El-Sayyad G.S., Fathy R.M. et al.* // *Microb. Pathog.* 2018. V. 122. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.06.013>
67. *Tsivileva O.M., Perfilieva A.I.* // *Curr. Nutr. Food Sci.* 2017. V. 13. № 2. P. 82.
<https://doi.org/10.2174/1573401313666170117144547>
68. *Liang X., Perez M.A.M., Nwoko K.C. et al.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2019. V. 103 (17). P. 7241.
<https://doi.org/10.1007/s00253-019-09995-6>
69. *Álvarez-Fernández García R., Corte-Rodríguez M., Macke M. et al.* // *Analyst.* 2020. V. 145. P. 1457.
<https://doi.org/10.1039/c9an01565e>
70. *Faramarzi S., Anzabi Y., Jafarizadeh-Malmiri H.* // *Arch Microbiol.* 2020. V. 202 (5). P. 1203.
<https://doi.org/10.1007/s00203-020-01831-0>
71. *Asghari-Paskiabi F., Imani M., Rafii-Tabar H. et al.* // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2019. V. 516 (4). P. 1078.
<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.07.007>
72. *Rasouli M.* // *IET Nanobiotechnol.* 2019. V. 13 (2). P. 214.
<https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5187>
73. *Loshchinina E.A., Vetchinkina E.P., Kupryashina M.A. et al.* // *J. Biosci. Bioeng.* 2018. V. 126 (1). P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.02.002>
74. *Ranjitha V.R., Ravishankar V.R.* // *Pharm. Nanotechnol.* 2018. V. 6 (1). P. 61.
<https://doi.org/10.2174/2211738505666171113141010>
75. *Elahian F., Reisi S., Shahidi A. et al.* // *Nanomedicine.* 2017. V. 13 (3). P. 853.
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.10.009>
76. *Hashem A.H., Khalil A.M.A., Reyad A.M. et al.* // *Biol. Trace Elem. Res.* 2021.
<https://doi.org/10.1007/s12011-020-02506-z>
77. *Rosenfeld C.E., Sabuda M.C., Hinkle M.A.G. et al.* // *Environ Sci. Technol.* 2020. V. 54 (6). P. 3570.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06022>
78. *Chakraborty S., Rene E.R., Lens P.N.L.* // *J. Microbiol.* 2019. V. 57 (9). P. 738.
<https://doi.org/10.1007/s12275-019-9042-6>

79. *Wadhvani S.A., Shedbalkar U.U., Singh R. et al.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2016. V. 100 (6). P. 2555. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7300-7>
80. *Zhang J., Wang Y., Shao Z. et al.* // J. Environ. Sci. (China). 2019. V. 77. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.08.002>
81. *Ni T.W., Staicu L.C., Nemeth R.S. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7 (41). P. 17320. <https://doi.org/10.1039/c5nr04097c>
82. *Bajaj M., Schmidt S., Winter J.* // Microb. Cell Fact. 2012. V. 11. P. 1.
83. *Presentato A., Piacenza E., Anikovskiy M. et al.* // N Biotechnol. 2018. V. 41. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.11.002>
84. *Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Dyatlova Y.A. et al.* // Spectrochim. Acta. A. 2018. V. 192. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.050>
85. *Tan Y., Wang Y., Wang Y. et al.* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 359. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.014>
86. *Bao P., Xiao K.Q., Wang H.J. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 34054. <https://doi.org/10.1038/srep34054>
87. *Che L., Xu W., Zhan J. et al.* // Curr. Microbiol. 2019. V. 76 (1). P. 78. <https://doi.org/10.1007/s00284-018-1587-9>
88. *Tan Y., Yao R., Wang R. et al.* // Microb. Cell Fact. 2016. V. 15 (1). P. 157. <https://doi.org/10.1186/s12934-016-0554-z>
89. *Wang X., Zhang D., Pan X. et al.* // Chemosphere. 2017. V. 170. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.020>
90. *Або Кура Л., Станишевская И.Е.* // Вестник научных конференций. 2019. № 8-1 (48). С. 8.
91. *Ardebili Z.O., Ardebili N.O., Jalili S. et al.* // Turk. J. Bot. 2015. V. 39. P. 401. <https://doi.org/10.3906/bot-1404-20>
92. *Jiang C., Zu C., Shen J. et al.* // Acta. Soc. Bot. Pol. 2015. V. 84. P. 71. <https://doi.org/10.5586/asbp.2015.006>
93. *Hussein H.A., Darwesh O.M., Mekki B.B. et al.* // Biotechnol. Rep. (Amst). 2019. V. 12. № 24. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00377>
94. *Feng T., Chen S., Gao D. et al.* // Photosynthetica. 2015. V. 53. P. 609. <https://doi.org/10.1007/s11099-015-0118-1>
95. *Babajani A., Iranbakhsh A., Ardebili Z.O., Eslami B.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2019. V. 26 (24). P. 24430. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05676-z>
96. *Wang Y.Q., Zhu L.N., Li K. et al.* // Huan Jing Ke Xue. 2019. V. 40 (10). P. 4654. <https://doi.org/10.13227/j.hjkh.201904048>
97. *Sotoodehnia-Korani S., Iranbakhsh A., Ebadi M. et al.* // Environ. Pollut. B. 2020. V. 265. P. 114727. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114727>
98. *Hussein H.A., Darwesh O.M., Mekki B.B.* // Biocatal. Agric. Biotechnol. 2019. V. 18. P. 101080. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101080>
99. *Morales-Espinoza M.C., Cadenas-Pliego G., Pérez-Alvarez M. et al.* // Molecules. 2019. V. 24 (17). pii: E3030. <https://doi.org/10.3390/molecules24173030>
100. *Quiterio-Gutiérrez T., Ortega-Ortiz H., Cadenas-Pliego G. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20 (8). pii: E1950. <https://doi.org/10.3390/ijms20081950>
101. *Zahedi S.M., Abdelrahman M., Hosseini M.S. et al.* // Environ. Pollut. 2019. V. 253. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.078>
102. *Удалова Ж.В., Фолманис Г., Хасаов Ф. и др.* // Докл. РАН. 2018. Т. 482. № 4. С. 463. <https://doi.org/10.31857/S086956520003102-5>
103. *Joshi S.M., de Britto S., Jogaiah S.* // J. Biotechnol. 2021. V. 325. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2020.10.023>