

PACS numbers: 01.30.Rr, 01.30.Tt, 81.05.U-, 87.85.Rs, 88.05.Qr, 88.20.dj, 91.62.Bf

Використання вуглецевих наноматеріалів для регуляції стресостійкості у сільськогосподарських рослин

С. В. Прилущка, Т. А. Ткаченко, В. В. Ткаченко

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15,
03041 Київ, Україна¹*

Зацікавленість наноалотропами вуглецю, до яких належать графен, фуллерен та їхні похідні, одно- та багатошарові нанотрубки, щодо використання їх у промисловості, медицині, фармації не оминула і сільськогосподарську галузь. Постійно зростає кількість досліджень стосовно впливу вуглецевих наноматеріалів на організм рослин, в яких не лише розглядаються ці наночастинки як новий клас ксенобіотиків, а і з точки зору практичного використання їх у рослинництві: як регуляторів росту та розвитку; як речовин, що підвищують стійкість різних культур до абіотичного стресу; як таргетних засобів для доставки добрив, засобів захисту рослин; як стимуляторів накопичення фармацевтично активних сполук. Дані досліджень є достатньо суперечливими, оскільки відрізняються з огляду на вид рослини та стадію її онтогенезу, особливості її вирощування, тип наноалотропів вуглецю, дозу, спосіб і тривалість експозиції, розмір наночастинок і їхню чистоту. За високих концентрацій вуглецеві наночастинки здатні спричиняти токсичні ефекти, які супроводжуються впливом на процеси росту та розвитку рослин, пригніченням фотосинтетичних процесів і розвитком окисного стресу. Разом з тим, за низьких і помірних концентрацій наночастинки вуглецю переважно стимулюють проростання насіння, ріст і розвиток вегетативних частин рослини та коренів, поліпшують ефективність фотосинтезу, сприяють захисту рослини від дії стресових умов довкілля та накопиченню фармацевтично цінних сполук. Представлений огляд узагальнює дані останніх наукових досліджень щодо впливу наноалотропів вуглецю на організм рослин і можливості використання їх як регуляторів стресостійкості під час вирощування сільськогосподарських культур.

Carbon nanoallotropes, namely, graphene, fullerene and their derivatives, single- and multiwalled nanotubes, cause the great interest to researchers and their using not only in industry, medicine, pharmacy, but also in agriculture. There is a large number of literary data on the effect of carbon

nanomaterials against the plant organism, not only as xenobiotics, but their use in crop production, namely, as: growth and development regulators; substances to increase the resistance of various crops to abiotic stress; targeted means for the delivery of fertilizers, plant protection means; stimulators of the accumulation of pharmaceutically active compounds. Research data are contradictory, as they differ in terms of the type of plant and the stage of its ontogenesis, the peculiarities of its cultivation, the type of nanoallotropes of carbon, the dose, method and duration of exposure, the size and purity of nanoparticles. At high concentrations, carbon nanoparticles cause toxic effects, which are accompanied by an impact on the processes of plant growth and development, inhibition of photosynthetic processes, and the induction of oxidative stress. At the same time, at low and moderate concentrations, carbon nanoparticles mainly stimulate the germination of seeds, the growth and development of vegetative parts of the plant and roots, improve the efficiency of photosynthesis, and contribute to both the protection of the plant from the effects of stressful environmental conditions and the accumulation of pharmaceutically valuable compounds. The presented review summarizes the data of the latest scientific research on the effect of carbon nanoallotropes on the plant organism and the possibility of their use as regulators of stress resistance in the cultivation of agricultural crops.

Ключові слова: наночастинки вуглецю, одношарові та багатошарові нанотрубки, графен, фуллерен C_{60} , стресостійкість, рослини.

Key words: carbon nanoparticles, single- and multiwalled nanotubes, graphene, fullerene C_{60} , stress resistance, plants.

(Отримано 18 серпня 2023 р.)

1. ВСТУП

Наразі сільськогосподарська галузь зазнає істотних модифікувань, які пов'язані з глобальними кліматичними змінами, тотальним забрудненням довкілля, пов'язаним, в тому числі, і з воєнними діями, виснаженням ґрунтів, широким застосуванням біотехнологічних культур, інфекційними захворюваннями рослин, що потребує нестандартних методів ведення господарства задля збереження врожайності сільськогосподарських культур [1, 2]. Все частіше території з помірним кліматичним поясом, на яких вирощуються такі традиційні культури як пшениця, ячмінь, гречка, соняшник, ріпак, цукрові буряки, відчувають вплив екстремальних умов — посухи, кислотності ґрунту, засолення, аномального підвищення або пониження температури повітря, дії різноманітних полютантів, що призводить до погіршення якості та зменшення кількості отриманої сільськогосподарської продукції [3, 4].

Саме тому для забезпечення стабільності врожаю необхідною умовою є підвищення стійкості сільськогосподарських рослин до стрес-чинників різноманітного походження. На даний час реалізація цієї мети є багатовекторною та включає застосування нанодобрив і засобів хемічного захисту, підтримку фітогормонального балансу в критичні фази розвитку рослини, використання більш стійких сортів і ліній рослин, створених методами традиційної селекції та генної інженерії, а також сучасних агротехнологій [5–9].

Звичайно, вказані підходи дають результати з точки зору максимально стабільних врожаїв і пониження стресу у рослин, проте викликають серйозну стурбованість щодо екологічних аспектів в цілому та безпечності отриманої продукції для кінцевого споживача. Надмірне застосування добрив, пестицидів призводить до забруднення повітря, ґрунтів, поверхневих вод і сільськогосподарської сировини.

Сучасний розвиток науки й аграрного сектору потребує нових засобів підвищення продуктивності та стресостійкості рослин, які відповідали б сучасним вимогам щодо безпеки й екологічності. Синтеза вуглецевих наносполук, які мають високий ступінь біосумісності, відкриває широкі перспективи використання їх, зокрема в рослинництві.

Зважаючи на вищесказане, нами було проведено аналізу сучасних наукових досліджень щодо використання вуглецевих наноматеріалів як регуляторів стресостійкості у рослин.

2. ПРОНИКНЕННЯ НАНОАЛОТРОПІВ ВУГЛЕЦЮ ТА ВПЛИВ ЇХ НА РОСЛИННІ КЛІТИНИ

Наноалотропи вуглецю (фуллерени, нанотрубки, графен) набули широкого і перспективного застосування у медицині та фармакології [10–12]. Так, особливістю фуллеренів C_{60} є їхня низька токсичність, антиоксидантні властивості, які пов'язані з подвійними π -зв'язками в їхній структурі, а також здатність достатньо легко долати плазматичну мембрану та гематоенцефалічний бар'єр, що робить їх перспективними засобами цільової доставки різних лікарських засобів [12]. Вуглецеві нанотрубки, крім вищеперерахованих властивостей, є перспективними засобами відновлення пошкоджених нейронів, синапсів і колагенових структур [13–15].

Мало вивченим є вплив наноалотропів вуглецю на організм рослин. В цілому взаємодія рослини з наносполуками є складною та визначається формою наноматеріалу, його розміром, розчинністю, дозою, характеристиками поверхні, а також генотипом і віком рослини, шляхом впливу, особливостями ґрунту чи живильного середовища [16–20].

2.1. Вуглецеві нанотрубки

Авторами [17] показано, що для проникнення у клітину одностінних вуглецевих нанотрубок вирішальне значення мають їхні довжина та діаметер. Якщо ці параметри є надто малими, одностінні вуглецеві нанотрубки можуть швидко виходити за межі клітини, а за дуже великих розмірів, навпаки, залишатися у позаклітинному просторі або ж у цитоплазмі, але в стані обмеженої рухливості.

За використання трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) за екзогенного застосування в концентрації у 5 мг/мл вбиралися розсадою томатів і розподіл їх відбувався у клітинах кореня [21]. Разом з тим, за даними інших авторів, томати, що вирощувалися у ґрунті за присутності багат шарових вуглецевих нанотрубок, вбирають їх і біорозподіляють у різних тканинах та органах, включаючи листя й плоди [22].

Здатність вуглецевих нанотрубок проникати через мембрани має перспективне використання в генній інженерії рослин. Автори Kwak *et al.* [23] синтезували комплекс одно шарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) з хітозаном і довели, що таким чином вони здатні доставляти плазмідну ДНК у хлоропласти різних видів зрілих рослин (*Eruca sativa*, *Nasturtium officinale*, *Nicotiana tabacum* і *Spinacia oleracea*) без застосування біолітичних або хемічних методів.

В іншому дослідженні [24] було встановлено, що на розподіл одно шарових вуглецевих нанотрубок у протопластах впливають їхні розміри, а не величина дзета-потенціалу. Автори зазначають, що одно шарові вуглецеві нанотрубки, в яких міститься ДНК, ліпше взаємодіють з гліцероліпідами мембран хлоропластів, аніж з фосфоліпідами. Також в цьому дослідженні було встановлено, що в клітинах, протопласти яких містять більше хлоропластів (мезофіл, замикальні клітини), одно шарові вуглецеві нанотрубки більш ефективно інтерналізуються, ніж у клітинах, які мають менше хлоропластів (епідермальні клітини).

Згідно з дослідженням Giraldo *et al.* [25], механізм проникнення одно шарових вуглецевих нанотрубок через мембрану хлоропластів включає взаємодію їх з гліцероліпідами, які облямовують наночастинки. Саме руйнування мембрани хлоропласта зумовлює адсорбцію ліпідів на гідрофобній поверхні вуглецевих нанотрубок. Цей шар зв'язує їх із внутрішньою частиною хлоропластів. Вуглецеві нанотрубки зазнають кінетичного вбирання ліпідами, а мембрана хлоропласта в подальшому знову відновлюється.

Позакореневе оброблення (обприскування) рослин розчином одно шарових вуглецевих нанотрубок спричиняло зміни мікромо-

рфології листя та структури й функцій хлоропластів. Концентрація цих вуглецевих наночастинок становила 300 мг/л і приводила до збільшення кількості епікутикулярного воску на адаксіальній та абаксіальній поверхні оброблюваних листків, що, на думку авторів, є результатом механічного стрес-ефекту, подібного до того, який викликають комахи. У хлоропластах одношарові вуглецеві нанотрубки у вказаній концентрації викликали набряк ламель строми та тилакоїдів гран і розмитість країв останніх, що призводило до значного інгібування фотосинтези за рахунок пониження кількості фотохемічно активних центрів ФСII [26].

Було доведено, що за високих концентрацій одношарові вуглецеві нанотрубки є токсичними для протопластів гусимки звичайної (*Arabidopsis thaliana* — дводольні) і рису японського (*Oryza sativa subsp. japonica* — однодольні); водночас, критичним параметром токсичності частинок є їхній нанорозмір. Авторами Shen *et al.* [27] відмічено зміну розподілу наночастинок упродовж короткого терміну від рівномірного до кластеризації й агрегації навколо клітин рослин. Концентрація одношарових вуглецевих нанотрубок у середовищі культивування у 25 мкг/мл викликала вже через 6 годин після оброблення загибель близько 25% протопластів; водночас, клітини, які залишалися на віддалі від наночастинок зберігали свою життєдіяльність. Автори встановили, що загибель клітин відбувалася апоптоз-залежним шляхом і залежала від концентрації нанотрубок, а відповідно, і кількості кластерів. Ці ефекти одношарових вуглецевих нанотрубок було доведено інтенсивним утворенням активних форм кисню (АФК), конденсацією хроматину та TUNEL-позитивним ефектом в нативних клітинах листя гусимки та рису.

Дані щодо впливу багатошарових вуглецевих нанотрубок на рослини не є однозначними. Так, у дослідженні Begum *et al.* [18] відзначається, що ця форма наноалотропів вуглецю є токсичною для гідропонної культури червоного шпинату, салату, рису й огірків, що проявлялося зменшенням біомаси, довжини коренів, пагонів, кількості листків, їхніх площі та форми за концентрації багатошарових вуглецевих нанотрубок у розчині у 1000 мг/л та 2000 мг/л порівняно з необробленими рослинами. За використання методу витоку електроліту як індикатора пошкодження мембрани показано незначну токсичність багатошарових вуглецевих нанотрубок в дозах у 20 мг/л і 200 мг/л після 15 днів впливу, тоді як за концентрації у 1000 мг/л і 2000 мг/л БВНТ різко збільшувався витік електроліту, що, на думку авторів, свідчить про індукцію вуглецевими наночастинами утворення АФК.

Разом з тим, інші автори [28], які вирощували катранус рожевий (*Catharanthus roseus*) з насіння на безгормональному середо-

вищі МС із додаванням 50, 100 і 150 мг/л багат шарових вуглецевих нанотрубок, навпаки, відмічали збільшення індексів росту рослин за такими параметрами як ширина і площа листя, його свіжа маса, довжина кореня та загальна біомаса рослин. Автори показали збільшення у проростках вмісту хлорофілу *a* і *b*, каротиноїдів, білку, активності каталази та пероксидази, а також фармацевтично цінних вторинних метаболітів — розчинних фенолів та алкалоїдів. Окрім того, внесення у культуральне середовище багат шарових вуглецевих нанотрубок за концентрацій у 100–150 мг/л супроводжувалося стимуляцією процесу калюсогенезу. Ряд інших авторів також відмічають позитивний вплив багат шарових вуглецевих нанотрубок на ріст і розвиток рослин, зокрема броколі, кукурудзи [29–32].

Було досліджено вплив багат шарових вуглецевих нанотрубок за різних концентрацій на рослини квасолі, які вирощували на гідропоніці, та на розвиток ґрунтових мікробів *Mesorhizobium sp.* і *Nitrosomonas stercoris*, які відіграють важливу роль у кругообігу вуглецю, забезпеченні родючості ґрунту та росту рослин. Авторами Keita *et al.* [33] встановлено, що рослини квасолі є стійкими до дії БВНТ за концентрації у 50 мкг/мл, тоді як за концентрацій у 250 і 500 мкг/мл спостерігалось пониження росту, розвитку рослин і навіть загибель їх. В той же час, за концентрації у 500 мкг/мл багат шарові вуглецеві нанотрубки істотно не впливали на ріст досліджуваних ґрунтових мікроорганізмів, а значний інгібіторний вплив проявлявся за концентрацій у 750 і 1000 мкг/мл БВНТ.

Промислові наноматеріали потрапляють у довкілля не в очищеному вигляді, а у вигляді певних домішок, які також впливають на прояв їхніх біологічних ефектів. Так, згідно з дослідженням Miralles *et al.* [34], багат шарові вуглецеві нанотрубки промислового класу (75 мас.%) спричиняли подовження коренів у люцерни й пшениці та не проявляли вираженої токсичності під час проростання насіння в концентрації до 2560 мг/л. Домішки каталізатора теж посилювали подовження коренів у сходів люцерни, а також проростання пшениці. Водночас, автори встановили, що вуглецеві нанотрубки промислового класу адсорбувалися на поверхнях коренів обох культур, але значного вбирання чи транслокації їх не спостерігали.

2.2. Фуллерени C_{60} та їхні похідні

Авторами Avanası *et al.* [35] показано низьку біодоступність фуллерену C_{60} у рослин. Так, рослини вбирали $\cong 7\%$ $^{14}C_{60}$, переважна більшість наночастинок накопичувалася в коренях (40–47%) і бульбах (22–23%), значно менше в стеблі (12–16%) і листі (18–

22%).

Аналогічні результати було одержано й іншими дослідниками. Так, у роботі Wang *et al.* [36] було показано найбільше дозо- і часозалежне накопичення міченого водорозчинного похідного фуллеренолу у коренях пшениці. За низької концентрації у 2,5 мкг/мл вуглецеві наночастинки накопичувалися більш інтенсивно, тоді як за високої, навпаки, накопичення їх пригнічувалося. Лише в незначних кількостях наночастинки фуллеренолу транспортувалися у стебла та листя.

У роботі Kole *et al.* [37] за використання інфрачервоної спектроскопії на основі перетвору Фур'є показано вбирання, переміщення та накопичення фуллеролу в органах гіркої дині (*Momordica charantia*), включаючи черешки, листя, квіти та плоди. Автори припускають, що основними механізмами вбирання фуллеролу у рослинах є транспірація, що виникає за випаровування води з органів пагона, градієнт концентрації наночастинок у рослинному континуумі, а також гідрофобна взаємодія між наночастинками та восковими шарами рослинних клітин.

За оброблення розчином наночастинок фуллерену C_{60} (розміром у 20–100 нм за розчинності $< 10^{-9}$ мг/л) проростків пшениці (*Triticum aestivum* L.) не відмічалось гострої фітотоксичності, однак за короткотривалої дії розчину наночастинок структуру пор коренів пшениці було заблоковано. За використання трансмісійної електронної мікроскопії й оптичної мікроскопії високої потужності було показано стиснення ендотеліальних клітин кореня та пошкодження структури внутрішньої стінки екструзією частинок фуллерену C_{60} [38].

Після оброблення рослин рису фуллереном C_{60} в концентрації у 600 мг/кг упродовж 130 діб відбувалося вбирання наночастинок коренями рису, з яких вони надходили у стебла та волоть, водночас утворюючи агрегати у тканинах [39].

Авторами Guo *et al.* [40] відмічено негативну дію вуглецевих наночастинок на рослини рису. Так, після оброблення фуллереном C_{60} в дозах у 20 мг/л і 100 мг/л у рослинах рису понижувалася концентрація таких фітогормонів як дигідрозеатин рибозид (23% і 18%), зеатин рибозид (23% і 18%), абсцизова кислота (11,1% і 12,7%), брасинолід (12,9% і 13,1%) і гіберелінова кислота 4 (12,9% і 13,1%) порівняно з контролем. Разом з тим авторами відмічено збільшення концентрації гіберелінової кислоти 3 на 7% і метилжасмонової кислоти на 19,4% після оброблення рослин рису фуллереном C_{60} за концентрації у 100 мг/л.

Іншими дослідниками було показано, що похідні фуллерену, — полігідроксифуллерени (фуллерол, фуллеренол), — не викликають токсичної дії на рослини. Авторами доведено сприятливий вплив полігідроксильованих фуллеренів за низьких концентрацій

у 1 і 5 мг/л на густину культури водорості *Pseudokirchneriella subcapitata* із збільшенням цього показника до 72%, а також на проростки *Arabidopsis thaliana* із збільшенням довжини гіпокотилу [41].

2.3. Графен і його похідні

Графенові наноматеріали знайшли достатньо широке застосування у різних галузях промисловості та медицині; тому вони вважаються новими ксенобіотиками [42]. Зважаючи на це, активно вивчається накопичення їх і біологічні ефекти в організмі рослин, зокрема рису [43], вівса звичайного [44], конюшини білої [45], півників болотяних [46], пшениці [42], ріпаку [47], капусти, червоного шпинату та салату [48], томатів [48–49], кукурудзи [50, 51], полуниці [52], алое вера [53].

У молодих рослинах гусимки звичайної після дії низьких концентрацій (в межах мкг/л) оксиду графену не спостерігалось значного накопичення наноматеріалів у клітинах мезофілу та паренхіми листка або стебла, а також у ситоподібних елементах листків, стебел або коренів. Водночас, автори спостерігали значне накопичення оксиду графену в кореневих волосках і клітинах кореневої паренхіми [54].

Аналогічні результати одержано й іншими авторами. Так, в умовах гідропонного культивування пшениці (*Triticum aestivum* L.) після оброблення міченим ^{14}C графеном встановлено проникнення його в корені пшениці та переміщення в пагони з низькою швидкістю доставки (< 2%). За використання трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що інтерналізований графен проникає в сусідні клітини через плазмодесми, тобто по симпластичному шляху. Основним місцем проникнення графену в кореневі клітини для подальшої транслокації є верхівка кореневого волоска, оскільки в ньому первинні клітинні стінки значно тонші [55]. Внесення міченого ^{13}C оксиду графену в дозі у 1,0 мг/мл до живильного середовища, де вирощувалася пшениця, через 15 днів приводило до накопичення наноструктури переважно в коренях, однак з обмеженою транслокацією до стебла та листя [42].

Авторами Xiao *et al.* [47] досліджено вплив оксиду графену дозою у 1000 мг/л на тканини кореня ріпаку. А саме, за використання трансмісійної електронної мікроскопії було показано розриви та розмитості клітинних стінок кореня ріпаку; водночас, виявляли плазмоліз без очевидних змін у структурі органодів, а також накопичення наночастинок у міжклітинному просторі.

Літературні дані щодо токсичності графену є суперечливими. Так, у дослідженнях Wang *et al.* [56] показано, що внесення графену в ґрунт у концентрації в $50 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ супроводжувалося поліп-

шенням морфометричних показників рослин, посиленням вбирання кукурудзою поживних речовин, а саме, в наземній частині збільшувався вміст загального Нітрогену, Фосфору та Калію. Авторами Mirza *et al.* [57] доведено, що із застосуванням оксиду графену у діапазоні 300–1200 мг/л спостерігалася позитивна дія на ростові процеси *Vigna radiata L.* за рахунок збільшення довжини коренів і пагонів, кількості листя, кількості кореневих бульбочок, стручків і насіння в стручку. Також за дії оксиду графену спостерігалася збільшення вмісту хлорофілу та каротиноїдів, сухої маси листків і коренів у рослинах полуниці та підвищення врожайності [52].

Є літературні дані про негативну дію графену на ріст і розвиток рослин. Так, графен за концентрацій у 50, 100, 200 мг/л негативно впливав на проростання насіння рису та подальший ріст рослини й морфологічні показники — довжину та вагу кореня й стебла [58]. Оксид графену за концентрації у 1,0 мг/мл перешкоджав розвитку та росту рослин пшениці, пошкоджував клітинну структуру й ультраструктуру кореня та сприяв розвитку окисного стресу [42]. В гідропонній культурі оксид графену у діапазоні концентрацій 0,01–1,0 мг/л індукував пониження гідравлічної провідності й експресії гена аквапорину, а також окисний стрес [59]. В коренях рису після дії оксиду графену відбувалося пошкодження клітинних структур, індукція окисного стресу та пригнічення різноманітності й чисельності популяцій ендоефітних бактеріяльних популяцій [60].

Таким чином, взаємочин рослин з наночастинками та вплив їх на організм рослин залежать від форми, характеристики поверхні, розміру, розчинності, дози/концентрації наноматеріалу, а також умов і терміну оброблення, особливостей ґрунту чи живильного середовища, генотипу та віку рослини. За низьких концентрацій вуглецеві наночастинки стимулюють проростання насіння, ріст і розвиток вегетативних частин рослини та коренів, поліпшують ефективність фотосинтезу, сприяють захисту рослини від дії стресових умов довкілля та синтезу біологічно активних сполук, тоді як за високих концентрацій спостерігається негативна дія — токсичні ефекти та пригнічення ростових і синтетичних процесів у рослин.

3. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОЧАСТИНКИ ЯК РЕГУЛЯТОРИ СТРЕСОСТІЙКОСТІ У РОСЛИН

Дія будь-яких зовнішніх чинників, що змінює оптимальні умови росту та розвитку рослини, індукує розвиток стресу. Завдяки еволюційним механізмам, які розвивалися у рослин упродовж багатьох років, вони здатні долати дію стресових біотичних та

абіотичних чинників помірної сили, адаптуватися та виживати [61, 62]. Проте ця еволюція є недосконалою, оскільки за несприятливих умов всі ресурси рослини витрачаються на виживання, що супроводжується пониженням росту рослин, розвитку листя, насіння та коренів, ефективності вбирання поживних речовин, води, стійкості до шкідників і хвороб, а відповідно, й врожайності [63, 64].

Наразі сільськогосподарська галузь і, зокрема, рослинництво мають ряд проблем через поєднання різних абіотичних і біотичних стресів, де нанотехнології можуть дати великонадійні результати, особливо в аспекті активації вторинного метаболізму у рослинах, механізмів адаптації й еволюції як захисту від змінних умов довкілля [65–67].

3.1. Вуглецеві нанотрубки

Згідно з результатами досліджень Martínez-Ballesta *et al.* [29], проростки броколі, вирощені у Гоглендовому розчині з NaCl (100 мМ) за одночасного додавання багат шарових вуглецевих нанотрубок за концентрації у 10 мг/л, здатні ліпше переносити сольовий стрес. За використання багат шарових вуглецевих нанотрубок пришвидшувався ріст рослин порівняно з тими, які вирощувалися на середовищі з NaCl. Крім того, у рослин, які вирощувалися у присутності наночастинок вуглецю, відмічали більшу кількість мембранних білків аквапоринів PIP1 і PIP2, які формують транспортні пори, та підвищену гідравлічну провідність коренів. У рослин броколі, які вирощувалися в присутності багат шарових вуглецевих нанотрубок, відмічали незначне збільшення провідності продихів і фіксацію CO₂, які понижуються за сольового стресу.

Іншими авторами Khodakovskaya *et al.* [22] було вивчено вплив багат шарових вуглецевих нанотрубок на ріст культури клітин тютюну. Зокрема, було встановлено залежність росту клітин і активності генів, що контролюють поділ клітин/утворення клітинної стінки та транспортування води, від додавання цих наночастинок вуглецю у культуру клітин тютюну. Відмічено підвищення експресії гена аквапорину тютюну (NtPIP1) і синтезу відповідного білка NtPIP1 порівняно з контрольними клітинами та клітинами, на які впливали активованим вуглецем. Окрім того, автори спостерігали посилення експресії маркерного гена CusB клітинного поділу та гена NtLRX1 розтягнення клітин і утворення клітинної стінки.

За умови додавання багат шарових вуглецевих нанотрубок у ґелеве середовище, на якому пророщували насіння кукурудзи, сканувальною електронною мікроскопією на поверхні навколоп-

лідника/насінневої оболонки виявлено підвищення пористості та часткове розшарування структури. Автори припускають, що утворені пори значно полегшують надходження води, поживних речовин, кисню, а також дисперсії водної фази багат шарових вуглецевих нанотрубок у насіння, що проростає. Найефективніша концентрація вуглецевих нанотрубок становила 20 мг/л, що супроводжувалося збільшенням індексу росту, вмісту води в морфологічних частинах кукурудзи й, особливо, в корені, який безпосередньо контактував із середовищем [30].

Оброблення рослин кукурудзи у фазі трьох листків наносуспензіями багат шарових вуглецевих нанотрубок (довжиною у 3–12 мкм) за різних концентрацій, приготовлених на 1/2 поживного Гоглендового розчину, приводило до зменшення вмісту АФК, а саме O_2^- і H_2O_2 , у листі кукурудзи. Автори припускають, що оброблення рослин кукурудзи вуглецевими наносуспензіями попереджає пошкодження клітин АФК; водночас, найбільш ефективною була концентрація у 800 мг/л наночастинок. За оброблення проростків кукурудзи багат шаровими вуглецевими нанотрубками за вказаної концентрації спостерігали ряд позитивних ефектів, а саме, підвищувалася активність: ключових фотосинтетичних ферментів (фосфоенолпіруваткарбоксілази (PEPC), рибулозодифосфаткарбоксілази (Rubisco), НАДФ-малікензиму (NADP-ME), НАДФ-малатдегідрогенази (NADP-MDH), піруватфосфатдікінази (PPDK)), ферментів метаболізму азоту — глутамінсинтетази (GS), глутамін-2-оксоглутаратамінотрансферази (GOGAT), глутаматдекарбоксілази (GAD) і глутаматдегідрогенази (GDH). Відмічено також стимуляцію розкриття продихів, поліпшення ефективності фіксації CO_2 , що пов'язане з метаболізмом азоту в проростках кукурудзи. За високих концентрацій БВНТ (1200 мг/л), навпаки, відмічено закупорку кореневих пор кукурудзи, що може бути зумовлено пригніченням активності вказаних ферментів [31].

Авторами Samadi *et al.* [68] доведено позитивний вплив одношарових вуглецевих нанотрубок на синтезу біоактивних сполук, розвиток калюсу й антиоксидантну активність у одному з видів чебрецю (*Thymus daenensis*), який є ендеміком Ірану. Десятиденні проростки чебрецю культивували на середовищі МС, використовуючи кілька концентрацій одношарових нанотрубок (25, 50, 100, 125 і 250 мкг/мл). Показано стимулювальну дію ОБНТ на розвиток калюсу за низьких доз (25, 50, 100 мкг/мл), тоді як за високих доз (понад 100 мкг/мл), навпаки, ОБНТ виявляли токсичність і сповільнювали ріст калюсу. За контроль вважали середовище МС без внесення ОБНТ. Крім того, було показано, що ОБНТ активували антиоксидантні молекули й окремі антиоксидантні ферменти, зокрема пероксидазу (POD), поліфенолоксидазу (PPO), фенілаланін-аміак-ліазу (PAL) і дегідрогеназу (DHA), та

сприяли збільшенню вмісту в рослинах чебрецю фармакологічно активних сполук — фенолів, флавоноїдів, розмаринової та трансферулової кислот, катехину, геспередину, ваніліну, карвакролу.

Авторами Natami *et al.* [69] було встановлено, що за низьких концентрацій ОБНТ (50 і 100 мкг/мл) в умовах посухового стресу, змодельованого поліетиленгліколем (0,5–1,5 МПа), за пророщування насіння блекоти чорної (*Hyoscyamus niger*) зменшується його вплив до помірних рівнів. Такий ефект реалізується через посилене вбирання води насінням блекоти, активацію α -амілази, а також пониження показників окисного стресу, зокрема концентрації пероксиду Гідрогену, малонового діальдегіду та витоку електроліту. Відмічались також зміни у експресії різних антиоксидантних ферментів, — пероксидази, супероксиддисмутази, каталази, аскорбатпероксидази, — та синтезі проліну, фенолів, білків.

Доведено, що використання вуглецевих нанотрубок є ефективним і за біотичних стресів. Так, González-García *et al.* [70] використовували наноформу вуглецю за фітофторозу томатів, викликаному грибом *Alternaria solani*, що привело до зменшення захворюваності й тяжкості перебігу захворювання та підвищення врожаю. Крім того, автори відмічали посилення активності антиоксидантної системи зі збільшенням вмісту аскорбінової кислоти, флавоноїдів та активності ферменту глутатіонпероксидази, а також ефективності використання води й фотосинтези.

Використання БВНТ (6–12 нм — зовнішній діаметер, 2,5–5 нм — внутрішній діаметер, 1–9 мкм — довжина), ОБНТ (1–2 нм — діаметер, 5–30 мкм — довжина), графену (0,5–5 мкм — діаметер, $\approx 0,8$ нм — товщина) та активного вуглецю (5 ± 1 мкм) супроводжувалося збільшенням числа та довжини бокових коренів порівняно з контрольними рослинами томатів. Проте серед вказаних наноалотропів вуглецю показник кількості й довжини бічного кореня (> 1 мм) на саджанець істотно вищий у розсади томатів, які інкубували у присутності БВНТ. Окрім того, БВНТ стимулювали утворення ендogenous оксиду Нітрогену (NO), що підтверджено декількома методами, а саме, з використанням Гріссового реактиву, електронним парамагнетним резонансом, лазерною сканувальною конфокальною мікроскопією разом із вбирачем NO. Як припускають автори, NO є своєрідною низхідною сигнальною молекулою, яка контролює утворення бічних коренів — важливих компонентів адаптивності кореневої системи рослини до різних чинників навколишнього середовища [21].

За додавання БВНТ (10–35 нм — зовнішній діаметер, 6 мкм — середня довжина) в концентрації у 50 мкг/мл в середовище МС змінювалася загальна експресія генів томатів. У листі томатів вуглецеві нанотрубки впливали на експресію генів клітинних ре-

акцій (29 генів), відповіді на стрес (39 генів), транспорту (14 генів), передачі сигналу (13 генів), метаболічних і біосинтетичних процесів (25 генів). У коренях томатів активації багаточисельними вуглецевими нанотрубками піддавалися гени стресових реакцій (10 генів), клітинних процесів (9 генів), транспорту (6 генів), каталітичних, метаболічних і біосинтетичних процесів (22 гени). Серед стресових генів — ген білка теплового шоку (Les.564.1.S1), білка TDR3 (Les.49.1.S1), білка Dem2 (Les.4373.1.S1), аквапорину томатів (LeAqp2), мітоген-активованої протеїнкінази (Les.699.1.S1) [22].

3.2. Фуллерени та їхні похідні

Згідно з дослідженням Subotić *et al.* [71], полігидроксильоване похідне C₆₀-фуллерену, — фуллерол, — в дозі у 200 мг/л використовували для зрошення насіння томатів «Черрі», яке пророщували на кокосовому субстраті. Насіння зрошували 1 раз у 2 доби; після появи перших листків рослини пересаджували в новий субстрат і наночастинки використовували 1 раз на 7 діб. Авторами було показано, що після оброблення вуглецевими наночастинками збільшувалася кількість фотосинтетичних пігментів у листі томатів, швидкість росту рослин, розмір плодів і вміст у них лікопіну порівняно з контролем, а також підвищувалася експресія генів аквапоринів плазматичної мембрани, що поліпшувало проникність води та розчинних речовин по всій рослині. Окрім того, за тривалого оброблення наночастинками спостерігалось підвищення антиоксидантних властивостей у рослин за рахунок підвищення активності каталази, пероксидази та пониження активності супероксиддисмутази. Останнє, за твердженням дослідників, зумовлене здатністю гідроксил-модифікованого фуллеролу брати на себе функцію вловлювача радикалів СОД у клітинах томатів.

Після оброблення фуллеролом насіння гіркої дині (*Momordica charantia*) відмічено, крім збільшення біомаси рослин і врожайності, також активацію синтезу біологічно активних речовин, затребуваних у фармації: кукурбітацину-В і лікопіну — до 74% і 82% відповідно, харантину та інсуліну (протидіабетичні фітопрепарати) — до 20% і 91% відповідно [37].

У роботі Ozfidan-Konakci *et al.* [72] вивчали модулювальну дію похідних водорозчинних фуллеренів на проростки кукурудзи, які піддавалися кобальтовому стресу. Показано, що наночастинки сприяли видаленню пероксиду Гідрогену з тканин через неферментні/ферментні системи, які пов'язані з циклом аскорбат-глутатіону, шляхом збереження конверсії аскорбату, співвідношення глутатіону/дисульфідну глутатіону, а також окиснювальню-

відновного стану глутатіону. Використання фуллеренів супроводжувалося пониженням гальмівної дії Кобальту на засвоєння азоту, а також підвищенням активності нітратредуктази, глутаматдегідрогенази, нітритредуктази та глутамінсинтетази у хлоропластах кукурудзи.

Нанопраймування насіння пшениці фуллеренолом у різних концентраціях (10, 40, 80 і 120 нМ), яке в подальшому вирощувалося в умовах соляного стресу (150 мМ NaCl), дало позитивні результати щодо алометричних показників [73]. Зокрема, відмічено відновлення чистого коефіцієнта асиміляції порівняно з контролем, поліпшення метаболізму АФК і пониження показників окисного стресу. Оброблення насіння пшениці фуллеренолом також сприяло внутрішньотканинній регуляції надмірних концентрацій Na^+ за рахунок ліпшого вбирання йонів К, Са та Р з оптимізацією співвідношень Na^+/K^+ , $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ і Na^+/P . В цілому авторами Shafiq *et al.* [73] відмічено збільшення врожайності зерна праймованої пшениці порівняно з рослинами, які зазнавали лише стресового впливу. Окрім того, зібране насіння демонструвало ліпшу схожість і морфометричні показники вирощених з нього рослин (довжини та біомаси пагонів і коренів).

Згідно з дослідженням Borišev *et al.* [74], в умовах посухового стресу позакореневе внесення фуллерену може змінювати внутрішньоклітинний метаболізм води в рослинах цукрового буряка. Автори припускають, що наночастинки фуллерену здатні приєднувати значну кількість молекул води в шарах навколо ядра, виступаючи своєрідним осмолітом. Вочевидь, вода вивільняється в тому випадку, коли осмотичний потенціал клітин знижується настільки, що «сила» дифузії стає більшою, ніж сила водневих зв'язків між молекулами води та фуллеренолом. Окрім того, посуховий стрес зумовлює збільшення вмісту проліну в листках, який є низькомолекулярним осмолітом [75]; проте в оброблених фуллеренолом рослинах цукрового буряка ні в листках, ні в коренях вміст проліну не змінився, на відміну від контрольних, необроблених вуглецевими наночастинками рослин. Разом з тим фуллеренол послаблював окиснювальні ефекти посухового стресу.

За оброблення ріпаку фуллеролом в умовах посухового стресу зростає вміст абсцизової кислоти за рахунок пониження експресії її катаболічного гена CYP707A3. Після оброблення насіння фуллеролом шляхом позакореневого внесення відмічено стимуляцію проростання насіння, збільшення сухої маси, інтенсивність фотосинтезу проростків ріпаку. Показано, що фуллерол також здатен пригнічувати накопичення АФК, підвищувати концентрацію неантиоксидантних речовин та активність антиоксидантних ферментів у листі ріпаку за умов водного дефіциту [76].

За умов посухового стресу застосування фуллеролу у діапазоні

концентрацій 25–200 мг/л сприяло проростанню насіння пшениці сортів CW131 і VM1. Найбільш ефективною виявилася концентрація фуллеролу у 50 мг/л, про що свідчили високі показники росту вегетативних органів рослин. У пшениці, вирощеної з обробленого фуллеролом насіння, в умовах водного дефіциту відмічено нижчі рівні АФК і МДА, а також вищу активність антиоксидантних ферментів [77].

За умов посухи листки молодих рослин ріпаку здатні накопичувати первинні метаболіти, включаючи моносахариди (манозу та міоінозиту), специфічні амінокислоти (глутамін, пролін), які забезпечують осмотичну адаптацію [75, 78]. Проте у рослин *V. parvis*, додатково оброблених фуллеролом, накопичення вуглеводів майже не змінилося, а накопичення амінокислот зменшувалося. Разом з тим, за цих умов утворення фенольних речовин і флавоноїдів, зокрема лютеоліну і транс-3-кумарової кислоти, зросло [78].

3.3. Оксид графену

Авторами Malekzadeh *et al.* [52] проведено дослідження щодо застосування оксиду графену на рослинах полуниці, вирощених на твердому субстраті (кокопайт/перліт 70:30), без стресу та в умовах штучно створених засолення (80 мМ NaCl) і лужности (40 мМ NaHCO₃). Відмічено позитивні результати за стресових умов у рослин після оброблення вуглецевими наночастинками, про що свідчили зміни показників газообміну. Позакореневе підживлення полуниці розчином оксиду графену проводили 1 раз на тиждень через 20 днів після посадки. В умовах засолення після застосування оксиду графену відмічено підвищення швидкості асиміляції CO₂ (оптимальна доза — 5 мг/л), швидкості транспірації (2,5, 5 і 10 мг/л), підвищення продигової провідності (2,5, 5 та 10 мг/л), ефективності використання води (5 мг/л). В умовах підвищеної лужности застосування оксиду графену мало аналогічні позитивні ефекти, проте оптимальні дози дещо відрізнялись, а саме, підвищувалася швидкість асиміляції CO₂ (5 і 10 мг/л), швидкість транспірації (5, 10 і 50 мг/л), ефективність використання води (10 мг/л), пониження підпродихової концентрації CO₂ (5, 10 і 50 мг/л).

Згідно з іншими літературними даними [46], після оброблення оксидом графену у діапазоні концентрацій 20–140 мг/л спостерігалось збільшення сухої маси рослини *Iris pseudacorus* від 37% до 84%, підвищення вмісту фотосинтетичних пігментів (каротиноїдів і хлорофілу *a/b*) від 26% до 178%; водночас, оптимальною була концентрація наночастинок у 80 мг/л. Крім того, оксид графену поліпшував фотосинтетичні процеси у рослинах, а саме,

підвищувалися активність і регулювання транспорту електронів у ФСII, а також енергетичний зв'язок між її одиницями, світлова енергія перетворювалася більш ефективно, що зумовлювало зростання індексу продуктивності фотосинтези від 11 до 51%.

Авторами Zhang *et al.* [53] було відтворено умови вирощування рослин, максимально наближені до природніх, за яких оксид графену вносили у ґрунт, в якому вирощувалися рослини *Aloe vera L.* Результати досліджень за тривалого терміну спостереження упродовж 4 місяців показали, що після дії оксиду графену за оптимальної концентрації у 50 мг/л підвищувалася фотосинтетична здатність у листі, врожайність, ріст листя й, особливо, кореня, а також зростав вміст білка й амінокислот у листі за стабільного вмісту алоїну як головної біологічно активної сполуки. Відмічено також збільшення витоку електроліту та вмісту малонового діальдегіду в клітинах кореня; проте ці зміни супроводжувалися незмінною активністю антиоксидантних ензимів у корені, що, на думку авторів, пов'язане не зі стресом, спричиненим впливом оксиду графену, а з ефектом стимуляції росту.

Окремі автори [31] зазначають, що графен за високих концентрацій, навпаки, пригнічував ростові та фотосинтетичні процеси. Дослідження впливу декількох форм графену за концентрації у 1000 мг/мл, а саме, відновленого оксиду (RGO), оксиду (GO) і амін-функціоналізованого (G-NH₂) графену, на фотосинтетичні процеси у рослинах ріпаку (*Brassica napus L.*) показали концентраційнозалежні токсичні ефекти. Для досліджуваних форм графену токсичність відносно рослин ріпаку мала наступний порядок: GO > RGO > G-NH₂. Відновлений оксид графену спричиняв негативний вплив на процес фотосинтези через пониження активності ферменту Rubisco та вмісту хлорофілу *a*. За використання досліджень на генетичному рівні показано, що похідне RGO негативно діє на трансмембранний транспортер сульфату та метаболізм азоту. Доведено, що оксид графену безпосередньо впливає на процеси фотосинтези, змінюючи структуру хлоропластів та інгібуючи фермент Rubisco. Генна аналіза свідчила, що ця форма графену токсично діє на гени, які задіяні у формуванні та підтриманні структури мембран хлоропластів, функціонуванні фотосистеми, фотосинтетичного транспорту електронів і АТФази *F*-типу. В той же час, амін-функціоналізований графен не проявляв ніяких токсичних ефектів.

Інша форма графену, а саме, сульфований графен (SG), в концентрації у 50 мг/л індукував ефект гормезису на висоту стебла кукурудзи, а також сприяв вбиранню АФК, понижуючи окисний стрес, підвищував вміст розчинного білка, зменшував вміст внутрішньоклітинного Кальцію та загибель клітин у коренях. За високої концентрації у 500 мг/л похідного SG, навпаки, спостеріга-

лося стимулювання синтези АФК у коренях, пониження вмісту вільного білка у листках, підвищення активності антиоксидантних ферментів і концентрації внутрішньоклітинного Ca^{2+} , витоку електроліту та загибелі клітин у коренях, а також кількості маломолекулового діальдегіду і в коренях, і в листі [50].

Авторами Chen *et al.* [51] також підтверджено стимулювальну дію графену дозою у 50 мг/л на ріст і розвиток коренів саджанців кукурудзи. Для встановлення механізмів прояву дії наночастинок авторами проведено аналіз диференційно експресованих генів та ідентифіковано кілька таких генів чинника транскрипції, які реагують на оброблення графеном, зокрема WRKY (беруть участь в АБК-залежному шляху відповіді на абіотичний стрес, а також у регуляції росту та розвитку рослин) [79], bHLH (беруть участь у різноманітних біологічних процесах, у рості, розвитку рослин і реакціях на стрес) [80], MYB, MYB-like і NAC TF. Окрім того, за дії графену в кукурудзі виявлено диференційну експресію 4 генів, які реагують на ауксин, 5 генів, пов'язаних з гіберелінами, 6 генів, пов'язаних з жасмонатами, 1 гена, пов'язаного з саліциловою кислотою, 2 генів, що беруть участь у передачі сигналу брасиностероїдів і стриголактону. На думку авторів, ці гормони можуть утворювати складну регуляторну мережу в коренях, пов'язану з реакцією на графен [51].

За одночасної дії оксиду графену та бактерій *Rhizobium sp.* E20-8 спостерігалось пониження впливу стресу, спричиненого посухою, на сходи кукурудзи внаслідок осмотичної й антиоксидантної захисної дії оксиду графену та пом'якшення впливу наночастинок на біохемічні показники рослини за допомогою *Rhizobium sp.* E20-8 [81].

Оброблення насіння редису наночастинами вуглецю в концентрації у 80 мМ в умовах помірного сольового стресу (25 мМ NaCl) поліпшувало його проростання. За спостереженнями авторів, праймування насіння з використанням вуглецевих наночастинок також підвищувало антиоксидантну здатність насіння за рахунок накопичення антиоксидантних метаболітів — поліфенолів, флавоноїдів, поліамінів, антоціанів і проліну [82].

Таким чином, сучасні літературні дані свідчать, що вуглецеві наночастинок різного походження, зокрема фуллерен C_{60} і його полігідроксильовані похідні, вуглецеві нанотрубки та різні форми графену здатні зменшити вплив стресових чинників на організм рослин, що реалізується різними біохемічно-регуляторними шляхами.

4. ВИСНОВКИ

Цей огляд не лише розглядає та підсумовує механізми проник-

нення наночастинок вуглецю та їх загальний вплив на організм рослин, а й відкриває перспективи практичного використання різних наноалотропів вуглецю з метою захисту рослин від впливу стресових чинників довкілля. Слід зазначити, що з цією метою використовуються не тільки давно відомі наноформи вуглецю, а й їхні хемічно модифіковані водорозчинні похідні, такі як гідроксил-модифікований фуллерол, фуллеренол, відновлений оксид графену, амін-функціоналізований і сульфований графен, які переважно є менш токсичними, мають сильно виражені антиоксидантні властивості та є більш ефективними у реалізації кінцевої мети.

Використання різних вуглецевих наночастинок в умовах абіотичного стресу (посуха, засолення, вплив важких металів, збільшена лужність) і біотичного стресу (фітофтороз) за оптимального дозування їх істотно зменшує вплив негативного чинника за рахунок поліпшення осмотичної адаптації, посилення експресії гена аквапорину та змін експресії багатьох інших генів, оптимізації макроелементного складу, підвищення активності антиоксидантних і фотосинтетичних ферментів. Проте варто зазначити, що дотепер не повністю з'ясованими залишаються механізми проникнення наночастинок вуглецю у тканини рослин за позакореневих оброблень і за внесення у ґрунт або субстрат, розрізненими є дані стосовно безпечної/ефективної дози наночастинок залежно від їхніх розміру та дзета-потенціалу, виду рослини. Тому подальше вивчення впливу наночастинок вуглецю та практичного застосування їх у сільському господарстві є актуальним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. B. Lobell, and S. M. Gourджи, *Plant Physiology*, **160**, Iss. 4: 1686 (2012); <https://doi.org/10.1104/pp.112.208298>
2. D. Rawtani, G. Gupta, N. Khatri, P. K. Rao, and C. M. Hussain, *Science of The Total Environment*, **850**: 157932 (2022); [doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157932](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157932)
3. D. B. Lobell, W. Schlenker, and J. Costa-Roberts, *Science*, **333**: 616 (2011); [doi:10.1126/science.1204531](https://doi.org/10.1126/science.1204531)
4. J. L. Hatfield, K. J. Boote, B. A. Kimball, L. H. Ziska, R. C. Izaurralde, D. Ort, A. M. Thomson, and D. Wolfe, *Agron J.*, **103**: 351 (2011); [doi:10.2134/agronj2010.0303](https://doi.org/10.2134/agronj2010.0303)
5. Yu. E. Kolupaev and Yu. V. Karpets, *Fiziol. Rast. Genet.*, **49**, No 6: 463 (2017); [doi:10.15407/frg2017.06.463](https://doi.org/10.15407/frg2017.06.463)
6. M. S. Iqbal, A. K. Singh, and M. I. Ansari, *New Frontiers in Stress Management for Durable Agriculture* (Singapore: Springer: 2020), p. 35; [doi:10.1007/978-981-15-1322-0_3](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1322-0_3)
7. N. Bechtaoui, M. K. Rabiou, A. Raklami, K. Oufdou, M. Hafidi, and M. Jemo, *Front. Plant Sci.*, **12**: 679916 (2021); [doi:10.3389/fpls.2021.679916](https://doi.org/10.3389/fpls.2021.679916)

8. V. V. Kumari, P. Banerjee, V. C. Verma, S. Sukumaran, M. A. S. Chandran, K. A. Gopinath, G. Venkatesh, S. K. Yadav, V. K. Singh, and N. K. Awasthi, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, No. 15: 8519 (2022); [doi:10.3390/ijms23158519](https://doi.org/10.3390/ijms23158519)
9. N. Esmaili, G. Shen, and H. Zhang, *Front. Plant Sci.*, **13**: 1011985 (2022); [doi:10.3389/fpls.2022.1011985](https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1011985)
10. S. V. Prylutska, A. P. Burlaka, and P. P. Klymenko, I. I. Grynyuk, Y. I. Prylutsky, C. Schütze, and U. Ritter, *Cancer Nano*, **2**: 105 (2011); <https://doi.org/10.1007/s12645-011-0020-x>
11. F. J. Rodriguez-Lozano, D. Garcia-Bernal, S. Aznar-Cervantes, R. E. Ocate-Sánchez, and J. M. Moraleda, *Transl. Res.*, **166**, No. 4: 399 (2015); [doi:10.1016/j.trsl.2015.04.003](https://doi.org/10.1016/j.trsl.2015.04.003)
12. S. K. Debnath and R. Srivastava, *Front. Nanotechnol.*, **3**: 644564 (2021); [doi:10.3389/fnano.2021.644564](https://doi.org/10.3389/fnano.2021.644564)
13. H. Hu, Y. C. Ni, S. K. Mandal, V. Montana, N. Zhao, R. C. Haddon, and V. Parpura, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 4285 (2005); [doi:10.1021/jp0441137](https://doi.org/10.1021/jp0441137)
14. L. Qian, Y. Chengfei, Ch. Tao, D. Changkun, and Z. Hongtian, *AIP Advances*, **12**, No. 5: 055124 (2022); [doi:10.1063/5.0090006](https://doi.org/10.1063/5.0090006)
15. R. A. MacDonald, B. F. Laurenzi, G. Viswanathan, P. M. Ajayan, and J. P. Stegemann, *Journal of Biomedical Materials Research*, **74A**, Iss. 3: 489 (2005); [doi:10.1002/jbm.a.30386](https://doi.org/10.1002/jbm.a.30386)
16. D. K. Tripathi, S. Gaur, S. Singh, S. Singh, R. Pandey, V. P. Singh, N. C. Sharma, S. M. Prasad, N. K. Dubey, and D. K. Chauhan, *Plant Physiology et Biochemistry*, **110**: 2 (2016); [doi:10.1016/j.plaphy.2016.07.030](https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.030)
17. M. F. Serag, N. Kaji, S. Habuchi, A. Bianco, and Y. Baba, *RSC Adv.*, **3**: 4856 (2013); [doi:10.1039/c2ra22766e](https://doi.org/10.1039/c2ra22766e)
18. P. Begum, R. Ikhtiari, B. Fugetsu, M. Matsuoka, T. Akasaka, and F. Watari, *Applied Surface Science*, **262**: 120 (2012); [doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.028](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.028)
19. S. V. Prylutska, D. V. Franskevych, and A. I. Yemets, *Cytol. Genet.*, **56**, No. 4: 351 (2022); [doi:10.3103/S0095452722040077](https://doi.org/10.3103/S0095452722040077)
20. Y. Wang, Z. Shu, W. Wang, X. Jiang, D. Li, J. Pan, and X. Li, *Biol. Plant.*, **60**: 443 (2016); [doi:10.1007/s10535-016-0618-2](https://doi.org/10.1007/s10535-016-0618-2)
21. Z. Cao, H. Zhou, and L. Kong, L. Li, R. Wang, and W. A. Shen, *Nanoscale Res. Lett.*, **15**, No. 1: 49 (2020); [doi:10.1186/s11671-020-3276-4](https://doi.org/10.1186/s11671-020-3276-4)
22. M. V. Khodakovskaya, K. De Silva, A. S. Biris, E. Dervishi, and H. Villagarcia, *ACS Nano*, **6**, No. 3: 2128 (2012); [doi:10.1021/nm204643g](https://doi.org/10.1021/nm204643g)
23. S.-Y. Kwak, T. T. S. Lew, C. J. Sweeney, V. B. Koman, M. H. Wong, K. Bohmert-Tatarev, K. D. Snell, J. S. Seo, N. H. Chua, and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.*, **14**, No. 5: 447 (2019); [doi:10.1038/s41565-019-0375-4](https://doi.org/10.1038/s41565-019-0375-4)
24. T. T. S. Lew, M. H. Wong, S.-Y. Kwak, R. Sinclair, V. B. Koman, and M. S. Strano, *Small*, **14**, No. 44: e1802086 (2018); [doi:10.1002/sml.201802086](https://doi.org/10.1002/sml.201802086)
25. J. P. Giraldo, M. P. Landry, S. M. Faltermeier,; T. P. Mc Nicholas, N. M. Iverson, A. A. Boghossian, N. F. Reuel, A. J. Hilmer, F. Sen, J. A. Brew, and M. S. Strano, *Nat. Mater.*, **13**, No. 4: 400 (2014); [doi:10.1038/nmat3890](https://doi.org/10.1038/nmat3890)
26. V. Velikova, N. Petrova, L. Kovács, A. Petrova, D. Koleva, T. Tsonev, S. Taneva, P. Petrov, and S. Krumova, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 9: 4878

- (2021); doi:10.3390/ijms22094878
27. C. X. Shen, Q. F. Zhang, J. Li, F. C. Bi, and N. Yao, *Am. J. Bot.*, **97**, No. 10: 1602 (2010); doi:10.3732/ajb.1000073
 28. M. Ghasempour, A. Iranbakhsh, M. Ebadi, and Z. Oraghi Ardebili, *3 Biotech.*, **9**, No. 11: 404 (2019); doi:10.1007/s13205-019-1934-y
 29. M. C. Martínez-Ballesta, L. Zapata, N. Chalbi, and M. Carvajal, *J. Nanobiotechnol.*, **14**: 42 (2016); doi:10.1186/s12951-016-0199-4
 30. D. K. Tiwari, N. Dasgupta-Schubert, L. M. Villasecor Cendejas, J. Villegas, L. Carreto Montoya, and S. E. Borjas García, *Appl. Nanosci.*, **4**: 577 (2014); doi:10.1007/s13204-013-0236-7
 31. Y. Hao, Y. Yu, G. Sun, X. Gong, Y. Jiang, G. Lv, Y. Zhang, L. Li, Y. Zhao, D. Sun, W. Gu, and C. Qian, *Plants*, **12**, No 8: 1604 (2023); doi:10.3390/plants12081604
 32. H. C. Oliveira, A. B. Seabra, S. Kondak, O. P. Adedokun, and Z. Kolbert, *Journal of Experimental Botany*, **74**, Iss. 12: 3406 (2023); doi:10.1093/jxb/erad107
 33. K. Keita, F. C. Okafor, L. M. Nyochembeng, A. Overton, S. Vr, and J. A. Odotola, *J. Nanosci. Curr. Res.*, **3**: 123 (2018); doi:10.4172/2572-0813.1000123
 34. P. Miralles, E. Johnson, T. L. Church, and A. T. Harris, *J. R. Soc. Interface*, **9**, Iss. 77: 93514 (2012); doi:10.1098/rsif.2012.0535
 35. R. Avanası, W. A. Jackson, B. Sherwin, J. F. Mudge, and T. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, No. 5: 2792 (2014); doi:10.1021/es405306w
 36. Ch. Wang, H. Zhang, L. Ruan, L. Chen, H. Li, X.-L. Chang, X. Zhang, and S.-T. Yang, *Environ. Sci.: Nano*, **4**, No. 3: 799 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5EN00276A>
 37. C. Kole, P. Kole, K. M. Randunu, P. Choudhary, R. Podila, P. C. Ke, A. M. Rao, and R. K. Marcus, *BMC Biotechnol.*, **13**: 37 (2013); doi:10.1186/1472-6750-13-37
 38. A. He, J. Jiang, J. Ding, and G. D. Sheng, *Chemosphere*, **278**: 130474 (2021); doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130474
 39. C. Liang, H. Xiao, Z. Hu, X. Zhang, and J. Hu, *Environ. Pollut.*, **235**: 330 (2018); doi:10.1016/j.envpol.2017.12.062
 40. K. R. Guo, M. Adeel, F. Hu, Z. Z. Xiao, K. X. Wang, Y. Hao, Y. K. Rui, and X. L. Chang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, No. 6: 3197 (2021); doi:10.1166/jnn.2021.19307
 41. J. Gao, Y. Wang, K. M. Folta, V. Krishna, W. Bai, P. Indeglia, A. Georgieva, H. Nakamura, B. Koopman, and B. Moudgil, *PLoS One*, **6**, No. 5: e19976 (2011); doi:10.1371/journal.pone.0019976
 42. L. Chen, C. Wang, H. Li, X. Qu, S. Yang, and X. Chang, *Environmental Science & Technology*, **51**, No. 17: 10146 (2017); doi:10.1021/acs.est.7b00822
 43. C. Huang, T. Xia, J. Niu, Y. Yang, S. Lin, X. Wang, G. Yang, L. Mao, and B. Xing, *Angewandte Chemie*, **57**, No. 31: 9759 (2018); doi:10.1002/anie.201805099
 44. L. Chen, S. Yang, Y. Liu, M. Mo, X. Guan, L. Huang, C. Sun, S. Yang, and X. Chang, *RSC Advances*, **8**, No. 28: 15336 (2018); doi:10.1039/c8ra01753k
 45. S. Zhao, X. Zhu, M. Mou, Z. Wang, and L. Duo, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **234**: 113399 (2022); doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113399

46. Z. Zhou, J. Li, C. Li, Q. Guo, X. Hou, C. Zhao, Y. Wang, C. Chen, and Q. Wang, *Plants*, **12**, No. 9: 1738 (2023); doi:10.3390/plants12091738
47. X. Xiao, X. Wang, L. Liu, C. Chen, A. Sha, and J. Li, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **234**: 113383 (2022); doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113383
48. P. Begum, R. Ikhtari, and B. Fugetsu, *Carbon*, **49**: 3907 (2011); doi:10.1016/j.carbon.2011.05.029
49. X. Guo, J. Zhao, R. Wang, H. Zhang, B. Xing, M. Naeem, T. Yao, R. Li, R. F. Xu, Z. Zhang, and J. Wu, *PPB*, **162**: 447 (2021); doi:10.1016/j.plaphy.2021.03.013
50. W. Ren, H. Chang, and Y. Teng, *Sci. Total Environ.*, **572**: 926 (2016); doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.214
51. Z. Chen, J. Zhao, J. Song, S. Han, Y. Du, Y. Qiao, Z. Liu, J. Qiao, W. Li, J. Li, H. Wang, B. Xing, and Q. Pan, *PloS One*, **16**, No. 1: e0244856 (2021); doi:10.1371/journal.pone.0244856
52. M. R. Malekzadeh, H. R. Roosta, and H. M. Kalaji, *Sci. Rep.*, **13**: 8457 (2023); doi:10.1038/s41598-023-35725-0
53. X. Zhang, H. Cao, J. Zhao, H. Wang, B. Xing, Z. Chen, X. Li, and J. Zhang, *Physiology and Molecular Biology of Plants*, **27**: 815 (2021); doi:10.1007/s12298-021-00979-3
54. S. Zhao, Q. Wang, Y. Zhao, Q. Rui, and D. Wang, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **39**, No. 1: 145 (2015); doi:10.1016/j.etap.2014.11.014
55. S. Dong, X. Jing, S. Lin, K. Lu, W. Li, J. Lu, M. Li, S. Gao, S. Lu, D. Zhou, C. Chen, B. Xing, and L. Mao, *Environ. Sci. Technol.*, **56**, No. 17: 12179 (2022); doi:10.1021/acs.est.2c01926
56. S. Wang, Y. Liu, X. Wang, H. Xiang, D. Kong, N. Wei, W. Guo, and H. Sun, *Sci. Rep.*, **13**, No. 1: 2650 (2023); doi:10.1038/s41598-023-29725-3A
57. F. S. Mirza, Z. E. Aftab, M. D. Ali, A. Aftab, T. Anjum, H. Rafiq, and G. Li, *Front Plant Sci.*, **13**: 1040037 (2022); doi:10.3389/fpls.2022.1040037
58. S. Liu, H. Wei, Z. Li, S. Li, H. Yan, Y. He, and Z. Tian, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, No. 4: 2695 (2015); doi:10.1166/jnn.2015.9254
59. Q. Zhou, and X. Hu, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, No. 4: 2022 (2017); doi:10.1021/acs.est.6b05591
60. J. Du, T. Wang, Q. Zhou, X. Hu, J. Wu, G. Li, G. Li, F. Hou, and Y. Wu, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **192**: 110304 (2020); doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110304
61. D. Bradshaw and K. Hardwick, *Biological Journal of the Linnean Society*, **37**, Iss. 1–2: 137 (1989); https://doi.org/10.1111/j.1095-8312.1989.tb02099.x
62. Z. Chen and D. E. Soltis, *Plant, Cell and Environment*, **43**: 2827 (2020); doi:10.1111/pce.13922
63. G. R. Cramer, K. Urano, S. Delrot, M. Pezzotti, and K. Shinozaki, *BMC Plant Biol.*, **11**: 163 (2011); doi:10.1186/1471-2229-11-163
64. S. Fahad, A. A. Bajwa, U. Nazir, S. A. Anjum, A. Farooq, A. Zohaib, S. Sadia, W. Nasim, S. Adkins, S. Saud, M. Z. Ihsan, H. Alharby, C. Wu, D. Wang, and J. Huang, *Front. Plant Sci.*, **8**: 1147 (2017); doi:10.3389/fpls.2017.01147
65. H. Aguirre-Becerra, A. A. Feregrino-Pérez, K. Esquivel, C. E. Perez-Garcia, M. C. Vazquez-Hernandez, and A. Mariana-Alvarado, *Front. Plant Sci.*, **13**:

- 1023636 (2022); doi:10.3389/fpls.2022.1023636
66. S. C. Arruda, A. L. Silva, R. M. Galazzi, R. A. Azevedo, and M. A. Arruda, *Talanta*, **131**: 693 (2015); doi:10.1016/j.talanta.2014.08.050
67. J. Wohlmuth, D. Tekielska, J. Čechová, and M. Baránek, *Plants*, **11**, No. 18: 2405 (2022); doi:10.3390/plants11182405
68. S. Samadi, M. J. Saharkhiz, M. Azizi, L. Samiei, A. Karami, and M. Ghorbanpour, *Industrial Crops and Products*, **165**: 113424 (2021); doi:10.1016/j.indcrop.2021.113424
69. M. Hatami, J. Hadian, and M. Ghorbanpour, *J. Hazard Mater.*, **324**, Pt. B: 306 (2017); doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.064
70. Y. González-García, G. Cadenas-Pliego, Á. G. Alpuche-Solís, R. I. Cabrera, and A. Juárez-Maldonado, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, **11**, No. 5: 1080 (2021); doi:10.3390/nano11051080
71. A. Subotić, S. Jevremović, S. Milošević, M. Trifunović-Momčilov, M. Đurić, and Đ. Koruga, *Plants (Basel)*, **11**, No. 21: 2810 (2022); doi:10.3390/plants11212810
72. C. Ozfidan-Konakci, F. N. Alp, B. Arikan, M. Balci, Z. Parmaksizoglu, E. Yildiztugay, and H. Cavusoglu, *Physiol. Plant*, **174**, No. 3: e13720 (2022); doi:10.1111/ppl.13720
73. F. Shafiq, M. Iqbal, M. Ali, and M. A. Ashraf, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **211**: 111901 (2021); doi:10.1016/j.ecoenv.2021.111901
74. M. Borišev, I. Borišev, M. Župunski, D. Arsenov, S. Pajević, Ž. Čurčić, J. Vasin, and A. Djordjevic, *PLoS One*, **11**: e0166248 (2016); doi:10.1371/journal.pone.0166248
75. M. Farooq, A. Wahid, N. Kobayashi, D. Fujita, and S. M. A. Basra, *Agronomy for Sustainable Development*, **29**: 185 (2009); doi:10.1051/agro:2008021
76. J. L. Xiong, J. Li, H. C. Wang, C. L. Zhang, and M. S. Naeem, *Plant Physiol. Biochem.*, **129**: 130 (2018); doi:10.1016/j.plaphy.2018.05.026
77. H. Kong, X. Meng, N. A. Akram, F. Zhu, J. Hu, and Z. Zhang, *Plants (Basel)*, **12**, No. 6: 1417 (2023); doi:10.3390/plants12061417
78. J. L. Xiong and N. Ma, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**: 15304 (2022); doi:10.3390/ijms232315304
79. P. Wang, E. Lombi, F. J. Zhao, and P. M. Kopittke, *Trends Plant Sci.*, **21**: 699 (2016); doi:10.1016/j.tplants.2016.04.005
80. T. Zhang, W. Lv, H. Zhang, L. Ma, P. Li, L. Ge, and G. Li, *BMC Plant Biology*, **18**: 235 (2018); doi:10.1186/s12870-018-1441-z
81. T. Lopes, C. Cruz, P. Cardoso, R. Pinto, P. A. A. P. Marques, and E. A. Figueira, *Nanomaterials (Basel)*, **11**, No. 3: 771 (2021); doi:10.3390/nano11030771
82. R. F. Halawani, H. AbdElgawad, F. A. Aloufi, M. A. Balkhyour, A. Zrig, and A. H. Hassan, *Frontiers in Plant Science*, **14**: 1158031 (2023); doi:10.3389/fpls.2023.1158031