

Introducció

Les **nanopartícules (NPs)** són partícules microscòpiques amb una mida < 100 nm. Distingim entre les NPs naturals (per erupcions volcàniques, incendis, erosió, etc.), les NPs antropogèniques emeses no intencionadament (per la combustió del carbó, trànsit i processos industrials) i les NPs dissenyades (amb base de carboni, metàl·liques i òxido-metàl·liques). S'utilitzen en gran quantitat de productes (neumàtics, cosmètics, protectors solars, detergents, etc.) i, per tant, es poden incorporar a l'ambient per rentat, per desprendiment durant el seu ús o durant la seva fabricació, transport i manipulació^{1,2}.

Factors importants per considerar l'impacte de les NPs en el medi

Solubilitat i mobilitat
↑ S/V
↑ llocs reactius a la superfície

Organismes que interactuen fortament amb el medi que els envolta, com les algues, plantes i fongs, es veuran afectats com a resultat de l'exposició a les NPs^{1,3}.

El nano-ZnO és una nanopartícula òxido-metàl·lica molt important comercialment per les seves propietats fisicoquímiques que el fan útil per a moltes aplicacions com a protector solar (absorbeix raigs UV), en la degradació fotocatalítica de contaminants orgànics en remediació, com a sensor de gasos per detectar contaminants i gasos tòxics, en recobriments i pintures, com a antibiòtic, etc. Però, tot i que el Zn és un element essencial (micronutrient), és tòxic a nivells elevats⁴.

Fitotoxicitat de les NPs de ZnO

1 Efectes en part aèria

- Retard en el creixement i atrofia (síntomes generals de la fitotoxicitat per Zn²⁺)⁴.
- ↓ Biomassa a mesura que ↑ [ZnO] (en *Fagopyrum esculentum*⁵, *Lolium perenne*⁶, *Cucurbita pepo*⁷ i *Brassica juncea*⁴). (Fig. 1)
- Creixement retardat plantules i inhibició del creixement (en *Lolium perenne*⁶ i *Arabidopsis thaliana*⁸).
- ↓ Longitud brots (en *Brassica juncea*⁴).
- ↓ Clorofil·la i fotosíntesi → Clorosis (en *Brassica juncea*⁴ i *Pisum sativum*⁹).
- Tolerància: no clorosis, necrosis, atrofia ni marcimant (en *Glycine max*¹⁰).



Fig. 1. Efecte de les NPs de ZnO en les plantes de *Brassica juncea* (a) i efecte en la longitud dels brots (b), de les arrels (c) i en les fulles (d) en el control i les plantes tractades. I, control; II, 200 mg/L; III, 500 mg/L; IV, 1000 mg/L; V, 1500 mg/L després de 96h.

2 Efectes en translocació

Factor de translocació (FT) = [Zn als brots] / [Zn als arrels]

- Sí hi ha translocació:
 - En *Fagopyrum esculentum* (FT de 0'10 - 0'15, valor relativament alt)⁵.
 - En *Pisum sativum*. El FT era de 0,51 a 250 mg/L i de 0,35 a 500 mg/L⁹.
- No hi ha translocació:
 - En *Lolium perenne*. Explicacions: (1) les NPs de ZnO s'adherien a la superfície de les arrels i només unes poques arribaven als conductes vasculars; (2) les NPs de ZnO són més difícils de transportar que l'ió Zn²⁺ → difícil arribada als brots⁶.
 - En *Prosopis juliflora-velutina* (FT ↓). Explicació: el Zn és un element requerit per una gran quantitat d'enzims, molts dels quals són utilitzats a les mateixes arrels de les plantes¹¹.

Translocació ↓ a mesura que ↑ [ZnO] per agregació de partícules i adsorció a la superfície de les arrels.

3 Efectes en germinació

Inhibició en *Arabidopsis thaliana* a totes les [ZnO]⁸
↓
La coberta de la llavor té porus amb permeabilitat selectiva que limiten la interacció medi-planta. Però els espais intercel·lulars del parequima de la coberta (<10 µm) poden facilitar el transport de nutrients i partícules petites cap a l'embrió.

No afectació en *Raphanus sativus*, *Brassica napus*, *Lolium perenne*, *Lactuca sativa*, *Cucumis sativus*¹², *Cucurbita pepo*⁷, *Glycine max*¹⁰
↓
La coberta de les llavors va protegir l'embrió

4 Efectes en arrels

- Agregació en fase aquosa: Per la mida petita i l'elevada energia superficial de les NPs⁶.
- Inhibició creixement radicular a l'adherir-se les NPs a la superfície de l'arrel, omplint les criptes epidèrmiques en *Fagopyrum esculentum*⁵ i *Brassica juncea*⁴ = ↓ absorció d'aigua i minerals = ↓ creixement planta
- Menor acumulació de Zn en arrels a mesura que ↑ [ZnO] al disminuir la disponibilitat de les NPs per l'agregació (en *Glycine max*¹⁰ i *Prosopis juliflora-velutina*¹¹).
- Encongiment dels àpexs i cilindre vascular, trencament epidèrmic i còfia, cèl·lules epidèrmiques i corticals vacuolitzades i col·lapsades a [ZnO] i [Zn²⁺] (en *Lolium perenne*)⁶. (Fig. 2)
- Presència NPs de ZnO en les cèl·lules endodèrmiques i vasculars (Fig. 3) → NPs de ZnO poden entrar a les cèl·lules i passar al feix vascular, movent-se via plasmodesmes (en *Lolium perenne*)⁶.
 - Les NPs basades en metalls, com el nano-ZnO, poden ↑ permeabilitat i fer forats en paret cel·lular bacteriana¹³.
- Presència de Zn²⁺ als teixits (en *Glycine max*¹⁰ i *Prosopis juliflora-velutina*¹¹, *Parkinsonia florida* i *Salsola tragus*¹⁴). Raons: (1) dissolució de les NPs en la rizosfera de les plantes i (2) NPs internalitzades i destruïdes a l'interior de la planta.
- Danys oxidatius:
 - Per radicals hidroxils causats pel Zn²⁺ alliberat de les NPs de ZnO → Dany al DNA → Possible afectació de l'estabilitat genètica (en *Glycine max*¹⁰).
 - Per ROS (H₂O₂, O₂, superòxids, etc.) → Peroxidació de lípids (en *Brassica juncea*)⁴. Dany oxidatiu evitat perquè és hiperaccumuladora:
 - ↑ activitat enzims antioxidants (catalasa, ascorbat peroxidasa, superòxid dismutasa i glutatíon reductasa)
 - ↑ prolina: aminoàcid quelant de metalls i protector de danys cel·lulars provocats per les ROS.
- Increment de l'elongació de l'arrel (en *Pisum sativum*)⁹
- Cap afectació (en *Cucurbita pepo*)⁷

Inhibició depèn de la mida de la partícula^{8, 12}
Toxicitat depèn també de l'espècie vegetal¹⁰

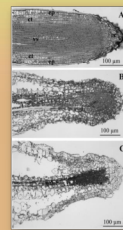


Fig. 2. Imatge de microscopi òptic de la secció longitudinal dels àpex de les arrels primàries de *L. perenne* sota el tractament control (A); 1000 mg/L ZnO NPs (B); 1000 mg/L Zn²⁺ (C). cc: còfia, ep: epidermis, ct: còrtex, vs: cilindre vascular.

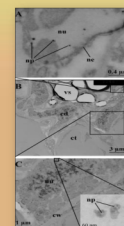


Fig. 3. Imatge de TEM que mostra la presència de NPs cobertes per citoplasma en les cèl·lules endodèrmiques i vasculars de l'arrel de *L. perenne* sota el tractament de NPs de ZnO. A: augment d'una cèl·lula vascular; B: secció transversal de l'arrel; C: augment d'una cèl·lula endodèrmica.

5 Toxicitat per dissolució?

La toxicitat de les NPs de ZnO es deu a la seva dissolució i alliberament d'ions tòxics?

Lolium perenne:
Quantitat Zn²⁺ de la solució de nano-ZnO < Quantitat tòxica mínima⁶

Arabidopsis thaliana:
Toxicitat NPs ZnO > Toxicitat Zn soluble (ZnCl₂)⁸

Fitotoxicitat no es deu ÚNICAMENT a la dissolució, les NPs també contribueixen

Conclusions

Gran variabilitat d'efectes

Fitotoxicitat de les NPs depèn de les característiques pròpies de les partícules (mida, forma, composició) i de l'espècie que tractem.

Poca informació sobre la transmissió de NPs per la xarxa tròfica

Hi ha espècies que poden incorporar les NPs de ZnO mantenint la seva estructura, en altres es troba en forma de Zn²⁺, el qual és tòxic a ↑ concentracions, tant en plantes com en animals i humans. La transmissió per la xarxa també és important en aquells casos on les NPs de ZnO s'afegeixen com a fertilitzant en espècies de cultiu per compensar la deficiència de Zn o la manca de biodisponibilitat d'aquest ja que aquests productes seran després consumits.

Bibliografia

[1] Sparavito, A., Lazzaró, R., "Nanoparticles - Industrial Toxicity: Focus on Plants". Book: Effects of Nanomaterials. Khan, M. A., Arif, I. A., Shujaib. Bentham Science Publishers. 3 - 27 (2013). [2] Oberdorster, G., Oberdorster, E., Oberdorster, J., Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. Environmental Health Perspectives. 113, 823 - 839 (2005). [3] Navarro, E., Bazo, A., Bafra, R., Martinez, N. B., Filar, J., Miao, A., Qadq, A., Sornich, F. R., Stig, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. Ecotoxicology. 17, 372 - 386 (2008). [4] Rao, S., Shekawat, G.S. Toxicity of ZnO engineered nanoparticles and evaluation of their effect on growth, metabolism and tissue specific accumulation in Brassica juncea. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2, 305 - 314 (2014). [5] Lee, S., Kim, S., Lee, J., Assessment of phytotoxicity of ZnO NPs on a medicinal plant, *Fagopyrum esculentum*. Environmental Science and Pollution Research. 20, 848-854 (2013). [6] Lin, D., King, B. Root Uptake and Phytotoxicity of ZnO Nanoparticles. Environmental Science and Technology. 42, 5380 - 5385 (2008). [7] Sampathkumar, D., Srinivas, S., White, Jason C. Arsenic-Dependent Phytotoxicity of Nanoparticles to Plants. Environmental Science and Technology. 43, 9473 - 9479 (2009). [8] Lee, C.W., Maheshwari, S., Zedrow, K., Dong, L., You, Y., Chang, Bream, J., Alvarez, P.J.J. Developmental Phytotoxicity of Metal Oxide Nanoparticles to *Arabidopsis thaliana*. Environmental Toxicology and Chemistry. 29, 649 - 675 (2010). [9] Malabarino, A., Praska Vidova, I. R., Bonafantini, S., Ricci, C., Wu, Z., Garcia-Torres, J. L. Physiological effects of nanoparticulate ZnO in green peas (*Pisum sativum* L.) cultivated in soil. The Royal Society of Chemistry. 6, 132-138 (2013). [10] Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hernandez-Viciana, J.A., Castillo-Michel, H., Balle, C.E., Perillo-Vieira, J.R., Garcia-Torres, J.L. Evidence of the Differential Bio-Transformation and Genotoxicity of ZnO and CdO₂ Nanoparticles on Soyabean (*Glycine max*) Plants. Environmental Science and Technology. 44, 7313 - 7320 (2010). [11] Hernandez-Viciana, J.A., Castillo-Michel, H., Soriano, A.D., Heredia-Vidua, J.R., Garcia-Torres, J.L. Spectroscopic verification of zinc accumulation and distribution in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina* (velvet mesquite) treated with ZnO nanoparticles. Chemical Engineering Journal. 170, 346 - 352 (2011). [12] Lin, D., King, B. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. Environmental Pollution. 150, 243 - 250 (2007). [13] Stomov, K.C., Klenger, R.L., Martin, G.L. Metal-Die Nanoparticles in Bactericidal Agents. Langmuir. 28, 6679 - 6688 (2012). [14] De la Rosa, G., Lopez-Moreno, M.L., Hernandez-Viciana, J.A., Morales, M.D., Perillo-Vieira, J.R., Garcia-Torres, J.L. Toxicity and biotransformation of ZnO nanoparticles in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina*. Soya bean and *Parkinsonia florida*. 8, 492 - 508 (2011).