

Les nanopartícules, contaminants del futur.

Cristina Caldelas Molina



La Dra. Cristina Caldelas i el Prof. Josep Lluís Araus de la Secció de Fisiologia Vegetal investiguen l'impacte mediambiental de les nanopartícules a través del seu efecte tòxic i acumulació en les plantes aquàtiques.

Què són les nanopartícules?

Els nano-objectes són petits trossos de material que mesuren entre 1 i 100 nanòmetres (és a dir, 0.0000001 metres) en al menys una de les seves dimensions. La seva mida reduïda fa que tinguin una superfície molt gran en relació al seu volum. Això els confereix propietats fisicoquímiques diferents de les substàncies de què estan fetes. Per exemple la seva reactivitat, conductivitat elèctrica i propietats òptiques poden ser millors que les dels materials convencionals. L'ús de nano-objectes ens ha permès crear nous productes de gran valor terapèutic i comercial.

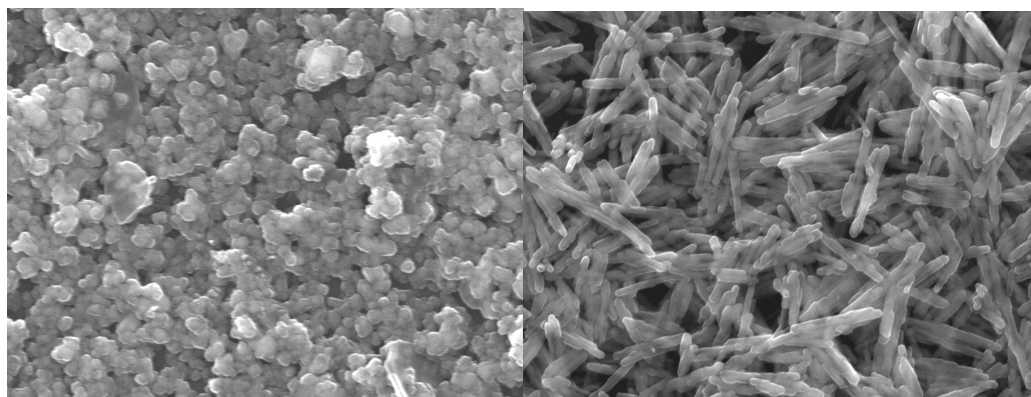


Figura 1: Les nanopartícules i altres nano-objectes poden tenir diferents mides, formes i composició, segons l'aplicació desitjada.

Els nano-objectes es classifiquen segons la seva forma i mida, ja que aquestes són molt importants per definir les seves propietats. Les nanopartícules són els nano-objectes més petits, que tenen totes tres dimensions en l'escala nano. Si ens les mirem amb un microscopi prou potent, descobrirem que es presenten en formes molt variades: esferes, cubs, hexàgons, estrelles, i fins i tot flors. La composició química de les nanopartícules també pot ser molt diversa. Les més comunes estan fetes de metalls o els seus òxids, o bé de carboni. Però també en trobem d'argila, sílice, liposomes, polímers, etc. A més de les nanopartícules, també es fabriquen nano-objectes que tenen dues dimensions en l'escala nano (nanofibres) o fins i tot només una (nanoplaques).

Les nanopartícules metàl·liques. Per què s'utilitzen?

Les nanopartícules metàl·liques estan fetes de metalls com ara el coure, el ferro, la plata, l'or, el titani, i el zinc. Els metalls es poden utilitzar sols, en forma d'òxids o sulfurs, o en combinació amb components orgànics, grafè, etc. Les nanopartícules metàl·liques són, amb diferència, els nanomaterials més utilitzats a tot el món. Tenen excel·lents propietats cicatritzants, antimicrobianes, antifúngiques, antivirals, insecticides i acaricides. Nombrosos cosmètics i medicaments contenen nanopartícules metàl·liques com a excipients, per millorar l'estètica del producte (per exemple, evitar deixar residus blancs a la pell), per filtrar els rajos solars, per fer arribar els principis actius dins les cèl·lules, etc. Igualment els trobem a productes alimentaris, tractaments de la roba, pintures, i molts altres productes al voltant nostre. Als cultius s'utilitzen com a fertilitzants d'alliberació lenta, ja que milloren el creixement, la producció i la germinació de llavors. L'ús de nanopartícules ha permès millorar l'eficiència de les plaques solars, i de productes electrònics com ara memòries, sensors, i molts altres. Fins i tot es fan servir en el tractaments d'aigües contaminades. En resum, les aplicacions de les nanopartícules metàl·liques són tan nombroses que avui dia costa de trobar una indústria on no s'utilitzin de manera habitual i creixent.



Figura 2: Les nanopartícules d'òxid de zinc s'utilitzen a molts protectors solars per la seva capacitat per reflectir la llum ultraviolada.

Les nanopartícules metàl·liques i el medi ambient

L'alliberament de grans quantitats de nanopartícules metàl·liques al medi ambient tindrà conseqüències impredecibles. Els ecosistemes aquàtics són els que tenen més risc d'estar exposats a les nanopartícules metàl·liques, ja que reben les descàrregues del clavegueram, residus industrials i lixiviats de l'agricultura. Tanmateix, el destí final i comportament d'aquests nanomaterials als ecosistemes aquàtics encara són poc coneguts. És especialment urgent entendre l'absorció, toxicitat i acumulació de les nanopartícules en les plantes aquàtiques, deguda la gran importància del paper que juguen als ecosistemes. Són indispensables per la fauna no tan sols per ser els productors primaris d'oxigen i aliment, sinó també perquè proporcionen refugi, llocs per niar i posar ous, i el substrat on es fixen els organismes sèssils (és a dir, que no es desplacen). A més compleixen altres funcions essencials per l'ecosistema com ara establir els marges en front de les crescudes, purificar l'aigua i participar en el cicle dels nutrients. Per tant els contaminants que afecten les plantes aquàtiques poden entrar en la cadena alimentària, reduir la biodiversitat dels ambients aquàtics, i minvar la qualitat de l'aigua, amb conseqüències severes per la salut humana i ambiental. Les plantes aquàtiques també poden acumular metalls, una capacitat que s'utilitza àmpliament en sistemes de purificació d'aigua. Encara no sabem del cert si les plantes acumulen nanopartícules metàl·liques de la mateixa manera, ni quines conseqüències tindrà la seva presència en el rendiment de les tecnologies de remediació basats en plantes.



Figura 3. L'alliberament de grans quantitats de nanopartícules al medi aquàtic podria tenir conseqüències greus per la salut humana i mediambiental, que avui dia són impredecibles.

HO SABIES?

El coneixement científic té una forta relació amb la regulació mediambiental i la nostra seguretat. La Comissió Europea ha reconegut en diversos informes que les nanopartícules metàl·liques són un risc potencial per la nostra salut i pel medi ambient. Però la manca de coneixement sobre el seu comportament i destí final als ecosistemes està alentint el desenvolupament d'eines per l'avaluació de riscos mediambientals, i l'establiment de límits de descàrrega. Per tant, les nanopartícules encara estan sotmeses a la mateixa regulació que els elements o compostos químics dels quals estan fetes, tot i tenir propietats marcadament diferents. La Directiva Marc de l'Aigua, que recull aquesta normativa, s'aplica a tota la Unió Europea.

Problemes a resoldre

Amb una producció global estimada de >1.4 milions de tones per any, les nanopartícules d'òxid de zinc són les més abundants de les nanopartícules metàl·liques, i ja es mesuren en concentracions d'aproximadament 1 mg per litre a les aigües superficials. Estudis recents han posat de manifest alguns efectes tòxics de les nanopartícules d'òxid de zinc en plantes aquàtiques. Sabem que aquestes nanopartícules poden causar reducció del creixement, disminució del contingut de clorofil·la, acumulació de zinc en els teixits i també estrès oxidatiu, una condició que es produeix quan s'acumulen formes tòxiques d'oxigen dintre de les cèl·lules. Tanmateix, el número i abast d'aquests estudis científics és encara reduït. Que en tinguem constància, s'han publicat fins ara sis articles sobre l'efecte de les nanopartícules d'òxid de zinc en plantes aquàtiques. A més, aquests estudis contenen informació limitada sobre només set espècies, de les quals la major part corresponen a plantes submergides o surants de petita mida (lleties d'aigua de diverses espècies, *Salvinia natans* i *Hydrilla verticillata*). Aquestes espècies resulten fàcils de cultivar en laboratori, però el seu interès per sistemes de purificació, estabilització dels marges, suport a la biodiversitat, etc. és inferior al d'altres espècies de mida més gran que anomenem helòfits. Els helòfits són les plantes aquàtiques que es troben als marges de rius, llacs i estanys, i que tenen les tiges, fulles i flors fora de l'aigua mentre mantenen les arrels submergides. Exemples són el jonc, la boga, el lliri groc i el canyís. La toxicitat i acumulació de les nanopartícules de zinc en aquestes plantes clau per la salut dels ecosistemes aquàtics és pràcticament desconeguda.



Figura 4. Els helòfits són plantes aquàtiques que només tenen les arrels submergides, i són essencials per mantenir la biodiversitat i la qualitat de l'aigua.



El que fem

Per donar resposta als buits de coneixement esmentats anteriorment, hem centrat la nostra recerca en estudiar la toxicitat de les nanopartícules d'òxid de zinc en helòfits. Hem posat en marxa una sèrie d'experiments tant de laboratori com de camp, on cultivem diverses espècies d'helòfits en presència de nanopartícules d'òxid de zinc. Per entendre la influència de la mida i forma de les nanopartícules en la seva toxicitat, hem utilitzat nanopartícules de diferents mides, nanofibres, i òxid de zinc que no és nano i els estem comparant. Amb aquests experiments esperem ser capaços de respondre a moltes preguntes bàsiques sobre les nanopartícules d'òxid de zinc:

PREGUNTES QUE VOLEM RESPONDRE

- **Toxicitat:** Són les nanopartícules tòxiques pels helòfits? A quina concentració? Quina influència té la mida i forma de les nanopartícules en la seva toxicitat?
- **Mecanismes d'acció:** Quins efectes causen? Què és el que causa els efectes tòxics, les nanopartícules o el zinc que desprenen en dissoldre's?
- **Destí final i comportament al medi:** Es dissolen més en presència de plantes? Quant triguen a dissoldre's? Poden entrar senceres dintre la planta? I dintre les cèl·lules?
- **Remediació:** Quines plantes resisteixen millor les nanopartícules d'òxid de zinc? Quines les acumulen més, o acumulen més el zinc que desprenen? Es poden recuperar les nanopartícules o el zinc acumulats per les plantes?

La nostra metodologia es basa en realitzar un estudi el més complet possible de la fisiologia de les plantes sotmeses als efectes de les nanopartícules que estem avaluant. D'aquesta manera guanyem una visió de conjunt sobre seva toxicitat. Mentre les plantes estan vives, utilitzem diversos instruments per mesurar la capacitat de les plantes per captar la llum i assimilar el diòxid de carboni de l'atmosfera. També estimem el contingut de clorofil·les de les fulles i la quantitat d'aigua que les plantes absorbeixen i transpiren. Quan finalitza l'experiment, mostregem les plantes i avaluem el seu creixement mesurant l'alçada de les tiges, longitud de les arrels, i pes. Prenem petits talls de les arrels per veure al microscopi i estudiar els canvis en l'estructura de les cèl·lules i la possible presència de nanopartícules o cúmuls de zinc. Finalment, analitzem petites mostres de les plantes i les solucions on han crescut per quantificar el zinc alliberat per les nanopartícules, l'acumulació i distribució de zinc en les plantes, i el seu contingut d'altres nutrients. En total podem arribar a recollir dades de més de 80 variables en un sol experiment! Com que fa poc temps que hem engegat aquesta línia, la nostra recerca encara està en marxa. Estem recollint dades dels primers experiments i mirant d'entendre què signifiquen i com es relacionen entre sí. Però esperem que molt aviat serem capaços donar resposta a bona part dels interrogants pendents, i contribuir a que es pugui desenvolupar una regulació específica per les nanopartícules.

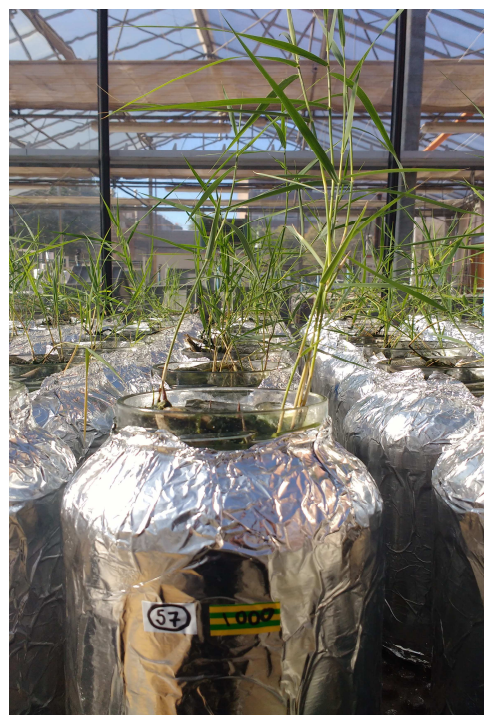


Figura 5. Un dels nostres experiments d'hivernacle. En primer pla, una planta de canyís tractada amb 1000 mil·ligrams per litre de nanopartícules d'òxid de zinc.

"This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie Grant Agreement No. [704957]."



Bibliografia:

- Boxall AB, Tiede K, Chaudhry Q. (2007). Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health? *Nanomedicine* 2:919-27.
- Dasgupta N, Ranjan S, Ramalingam C. (2017). Applications of nanotechnology in agriculture and water quality management. *Environ Chem Lett* 15: 591-605.
- De la Calle I, Menta M, Klein M, Seby F. (2017). Screening of TiO₂ and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS and ICP-OES). *Talanta* 171: 291-306.
- Feng L, Niu MS, Wen ZC, Hao XT. (2018). Recent Advances of Plasmonic Organic Solar Cells: Photophysical Investigations. *Polymers* 10: 123.
- Hu CW, Liu X, Li XL, Zhao YJ. (2014). Evaluation of growth and biochemical indicators of *Salvinia natans* exposed to zinc oxide nanoparticles and zinc accumulation in plants. *Environ Sci Pollut R* 21: 732-739.
- ISO/TS 80004. (2015). Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects. Int Org Standardization.
- Kunhikrishnan A, Shon HK, Bolan NS, El Saliby I, Vignes-waran S. (2015). Sources, distribution, environmental fate, and ecological effects of nanomaterials in wastewater streams. *Crit Rev Env Sci Technol* 45: 277-318.
- Rajakumar G, Rahuman AA, Velayutham K, Ramyadevi J, Jeyasubramanian K, Marikani A, Elango G, Kamaraj C, Santhoshkumar T, Marimuthu S. (2013). Novel and simple approach using synthesized nickel nanoparticles to control blood-sucking parasites. *Vet Parasitol* 191: 332-339.
- Rajendran NK, Kumar SSD, Houreld NN, Abrahamse H. (2018). A review on nanoparticle based treatment for wound healing. *J Drug Deliv Sci Technol* 44: 421-430.
- Park HJ, Jo Y, Cho MK, Woo JY, Jeong Y, Kim D, Lee SY, Choi Y, Jeong S. (2018). Highly durable Cu-based electrodes from a printable nanoparticle mixture ink: flash-light-sintered, kinetically-controlled microstructure. *Nanoscale* 10: 5047-5053.
- SCENIHR. Opinion on the appropriateness of the risk assessment methodology in accordance with the technical guidance documents for new and existing substances for assessing the risks of nanomaterials. (2007). European Commission.
- Song U, Lee S. (2016). Phytotoxicity and accumulation of zinc oxide nanoparticles on the aquatic plants *Hydrilla verticillata* and *Phragmites australis*: leaf-type-dependent responses. *Environ Sci Pollut R* 23: 8539-8545.
- Torbati S, Khataee A, Saadi S. (2017). Comparative phytotoxicity of undoped and Er-doped ZnO nanoparticles on *Lemna minor* L.: changes in plant physiological responses. *Turk J Biol* 41: 575-586.
- Vincent M, Duval RE, Hartemann P, Engels-Deutsch M. (2018). Contact killing and antimicrobial properties of copper. *J Appl Microbiol* 124: 1032-1046.
- Zhang D, Hua T, Xiao F, Chen C, Gersberg RM, Liu Y, Stuckey D, Ng WJ, Tan SK. (2014). Phytotoxicity and bioaccumulation of ZnO nanoparticles in *Schoenoplectus tabernaemontani*. *Chemosphere* 120: 211-219.