

AGRICULTURE AND THE IMPORTANCE OF ZINC COMPOUNDS AND ZINC NANOPARTICLES IN PLANTS

Daniela-Georgiana CIOBANU

West University of Timisoara, Faculty of Chemistry, Biology, Geography, Department of Biology-Chemistry, Pestalozzi 16, Timișoara

*Corresponding author e-mail: daniela.ciobanu98@e-uvv.ro

ABSTRACT

Nanotechnology has a significant impact on agriculture in the last decade. The use of nanoparticles aims to increase crop productivity by increasing the availability of minerals in soil. The widespread use of nanoparticles can lead to phytotoxicity phenomena, but the research direction in recent years is focused on balancing positive and negative effects. Nano-ZnO is widely used in agriculture, with zinc having multiple functions in the plant cell, such as: it regulates the protein, lipid, carbohydrate, and nucleic acid metabolism, is a cofactor for many enzymes, including enzymes responsible for photosynthesis, is a key element in biomembranes and so on. Nano-ZnO can be toxic, in which case ferric chlorosis most often occurs.

KEY WORDS: *zinc oxide, nanoparticles, chlorosis, agriculture, nano-fertilizers*

Practicile agricole au suferit modificări semnificative în ultimii ani. Nanotehnologia are un impact foarte mare asupra agriculturii. Direcția de cercetare din ultimii ani se îndreaptă către nanoparticule deoarece acestea măresc disponibilitatea nutrienților din sol.

Nanoparticulele sunt reprezentate de agregate atomice sau moleculare, de dimensiuni mai mici de 100 nm. Nanoparticulele sunt, de fapt, derivate din modificarea proprietăților moleculare și atomice ale substanțelor de bază (Sabir et al., 2014). Dintre nanoparticulele utilizate în agricultură, cele mai frecvente sunt cele pe bază de oxizi metalici (oxidul de zinc-ZnO, oxidul de cobalt-CoO, oxidul de cadmiu-CdO, oxidul de magneziu-MgO etc.). Oxidul de zinc este utilizat în foarte multe domenii datorită proprietăților sale specifice. Foarte multe domenii, precum industria plasticurilor, industria cosmeticelor, agricultura etc., utilizează oxidul de zinc ca aditiv. Fiind atât de utilizat, oxidul de zinc poate ajunge în mediu, unde se poate acumula și poate determina

aparitia fenomenelor de fitotoxicitate. În agricultură, oxidul de zinc este utilizat în concentrații adecvate pentru sporirea producției culturilor de diverse plante, în special de *Poaceae*.

1. Zincul și alți micronutrienți

Micronutrienții sunt substanțe vitale pentru lumea vie. Zincul, alături de cupru, fier, magneziu, cadmiu, cobalt etc., reprezintă substanțe esențiale atât în cazul plantelor, cât și al animalelor (Gupya & Kalra, 2006). Zincul este singurul metal prezent în toate cele șase clase de enzime (oxidoreductaze, transferaze, hidrolaze, liaze, izomeraze, ligaze). Este un element esențial pentru animale și plante. După azot, fosfor și potasiu, zincul este considerat ca fiind al patrulea cel mai important nutrient care limitează producția culturilor (Prasad, 2012; Datcu et al, 2019a).

Zincul are funcții de bază în plante. Este element de structură pentru unele enzime asociate cu proteosinteza și procesele energetice. Zincul este necesar pentru menținerea integrității biomembranelor și de asemenea, joacă un rol important în dezvoltarea organelor. Ionii de zinc pot avea atât efecte pozitive, cât și efecte toxice asupra celulelor vegetale. Zincul intervine în activarea multor enzime cum ar fi: ARN polimeraza, superoxid dismutaza, alcool dehidrogenaza, anhidraza carbonică. Participă și la metabolismul carbohidraților, lipidelor și ai acizilor nucleici. Ionii de zinc face parte și din familia factorilor transcripționali "zinc fingers" care controlează proliferarea și diferențierea celulară. Pe lângă aceste funcții zincul mai intervine și în dezvoltarea cloroplastelor, în "reciclarea" proteinei D1, participând astfel la repararea și mentenanța Fotosistemului II (Palmer & Guerinot, 2009). Oxidul de zinc participă la reglarea hormonală, modificând nivelul de auxine prin biosinteza de triptofan (Garcia-Lopez et al., 2018). Zincul protejează organitele celulare de acțiunea speciilor reactive de oxigen și intervine și în alte mecanisme de apărare ale organismului (Singh et al., 2013).

Zincul se regăsește în sol sub formă de oxizi, sulfati, sulfuri, carbonați, silicați și fosfați. Alte surse de zinc pot fi: procesele atmosferice (incendii, erupții vulcanice), procese biotice (descompunere) și în cele din urmă activitatea antropică.

Principalul factor care influențează distribuția zincului în sol este pH-ul care în esență afectează mobilitatea ionilor de zinc. Conținutul de ioni de zinc din sol care poate fi absorbit de către plante crește de cinci ori atunci când pH-ul este redus cu o unitate.

Zincul este absorbit la nivelul rădăcinii, sub formă de ioni de Zn^{2+} sau sub formă de zinc chelatat cu acizi organici. Transportul zincului din sol în rădăcină este realizat de către proteine transportoare din familia ZIP (Zinc

Regulatory Transporter-Iron Regulator Transporter like Protein). Acești transportori pot fi localizați în celulele cilindrului central, în membrana plasmatică și în tonoplastul vacuolelor (Milner et al, 2013). Plantele pot absorbi diferite forme de zinc și prin frunze, însă mecanismul de pătrundere al zincului la acest nivel nu este pe deplin cunoscut (Fernandez & Brown, 2013).

Alți factori care pot afecta disponibilitatea zincului la plante pot fi: cantitatea de sol argilos, activitatea microorganismelor, umiditatea, concentrația altor elemente (Sturikova et al., 2018).

Zincul determină apariția fenomenelor de fitotoxicitate în solurile contaminate în urma activităților antropice (cum ar fi: utilizarea fertilizatorilor, utilizarea pesticidelor, resturi menajere, minerit, produse galvanizate). Odată cu scăderea pH-ului solului, crește solubilitatea și absorbția zincului, și astfel crește și potențialul fitotoxic. În solurile acide, fitotoxicitatea este indicată de prezența clorozei ferice.

Mecanismul de fitotoxicitate care implică zincul este complicat și este asociat cu interferarea zincului în biosinteza de clorofilă și ale reacții biochimice. În solurile acide, zincul cauzează, în general, cloroza ferică (la dicotiledonate). În solurile neutre sau alcaline, speciile de *Poaceae* sunt mult mai sensibile la concentrația de zinc din sol, datorită interferării zincului cu funcția fitosideroforilor (compuși chelați cu fier). Zincul dar și alți ioni metalici sunt capabili să deplaseze fierul din acidul mugineic și astfel să ducă la apariția clorozei (Chaney, 1993).

Toxicitatea zincului poate fi dată și de faptul că acest ion intră în competiție cu ionii activi din punct de vedere biologic și ocupă situsurile de legare ale acestora. Simptome tipice în acest sens sunt: cloroza, reducerea biomasei vegetale și inhibarea creșterii rădăcinii (Broadley et al., 2007)

Deficiența de zinc în plante este conectată cu activitatea anormală a enzimelor care poate duce inclusiv la stoparea fotosintezei. Spre exemplu, zincul este un cofactor al anhidrazei carbonice care determină creșterea concentrației de carbon în cloroplaste, și prin urmare crește capacitatea de carboxilare a enzimei Rubisco. Lipsa ionilor de zinc se poate concretiza chiar și prin modificări ale aspectului plantei cum ar fi apariția nanismului (Sharma et al., 2013; Salama et al., 2006)

2. Utilizarea nanotehnologiei în agricultură

Agricultura reprezintă scheletul economiei lumii a treia, dar din păcate, în zilele noastre, acest sector se confruntă cu diferite provocări globale, cum ar fi: schimbările climatice, urbanizarea, utilizarea sustenabilă a resurselor și probleme de mediu (acumularea în mediu de pesticide, fertilizatori). Ținând cont că populația globului este în continuă creștere și cererea pentru hrană

este din ce în ce mai mare, agricultura reprezintă o preocupare majoră (Sabir et al., 2014). Există peste 3 miliarde de oameni care suferă de deficiență de micronutrienți, astfel că cercetările se îndreaptă spre găsirea unor soluții prin care se poate suplimenta aportul de micronutrienți (Graham et al., 2001; Datcu et al., 2019b).

Utilizarea nanotehnologiei în agricultură are ca scop principal o mai bună absorbție a substanțelor de către plante având un impact mare asupra protejării mediului și a echilibrării economiei.

Nanoparticulele au un potențial foarte mare în ceea ce privește sporirea productivității în agricultură, în special în domeniul nano-fertilizatorilor. Nano-fertilizatorii sunt nutrimente minerale încapsulate, mai ușor absorbite de către plante decât fertilizatorii utilizați în mod convențional. De cele mai multe ori problema cu nutrimentele nu este reprezentată de lipsa lor din sol, ci de modul cum plantele le pot absorbi și de cât sunt de disponibile (Akanbi-Gada et al., 2019).

Nanotehnologia are un potențial foarte mare în a modifica practicile agricole convenționale în ideea potențării productivității culturilor. Multe dintre agrochimicalele aplicate pe culturi se pierd și nu ajung la ținta propusă inițial. Nanoparticulele reprezintă o cale mai bună și mai controlabilă de a aplica nutrimentele acolo unde este cazul și de a micșora efectele colaterale (Sabir et al., 2014). În ultimul deceniu, nanoparticule pe bază de oxizi metalici, cum ar fi ZnO sau CoO au fost utilizate pe scară foarte largă în foarte multe domenii. În special proprietățile fizicochimice ale acestor nanoparticule le permit utilizarea în multiple domenii.

Există câteva tipuri de nanoparticule cu zinc, cum ar fi ZnS, ZnSe sau nanocristalele CdSe/ZnS. Însă, probabil cel mai utilizat tip de nanoparticulă este oxidul de zinc (nano-ZnO). Nano-ZnO este utilizat în multe domenii (industrie, cosmetică, medicină etc.) având următoarele proprietăți: conductivitate electrică mare, stabilitate mare la temperaturi înalte, efecte antimicrobiene, antifungice, catalitice și fotochimice, o absorbție optică înaltă în UV, ceea ce îi dă o importanță semnificativă în zona de cosmetice (Moezzi et al., 2012; Malhotra & Mandal, 2019).

Regăsindu-se într-o varietate atât de mare de domenii, și folosindu-le zilnic, aceste nanoparticule ajung în mediu unde pot provoca adevărate hazarde. Este estimat că anual sunt produse 1000 de tone de cosmetice și produse de îngrijire a pielii care conțin ZnO și aproximativ 25% dintre acestea ajung să fie "descărcate" în mediul acvatic (Danovaro et al., 2008).

Efectele toxice pe care nanoparticulele le pot avea asupra plantelor includ un număr mare de factori cum ar fi: concentrația nanoparticulelor,

mărimea lor, structura suprafeței, proprietățile fizicochimice, specia vegetală, mediul de creștere, stabilitatea nanoparticulelor, etc (Keller et al., 2010).

CONCLUZII

Nanotehnologia reprezintă o direcție promițătoare în agricultură. Sunt necesare studii pentru prezicerea și prevenirea efectelor fitotoxice pe care nanoparticulele le pot avea, pentru a echilibra efectele benefice pe care acestea le pot avea asupra culturilor cu efectele negative pe care le pot avea asupra mediului. Ținând cont de faptul că în anumite zone de pe glob există deficiențe mari de micronutrienți la oameni, o preocupare de mare interes este suplimentarea micronutrimențelor prin dietă, caz în care nanoparticulele ar putea reprezenta o direcție foarte eficientă, datorită faptului că măresc disponibilitatea mineralelor din sol pentru a fi absorbite de către plante.

BIBLIOGRAFIE

- Akanbi-Gada M.A., Ogunkunle C.O., Vishwakarma V., Viswanathan K., Fatoba P.O. 2019, Phytotoxicity of nano-zinc oxide to tomato plant (*Solanum lycopersicum* L.): Zn uptake stress enzymes response and influence on non-enzymatic antioxidants in fruits, *Environmental Technology & Innovation*, 14;
- Broadley M.R., White P.J., Hammond J.P., Zelko I., Lux A. 2007, Zinc in plants, *New Phytologist*, 173:677-702;
- Chaney R.L. 1993, Zinc Phytotoxicity In *Zinc in Soils and Plants*, Robson A.D. (ed.), Kluwer Academic Publishers, 136-150 pp.
- Danovaro, R., Bongiorno, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., Pusceddu, A. 2008, Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections, *Environmental Health Perspectives*, 116;
- Datcu A.D., Alexa E., Ianovici N., Sala F. 2019a. Zinc foliar fertilization effect on some gravimetric indices on wheat. *Research Journal of Agricultural Science*, 51 (3), 99-105
- Datcu A.D., Alexa E., Ianovici N., Sala F. 2019b. Zinc fertilization effects on biomass production and some morphometric parameters for wheat. *Research Journal of Agricultural Science*, 51 (3), 2019. 93-98
- Fernandez V., Brown P.H. 2013 From plant surface to plant metabolism: the uncertain fate of foliar-applied nutrients, *Frontiers in Plant Science*. 4:1-5;
- Garcia-Lopez J.I., Zavala-Garcia F., Olivares-Saenz E., Lira-Saldivar R.H., Barriga-Castro E.D., Ruiz-Torres N., Ramos-Cortez E., Vazquez-Alvarado R., Nino-Medina G. 2018, Zinc Oxide Nanoparticles Boosts Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of *Capsicum annum* L. during Germination, *Agronomy Journal*, 8:1-13;
- Graham R.D., Welch R.M., Bouis H.E., 2001, Addressing micronutrient malnutrition through enhancing the nutritional quality of staple foods: Principles, perspectives and knowledge gaps, *Advances in Agronomy*, 70:77-142;
- Gupya U.C., Kalra Y.P. 2006, Residual Effect of Copper and Zinc from Fertilizers on Plant Concentration, Phytotoxicity, and Crop Yield Response, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37:2505-2511;
- Keller A.A., Wang H.T., Zhou D.X., Lenihan H.S., Cherr G., Cardinale B.J., Miller R., Ji Z.X. 2010., Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices, *Environmental Science & Technology*, 44:1962-1967;
- Malhotra S.P.K., Mandal T.K., 2019, Zinc oxide nanostructure and its application as agricultural and industrial material, In *Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation*, Vinod Kumar, Rohitashw Kumar, Jogendra Singh and Pankaj Kuma (eds.), 216-223 pp, India;

CIOBANU: Agriculture and the importance of zinc compounds and zinc nanoparticles in plants

- Milner M.J., Seamon J., Craft E., Kochian L.V. 2013, Transport proprieties of members of the ZIP family in plants and their role in Zn and Mn homeostasis, *Journal of Experimental Botany*, 64:369-381;
- Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B. 2012, Zinc oxide particles: Synthesis, proprieties and applications, *Chemical Engineering Journal*, 185:1-22;
- Palmer C.M., Guerinot M.L. 2009, Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants, *Natural Chemical Biology*, 5:333-340;
- Prasad T.N.V.K.V., Sudhakar P., Sreenivasulu Y., Latha P., Munaswamy V., Reddy Raja K., Sreeprasad T.S., Sajanalal P.R., Pradeep T., 2012, Effect of Nanoscale Zinc Oxide Particles on the Germination, Growths and Yels of Peanut, *Journal of Plant Nutrition*, 35:905-927;
- Sabir S., Arshad M., Chaudhari S.K. 2014, Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications, *The Scientific World Journal*;
- Salama Z.A., El-Fouly M., Lazova G., Popova L.P. 2006, Carboxylating enzymes and carbonic anhydrase functions were suppressed by zinc deficeincy in maize and chickpea plants, *Acta Physiologiae Plantarum*, 28:445-451;
- Sharma A., Patni B., Shankhdhar D., Shankhdhar S.C. 2013, Zinc - An Indispensable Micronutrient, *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 19:11-20;
- Singh N.B., Amist N., Yadav K., Siingh D., Pandey J.K., Singh S.C., 2013, Zinc Oxide Nanoparticles as Fertilizer for the germination, *Growth and Metabolism of Vegetable Crops*, 3(7): 874-881;
- Sturikova H., Krystofova O., Huska D., Adam V. 2018, Zinc, zinc nanoparticles and plants, *Journal of Hazardous Materials*, 349:101-110