

[24] Bombalski L., Min K., Dong H., Tang C., Matyjaszewski K., 2007, Preparation of well-defined hybrid materials by ATRP in miniemulsion, *Macromolecules*, 40, 7429-7432.

[25] Pietrasik J., Hui C.M., Chaladaj W., Dong H., Choi J., Jurczak J., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K., 2011, Silica-polymethacrylate hybrid particles synthesized using high-pressure atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 295-301.

[26] Chen M., Briscoe W.H., Armes S.P., Klein J., 2009, Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes, *Science*, 323, 1698-1701.

[27] Kobayashi M., Terayama Y., Hosaka N., Kaido M., Suzuki A., Yamada N., Torikai N., Ishihara K., Takahara A., 2007, Friction behavior of high-density poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) brush in aqueous media, *Soft Matter*, 3, 740-746.

[28] Choi J., Hui C.M., Pietrasik J., Dong H., Matyjaszewski K., 2012, Toughening fragile matter: mechanical properties of particle solids assembled from polymer-grafted hybrid particles synthesized by ATRP, *Soft Matter*, 8, 4072-4082.

[29] Choi J., Hui C.M., Schmitt M., Pietrasik J., Margel S., Matyjaszewski K., Bockstaller M.R., 2013, Effect of polymer-graft modification on the order formation in particle assembly structures, *Langmuir*, 29, 6452-6459.

[30] Lutz J.-F., 2008, Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 46, 3459-3470.

[31] Nicolas J., Mantovani G., Haddleton D.M., 2007, Living ra-

dical polymerization as a tool for the synthesis of polymer-protein peptide bioconjugates, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1083-1111.

[32] Wallat J. D., Rose K. A., Pokorski J. K., 2014, Proteins as substrates for controlled radical polymerization, *Polym. Chem.*, 5, 1545-1558.

[33] Averick S., Paredes E., Li W., Matyjaszewski K., Das S.R., 2011, Direct DNA conjugation to star polymers for controlled reversible assemblies, *Bioconjugate Chem.*, 22, 2030-2037.

[34] Averick S., Simakova A., Park S., Konkolewicz D., Magenau A.J.D., Mehl R.A., Matyjaszewski K., 2012, ATRP under biologically relevant conditions: grafting from a protein, *ACS Macro Lett.*, 1, 6-10.

[35] Meszynska A., Badi N., Börner H.G., Lutz J.F., 2012, „Inverse” synthesis of polymer bioconjugates using soluble supports, *Chem. Commun.*, 48, 3887-3889.

[36] Cho, H. Y., Averick S.E., Paredes E., Wegner K., Averick A., Jurga S., Das S.R., Matyjaszewski K., 2013, Star Polymers with a Cationic Core Prepared by ATRP for Cellular Nucleic Acids Delivery, *Biomacromolecules*, 14, 1262-1267.

[37] Bencherif S. A., Washburn N.R., Matyjaszewski K., 2009, Synthesis by AGET ATRP of Degradable Nanogel Precursors for In Situ Formation of Nanostructured Hyaluronic Acid Hydrogel, *Biomacromolecules*, 10, 2499-2507.

[38] Loczenski Rose V., Winkler G.S., Allen S., Puri S., Mantovani G., 2013, Polymer siRNA conjugates synthesised by controlled radical polymerisation, *Eur. Polym. J.*, 49, 2861-2883.

## Monika Pietrzak

monika.pietrzak@edu.p.lodz.pl

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

# Nanocząstki jako „nowoczesny” czynnik stresowy dla roślin

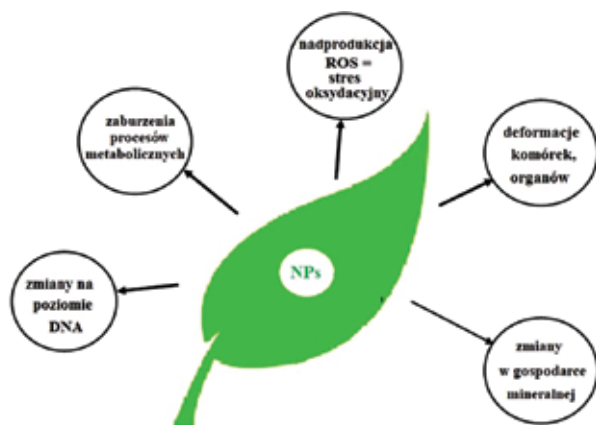
W ostatnich latach obserwuje się coraz większy rozwój nanotechnologii, zajmującej się materiałami o rozmiarach na poziomie nanometrycznym. Wielkość cząstek rzędu  $10^{-9}$  m sprawia, że produkty w skali nano posiadają wiele unikatowych właściwości, w porównaniu do ich mikrometrycznych odpowiedników. Dużo uwagi obecnie poświęca się nanocząstkom (NPs) metali i tlenków metali, co spowodowane jest ich praktycznie nieograniczonymi możliwościami aplikacyjnymi [1].

Wśród nanocząstek najczęściej wykorzystywanych przemysłowo wymienia się nanocząstki Ag, ZnO, TiO<sub>2</sub> i CeO<sub>2</sub>. Cieszą się one tak dużym zainteresowaniem, ponieważ wykorzystywane są w branży kosmetycznej, farmaceutycznej, elektronicznej, a także jako dodatki do herbicydów, paliw i żywności [2]. Dane na temat wielkości produkcji

przemysłowej poszczególnych rodzajów nanocząstek mają charakter szacunkowy. Podaje się, że w 2004 roku wyprodukowano 2 000 ton inżynierskich nanocząstek, natomiast do 2020 roku ich produkcja ma wzrosnąć nawet do 58 000 ton [3]. Coraz szersze możliwości aplikacyjne, a tym samym prognozowany wzrost produkcji nanocząstek, wzbudza obawy na temat ich niekontrolowanego przedostawania się do środowiska. Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że wielkość produkcji nanocząstek ditlenku ceru (przeznaczonych jako dodatek do paliw diesla) osiągnie w roku 2020 poziom 1255 ton. Zgodnie z przewidywaniami aż 6 % z podanej wartości zostanie uwolnionych do środowiska [4]. Elementem środowiska, stanowiącym ostateczne miejsce deponowania nanocząstek jest gleba. Nieuniknione jest zatem oddziaływanie NPs z roślinami, które mogą po-



bierać je zarówno poprzez części nadziemne, jak również system korzeniowy wraz ze składnikami niezbędnymi do prawidłowego rozwoju. Nanocząstki obecne w środowisku stały się dla roślin kolejnym czynnikiem stresowym, często wymagającym uruchomienia mechanizmów obronnych lub unikania. Najczęściej opisywane w literaturze objawy toksyczności nanocząstek u roślin zostały przedstawione na rys. 1.



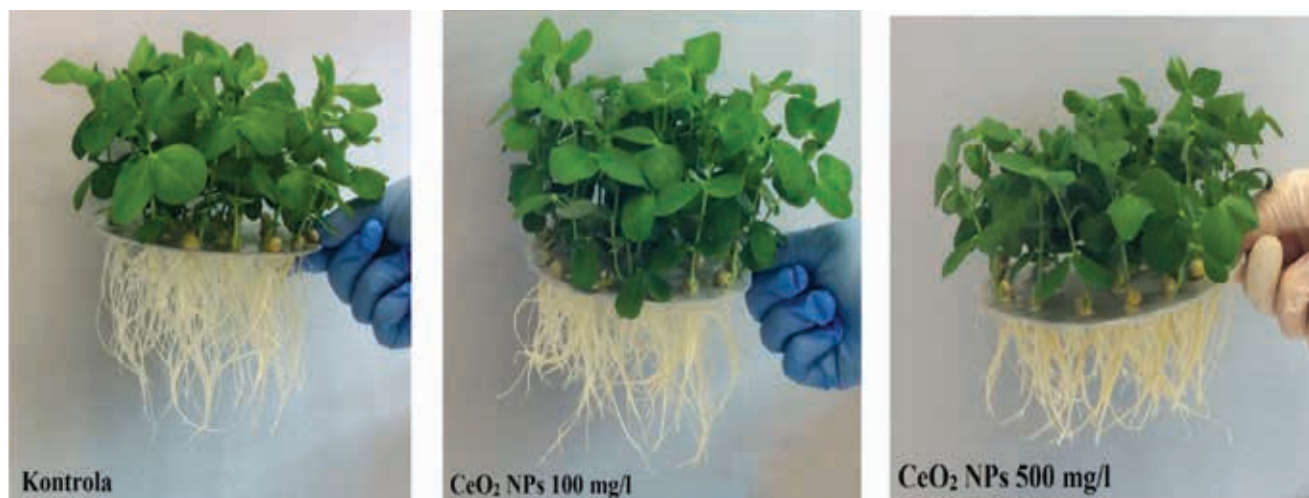
Rys.1. Możliwe skutki interakcji nanocząstek z roślinami

Przewidywana coraz większa ilość nanocząstek wprowadzanych do środowiska wymaga wnikliwej analizy ich interakcji z różnymi organizmami żywymi, w tym roślinami. Bardzo ważnym etapem badań jest sposób prowadzenia uprawy, a także dobór gatunku roślin. W literaturze opisane są oddziaływania niektórych NPs z ziołami, zbożami, warzywami i owocami. Często, w realizowanych eksperymentach, wykorzystuje się modelową roślinę – rzodkiewnik pospolity *Arabidopsis thaliana* [5]. Jak zostało napisane, ważnym czynnikiem jest sam sposób uprawy, która może być prowadzona tradycyjną metodą glebową lub też hydroponiczną – w kulturach wodnych. W uprawie bezglebowej korzenie roślin zanurzone są bezpośrednio w roztworze pożywki, która zawiera wszystkie niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju składniki odżywcze, w odpowiednich ilościach i proporcjach. W metodzie hydroponicznej wykorzystuje się pożywki Knopa, Hoaglanda oraz Murashigego i Skooga. Uprawa taka charakteryzuje się szeregiem zalet, przede wszystkim eliminuje problem obecności materii organicznej i ogólnej złożoności medium, jak jest w przypadku gleby. Metoda ta jest preferowana w przypadku badań toksyczności w stosunku do roślin, głównie ze względu na możliwość kontrolowania ich reakcji na czynnik stresowy, np. poprzez obserwację zmian w budowie morfologicznej korzeni. Uprawa roślin w mineralnych roztworach odżywczych pozwala na określenie związku między stanem odżywiania

a wzrostem roślin spowodowanym bezpośrednio działaniem potencjalnie szkodliwego czynnika. W układzie gleba – roślina na mobilność pierwiastków wpływa więcej niż w przypadku uprawy w pożywce czynników środowiskowych, zmieniających często swoiste zachowanie stresora [6].

Określenie wpływu nanocząstek na wzrost i rozwój roślin może być opisane na podstawie wielu wskaźników i analiz biologiczno – chemicznych. Pomiarów tych parametrów mogą być wykonywane na świeżym materiale roślinnym, podczas trwania uprawy, lub też po jej zakończeniu i odpowiednim przygotowaniu próbek do konkretnej analizy. W takich badaniach istotne jest również określenie sposobu wnikania oraz translokacji, a także akumulacji nanocząstek w samych komórkach oraz organach roślin. Do tego celu stosuje się metody mikroskopowe z użyciem mikroskopów elektronowych: transmisyjnego (TEM) i skaningowego (SEM) oraz metodę skaningowej mikroskopii rentgenowskiej (STXM) [6]. Chcąc ocenić ingerencję nanocząstek w procesy metaboliczne roślin niezwykle istotna jest obserwacja zjawiska stresu oksydacyjnego, które wiąże się z niekontrolowaną syntezą reaktywnych form tlenu (ROS) w badanym organizmie. Nadmierna ilość tych związków w komórkach może prowadzić do utlenienia białek, lipidów czy DNA, a w konsekwencji do zniszczenia błon biologicznych. Podczas wyznaczenia odpowiedzi roślin na dany czynnik stresowy oznacza się aktywność enzymów antyoksydacyjnych, takich jak dysmutaza ponadtlenkowa SOD czy peroksydaza POD. Badając wpływ nanocząstek na stopień uszkodzenia błon biologicznych pomocne jest oznaczenie poziomu dialdehydu malonowego (MDA) – jednego z końcowych produktów peroksydacji lipidów. Analizy takie wykonywane są najczęściej na świeżym materiale roślinnym metodami ekstrakcyjno – spektrofotometrycznymi [5]. Analizując świeży materiał roślinny można też badać poziom barwników asymilacyjnych zawartych w liściach. Nowe możliwości w tym kierunku daje aparat SPAD, który mierzy zawartość chlorofilu bezpośrednio po przyłożeniu miernika do liści, a zatem w sposób bezinwazyjny. Oznaczenie poziomu poszczególnych składników mineralnych w organach roślin, a więc typowa analiza chemiczna, wymaga odpowiedniego przygotowania próbek. Wyszuszonego materiału roślinnego poddaje się mineralizacji. Na tym etapie następuje rozkład związków organicznych zawartych w próbce z jednoczesnym przeprowadzeniem jej do roztworu. Najczęściej do tego celu wykorzystywana jest metoda mineralizacji na mokro w systemie zamkniętym, przy użyciu energii mikrofalowej i w obecności kwasów. Tak przygotowane próbki poddaje się analizie zawartości





Rys. 2. Wygląd roślin uprawianych w kontakcie z nanocząstkami  $CeO_2$  (stężenie stresora odpowiednio 100 i 500 mg/l) w porównaniu do wariantu kontrolnego (fot. własna)

poszczególnych pierwiastków. Powszechnie stosowanymi do tego celu metodami są: absorpcyjna spektrometria atomowa AAS i atomowa spektrometria emisyjna ICP. Oznaczenie zawartości kluczowych składników mineralnych w korzeniach i pędach umożliwia określenie wpływu badanego stresora na pobór i akumulację danych pierwiastków przez rośliny.

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej od kilku lat prowadzone są badania interakcji nanocząstek tlenków różnych pierwiastków (cynku, krzemu, glinu i ceru) z roślinami. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów pokazują, że NPs uwalniane do środowiska na każdym etapie cyklu życia – produkcji, transportu, użytkowania oraz składowania [7] oddziałują z roślinami uprawnymi, wywołując zmiany morfologiczne w budowie korzeni i części nadziemnych (rys. 2) oraz zaburzając ich gospodarkę mineralną. Prowadzenie tego rodzaju badań prowadzi do poznania mechanizmów toksyczności NPs w stosunku do roślin i jest niezbędnym elementem oceny losu nanocząstek w środowisku.

### Literatura

- [1]. Rizwan M., Ali S., Qayyum M.F., Ok Y.S., Adrees M., Ibrahim M., Zia-ur-Rehman M., Farid M., Abbas F., 2017, Effect of metal and metal oxide nanoparticles on growth and physiology of global import ant food crops: A critical review, *J. Hazard. Mater.*, 322, 2-16.
- [2]. Ma Ch., White J.C., Dhankher O.P., Xing B., 2015, Metal-based nanotoxicity and detoxification pathways In higher plants, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 7109-7122.
- [3]. Nowack B., Bucheli T.D., 2007, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles In the environment, *Environ. Pollut.*, 150, 5-22.
- [4]. Rossi L., Zhang W., Ma X., 2017, Cerium oxide nanoparticles alter the salt stress tolerance of *Brassica napus* L. by modifying the formation of root apoplastic barriers, *Environ. Pollut.*, 229, 132-138.
- [5]. Montes A., Bisson M.A., Gardella J.A., Aga D.S., Uptake and transformations of engineered nanomaterials: Critical responses observed in terrestrial plants and the model plant *Arabidopsis thaliana*, 2017, *Sci. Total. Environ.*, 6-7-608, 1497-1516.
- [6]. Hydroponics – A Standard Methodology for Plant Biological Research, In Tech, Croatia 2012.
- [7]. Giese B., Klaessig F., Park B., Kaegi R., Steinfeldt M., Wigger H. von Gleich A., Gottschalk F., 2018, Risks, release and concentrations of engineered nanomaterial in the environment, *Scientific Report*, 8, 1565.

**Piotr Kobędza**

piotr.kobedza@edu.p.lodz.pl

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

## Uniepalnianie materiałów polimerowych

Polimery jako materiały użytkowe i konstrukcyjne są obecnie powszechne, towarzysząc nam na każdym kroku w codziennym życiu. Od ubrań, przez opakowania czy

elementy urządzeń elektrycznych, na oknach i oponach skończywszy. Kiedy w XIX w. Charles Goodyear opatentował sposób wulkanizacji kauczuku, a następnie Wesley Hyatt