

## **SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Improve Nutrient Uptake in Tomato Plants Developed in the Presence of Arsenic**

### **Las Nanopartículas de SiO<sub>2</sub> Mejoran la Absorción de Nutrientes en Plantas de Tomate Desarrolladas en Presencia de Arsénico**

González-Moscoso, M.<sup>1</sup>, Martínez-Villegas N.V.<sup>2</sup>, Meza-Figueroa, D.<sup>3</sup>, Rivera-Cruz, M.C.<sup>4</sup>, Cadenas-Pliego G.<sup>5</sup>, Juárez-Maldonado, A<sup>6\*</sup>.

<sup>1</sup>Doctorado en Agricultura Protegida, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Calzada Antonio Narro 1923, Buenavista, 25315, Saltillo, Coahuila, México. <sup>2</sup>IPICyT, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José No. 2055, Col. Lomas 4a Sec., 78216 San Luis Potosí, SLP, México. <sup>3</sup>Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas J, Calle Av. Rosales, Centro, 83000 Hermosillo, Sonora, México.

<sup>4</sup>Colegio de Postgraduados Campus Tabasco, Km 2 Periférico Carlos A. Molina. 86570, H. Cárdenas, Tabasco, México.

<sup>5</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna H 140, 25294 Saltillo, Coahuila, México. <sup>6</sup>Departamento de Botánica, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Calzada Antonio Narro 1923, 25315, Saltillo, Coahuila, México.

**Cite this paper/Como citar este artículo:** González-Moscoso, M., Martínez-Villegas N.V., Meza-Figueroa, D., Rivera-Cruz, M.C., Cadenas-Pliego G., Juárez-Maldonado, A. (2021). SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Improve Nutrient Uptake in Tomato Plants Developed in the Presence of Arsenic. *Revista Bio Ciencias* 8, e1084. doi: <https://doi.org/10.15741/revbio.08.e1084>



#### **ABSTRACT**

The nutritional status of a plant can be negatively modified by toxic elements that have an analogy with essential nutrients or by the stress caused at the absorption sites. The absorption and distribution of nutrients in roots and leaves of tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.) developed under conditions of contamination by arsenic in the nutrient solution and treated with nanoparticles of silicon dioxide was evaluated. The plants were grown for 150 days in greenhouse conditions and soilless culture. Different concentrations of arsenate (0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 and 3.2 mg L<sup>-1</sup>) were applied through the nutritive solution, and three concentrations of nanoparticles of silicon dioxide (0, 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup>) applied via drench. The dry root and shoot biomass production was determined, as well as the concentration of micronutrients (Fe, Cu, Zn) and

#### **RESUMEN**

El estado nutricional de una planta puede verse modificado negativamente por elementos tóxicos que tienen una analogía con los nutrientes esenciales, o por el estrés causado en los sitios de absorción. Se evaluó la absorción y distribución de nutrientes en raíces y hojas de plantas de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) desarrolladas en condiciones de contaminación por arsénico en la solución nutritiva y tratadas con nanopartículas de dióxido de silicio. Las plantas se cultivaron durante 150 días en condiciones de invernadero en cultivo sin suelo. Se aplicaron diferentes concentraciones de arseniato (0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mg L<sup>-1</sup>) a través de la solución nutritiva, y se aplicaron tres concentraciones de nanopartículas de dióxido de silicio (0, 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup>) vía suelo. Se determinó la producción de biomasa seca de raíces y parte aérea, así como la concentración de micronutrientes (Fe, Cu, Zn) y macronutrientes (K, S, P) en raíces y hojas. La exposición al arsénico en dosis bajas resultó en una leve estimulación de la biomasa seca. La aplicación de sólo nanopartículas de dióxido de silicio también redujo significativamente la biomasa. La presencia de arsénico en la solución nutritiva disminuyó

#### **Article Info/Información del artículo**

Received/Recibido: October 20<sup>th</sup> 2020.

Accepted/Aceptado: March 17<sup>th</sup> 2021.

Available on line/Publicado: April 26<sup>th</sup> 2021.

#### **\*Corresponding Author:**

Antonio Juárez Maldonado. Departamento de Botánica, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Calzada Antonio Narro 1923, 25315, Saltillo, Coahuila, México. E-mail: [antonio.juarez@uaaan.edu.mx](mailto:antonio.juarez@uaaan.edu.mx)

macronutrients (K, S, P) in roots and leaves. Exposure to arsenic in low doses resulted in there is a slight stimulation of the dry biomass. The application of only nanoparticles of silicon dioxide also significantly reduced biomass. The presence of arsenic in the nutrient solution decreased the uptake of Fe, Cu, Zn and P in roots, but increased the uptake of K. The nanoparticles of silicon dioxide increased the uptake of macronutrients in roots and leaves. The uptake of nutrients by tomato plants is negatively affected by the presence of arsenic in the nutritive solution, however, this effect can be reversed with the application of nanoparticles of silicon dioxide since it favors the uptake of nutrients.

#### KEY WORDS

Heavy metals, nanotechnology, nutrient uptake, crop growth.

#### Introduction

At present, anthropogenic activities have caused a series of environmental problems that put the development of agriculture at risk. One of the main problems is the contamination of water and soil with heavy metals, which due to their characteristics (toxicity, bioavailability, bioaccessibility, persistence and high solubility) cause various problems in living organisms (Li *et al.*, 2015; Ruiz-Huerta *et al.*, 2017; Thapa *et al.*, 2012; Xian *et al.*, 2015). Arsenic (As) is one of the main pollutants around the world (Sarkar & Paul, 2016). It is a toxic metalloid that is released into the environment as a result of both natural and anthropogenic processes (Kalita *et al.*, 2018). This metalloid has a negative impact on plants, animals and humans (Zvobgo *et al.*, 2019). In plants, most of the As is retained in the root cells and, although the translocation to the shoots is relatively low, it varies substantially between species and even within the same species (Finnegan & Chen, 2012). Arsenic induces nutritional alterations in plants since it affects the absorption of nutrients by direct competition with other nutrients, this, in turn, alters metabolic processes (Gomes *et al.*, 2014). Based on their oxidation state, there are two inorganic species of As, fully oxidized pentavalent arsenate (As V) and reduced trivalent arsenite (As III) (Sánchez-Pardo *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015). As (V) acts as a phosphate analog due to the chemical similarity between the two, so it enters the cell using phosphate transporters, affecting the absorption of

la absorción de Fe, Cu, Zn y P en las raíces, pero aumentó la absorción de K. Las nanopartículas de dióxido de silicio aumentaron la absorción de macronutrientes en raíces y hojas. La absorción de nutrientes por las plantas de tomate se ve afectada negativamente por la presencia de arsénico en la solución nutritiva, sin embargo, este efecto puede revertirse con la aplicación de nanopartículas de dióxido de silicio ya que favorece la absorción de nutrientes.

#### PALABRAS CLAVE

Metales pesados, nanotecnología, absorción de nutrientes, crecimiento del cultivo.

#### Introducción

En la actualidad, las actividades antropogénicas han provocado una serie de problemas ambientales que ponen en riesgo el desarrollo de la agricultura. Uno de los principales problemas es la contaminación del agua y suelo con metales pesados, que por sus características (toxicidad, biodisponibilidad, bioaccesibilidad, persistencia y alta solubilidad) ocasionan diversos problemas en los organismos vivos (Li *et al.*, 2015; Ruiz-Huerta *et al.*, 2017; Thapa *et al.*, 2012; Xian *et al.*, 2015). El arsénico (As) es uno de los principales contaminantes del mundo (Sarkar & Paul, 2016). Es un metaloide tóxico que se libera al ambiente como resultado de procesos tanto naturales como antropogénicos (Kalita *et al.*, 2018). Este metaloide tiene un impacto negativo en plantas, animales y humanos (Zvobgo *et al.*, 2019). En las plantas, la mayor parte del As se retiene en las células de la raíz y, aunque la translocación a los brotes es relativamente baja, varía sustancialmente entre especies e incluso dentro de la misma especie (Finnegan & Chen, 2012). El arsénico induce alteraciones nutricionales en las plantas al afectar la absorción de nutrientes por competencia directa con otros nutrientes, esto a su vez altera los procesos metabólicos (Gomes *et al.*, 2014). En función de su estado de oxidación, existen dos especies inorgánicas de As, arseniato pentavalente completamente oxidado (As V) y arsenito trivalente reducido (As III) (Sánchez-Pardo *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015). El arsénico (V) actúa como un análogo de fosfato debido a la similitud química entre ambos, ingresa a la célula mediante transportadores de fosfato, afectando la absorción de este elemento (Panda *et al.*, 2010; Tripathi P. *et al.*, 2013). En el caso del As (III), los transportadores que

this element (Panda et al., 2010; Tripathi P. et al., 2013). In the case of As (III), the transporters that have been reported in rice cultivation are those of silicon and some aquaporins related to silicon (Chen et al., 2017). As enters cells through nutrient uptake systems such as phosphate permeases (arsenate) and/or aquaglyceroporins (Garbinski et al., 2019). One of the main problems of As is that it can replace phosphorus, but it cannot perform its biological functions (Gunes et al., 2009). This triggers several problems such as reduced absorption of other nutrients, disturbances in carbohydrate metabolism, reduced photosynthetic rate, and even cell death (Gomes et al., 2012; Panda et al., 2010; Stoeva et al., 2005; Zvobgo et al., 2014).

Silicon (Si) is an element with multiple benefits, since it can improve soil conditions and the absorption of nutrients in plants (Zargar et al., 2019). Silicon can increase Ca and K uptake in corn husks under abiotic stress (Kaya et al., 2006). Even low concentrations of silicon can improve K absorption both in hydroponics and in soil, due to the activation of H<sup>+</sup>-ATPase (Mali & Aery, 2008). Silicon absorption mechanism varies between different plant species and apparently depends on the presence of specific transporters of this element (Kaur & Greger, 2019). Silicon-induced tolerance to heavy metal stress occurs through mechanisms that include the decrease in the concentration of metal ions in the substrate or soil, co-precipitation of toxic metals, chelation, stimulation of antioxidants, and structural alterations in plants (Bhat et al., 2019).

The use of nanotechnology in agricultural crops and environmental protection has grown in recent years due to the exclusive physico-chemical properties that nanomaterials possess (Cui et al., 2017). Silicon nanoparticles (Si NPs) can reduce the toxic effect of As in plants (Tripathi D. K. et al., 2015). For example, the application of Si NPs increases the photosynthesis of the plant in the presence of cadmium, facilitating the transport of nutrients through the xylem (Gao et al., 2018). They have also reported to increase the water and nutrient use efficiencies (Alsaedi et al., 2019). As for the tomato, it is a very important vegetable, which is produced in a greenhouse and open field in Mexico. However, the highest concentrations of As appear in alluvial aquifers in arid and semi-arid areas of Mexico (Alarcón-Herrera et al., 2020), which are generally used for irrigation water. Therefore, the objective of this study was to determine the effect of the application of SiO<sub>2</sub>

se han reportado en el cultivo del arroz son los de silicio y algunas acuaporinas relacionadas con el silicio (Chen et al., 2017). El As ingresa a las células a través de sistemas de absorción de nutrientes como permeas de fosfato (arsenato) y/o acuagliceroporinas (Garbinski et al., 2019). Uno de los principales problemas del As es que puede reemplazar al fósforo, pero no puede realizar sus funciones biológicas (Gunes et al., 2009). Esto desencadena una serie de problemas como la absorción reducida de otros nutrientes, alteraciones en el metabolismo de los carbohidratos, reducción de la tasa fotosintética e incluso muerte celular (Gomes et al., 2012; Panda et al., 2010; Stoeva et al., 2005; Zvobgo et al., 2014).

El silicio (Si) es un elemento con múltiples beneficios, ya que puede mejorar las condiciones del suelo y la absorción de nutrientes en las plantas (Zargar et al., 2019). El silicio puede aumentar la absorción de Ca y K en las hojas de maíz bajo estrés abiótico (Kaya et al., 2006). Incluso concentraciones bajas de silicio pueden mejorar la absorción de K tanto en hidroponía como en suelo, debido a la activación de la H<sup>+</sup>-ATPasa (Mali & Aery, 2008). El mecanismo de absorción de silicio varía entre diferentes especies de plantas y aparentemente depende de la presencia de transportadores específicos de este elemento (Kaur & Greger, 2019). La tolerancia inducida por el silicio al estrés por metales pesados se produce a través de mecanismos que incluyen la disminución de la concentración de iones metálicos en el sustrato o suelo, coprecipitación de metales tóxicos, quelación, estimulación de antioxidantes y alteraciones estructurales en plantas (Bhat et al., 2019).

El uso de la nanotecnología en cultivos agrícolas y la protección del ambiente ha crecido en los últimos años debido a las propiedades físico-químicas exclusivas que poseen los nanomateriales (Cui et al., 2017). Las nanopartículas de silicio (Si NPs) pueden reducir el efecto tóxico del As en las plantas (Tripathi D. K. et al., 2015). Por ejemplo, la aplicación de Si NPs aumenta la fotosíntesis de la planta en presencia de cadmio, facilitando el transporte de nutrientes a través del xilema (Gao et al., 2018). También se ha informado que aumentan la eficiencia en el uso de agua y nutrientes (Alsaedi et al., 2019). En cuanto al tomate (*Solanum lycopersicum* L.), es una hortaliza muy importante, que se produce en invernadero y campo abierto en México. Sin embargo, las concentraciones más altas de As aparecen en los acuíferos aluviales de las zonas áridas y semiáridas de México (Alarcón-Herrera et al., 2020), que generalmente se utilizan para agua de riego. Por lo

NPs in the uptake of macro and micronutrients in tomato plants irrigated with water contaminated with As (V).

## Materials and Methods

### Crop Growth

The experiment was carried out in a polycarbonate greenhouse with automatic temperature control at the Antonio Narro Autonomous Agrarian University, Coahuila, Mexico. Tomato seeds (*Solanum lycopersicum* L.) of the hybrid var. "Sun 7705", saladete type and indeterminate growth were used as plant material. The seedlings were transplanted into 12 L capacity black polyethylene bags containing a mixture of Peat moss and perlite (1:1) as growth substrate. The crop was handled on a single stem and developed for 150 days after transplantation.

### Experimental Design and Plant Nutrition

An experiment with a completely randomized design and factorial arrangement with two factors was established: one factor was the concentration of arsenic (six levels) and another factor was the concentration of SiO<sub>2</sub> NPs (three levels), being a total of 18 treatments. Arsenate (As V) was added using Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O as a source, it was mixed with the irrigation water whenever the nutritive solution was prepared to obtain the final concentrations of 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 and 3.2 mg L<sup>-1</sup> of As (V). These concentrations are defined based on the Official Mexican Standard NOM-001-ECOL-1996, which establishes the maximum permissible limits (MPL) of arsenic in water for agricultural use are 0.2 mg L<sup>-1</sup> monthly average and 0.4 mg L<sup>-1</sup> daily average (DOF, 1997). The SiO<sub>2</sub> NPs were applied via drench from the transplant, every three weeks making a total of six applications (10 ml per application to each plant), the concentrations applied were 0, 250, and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs. Morphology of SiO<sub>2</sub> NPs is spherical, 10-20 nm size, surface area of 160 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, and bulk density of 0.08-0.1 g cm<sup>-3</sup> (SkySpring Nanomaterials Inc., USA).

Arsenic was supplied always in irrigation water to simulate contaminated water according to the maximum permissible concentration of As in irrigation water in Mexico (0.2 mg L<sup>-1</sup>) (DOF, 1997). The selection of the SiO<sub>2</sub> NPs was carried out from published studies where it is reported a better understanding of how SiO<sub>2</sub> NPs inhibit the uptake and transport of As and may provide

tanto, el objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs en la absorción de macro y micronutrientes en plantas de tomate regadas con agua contaminada con As (V).

## Material y Métodos

### Crecimiento del Cultivo

El experimento se llevó a cabo en un invernadero de policarbonato con control automático de temperatura en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Coahuila, México. Como material vegetal se utilizaron semillas de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) híbrido "Sun 7705", tipo saladete y crecimiento indeterminado. Las plántulas se trasplantaron a bolsas de polietileno negro de 12 L de capacidad que contenían una mezcla de peat moss y perlita (1:1) como sustrato de crecimiento. El cultivo se manejó a un solo tallo y se desarrolló durante 150 días después del trasplante.

### Diseño Experimental y Nutrición de las Plantas

Se estableció un experimento con un diseño completamente al azar y arreglo factorial con dos factores: un factor fue la concentración de arsénico (seis niveles) y otro factor fue la concentración de SiO<sub>2</sub> NPs (tres niveles), siendo un total de 18 tratamientos. Se añadió arseniato (As V) utilizando como fuente Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O, se mezcló con el agua de riego siempre que se preparó la solución nutritiva para obtener las concentraciones finales de 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mg L<sup>-1</sup> de As (V). Estas concentraciones se definieron con base a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece que los límites máximos permisibles (MPL) de arsénico en agua para uso agrícola son 0.2 mg L<sup>-1</sup> promedio mensual y 0.4 mg L<sup>-1</sup> promedio diario (DOF, 1997). Las SiO<sub>2</sub> NPs se aplicaron vía suelo desde el trasplante, cada tres semanas haciendo un total de seis aplicaciones (10 ml por aplicación a cada planta), las concentraciones aplicadas fueron 0, 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs. La morfología de las SiO<sub>2</sub> NPs es esférica, con un tamaño de 10-20 nm, un área superficial de 160 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y una densidad aparente de 0.08-0.1 g cm<sup>-3</sup> (SkySpring Nanomaterials Inc., USA).

Siempre se suministró arsénico en el agua de riego para simular el agua contaminada de acuerdo a la concentración máxima permisible de As en el agua de riego en México (0.2 mg L<sup>-1</sup>) (DOF, 1997). La selección de las dosis de SiO<sub>2</sub> NPs se llevó a cabo a partir de estudios publicados donde se describe una mejor comprensión de cómo las SiO<sub>2</sub> NPs inhiben la absorción y transporte de As, y

a new strategy for designing effective mechanisms to decrease the accumulation in plants (Cui *et al.*, 2019). In addition, the concentrations of NPs were chosen from a previous study SiO<sub>2</sub> NPs in high concentrations (100, 500 and 2000 mg L<sup>-1</sup>) in cotton (Le *et al.*, 2014).

Plant nutrition was managed through a directed irrigation system using Steiner solution (Steiner, 1961). This was applied at different concentrations depending on the phenological stage: 25 % in vegetative stage, 50 % in flowering, 75 % in fruit set, and 100 % in fruit filling and harvesting. The pH of the nutrient solution used was kept between 6.0 and 6.5.

#### **Plant Sampling**

At 150 days after transplantation the plants were harvested, and leaf and root samples were taken. The samples were dried in a drying oven at a constant temperature of 80 °C for 72 hours until constant weight was reached. The dried material was ground to a powder for mineral analysis. The dry root and shoot biomass was also determined.

#### **Mineral Nutrient Analysis**

The concentration of macro and micro nutrients in roots and leaves was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) in a ThermoScientific Niton FXL instrument (Limit of detection 2 ppm). Three samples were analyzed, and the quality of the results was evaluated in triplicate for quality control and to ensure the reliability of the analytical data, using the reference material NIST 1573a for tomato leaves. Obtaining 90 ± 10 % recovery.

#### **Statistical Analysis**

An analysis of variance (ANOVA) was performed to determine differences between the treatments and the Fisher's Least Significant Differences test ( $\alpha = 0.05$ ) to compare the means. For these analyzes, the statistical package InfoStat (v2019) was used. In addition, regression analyzes were performed to evaluate the relationships between the variables using only the mean values of each factor (As (V) or SiO<sub>2</sub> NPs) and without considering the interactions. SigmaPlot software (V12.0) was used for this process.

pueden proporcionar una nueva estrategia para diseñar mecanismos efectivos para disminuir la acumulación en las plantas (Cui *et al.*, 2019). Además, las concentraciones de NPs fueron elegidas de un estudio previo con aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs en concentraciones altas (100, 500 y 2000 mg L<sup>-1</sup>) en algodón (Le *et al.*, 2014).

La nutrición de las plantas se manejó a través de un sistema de riego dirigido usando la solución Steiner (Steiner, 1961). Esta se aplicó a diferentes concentraciones según la etapa fenológica: 25 % en etapa vegetativa, 50 % en floración, 75 % en cuajado de frutos y 100 % en llenado y cosecha de frutos. El pH de la solución nutritiva utilizada se mantuvo entre 6.0 y 6.5.

#### **Muestreo de plantas**

A los 150 días después del trasplante, se recolectaron las plantas y se tomaron muestras de hojas y raíces. Las muestras se secaron en un horno de secado a una temperatura constante de 80 °C durante 72 horas hasta que se alcanzó un peso constante. El material seco se molió hasta obtener un polvo para el análisis mineral. También se determinó la biomasa de raíces y brotes secos.

#### **Análisis de Nutrientes**

La concentración de macro y micro nutrientes en raíces y hojas se determinó mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) con un instrumento ThermoScientific Niton FXL (límite de detección 2 ppm). Se analizaron 3 muestras y se evaluó la calidad de los resultados por triplicado para el control de calidad y para asegurar la confiabilidad de los datos analíticos, utilizando el material de referencia NIST 1573a para hojas de tomate. Obteniendo 90 ± 10 % de recuperación.

#### **Análisis Estadísticos**

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para determinar las diferencias entre tratamientos, y una prueba de medias de acuerdo a la Diferencia Mínima Significativa de Fisher ( $\alpha = 0.05$ ). Para realizar los análisis se usó el paquete estadístico InfoStat (v2019). Además, se realizó un análisis de regresión para evaluar la relación entre las variables, para esto se usaron los valores medios de cada factor (As (V) o SiO<sub>2</sub> NPs), y no se consideraron las interacciones entre factores. Para este procedimiento se usó el software SigmaPlot (V12.0).

## Results

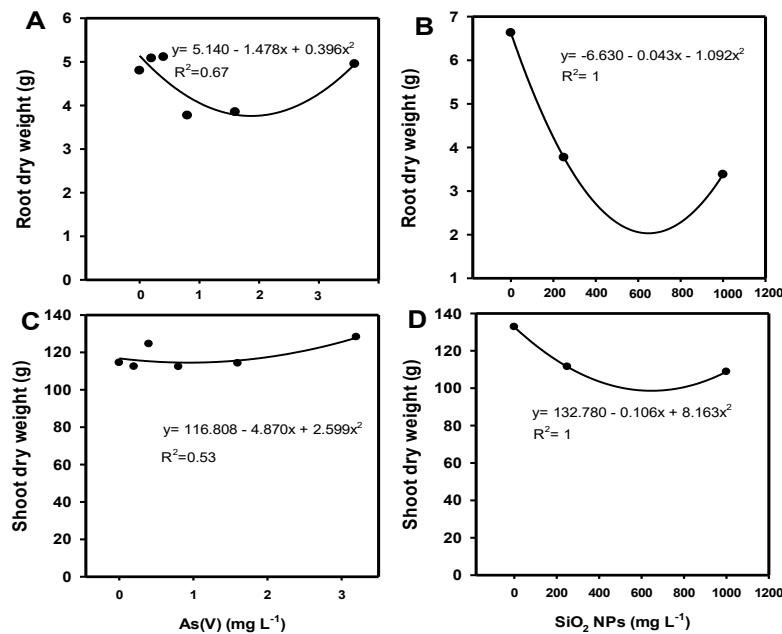
### Biomass Production

Biomass production was affected both by the different concentrations of As (V) and by the application of SiO<sub>2</sub> NPs (Figure 1). The dry biomass of plants exposed to low concentrations of As(V) (0.2-0.4 mg L<sup>-1</sup>) was slightly increased compared to controls. As (V) concentrations of 0.8-1.6 mg L<sup>-1</sup> decreased root dry weight (RDW), however, the 3.2 mg L<sup>-1</sup> concentration induced 3.3 % more biomass (Figure 1A). In the shoot dry weight (SDW), here the trend shows an increase in biomass as the concentration of As (V) increases (Figure 1C). The application of SiO<sub>2</sub> NPs presented a similar trend in both RDW and SDW, although it is not in the same magnitude, in both cases biomass decreased; RDW decreased by up to 49 % (Figure 1B) and SDW decreased by 18 % (Figure 1D), with 1000 mg L<sup>-1</sup> SiO<sub>2</sub> NPs compared to the control.

## Resultados

### Producción de Biomasa

La producción de biomasa se vio afectada tanto por las diferentes concentraciones de As (V) como por la aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs (Figura 1). La biomasa seca de plantas expuestas a bajas concentraciones de As (V) (0.2-0.4 mg L<sup>-1</sup>) se incrementó ligeramente en comparación con los controles. Las concentraciones de As (V) de 0.8-1.6 mg L<sup>-1</sup> disminuyeron el peso seco de la raíz (RDW), sin embargo, la concentración de 3.2 mg L<sup>-1</sup> indujo 3.3 % más biomasa (Figura 1A). En el peso seco de la parte aérea (SDW), la tendencia muestra un aumento en la biomasa a medida que aumenta la concentración de As (V) (Figura 1C). La aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs presentó una tendencia similar tanto en RDW como en SDW, aunque no en la misma magnitud, en ambos casos la biomasa disminuyó; El RDW disminuyó hasta en un 49 % (Figura 1B) y el SDW disminuyó en un 18 % (Figura 1D), con 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs en comparación con el control.

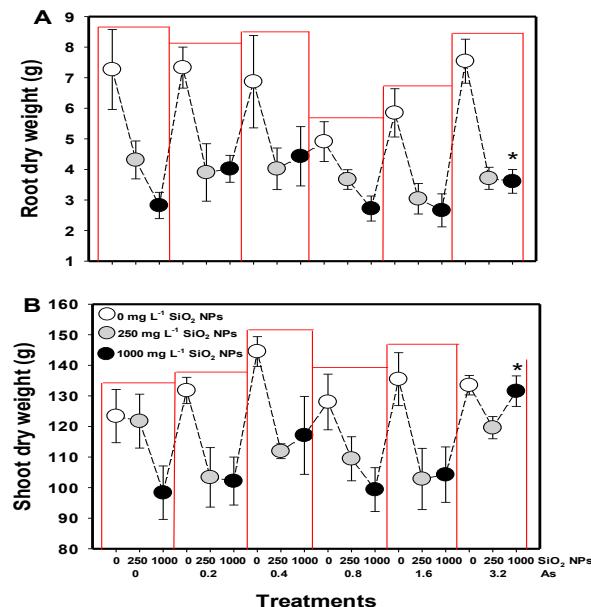


**Figure 1.** Relationship between dry biomass production [root (A, B) and shoot (C, D)] of *S. lycopersicum* with the individual factors concentration of As (V) and concentration of SiO<sub>2</sub> NPs. The regression curve of As (V) refers to the mean values of three replicates. The regression curve of SiO<sub>2</sub> NPs refers to the mean values of six replicates.

**Figura 1.** Relación entre la producción de biomasa seca [raíz (A, B) y parte aérea (C, D)] de *S. lycopersicum* con los factores individuales de concentración de As (V) y concentración de SiO<sub>2</sub> NPs. La curva de regresión de As (V) se refiere a los valores medios de tres repeticiones. La curva de regresión de las SiO<sub>2</sub> NPs se refiere a los valores medios de seis repeticiones.

The interaction of As (V) with  $\text{SiO}_2$  NPs had a negative effect on biomass production, since the RDW decreased considerably, being up to 61.9 % and 63.4 % with the concentration of 0.8-1.6 mg  $\text{L}^{-1}$  of As (V) with 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  of  $\text{SiO}_2$  NPs (Figure 2A). The effect of the As (V)- $\text{SiO}_2$  NPs interaction in the production of SDW showed the same decreasing trend although in a lesser proportion than RDW. The concentration of 3.2 mg  $\text{L}^{-1}$  of As (V) with the application of 250 mg  $\text{L}^{-1}$  of  $\text{SiO}_2$  NPs decreased the SDW by 3.1 %. However, this same concentration of As (V) together with 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  of  $\text{SiO}_2$  NPs increased by 6.89 % the production of SDW in relation to the control (Figure 2B).

La interacción de As (V) con las  $\text{SiO}_2$  NPs tuvo un efecto negativo en la producción de biomasa, ya que el RDW disminuyó considerablemente, llegando a 61.9 % y 63.4 % con la concentración de 0.8-1.6 mg  $\text{L}^{-1}$  de As (V) más 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  NPs (Figura 2A). El efecto de la interacción As (V)- $\text{SiO}_2$  NPs en la producción de SDW mostró la misma tendencia decreciente, aunque en menor proporción que el RDW. La concentración de 3.2 mg  $\text{L}^{-1}$  de As (V) más la aplicación de 250 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  NPs disminuyó el SDW en 3.1 %. Sin embargo, esta misma concentración de As (V) junto con 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  NPs aumentó en 6.89 % la producción de SDW en relación al control (Figura 2B).



**Figure 2. Effect of the interaction of factors concentration of As (V) and concentration of  $\text{SiO}_2$  NPs on the production of root and shoot biomass in plants of *S. lycopersicum*.** N= 6 ± standard error. \* indicate significant differences between treatments according to the Fisher's Least Significant Difference test ( $\alpha = 0.05$ ).

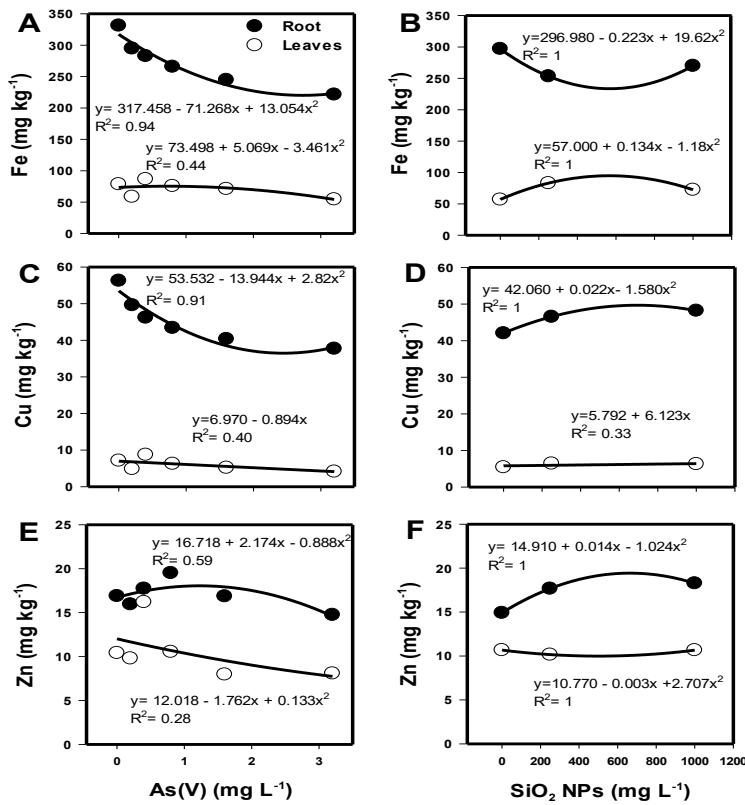
**Figura 2. Efecto de la interacción de los factores concentración de As (V) y concentración de  $\text{SiO}_2$  NPs sobre la producción de biomasa de raíces y brotes en plantas de *S. lycopersicum*.** N= 6 ± error estándar. \*indica diferencias significativas entre tratamientos de acuerdo con la prueba de Diferencia Mínima Significativa de Fisher ( $\alpha = 0.05$ ).

#### Effect of Arsenate and $\text{SiO}_2$ NPs on the Uptake of Micronutrients in Root and Leaves

The concentration of As (V) in nutritive solution affected the concentration of Fe and Cu in the root, since as the concentration of As (V) increased, the concentration of both micronutrients decreased (Figure 3A and 3C). In the concentration of Zn a different behavior was observed,

#### Efecto del Arseniato y las $\text{SiO}_2$ NPs sobre la Absorción de Micronutrientes en Raíz y Hojas

La concentración de As (V) en la solución nutritiva afectó la concentración de Fe y Cu en la raíz, ya que a medida que aumentó la concentración de As (V), disminuyó la concentración de ambos micronutrientes (Figura 3A y 3C). En la concentración de Zn se observó



**Figure 3. Relationship between the concentration of Fe (A, B), Cu (C, D), and Zn (E, F) with the individual factors concentration of As (V) and concentration of SiO<sub>2</sub> NPs in roots and leaves of *S. lycopersicum*. The regression curve of As (V) refers to the mean values of three replicates. The regression curve of SiO<sub>2</sub> NPs refers to the mean values of six replicates.**

**Figura 3. Relación entre la concentración de Fe (A, B), Cu (C, D) y Zn (E, F) con los factores individuales concentración de As (V) y concentración de SiO<sub>2</sub> NPs en raíces y hojas de *S. lycopersicum*. La curva de regresión de As (V) se refiere a los valores medios de tres repeticiones. La curva de regresión de las SiO<sub>2</sub> NPs se refiere a los valores medios de seis repeticiones.**

the low concentrations of As (V) (0.4-0.8 mg L<sup>-1</sup>) induced a higher concentration of this micronutrient by 4.9 % and 15.5 % respectively; while with the highest concentration (3.2 mg L<sup>-1</sup>) the Zn concentration decreased in the root (12.6 %) (Figure 3E). A very similar effect was observed in the concentration of Fe, Cu and Zn in the leaves, at high doses of As (V) (1.6 and 3.2 mg L<sup>-1</sup>) the concentration of Fe (9.7 % and 30.6 %), Cu (27.2 % and 41.8 %), and Zn (23.5 % and 22.4 %) decreased (Figure 3E).

SiO<sub>2</sub> NPs modified the Fe concentration. In the root, a decrease of 14.4 % and 8.7 % of the concentration of this micronutrient was observed due to exposure to 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> respectively. In contrast, the opposite effect

un comportamiento diferente, las bajas concentraciones de As (V) (0.4-0.8 mg L<sup>-1</sup>) indujeron una mayor concentración de este micronutriente en 4.9 % y 15.5 % respectivamente, mientras que con la concentración más alta (3.2 mg L<sup>-1</sup>) disminuyó la concentración de Zn en la raíz (12.6 %) (Figura 3E). Un efecto muy similar se observó en la concentración de Fe, Cu y Zn en las hojas, con altas dosis de As (V) (1.6 y 3.2 mg L<sup>-1</sup>) disminuyó la concentración de Fe (9.7 % y 30.6 %), Cu (27.2 % y 41.8 %) y el Zn (23.5 % y 22.4 %) (Figura 3E).

Las SiO<sub>2</sub> NPs modificaron la concentración de Fe. En la raíz se observó una disminución de 14.4 % y 8.7 % de la concentración de este micronutriente debido a la exposición a 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. En

was presented in the leaves, since the Fe concentration increased 45.7 % and 27.2 % with the application of 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs (Figure 3B). The application of 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> SiO<sub>2</sub> NPs induced an increase in Cu (10.8 % and 14.8 %) and Zn (18.5 % and 22.5 %) in the root; in the leaves, no effect was observed (Figure 3D and 3F).

The interaction of As (V) with the SiO<sub>2</sub> NPs presented a negative effect since the Fe concentration of the root decreased above 45.7 % with 3.2 mg L<sup>-1</sup> of As and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs (Figure 4A). However, in the absence of As (V) it was observed that both concentrations of SiO<sub>2</sub> NPs (250 and 1000 mg L<sup>-1</sup>) induced a higher concentration of Fe (8.3 % and 14.1 % more than control) in the leaves. When the concentration of As (V) was 0.2-1.6 mg L<sup>-1</sup>, the application of 250 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs induced an increase in the Fe content in the leaves of 13.1 %, 49.6 %, 37.9 % and 20.9 % respectively, in relation to the control (Figure 4B).

Cu concentration in the root was positively affected by the application of SiO<sub>2</sub> NPs in the absence of As (V), presenting an increase of 9.7 % and 25.2 % with 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs respectively compared to the control. The presence of As (V) in general induces a negative effect on the concentration of Cu in the root. However, a positive effect was observed when SiO<sub>2</sub> NPs were applied with respect to dose of As (V) (0.8 and 1.6 mg L<sup>-1</sup>), but in relation to the control the dose of 3.2 mg L<sup>-1</sup> in combination with 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs reduced 19.1 % and 32.4 % the concentration of Cu, respectively (Figure 4C). The Cu concentration in the leaves increased 154.6 % with the combination of 0.4 mg L<sup>-1</sup> As (V) and 250 mg L<sup>-1</sup> SiO<sub>2</sub> NPs only, in the rest of the As (V)-SiO<sub>2</sub> NPs interactions the effect was null or negative (Figure 4D).

The zinc concentration in the root increased by the application of SiO<sub>2</sub> NPs up to 104.5 % in relation to the control in the absence of As (V), while in the presence of As (V) increases of up to 58% approximately were observed (Figure 4E). In the leaves, Zn increased with the presence of 0.4 mg L<sup>-1</sup> of As and in the absence of SiO<sub>2</sub> NPs, but in combination with SiO<sub>2</sub> NPs a lower concentration of Zn was observed (Figure 4F).

The zinc concentration increased 45.75 % with the concentration of 0.4 mg L<sup>-1</sup> As (V) and 250 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs. However, also the combination of 0.2 mg L<sup>-1</sup> As (V)

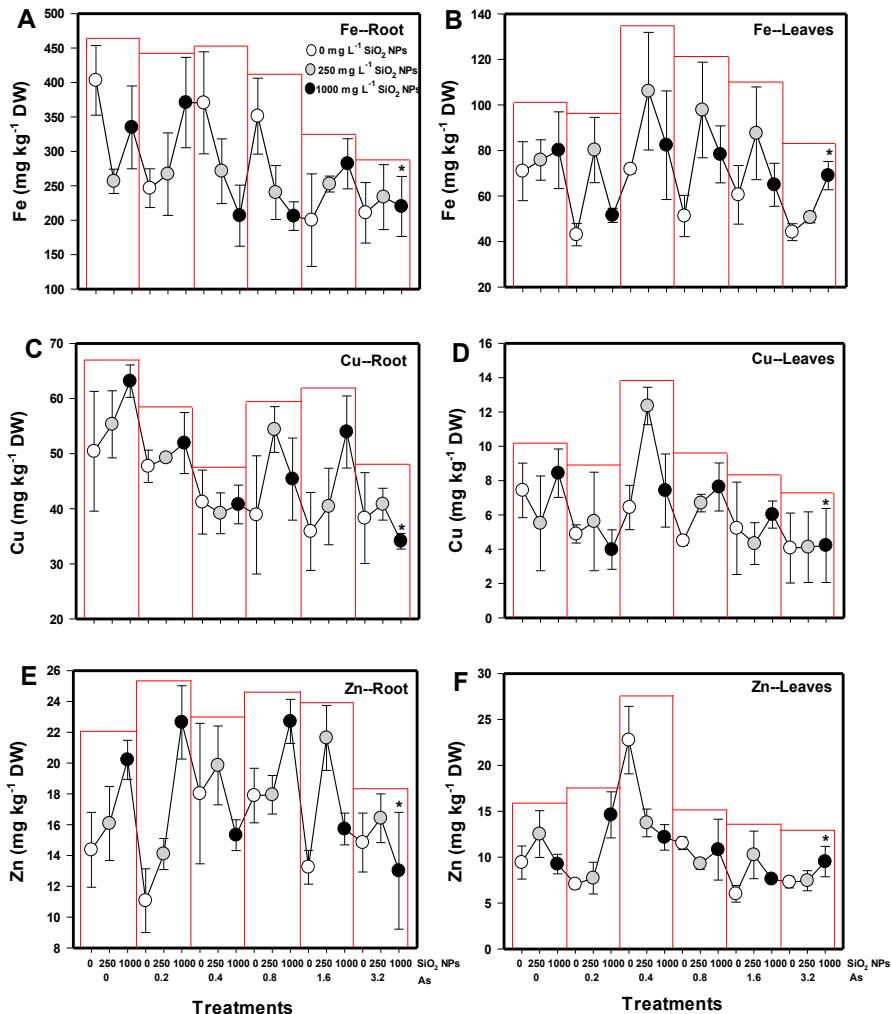
contraste, el efecto contrario se presentó en las hojas, ya que la concentración de Fe aumentó 45.7 % y 27.2 % con la aplicación de 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs respectivamente (Figura 3B). La aplicación de 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs indujo un aumento de Cu (10.8 % y 14.8 %) y Zn (18.5 % y 22.5 %) en la raíz; en las hojas no se observó ningún efecto (Figura 3D y 3F).

La interacción de As (V) con las SiO<sub>2</sub> NPs presentó un efecto negativo ya que la concentración de Fe en la raíz disminuyó un 45.7 % con 3.2 mg L<sup>-1</sup> de As y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs (Figura 4A). Sin embargo, en ausencia de As (V) se observó que ambas concentraciones de SiO<sub>2</sub> NPs (250 y 1000 mg L<sup>-1</sup>) indujeron una mayor concentración de Fe (8.3 % y 14.1 % más que el control) en las hojas. Cuando la concentración de As (V) fue de 0.2-1.6 mg L<sup>-1</sup>, la aplicación de 250 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs indujo un aumento del contenido de Fe en las hojas de 13.1 %, 49.6 %, 37.9 % y 20.9 % respectivamente, en relación al control (Figura 4B).

La concentración de Cu en la raíz se vio afectada positivamente por la aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs en ausencia de As (V), presentando un aumento de 9.7 % y 25.2 % con 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs respectivamente respecto al control. La presencia de As (V) en general induce un efecto negativo sobre la concentración de Cu en la raíz. Sin embargo, se observó un efecto positivo cuando se aplicaron SiO<sub>2</sub> NPs con respecto a las dosis de As (V) (0.8 y 1.6 mg L<sup>-1</sup>); pero en relación al control la dosis de 3.2 mg L<sup>-1</sup> en combinación con 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs redujo en 19.1 % y 32.4 % respectivamente la concentración de Cu (Figura 4C). La concentración de Cu en las hojas aumentó 154.6 % con la combinación de 0.4 mg L<sup>-1</sup> de As (V) y 250 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs, en el resto de las interacciones As (V)-SiO<sub>2</sub> NPs el efecto fue nulo o negativo (Figura 4D).

La concentración de zinc en la raíz aumentó por la aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs hasta en 104.5 % en relación al control y en ausencia de As (V), mientras que en presencia de As (V) se observaron incrementos de hasta 58 % aproximadamente (Figura 4E). En las hojas, el Zn aumentó con la presencia de 0.4 mg L<sup>-1</sup> de As y en ausencia de SiO<sub>2</sub> NPs, sin embargo, en combinación con SiO<sub>2</sub> NPs se observó una menor concentración (Figura 4F).

La concentración de zinc aumentó 45.75 % con la concentración de 0.4 mg L<sup>-1</sup> de As (V) con 250 mg L<sup>-1</sup> SiO<sub>2</sub> NPs. Sin embargo, también la combinación de 0.2 mg L<sup>-1</sup> As (V) con 1000 mg L<sup>-1</sup> SiO<sub>2</sub> NPs indujo un incremento del 55 % en relación al control (Figura 4F).



**Figure 4. Effect of the interaction of factors concentration of As (V) and concentration of SiO<sub>2</sub> NPs on the concentration of Fe, Cu and Zn in root and leaves of *S. lycopersicum*. N= 6 ± standard error. \* indicate significant differences according to the Fisher's Least Significant Difference test ( $\alpha = 0.05$ ).**

**Figura 4. Efecto de la interacción de los factores concentración de As (V) y concentración de SiO<sub>2</sub> NPs sobre la concentración de Fe, Cu y Zn en raíz y hojas de *S. lycopersicum*. N= 6 ± error estándar. \* indica diferencias significativas según la prueba de Diferencia Mínima Significativa de Fisher ( $\alpha = 0.05$ ).**

and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs induced an increase of 55 % in relation to the control (Figure 4F).

#### Effect of Arsenate and SiO<sub>2</sub> NPs on Macronutrient Uptake in Root and Leaves

The concentration of K in both root and leaves decreased as the concentration of As (V) in the nutritive solution increased; the decreases were up to 17.8 % in root

#### Efecto del Arsenato y las SiO<sub>2</sub> NPs sobre la Absorción de Macronutrientes en Raíz y Hojas

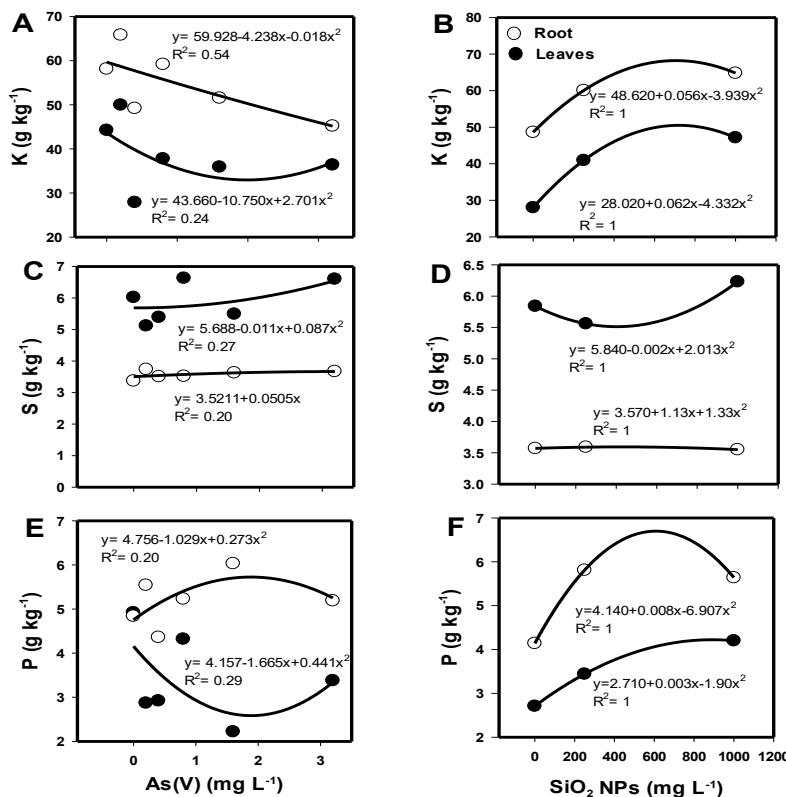
La concentración de K tanto en la raíz como en las hojas disminuyó a medida que aumentó la concentración de As (V) en la solución nutritiva; las disminuciones fueron de hasta 17.8 % en raíz y 22.5 % en hojas con la dosis de 3.2 mg L<sup>-1</sup> de As (V) (Figura 5A). Sin embargo, la aplicación de 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs indujo el efecto contrario,

and 22.5 % in leaves at the high dose of  $3.2 \text{ mg L}^{-1}$  of As (V) (Figure 5A). However, the application of 250 and  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  of  $\text{SiO}_2$  NPs induced the opposite effect, since the concentration of K was increased by 46.1 % and 68.2 % in root, and 23.5 % and 33.3 % in leaves respectively (Figure 5B).

The sulfur concentration in the root was not affected by the different concentrations of As (V), nor by the application of  $\text{SiO}_2$  NPs (Figure 5C and 5D). However, the sulfur concentration in the root increased 10 % with the highest concentration of As (V) ( $3.2 \text{ mg L}^{-1}$ ) and 10.5 % with the concentration of  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ . The lowest concentration of As (V) ( $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ ) induced a decrease of 14.7 % in the leaves sulfur concentration (Figure 5C). On the other hand, the application of  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  of  $\text{SiO}_2$  NPs increased the sulfur concentration in the leaves 6.7 % (Figure 5D).

ya que la concentración de K se incrementó en 46.1 % y 68.2 % en raíz, y 23.5 % y 33.3 % en hojas respectivamente (Figura 5B).

La concentración de azufre en la raíz no se vio afectada por las diferentes concentraciones de As (V), ni por la aplicación de  $\text{SiO}_2$  NPs (Figura 5C y 5D). Sin embargo, la concentración de azufre en la raíz aumentó 10 % con la concentración más alta de As (V) ( $3.2 \text{ mg L}^{-1}$ ) y 10.5 % con la concentración de  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ . La concentración más baja de As (V) ( $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ ) indujo una disminución del 14.7 % en la concentración de azufre en las hojas (Figura 5C). Por otro lado, la aplicación de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  NPs incrementó la concentración de azufre en las hojas en un 6.7 % (Figura 5D).



**Figure 5.** Relationship between the concentration of K (A, B), S (C, D), and P (E, F) with the individual factors concentration of As (V) and concentration of  $\text{SiO}_2$  NPs in roots and leaves of *S. lycopersicum*. The regression curve of As (V) refers to the mean values of three replicates. The regression curve of  $\text{SiO}_2$  NPs refers to the mean values of six replicates.

**Figura 5.** Relación entre la concentración de K (A, B), S (C, D) y P (E, F) con los factores individuales concentración de As (V) y concentración de  $\text{SiO}_2$  NPs en raíces y hojas de *S. lycopersicum*. La curva de regresión de As (V) se refiere a los valores medios de tres repeticiones. La curva de regresión de las  $\text{SiO}_2$  NPs se refiere a los valores medios de seis repeticiones.

The concentration of P was affected by As (V); however, the effect was different between the organs of the tomato plant. In the leaves, the concentration of P decreased 41.4 %, 40.4 %, 11.8 %, 54.7 % and 31.1 % with the different concentrations of As (V) (0.2-3.2 mg L<sup>-1</sup> respectively). In the root, P concentration increased 24.6 % with the As (V) at a concentration of 1.6 mg L<sup>-1</sup> (Figure 5E). In the case of the applications of 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs, the application induced an increase of 26.9 % and 54.9 % in the concentration of P in leaves and 40.3 % and 36.2 % in roots respectively (Figure 5F).

The combination of As (V) with SiO<sub>2</sub> NPs induced changes in potassium concentration both in the root and in the leaves (Figure 6). In both organs when only SiO<sub>2</sub> NPs were applied, a significant increase in potassium concentration was observed, being 70 % in roots and 65.2 % in leaves (Figure 6A and 6B). When SiO<sub>2</sub> NPs were applied in combination with As (V), an increase in potassium was generally observed compared to the application of only As (V), the effect being greater with the concentration of 0.2 mg L<sup>-1</sup> of As (V) and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs the increase was 106.7 % in root.

The sulfur concentration in the leaves increased 32.5 % with the application of 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs in the absence of As (V). However, the concentration of 0.8 mg L<sup>-1</sup> of As (V) without application of SiO<sub>2</sub> NPs also increased the content of this element by 43.1 % (Figure 6C). In the leaves, the concentration of 0.8 mg L<sup>-1</sup> of As (V) without application of SiO<sub>2</sub> NPs increased the sulfur content (44.4 %). Furthermore, the combination of 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs with 1.6 and 3.2 mg L<sup>-1</sup> of As (V) increased the sulfur concentration by 15.6 % and 31.7 % respectively (Figure 6D).

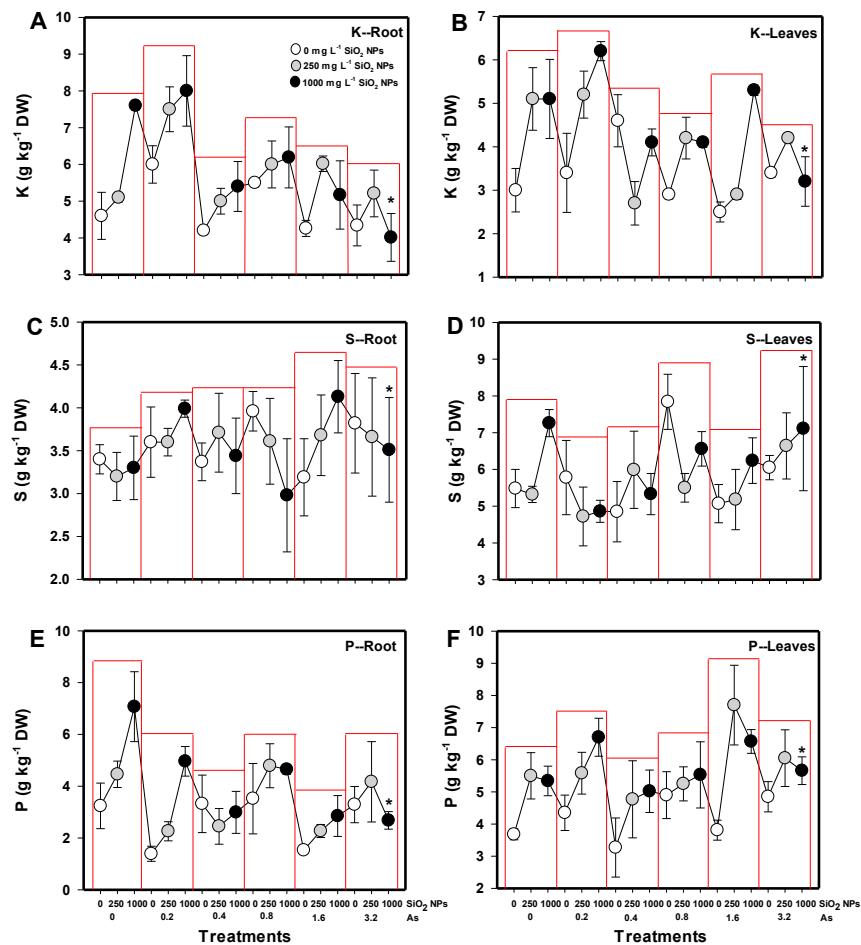
In the absence of As (V), the phosphorus concentration increased significantly in root (37.7 % and 117.6 %) and leaves (45.5 % and 45.1 %) with the application of 250 and 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs (Figure 6E and 6F). With the presence of 1.6 mg L<sup>-1</sup> of As (V) and with the application of 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs, an increase up to 78.5 % was observed in the phosphorus concentration in leaves (Figure 6F). In the root, the interaction of 1.6 and 3.2 mg L<sup>-1</sup> of As (V) with 1000 mg L<sup>-1</sup> of SiO<sub>2</sub> NPs decreased the phosphorus concentration by 12.1 % and 17.3 % respectively (Figure 6E).

La concentración de P se vio afectada por el As (V), sin embargo, el efecto fue diferente entre los órganos de la planta de tomate. En las hojas, la concentración de P disminuyó 41.4 %, 40.4 %, 11.8 %, 54.7 % y 31.1 % con las diferentes concentraciones de As (V) (0.2-3.2 mg L<sup>-1</sup> respectivamente). En la raíz, la concentración de P aumentó 24.6 % con el As (V) a una concentración de 1.6 mg L<sup>-1</sup> (Figura 5E). En el caso de la aplicación de 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs se indujo un aumento de 26.9 % y 54.9 % en la concentración de P en hojas, y 40.3 % y 36.2 % en raíces, respectivamente (Figura 5F).

La combinación de As (V) con las SiO<sub>2</sub> NPs indujo cambios en la concentración de potasio tanto en la raíz como en las hojas (Figura 6). En ambos órganos cuando sólo se aplicaron SiO<sub>2</sub> NPs se observó un aumento significativo en la concentración de potasio, siendo 70 % en raíces y 65.2 % en hojas (Figura 6A y 6B). Cuando se aplicaron SiO<sub>2</sub> NPs en combinación con As (V), generalmente se observó un aumento de potasio en comparación con la aplicación de solo As (V), siendo el efecto mayor con la concentración de 0.2 mg L<sup>-1</sup> de As (V) y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs con un incremento de 106.7 % en raíz.

La concentración de azufre en las hojas aumentó 32.5 % con la aplicación de 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs en ausencia de As (V). Sin embargo, la concentración de 0.8 mg L<sup>-1</sup> de As (V) sin la aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs también aumentó el contenido de este elemento en un 43.1 % (Figura 6C). En las hojas, la concentración de 0.8 mg L<sup>-1</sup> de As (V) sin aplicación de SiO<sub>2</sub> NPs aumentó el contenido de azufre (44.4 %). Además, la combinación de 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs con 1.6 y 3.2 mg L<sup>-1</sup> de As (V) aumentó la concentración de azufre en 15.6 % y 31.7 % respectivamente (Figura 6D).

En ausencia de As (V), la concentración de fósforo aumentó significativamente en raíz (37.7 % y 117.6 %) y hojas (45.5 % y 45.1 %) con la aplicación de 250 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs (Figura 6E y 6F). Con la presencia de 1.6 mg L<sup>-1</sup> de As (V) y con la aplicación de 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs, se observó un aumento de hasta 78.5 % en la concentración de fósforo en hojas (Figura 6F). En la raíz, la interacción de 1.6 y 3.2 mg L<sup>-1</sup> de As (V) con 1000 mg L<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub> NPs disminuyó la concentración de fósforo en 12.1 % y 17.3 % respectivamente (Figura 6E).



**Figure 6. Effect of the interaction of factors concentration of As (V) and concentration of SiO<sub>2</sub> NPs on the concentration of K, S and P in root and leaves of *S. lycopersicum*. N= 6 ± standard error. \* indicate significant differences according to the Fisher's Least Significant Difference test ( $\alpha = 0.05$ ).**

**Figura 6. Efecto de la interacción de los factores concentración de As (V) y concentración de SiO<sub>2</sub> NPs sobre la concentración de K, S y P en raíz y hojas de *S. lycopersicum*. N= 6 ± error estándar. \* indica diferencias significativas según la prueba de Diferencia Mínima Significativa de Fisher ( $\alpha = 0.05$ ).**

## Discussion

### Dry Matter Production

The As problem in Mexico is worrisome, high As levels have been detected in drinking water in certain locations of Coahuila (up to 435 µg L<sup>-1</sup>) and Sonora (up to 1,004 µg L<sup>-1</sup>); in continental surficial water in Puebla (up to 780 µg L<sup>-1</sup>) and Matehuala, SLP (up to 8,684 µg L<sup>-1</sup>); in groundwater in SLP (up to 16,000 µg L<sup>-1</sup>) and Morelia, Michoacán (up to 1,506 µg L<sup>-1</sup>); in soils in Matehuala, SLP (up to 27,945 µg g<sup>-1</sup>) and the Xichú mining area,

## Discusión

### Producción de Materia Seca

El problema de As en México es preocupante, se han detectado altos niveles de As en el agua potable en ciertas localidades de Coahuila (hasta 435 µg L<sup>-1</sup>) y Sonora (hasta 1,004 µg L<sup>-1</sup>); en aguas superficiales continentales en Puebla (hasta 780 µg L<sup>-1</sup>) y Matehuala, SLP (hasta 8,684 µg L<sup>-1</sup>); en aguas subterráneas en SLP (hasta 16,000 µg L<sup>-1</sup>) y Morelia, Michoacán (hasta 1,506 µg L<sup>-1</sup>); en suelos en Matehuala, SLP (hasta 27,945 µg g<sup>-1</sup>) y el área minera Xichú, Guanajuato

Guanajuato (up to 62,302 µg g<sup>-1</sup>); and in sediments in Zimapán, Hidalgo (up to 11,810 µg g<sup>-1</sup>) and Matehuala, SLP (up to 28,600 µg g<sup>-1</sup>) (Osuna-Martinez *et al.*, 2021). Has been reported indicated that fertilizers containing macronutrients may also contribute trace amount of heavy metals (HM) and potential non-degradable and non-destroyable pollutants, such as Cd and Pb, which do not have any established biological purpose in plants but are acknowledged to cause physiological, morphological and biochemical dysfunctions in plants (Tchounwou *et al.*, 2012). Moreover, Salem *et al.* (2020) reported that the application of phosphate and urea fertilizers in agricultural soils during forty years of fertilization, provide considerable concentrations of Cr, Cd and Ni, and the concentrations of HM in the soil vary significantly with the seasons (winter, spring, summer and autumn). However, the application of agricultural fertilizers does not significantly increase total HM content in the soil above background levels for several years (Rutkowska *et al.*, 2009). High As levels in Mexico are related mainly with geogenic and mining origin.

Arsenic can replace phosphate in respiration processes, interrupting cellular metabolism, generating adenosine diphosphate-arsenate (ADP-As) instead of adenosine triphosphate (ATP) (Meharg, 1994). Within plant tissue, As (V) is reduced to As (III) by the enzyme arsenate reductase which binds with thiol groups of enzymes and proteins leading to the inhibition of cellular functions (Finnegan & Chen, 2012). The exposure of plants to As produces growth inhibition, stops the accumulation of biomass and causes physiological disorders in plants, due to the high toxicity of this metalloid (Garg & Singla, 2011; Stoeva *et al.*, 2005). A 50 % reduction in dry biomass production has been reported in rice plants grown in nutritive solution with 4.0 mg L<sup>-1</sup> of As (III) (Wang *et al.*, 2010). Sunflower plants grown in soil contaminated with As (V) reduced root dry weight by up to 60.5% and shoot dry weight by up to 49.2% when exposed to concentrations of 40 and 80 mg kg<sup>-1</sup> of As (V) respectively (Azeem *et al.*, 2017). The present study found that the application of different concentrations of As, at low levels there is a slight stimulation of the biomass while at high levels there was no negative effect. An increase of 17% of the dry biomass of shoots has also been reported in grafted tomato plants subjected to arsenic stress (100 µg L<sup>-1</sup> of As (V) in nutritive solution) (Stazi *et al.*, 2016).

(hasta 62,302 µg g<sup>-1</sup>); y en sedimentos de Zimapán, Hidalgo (hasta 11,810 µg g<sup>-1</sup>) y Matehuala, SLP (hasta 28,600 µg g<sup>-1</sup>) (Osuna-Martinez *et al.*, 2021). Se ha informado que los fertilizantes que contienen macronutrientes también pueden aportar trazas de metales pesados (HM) y contaminantes potenciales no degradables y no destruibles, como el Cd y el Pb, que no tienen ningún propósito biológico establecido en las plantas, pero se reconoce que causan disfunciones fisiológicas, morfológicas y bioquímicas en las plantas (Tchounwou *et al.*, 2012). Además, Salem *et al.* (2020) informaron que la aplicación de fertilizantes de fosfato y urea en suelos agrícolas durante cuarenta años de fertilización, proporciona concentraciones considerables de Cr, Cd y Ni, y que las concentraciones de los metales pesados en el suelo varían significativamente con las estaciones (invierno, primavera, verano y otoño). Sin embargo, la aplicación de fertilizantes agrícolas no aumenta significativamente el contenido total de metales pesados en el suelo por encima de los niveles de fondo durante varios años (Rutkowska *et al.*, 2009). Los niveles altos de As en México están relacionados principalmente con el origen geogénico y minero.

El arsénico puede reemplazar al fosfato en los procesos respiratorios, interrumpiendo el metabolismo celular, generando difosfato-arseniato de adenosina (ADP-As) en lugar de trifosfato de adenosina (ATP) (Meharg, 1994). Dentro del tejido vegetal, el As (V) se reduce a As (III) por la enzima arseniato reducasa que se une a los grupos tiol de enzimas y proteínas que conducen a la inhibición de las funciones celulares (Finnegan & Chen, 2012). La exposición de las plantas a As produce inhibición del crecimiento, detiene la acumulación de biomasa y provoca trastornos fisiológicos en las plantas, debido a la alta toxicidad de este metaloide (Garg & Singla, 2011; Stoeva *et al.*, 2005). Se ha reportado una reducción del 50 % en la producción de biomasa seca en plantas de arroz cultivadas en solución nutritiva con 4.0 mg L<sup>-1</sup> de As (III) (Wang *et al.*, 2010). Las plantas de girasol cultivadas en suelo contaminado con As (V) redujeron el peso seco de las raíces hasta en un 60.5 %, y el peso seco de la parte aérea hasta en un 49.2 %, cuando se expusieron a concentraciones de 40 y 80 mg kg<sup>-1</sup> de As (V) respectivamente (Azeem *et al.*, 2017). El presente estudio encontró que con la aplicación de diferentes concentraciones de As a niveles bajos hay una leve estimulación de la biomasa, mientras que a niveles altos no hubo efecto negativo. También se ha reportado un aumento del 17 % de la biomasa seca de parte aérea en plantas de tomate injertadas sometidas a estrés por arsénico (100 µg L<sup>-1</sup> de As (V) en solución nutritiva) (Stazi *et al.*, 2016).

Existen mecanismos que utiliza la planta para desintoxicarse como la quelación con polipéptidos como el

There are mechanisms that the plant uses to detoxify itself such as chelation with polypeptides such as glutathione (GSH) and phytochelatins (PC), once chelated, arsenic is stored in the vacuoles of the roots (Liu et al., 2010), and does not cause damage to plants. Regardless of the arsenic accumulation and detoxification mechanisms, most of the arsenic in tissue is probably physiologically inert (Santos et al., 2010). In addition, the hormetic effect could be another response caused by arsenic. This is characterized by stimulation at low concentrations and inhibition at high concentrations of heavy metals that takes the form of concentration-response of U or inverted U (Agathokleous et al., 2019). This inverted U shape can be caused by hormesis triggered by non-essential element ions (Poschenrieder et al., 2013).

Stimulation effect of NPs is generally reported by low doses, regarding to  $\text{SiO}_2$  NPs, an increase of 25 % in dry root biomass and 75 % in shoots has been reported in fenugreek plants (*Trigonella foenum-graecum*) with application of this NPs (Nazaralian et al., 2017). In *Pisum sativum* plants subjected to chromium stress, the application of 10  $\mu\text{M}$  of Si NPs improves the production of dry biomass (Tripathi D. K. et al., 2015). Si NPs have been reported as beneficial, since they can improve the growth of plants subjected to heavy metal stress (Cui et al., 2017; Tripathi D. K. et al., 2015). The positive effects of  $\text{SiO}_2$  NPs on growth can be attributed to the improvement of some elements of transport in xylem sap, moreover improve of uptake capacity of water and fertilizers (Janmohammadi et al., 2016). Also, another mechanisms of Si NPs is the stimulation of acid exudates through the root such as oxalic acid and polyphenols, which could reduce the toxic effects of aluminum in corn (De Sousa et al., 2019).

The stimulating effect can be physicochemical, and this occurs when the energy and surface charges of the NPs interact with cell walls and membranes, modifying the activity of receptors, transporters and other proteins (Zuverza-Mena et al., 2017). The absorption process of NPs includes cellular mechanism such as signaling, recycling and regulation of the plasma membrane, also is considered as an active transport (Tripathi D. K. et al., 2017). Once NPs come into contact with plants, they can be absorbed and transported, generating various effects such as stimulating antioxidant compounds, improving the growth of plants subjected to abiotic stress, and in the worst case causing toxicity (Cox et al., 2016; Pérez-Labrada et al., 2019; Zhang et al., 2018).

glutación (GSH) y las fitoquelatinas (PC), una vez quelado, el arsénico se almacena en las vacuolas de las raíces y no causa daño a las plantas (Liu et al., 2010). Independientemente de los mecanismos de acumulación y desintoxicación de arsénico, la mayor parte del arsénico en los tejidos probablemente sea fisiológicamente inerte (Santos et al., 2010). Además, el efecto hormético podría ser otra respuesta provocada por el arsénico. Esta se caracteriza por la estimulación a bajas concentraciones de metales pesados e inhibición a altas concentraciones que toma la forma concentración-respuesta de U o U invertida (Agathokleous et al., 2019). Esta forma de U invertida puede ser causada por hormesis desencadenada por iones de elementos no esenciales (Poschenrieder et al., 2013).

El efecto estimulatorio de las NPs se reporta generalmente por dosis bajas, con respecto a las  $\text{SiO}_2$  NPs, se ha reportado un incremento del 25 % en la biomasa radicular seca y del 75 % en parte aérea en plantas de fenogreco (*Trigonella foenum-graecum*) con aplicación de estas NPs (Nazaralian et al., 2017). En plantas de *Pisum sativum* sometidas a estrés por cromo, la aplicación de 10  $\mu\text{M}$  de Si NPs mejora la producción de biomasa seca (Tripathi D. K. et al., 2015). Se ha informado que las Si NPs son beneficiosas, ya que pueden mejorar el crecimiento de plantas sometidas a estrés por metales pesados (Cui et al., 2017; Tripathi D. K. et al., 2015). Los efectos positivos de las  $\text{SiO}_2$  NPs sobre el crecimiento se pueden atribuir a la mejora del transporte de algunos elementos en la savia del xilema, además de la mejora de la capacidad de absorción de agua y fertilizantes (Janmohammadi et al., 2016). También otro mecanismo de las Si NPs es la estimulación de exudados ácidos a través de la raíz como el ácido oxálico y los polifenoles, que podrían reducir los efectos tóxicos del aluminio en el maíz (De Sousa et al., 2019).

El efecto estimulatorio puede ser fisicoquímico, y ocurre cuando la energía y las cargas superficiales de las NPs interactúan con las paredes y membranas celulares, modificando la actividad de los receptores, transportadores y otras proteínas (Zuverza-Mena et al., 2017). El proceso de absorción de NPs incluye mecanismos celulares como la señalización, reciclaje y regulación de la membrana plasmática, también se considera como un transporte activo (Tripathi D. K. et al., 2017). Una vez que las NPs entran en contacto con las plantas, estas pueden ser absorbidas y transportadas, generando diversos efectos como la estimulación de compuestos antioxidantes, mejorar el crecimiento de plantas sometidas a estrés abiótico, y en el peor de los casos provocar toxicidad (Cox et al., 2016; Pérez-Labrada et al., 2019; Zhang et al., 2018).

### Micronutrients

The present study found that application of As in irrigated water decreased the absorption of micronutrients (Fe, Cu, Zn) in tomato plants. The decrease in micronutrients due to exposure to As is consistent with those reported with Carbonell-Barrachina *et al.* (1997). They found that the absorption of B, Cu, Zn and Mg in tomato plants was reduced when they were exposed to arsenite. Gomes *et al.* (2012) reported a reduction in Fe that was directly proportional to the increase in As in *Anadenanthera peregrina*.

As can induce stress in the plant due to the impact that generates on the homeostasis of essential elements, by reducing the absorption of some nutrients (Kumar *et al.*, 2015). In addition, exposure to As generates anatomical deformations in the root, reduces the cells of the parenchyma, and the size of the xylem cells (Tripathi P. *et al.*, 2015), which can directly affect nutrient absorption. It can also be attributed to the formation of metal complexes that cannot be absorbed by the root, thus preventing the absorption of essential elements (Khan *et al.*, 2019).

Root exudates, can be amino acids, organic acids, sugars, phenolic compounds, and other secondary metabolites (Haichar *et al.*, 2014). It has been reported that under cadmium stress the concentration of organic acids (malic, citric, acetic, oxalic, glutamic and formic acids) increases in corn plants as a tolerance mechanism (Javed *et al.*, 2017). It is likely that tomato plants follow this same strategy, since exposure to As induces the exudation of organic acids by the root, and the transport of As to the shoots is limited, increasing accumulation in the roots (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1997; Madeira *et al.*, 2012; Stazi *et al.*, 2016). Radical exudation may be involved in the stabilization process but could also sequester micronutrients.

Under metallic stress (metallic ions, metallic NPs), plants release more low molecular weight substances such as organic acids (oxalate, acetate and malate) as a defense against stress (Shang *et al.*, 2019). In particular, citric, oxalic and malic acids form complexes with metals, which affects their fixation, mobility and availability to plants (Xie *et al.*, 2013). The positive effect of organic acids on Cd complexation has been reported, showing up to 85 % with citric acid in the soil solution of *Lupinus* plants (Römer *et al.*, 2000). However, the modification in the exudation of plants under metallic stress can influence the dynamics of soil nutrients and the microbial activity

### Micronutrientes

El presente estudio encontró que la aplicación de As en agua de riego disminuyó la absorción de micronutrientes (Fe, Cu, Zn) en plantas de tomate. La disminución de micronutrientes por exposición a As es consistente con lo reportado por Carbonell-Barrachina *et al.* (1997), ellos reportaron que la absorción de B, Cu, Zn y Mg en las plantas de tomate se reducía cuando estaban expuestas al arsenito. Gomes *et al.* (2012) reportaron una reducción de Fe que fue directamente proporcional al aumento de As en *Anadenanthera peregrina*.

El arsénico puede inducir estrés en la planta por el impacto que genera en la homeostasis de elementos esenciales, al reducir la absorción de algunos nutrientes (Kumar *et al.*, 2015). Además, la exposición al As genera deformaciones anatómicas en la raíz, reduce las células del parénquima y el tamaño de las células del xilema (Tripathi P. *et al.*, 2015), lo que puede afectar directamente la absorción de nutrientes. También se puede atribuir a la formación de complejos metálicos que no pueden ser absorbidos por la raíz, impidiendo así la absorción de elementos esenciales (Khan *et al.*, 2019).

Los exudados de las raíces, pueden ser aminoácidos, ácidos orgánicos, azúcares, compuestos fenólicos y otros metabolitos secundarios (Haichar *et al.*, 2014). Se ha informado que bajo estrés de cadmio la concentración de ácidos orgánicos (málico, cítrico, ácidos acético, oxálico, glutámico y fórmico) aumenta en plantas de maíz como mecanismo de tolerancia (Javed *et al.*, 2017). Es probable que las plantas de tomate sigan esta misma estrategia, ya que la exposición al As induce la exudación de ácidos orgánicos por la raíz, y el transporte de As a los brotes es limitado, aumentando la acumulación en las raíces (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1997; Madeira *et al.*, 2012; Stazi *et al.*, 2016). La exudación radical puede estar involucrada en el proceso de estabilización, pero también podría secuestrar micronutrientes.

Bajo estrés metálico (iones metálicos, NPs metálicas), las plantas liberan más sustancias de bajo peso molecular como ácidos orgánicos (oxalato, acetato y malato) como defensa contra el estrés (Shang *et al.*, 2019). En particular, los ácidos cítrico, oxálico y málico forman complejos con los metales, lo que afecta su fijación, movilidad y disponibilidad para las plantas (Xie *et al.*, 2013). Se ha informado del efecto positivo de los ácidos orgánicos sobre la complejación del Cd, que se muestra hasta en un 85 % con ácido cítrico en la solución del suelo de plantas de *Lupinus* (Römer *et al.*, 2000). Sin embargo, la modificación en la exudación de plantas sometidas a estrés metálico puede influir en la dinámica de los nutrientes del

of the rhizosphere (Jia et al., 2014). In addition to the fact that the ability to pump protons by the H<sup>+</sup>-ATPases in the plasmalemma of the plant cell decreases under stress by metals, which can affect the assimilation of nutrients (Javed et al., 2017).

The SiO<sub>2</sub> NPs induced a decrease in Fe content, however a positive trend was observed in the absorption of Cu and Zn. Le et al. (2014), reported the concentration of minerals nutrients such as Cu and Mg were affected by SiO<sub>2</sub> NPs in shoots of Bt-transgenic cotton, the negative effect was greater compared to non-transgenic cotton. The adverse effects of nanoparticles include reduction of root elongation, in different species of plants such as corn, cucumber, soybean, cabbage and carrot (Lin & Xing, 2007), this could cause a decrease in the absorption of nutrients. However, the positive effects can be due to mesoporous nature of Si NPs, this characteristic may help in agriculture due they act such a nanocarrier for different molecules (Rastogi et al., 2019), and can be useful in plant nutrition. Nanosilica increase soil nutrient, can maintain soil pH, and even stimulates soil bacterial community (Karunakaran et al., 2013). These improvements in the soil system make the availability of nutrients for plants more efficient.

The characteristics and nature of nanomaterials, in addition to plant species, will greatly influence translocation and accumulation in plant tissues. Size seems to be one of the main restrictions for penetration into plant tissues, moreover, in the soil, nanoparticles can interact with microorganisms and compounds, which might facilitate or hamper their absorption (Pérez-de-Luque, 2017).

Upon soil application, NPs can enter the root, and then penetrate the cell wall/plasma membrane, reaching the root cortex and entering the xylem vessels, thereby moving upward to aerial plant parts (Ma et al., 2010). Moreover, NPs and NM have a high density of surface charges capable of unspecific interactions with the surface charges of the cell walls and membranes of plant cells that can cause stimulation (Juárez-Maldonado et al., 2019). The addition of SiO<sub>2</sub> NPs can improve the proportion of living cells by weakening oxidative stress after exposure to As. It can maintain the integrity of the cell, increase the thickness of the cell wall and the proportion of As in pectin. Moreover, the supply of SiO<sub>2</sub> NPs regulates the expression of the genes encoding the As-related transporters (Cui et al.,

suelo y la actividad microbiana de la rizósfera (Jia et al., 2014). Además del hecho de que la capacidad de bombear protones por las H<sup>+</sup>-ATPasas en el plasmalema de la célula vegetal disminuye bajo estrés por metales, lo que puede afectar la asimilación de nutrientes (Javed et al., 2017).

Las SiO<sub>2</sub> NPs indujeron una disminución en el contenido de Fe, sin embargo, se observó una tendencia positiva en la absorción de Cu y Zn. Le et al. (2014), reportaron que la concentración de nutrientes minerales como Cu y Mg en la parte aérea de algodón transgénico Bt se vio afectada por SiO<sub>2</sub> NPs, el efecto negativo fue mayor en comparación con el algodón no transgénico. Los efectos adversos de las nanopartículas incluyen la reducción del alargamiento de la raíz, en diferentes especies de plantas como maíz, pepino, soya, repollo y zanahoria (Lin & Xing, 2007), esto podría provocar una disminución en la absorción de nutrientes. Sin embargo, los efectos positivos pueden deberse a la naturaleza mesoporosa de las Si NPs, esta característica puede ayudar en la agricultura debido a que actúan como nanoportadores de diferentes moléculas (Rastogi et al., 2019), y puede ser útil en nutrición vegetal. El nanosilicio aumenta los nutrientes del suelo, puede mantener el pH del suelo, e incluso estimula la comunidad bacteriana del suelo (Karunakaran et al., 2013). Estas mejoras en el sistema del suelo hacen que la disponibilidad de nutrientes para las plantas sea más eficiente.

Las características y la naturaleza de los nanomateriales, además de las especies vegetales, influyen en gran medida en la translocación y acumulación en los tejidos vegetales. El tamaño parece ser una de las principales restricciones para la penetración en los tejidos vegetales, además, en el suelo, las nanopartículas pueden interactuar con microorganismos y otros compuestos, lo que podría facilitar o dificultar su absorción (Pérez-de-Luque, 2017).

Tras la aplicación al suelo, las NPs pueden ingresar a la raíz, luego penetrar la pared celular/membrana plasmática, alcanzar la corteza de la raíz y entrar en los vasos del xilema, moviéndose así hacia arriba hasta las partes aéreas de la planta (Ma et al., 2010). Además, las NPs y NM tienen una alta densidad de cargas superficiales capaces de interacciones inespecíficas con las cargas superficiales de las paredes celulares y membranas de las células vegetales que pueden provocar estimulación (Juárez-Maldonado et al., 2019). La adición de SiO<sub>2</sub> NPs puede mejorar la proporción de células vivas al disminuir el estrés oxidativo después de la exposición al As. Estas NPs Pueden mantener la integridad de la célula, aumentar el espesor de la pared celular y la proporción de As en la pectina. Además, el suministro de SiO<sub>2</sub> NPs regula la expresión de los genes que codifican los transportadores

2019). Probably these modifications that the SiO<sub>2</sub> NPs induce from physiological-morphological, biochemical and molecular could balance or increase the absorption of essential nutrients.

#### Macronutrients

Our results generally showed a negative effect of the application of arsenic in irrigation water on macronutrients, although P in roots had a positive trend, but in shoots the accumulation decreased. Roy *et al.* (2012), reported that As affects P, K and S uptake in shoot and root of amaranthus plants, although only As and S relationship showed a significant negative effect. It has also been reported that application of 5, 10, 20, and 50 mg L<sup>-1</sup> As as As(III) or As(V) in a nutrient solution, decreased the concentrations of K, Mg and P in the roots and shoots of mesquite plants (Mokgalaka-Matlala *et al.*, 2008).

The decrease in P accumulation probably resulted from phytotoxicity by As (Wang *et al.*, 2002), or because the As can be replaced by P (Tu & Ma, 2005). This is due to their analogy, as they both have similar electronic configurations and chemical properties and compete for the same absorption transporters (Meharg & Hartley-Whitaker, 2002). For this reason, P also strongly influences the absorption of As in plants (Anawar *et al.*, 2018). However, although As can replace P in the plant, it cannot perform its biological functions (Tu & Ma, 2005). In the present study, the K concentration showed an increasing trend in roots and decreased in shoots. Similar results reported by Parson *et al.* (2008), the K content in the plants was found to improve in the roots and decrease shoots, here As reduced 60% K concentration in shoot. The positive relationship between arsenic and some nutrients may be due to a "concentration effect" since high doses of As in solution decrease shoot and roots biomass (Melo *et al.*, 2009). Maintaining sufficient S nutrition may be particularly important in the As contaminated environment, due to detoxification of As through S occurs by complexation of arsenite with thiol rich peptides (Praveen *et al.*, 2018).

As causes different effects on the macronutrient content, the responses will be different in plant species and in each nutrient, even for the same nutrient and species (Khan *et al.*, 2019). Furthermore, it has also been suggested that the stress caused by arsenic regulates the nutritional status of plants (Kumar *et al.*, 2015). The

relacionados con As (Cui *et al.*, 2019). Probablemente estas modificaciones que las SiO<sub>2</sub> NPs inducen desde el punto de vista fisiológico-morfológico, bioquímico y molecular podrían equilibrar o incrementar la absorción de nutrientes esenciales.

#### Macronutrientes

Nuestros resultados mostraron en general un efecto negativo de la aplicación de arsénico en el agua de riego sobre los macronutrientes, aunque el P en las raíces tuvo una tendencia positiva, pero en la parte aérea la acumulación disminuyó. Roy *et al.* (2012), informaron que el As afecta la absorción de P, K y S en la parte aérea y la raíz de las plantas de amaranto, aunque solo la relación As y S mostró efectos negativos significativos. También se ha reportado que la aplicación de 5, 10, 20 y 50 mg L<sup>-1</sup> de As como As (III) o As (V) en solución nutritiva, provocan una disminución de la concentración de K, Mg y P en las raíces y parte aérea de plantas de mezquite (Mokgalaka-Matlala *et al.*, 2008).

La disminución en la acumulación de P probablemente se debió a la fitotoxicidad por As (Wang *et al.*, 2002), o bien porque el As pudo haber reemplazado al P (Tu & Ma, 2005). Esto se debe a su analogía, ya que ambos tienen configuraciones electrónicas y propiedades químicas similares y compiten por los mismos transportadores de absorción (Meharg & Hartley-Whitaker, 2002). Por esta razón, el P también influye fuertemente en la absorción de As en las plantas (Anawar *et al.*, 2018). Sin embargo, aunque el As puede reemplazar al P en la planta, no puede realizar sus funciones biológicas (Tu & Ma, 2005). En el presente estudio, la concentración de K mostró una tendencia creciente en raíces y disminuyó en la parte aérea. Resultados similares han sido reportados por Parson *et al.*, (2008), ellos encontraron que el contenido de K en las plantas mejora en las raíces y disminuye la parte aérea, aquí el As redujo en 60% la concentración de potasio en la parte aérea. La relación positiva entre el arsénico y algunos nutrientes puede deberse a un "efecto de concentración" ya que altas dosis de As en solución disminuyen la biomasa de parte aérea y raíces (Melo *et al.*, 2009). Mantener una nutrición suficiente con S puede ser particularmente importante en el ambiente contaminado con As, debido a que la desintoxicación de As a través de S ocurre por la formación de complejos del arsenito con péptidos ricos en tiol (Praveen *et al.*, 2018).

El As causa diversos efectos sobre el contenido de macronutrientes, las respuestas serán diferentes en las especies de plantas y en cada nutriente, incluso para el mismo nutriente y especie (Khan *et al.*, 2019). Además, también se ha sugerido que el estrés causado por el arsénico regula el

application of  $\text{SiO}_2$  NPs induced a positive effect on the absorption and accumulation of macronutrients. Tripathi D. K. et al. (2015), reported an increase of K and P in root and leaves of *Pisum sativum* seedlings with the addition of Si NPs alone, and also improved absorption even when the seedlings were exposed to chromium (VI). Alsaeedi et al. (2019) reported an increase in the absorption and concentration of K (52 %, 75 % and 41 % in root, stem and leaves respectively) of *Cucumis sativus* plants with the application of Si NPs. Silicon has the ability to activate  $\text{H}^+$ -ATPases located in the plasma membrane, which increases cellular absorption of potassium through electrochemical gradients and  $\text{K}^+$  channels and transporters (Liang et al., 2006).

NPs are capable of inducing signaling reactions in root cells (Sosan et al., 2016). It is known that the exposure of plants to NPs can modify the growth patterns of roots by altering their morphology (Dimkpa et al., 2015), generating effects such as the proliferation of root hairs that could increase the absorption of nutrients (Adams et al., 2017). On the other hand, the increase in macronutrient concentrations in plants by  $\text{SiO}_2$  NPs may be related to a “concentration effect”, since shoots and root biomass decreased. Yang et al. (2020), reported that the concentration of N and P increases in response to the decrease in the height of *Leymus chinensis* and *Stipa krylovii*. The concentration of Mg and Zn in root, and K in leaves of *Pfaffia glomerata* increases in response to the decrease in dry root and leaf biomass caused by exposure to 50  $\mu\text{M}$  of As (Gupta et al., 2013).

## Conclusions

Tomato plants were affected in their growth by both As and  $\text{SiO}_2$  NPs, As decreased root and shoot biomass at low concentrations, while stimulating at high concentrations.  $\text{SiO}_2$  NPs presented a negative influence by the applied concentrations. However, the plants did not show toxicity symptoms such as chlorosis or necrosis due to the application of As (V) and/or  $\text{SiO}_2$  NPs.

The uptake of Fe in root, and Cu in root and leaves were decreased by the presence of As (V) in the nutritive solution; Zn concentration in root increased, and Fe concentration in leaves showed an increase but decreased at the highest dose of As (V). The

estado nutricional de las plantas (Kumar et al., 2015). La aplicación de  $\text{SiO}_2$  NPs indujo un efecto positivo sobre la absorción y acumulación de macronutrientes. Tripathi D. K. et al. (2015), reportaron un aumento de K y P en la raíz y las hojas de las plántulas de *Pisum sativum* con la adición de solo Si NPs, y también mejoraron la absorción incluso cuando las plántulas estuvieron expuestas al cromo (VI). Alsaeedi et al. (2019) reportaron un aumento en la absorción y concentración de K (52 %, 75 % y 41 % en raíz, tallo y hojas respectivamente) de plantas de *Cucumis sativus* con la aplicación de Si NPs. El silicio tiene la capacidad de activar  $\text{H}^+$ -ATPasas ubicadas en la membrana plasmática, lo que aumenta la absorción celular de potasio a través de gradientes electroquímicos, y canales y transportadores de  $\text{K}^+$  (Liang et al., 2006).

Las NPs son capaces de inducir reacciones de señalización en las células de la raíz (Sosan et al., 2016). Se sabe que la exposición de las plantas a las NPs puede modificar los patrones de crecimiento de las raíces al alterar su morfología (Dimkpa et al., 2015), generando efectos como la proliferación de pelos radiculares que podrían incrementar la absorción de nutrientes (Adams et al., 2017). Por otro lado, el aumento de las concentraciones de macronutrientes en las plantas por las  $\text{SiO}_2$  NPs puede estar relacionado con un “efecto de concentración”, ya que disminuyó la biomasa de parte aérea y raíces. Yang et al. (2020), informaron que la concentración de N y P aumenta en respuesta a la disminución de la altura de *Leymus chinensis* y *Stipa krylovii*. La concentración de Mg y Zn en la raíz, y K en las hojas de *Pfaffia glomerata* aumentó en respuesta a la disminución de la biomasa de raíces y hojas secas causada por la exposición a 50  $\mu\text{M}$  de As (Gupta et al., 2013).

## Conclusiones

Las plantas de tomate se vieron afectadas en su crecimiento por el As como por las  $\text{SiO}_2$  NPs. El As disminuyó la biomasa de raíces y parte aérea en concentraciones bajas, mientras que se estimularon en concentraciones altas. Las  $\text{SiO}_2$  NPs presentaron una influencia negativa por las concentraciones aplicadas. Sin embargo, las plantas no presentaron síntomas de toxicidad como clorosis o necrosis debido a la aplicación de As (V) y/o  $\text{SiO}_2$  NPs.

La absorción de Fe en raíz, y Cu en raíz y hojas disminuyó por la presencia de As (V) en la solución nutritiva. La concentración de Zn en la raíz aumentó, y la concentración de Fe en las hojas mostró un aumento, pero disminuyó con la dosis más alta de As

concentration of P decreased in roots in a dependent manner of the concentration of As (V); in contrast, the opposite effect occurred in leaves. K and S were not affected by the presence of As (V) in nutritive solution.

The SiO<sub>2</sub> NPs positively influenced the uptake and concentration of Zn and Cu in roots, and Fe in leaves. Also, macronutrients uptake in root and leaves was increased by SiO<sub>2</sub> NPs.

(V). La concentración de P disminuyó en las raíces de manera dependiente de la concentración de As (V); en contraste, el efecto opuesto ocurrió en las hojas. El K y S no se vieron afectados por la presencia de As (V) en la solución nutritiva.

Las SiO<sub>2</sub> NPs influyeron positivamente en la absorción y concentración de Zn y Cu en raíces, y Fe en hojas. Además, la absorción de macronutrientes en la raíz y las hojas aumentó con las SiO<sub>2</sub> NPs.

## References

- Adams, J., Wright, M., Wagner, H., Valiente, J., Britt, D. and Anderson, A. (2017). Cu from dissolution of CuO nanoparticles signals changes in root morphology. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110: 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.08.005>
- Agathokleous, E., Kitao, M., Harayama, H. and Calabrese, E. J. (2019). Temperature-induced hormesis in plants. *Journal of Forestry Research*, 30: 13–20. <https://doi.org/10.1007/s11676-018-0790-7>
- Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A. and Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*, 698: 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Alsaeedi, A., El-Ramady, H., Alshaal, T., El-Garawany, M., Elhawat, N. and Al-Otaibi, A. (2019). Silica nanoparticles boost growth and productivity of cucumber under water deficit and salinity stresses by balancing nutrients uptake. *Plant Physiology and Biochemistry*, 139: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2019.03.008>
- Anawar, H. M., Rengel, Z., Damon, P. and Tibbett, M. (2018). Arsenic-phosphorus interactions in the soil-plant-microbe system: Dynamics of uptake, suppression and toxicity to plants. *Environmental Pollution*, 233: 1003–1012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.098>
- Azeem, W., Ashraf, M., Shahzad, S. M., Imtiaz, M., Akhtar, M. and Rizwan, M. S. (2017). Phosphate-arsenate relations to affect arsenic concentration in plant tissues, growth, and antioxidant efficiency of sunflower (*Helianthus annuus* L.) under arsenic stress. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 24376–24386. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9977-2>
- Bhat, J. A., Shivaraj, S. M., Singh, P., Navadagi, D. B., Tripathi, D. K., Dash, P. K. and Deshmukh, R. (2019). Role of silicon in mitigation of heavy metal stresses in crop plants. *Plants*, 8 (3): 71. <https://doi.org/10.3390/plants8030071>
- Carbonell-Barrachina, A. A., Burló, F., Burgos-Hernández, A., López, E. and Mataix, J. (1997). The influence of arsenite concentration on arsenic accumulation in tomato and bean plants. *Scientia Horticulturae*, 71 (3-4): 167–176. [https://doi.org/10.1016/S0304-4238\(97\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4238(97)00114-3)
- Chen, Y., Han, Y. H., Cao, Y., Zhu, Y. G., Rathinasabapathi, B. and Ma, L. Q. (2017). Arsenic transport in rice and biological solutions to reduce arsenic risk from rice. *Frontiers in Plant Science*, 8: 268. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00268>
- Cox, A., Venkatachalam, P., Sahi, S. and Sharma, N. (2016). Silver and titanium dioxide nanoparticle toxicity in plants: A review of current research. *Plant Physiology and Biochemistry*, 107: 147–163. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.022>
- Cui, J., Liu, T., Li, F., Yi, J., Liu, C. and Yu, H. (2017). Silica nanoparticles alleviate cadmium toxicity in rice cells: Mechanisms and size effects. *Environmental Pollution*, 228: 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.014>
- Cui, J., Li, Y., Jin, Q. and Li, f. (2019). Silica nanoparticles inhibit arsenic uptake into rice suspension cells via improving pectin synthesis and the mechanical force on the cell wall. *Environmental Science: Nano*, 7: 162–171. <https://doi.org/10.1039/C9EN01035A>
- De Sousa, A., Saleh, A. M., Habeeb, T. H., Hassan, Y. M., Zrieq, R., Wadaan, M. A. M., Hozzein, W. N., Selim, S., Matos,

- M. and AbdElgawad, H. (2019). Silicon dioxide nanoparticles ameliorate the phytotoxic hazards of aluminum in maize grown on acidic soil. *Science of the Total Environment*, 693: 133636. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133636>
- Dimkpa, C. O., McLean, J. E., Britt, D. W. and Anderson, A. J. (2015). Nano-CuO and interaction with nano-ZnO or soil bacterium provide evidence for the interference of nanoparticles in metal nutrition of plants. *Ecotoxicology*, 24: 119–129. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1364-x>
- Diario Oficial de la Federación [DOF]. (1997). NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*, 1-14.
- Finnegan, P. M. & Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: The effects on plant metabolism. *Frontiers in Physiology*, 3: 182. <https://doi.org/10.3389/fphys.2012.00182>
- Gao, M., Zhou, J., Liu, H., Zhang, W., Hu, Y., Liang, J. and Zhou, J. (2018). Foliar spraying with silicon and selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice. *Science of the Total Environment*, 631–632: 1100–1108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.047>
- Garbinski, L. D., Rosen, B. P. and Chen, J. (2019). Pathways of arsenic uptake and efflux. *Environment International*, 126, 585–597. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.058>
- Garg, N. & Singla, P. (2011). Arsenic toxicity in crop plants: Physiological effects and tolerance mechanisms. *Environmental Chemistry Letters*, 9: 303–321. <https://doi.org/10.1007/s10311-011-0313-7>
- Gomes, M. P., Moreira Duarte, D., Silva Miranda, P. L., Carvalho Barreto, L., Matheus, M. T. and Garcia, Q. S. (2012). The effects of arsenic on the growth and nutritional status of *Anadenanthera peregrina*, a Brazilian savanna tree. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175 (3): 466–473. <https://doi.org/10.1002/jpln.201100195>
- Gomes, M. P., Soares, A. M. and Garcia, Q. S. (2014). Phosphorous and sulfur nutrition modulate antioxidant defenses in *Myracrodruon urundeuva* plants exposed to arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 276: 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.020>
- Gunes, A., Pilbeam, D. J. and Inal, A. (2009). Effect of arsenic-phosphorus interaction on arsenic-induced oxidative stress in chickpea plants. *Plant and Soil*, 314: 211–220. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9719-9>
- Gupta, D. K., Huang, H. G., Nicoloso, F. T., Schetinger, M. R., Farias, J. G., Li, T. Q., Razafindrabe, B. H. N., Aryal, N. and Inouhe, M. (2013). Effect of Hg, As and Pb on biomass production, photosynthetic rate, nutrients uptake and phytochelatin induction in *Pfaffia glomerata*. *Ecotoxicology*, 22: 1403–1412. <https://doi.org/10.1007/s10646-013-1126-1>
- Haichar, F. Z., Santaella, C., Heulin, T. and Achouak, W. (2014). Root exudates mediated interactions belowground. *Soil Biology and Biochemistry*, 77: 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.06.017>
- Janmohammadi, M., Amanzadeh, T., Sabaghnia, N. and Ion, V. (2016). Effect of Nano-Silicon Foliar Application on Safflower Growth Under Organic and Inorganic Fertilizer Regimes. *Botanica Lithuanica*, 22 (1): 53–64.
- Javed, M. T., Akram, M. S., Tanvir, K., Javed Chaudhary, H., Ali, Q., Stoltz, E. and Lindberg, S. (2017). Cadmium spiked soil modulates root organic acids exudation and ionic contents of two differentially Cd tolerant maize (*Zea mays* L.) cultivars. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141: 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.027>
- Jia, X., Wang, W., Chen, Z., He, Y. and Liu, J. (2014). Concentrations of secondary metabolites in tissues and root exudates of wheat seedlings changed under elevated atmospheric CO<sub>2</sub> and cadmium-contaminated soils. *Environmental and Experimental Botany*, 107: 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2014.06.005>
- Juárez-Maldonado, A., Ortega-Ortíz, H., Morales-Díaz, A. B., González-Morales, S., Morelos-Moreno, A., Cabrera-De la Fuente, M., Sandoval-Rangel, A., Cadenas-Pliego, G. and Benavides-Mendoza, A. (2019). Nanoparticles and nanomaterials as plant biostimulants. *International Journal Molecular Science*, 20 (1): 162. <https://doi.org/10.3390/ijms20010162>
- Kalita, J., Pradhan, A. K., Shandilya, Z. M. and Tanti, B. (2018). Arsenic Stress Responses and Tolerance in Rice: Physiological, Cellular and Molecular Approaches. *Rice Science*, 25 (5): 235–249. <https://doi.org/10.1016/j.rsci.2018.06.007>
- Karunakaran, G., Suriyaprabha, R., Manivasakan, P., Yuvakkumar, R., Rajendran, V., Prabu, P. and Kannan, N. (2013). Effect of nanosilica and silicon sources on plant growth promoting rhizobacteria, soil nutrients and maize seed

- germination. *IET Nanobiotechnology*, 7 (3): 70–77. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2012.0048>
- Kaur, H. & Greger, M. (2019). A review on Si uptake and transport system. *Plants*, 8 (4): 81. <https://doi.org/10.3390/plants8040081>
- Kaya, C., Tuna, L. and Higgs, D. (2006). Effect of silicon on plant growth and mineral nutrition of maize grown under water-stress conditions. *Journal of Plant Nutrition*, 29 (8): 1469–1480. <https://doi.org/10.1080/01904160600837238>
- Khan, S., Khan, A., Khan, M. A., Aamir, M. and Li, G. (2019). Arsenic interaction and bioaccumulation in food crops grown on degraded soil: Effect on plant nutritional components and other dietary qualities. *Land Degradation and Development*, 30 (16): 1954–1967. <https://doi.org/10.1002/ldr.3392>
- Kumar, D., Singh, V. P., Tripathi, D. K., Prasad, S. M. and Chauhan, D. K. (2015). Effect of arsenic on growth, arsenic uptake, distribution of nutrient elements and thiols in seedlings of *Wrightia arborea* (Dennst.) Mabb. *International Journal of Phytoremediation*, 17(2): 128–134. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.862205>
- Le, V. N., Rui, Y., Gui, X., Li, X., Liu, S. and Han, Y. (2014). Uptake, transport, distribution and Bio-effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in Bt-transgenic cotton. *Journal of Nanobiotechnology*, 12: 50. <https://doi.org/10.1186/s12951-014-0050-8>
- Li, N., Kang, Y., Pan, W., Zeng, L., Zhang, Q. and Luo, J. (2015). Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment*, 521–522: 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.081>
- Liang, Y., Zhang, W., Chen, Q., Liu, Y. and Ding, R. (2006). Effect of exogenous silicon (Si) on H<sup>+</sup>-ATPase activity, phospholipids and fluidity of plasma membrane in leaves of salt-stressed barley (*Hordeum vulgare* L.). *Environmental and Experimental Botany*, 57(3): 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2005.05.012>
- Lin, D. & Xing, B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution*, 150 (2): 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.016>
- Liu, W. J., Wood, B. A., Raab, A., McGrath, S. P., Zhao, F. J. and Feldmann, J. (2010). Complexation of arsenite with phytochelatins reduces arsenite efflux and translocation from roots to shoots in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 152 (4): 2211–2221. <https://doi.org/10.1104/pp.109.150862>
- Ma, X., Geiser-Lee, J., Deng, Y. and Kolmakov, A. (2010). Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: Phytotoxicity, uptake and accumulation. *Science of the Total Environment*, 408 (16): 3053–306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.031>
- Madeira, A. C., De Varennes, A., Abreu, M. M., Esteves, C. and Magalhães, M. C. F. (2012). Tomato and parsley growth, arsenic uptake and translocation in a contaminated amended soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 123: 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.04.004>
- Mali, M. & Aery, N. C. (2008). Influence of silicon on growth, relative water contents and uptake of silicon, calcium and potassium in wheat grown in nutrient solution. *Journal of Plant Nutrition*, 31(11): 1867–1876. <https://doi.org/10.1080/01904160802402666>
- Meharg, A. A. & Hartley-Whitaker, J. (2002). Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154 (1): 29–43. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00363.x>
- Meharg, A. A. (1994). Integrated tolerance mechanisms: constitutive and adaptive plant responses to elevated metal concentrations in the environment. *Plant Cell and Environment*, 17 (9): 989–993.
- Melo, E. E. C., Costa, E. T. S., Guilherme, L. R. G., Faquin, V. and Nascimento, C. W. A. (2009). Accumulation of arsenic and nutrients by castor bean plants grown on an As-enriched nutrient solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (1): 479–483. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.048>
- Mokgalaka-Matlala, N. S., Flores-Tavizón, E., Castillo-Michel, H., Peralta-Videa, J. R. and Gardea-Torresdey, J. L. (2008). Toxicity of arsenic (III) and (V) on plant growth, element uptake, and total amylolytic activity of mesquite (*Prosopis juliflora* x *P. velutina*). *International Journal of Phytoremediation*, 10 (1): 47–60. <https://doi.org/10.1080/15226510701827069>
- Nazaralian, S., Majd, A., Irian, S., Najafi, F., Ghahremaninejad, F., Landberg, T. and Greger, M. (2017). Comparison of silicon nanoparticles and silicate treatments in fenugreek. *Plant Physiology and Biochemistry*, 115: 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2017.03.009>
- Osuna-Martínez, C. C., Armienta, M. A., Bergés-Tiznado, M. E. and Páez-Osuna, F. (2021). Arsenic in waters, soils,

- sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Science of The Total Environment*, 752: 142062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142062>
- Panda, S. K., Upadhyay, R. K. and Nath, S. (2010). Arsenic Stress in Plants. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 196 (3): 161–174. <https://doi.org/10.1111/j.1439-037X.2009.00407.x>
- Parsons, J. G., Martinez-Martinez, A., Peralta-Videa, J. R. and Gardea-Torresdey, J. L. (2008). Speciation and uptake of arsenic accumulated by corn seedlings using XAS and DRC-ICP-MS. *Chemosphere*, 70 (11): 2076–2083. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.069>
- Pérez-de-Luque, A. (2017). Interaction of nanomaterials with plants: what do we need for real application in agriculture?. *Frontier in Environmental Science*, 5: 12. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00012>
- Pérez-Labrada, F., López-Vargas, E. R., Ortega-Ortiz, H., Cadenas-Pliego, G., Benavides-Mendoza, A. and Juárez-Maldonado, A. (2019). Responses of tomato plants under saline stress to foliar application of copper nanoparticles. *Plants*, 8 (6): 151. <https://doi.org/10.3390/plants8060151>
- Poschenrieder, C., Cabot, C., Martos, S., Gallego, B. and Barceló, J. (2013). Do toxic ions induce hormesis in plants? *Plant Science*, 212: 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2013.07.012>
- Praveen, A., Mehrotra, S., Singh, N. and Pandey, V. (2018). Nutrient constraints in arsenic phytoremediation. *Russian Journal of Plant Physiology*, 65: 15–22. <https://doi.org/10.1134/S1021443718010181>
- Rastogi, A., Tripathi, D. K., Yadav, S., Chauhan, D. K., Živčák, M., Ghorbanpour, M. and Breštic, M. (2019). Application of silicon nanoparticles in agriculture. *3 Biotech* 9: 90. <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1626-7>
- Römer, W., Kang, D., Egle, K., Gerke, J. and Keller, H. (2000). The acquisition of cadmium by *Lupinus albus* L., *Lupinus angustifolius* L., and *Lolium multiflorum* Lam. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163 (6): 623–628. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200012\)163:6<623::AID-JPLN623>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200012)163:6<623::AID-JPLN623>3.0.CO;2-C)
- Roy, S., Parveen, Z. and Huq, S. I. (2012). Effect of arsenic on the nutrient uptake pattern of Amaranthus. *Dhaka University Journal of Biological Sciences*, 21(1): 87–96. <https://doi.org/10.3329/dujbs.v21i1.9748>
- Ruiz-Huerta, E. A., De la Garza Varela, A., Gómez-Bernal, J. M., Castillo, F., Avalos-Borja, M., SenGupta, B. and Martínez-Villegas, N. (2017). Arsenic contamination in irrigation water, agricultural soil and maize crop from an abandoned smelter site in Matehuala, Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, 339: 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.041>
- Rutkowska, B., Szulc, W. and Labętowicz, J. (2009). Influence of soil fertilization on concentration of microelements in soil solution of sandy soil. *Journal of Elementology*, 14 (2): 349–355. <https://doi.org/10.5601/jelem.2009.14.2.15>
- Salem, M. A., Bedade, D. K., Al-Ethawi, L. and Al-waleed, S. M. (2020). Assessment of physicochemical properties and concentration of heavy metals in agricultural soils fertilized with chemical fertilizers. *Helijon*, 6 (10): e05224. <https://doi.org/10.1016/j.helijon.2020.e05224>
- Sánchez-Pardo, B., Cantero, C. and Zornoza, P. (2015). Alleviation of arsenic stress in cardoon plants via the supply of a low cadmium concentration. *Environmental and Experimental Botany*, 109: 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2014.07.004>
- Santos, J. A. G., Gonzaga, M. I. S. and Ma, L. Q. (2010). Optimum P levels for arsenic removal from contaminated groundwater by *Pteris vittata* L. of different ages. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3): 662–667. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.087>
- Sarkar, A. & Paul, B. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, 158: 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.043>
- Shang, H., Guo, H., Ma, C., Li, C., Chefetz, B., Polubesova, T. and Xing, B. (2019). Maize (*Zea mays* L.) root exudates modify the surface chemistry of CuO nanoparticles: Altered aggregation, dissolution and toxicity. *Science of the Total Environment*, 690 (10): 502–510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.017>
- Sosan, A., Svistunenko, D., Straltsova, D., Tsirkina, K., Smolich, I., Lawson, T., Subramaniam, S., Golovko, V., Anderson, D., Sokolik, A., Colbeck, I. and Demidchik, V. (2016). Engineered silver nanoparticles are sensed at the plasma membrane and dramatically modify the physiology of *Arabidopsis thaliana* plants. *The Plant Journal*, 85 (2): 245–257. <https://doi.org/10.1111/tpj.13105>
- Stazi, S. R., Cassaniti, C., Marabottini, R., Giuffrida, F. and Leonardi, C. (2016). Arsenic uptake and partitioning in grafted tomato plants. *Horticulture, Environment and Biotechnology*, 57: 241–247. <https://doi.org/10.1007/s13580-016-0036-6>

- Steiner, A. A. (1961). A universal method for preparing nutrient solution of a certain desired composition. *Plant Soil*, 15, 134-154. <https://doi.org/10.1007/BF01347224>
- Stoeva, N., Berova, M., and Zlatev, Z. (2005). Effect of arsenic on some physiological parameters in bean plants. *Biologia Plantarum*, 49: 293–296. <https://doi.org/10.1007/s10535-005-3296-z>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. and Sutton, D. J. (2012). Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101: 133–164. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
- Thapa, G., Sadhukhan, A., Panda, S. K. and Sahoo, L. (2012). Molecular mechanistic model of plant heavy metal tolerance. *BioMetals*, 25: 489–505. <https://doi.org/10.1007/s10534-012-9541-y>
- Tripathi, D. K., Shweta, Singh, S., Singh, S., Pandey, R., Singh, V. P., Sharma, N.C., Prasad, S. M., Dubey, N. K. and Chauhan, D. K. (2017). An overview on manufactured nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110: 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.030>
- Tripathi, D. K., Singh, V. P., Prasad, S. M., Chauhan, D. K. and Dubey, N. K. (2015). Silicon nanoparticles (SiNp) alleviate chromium (VI) phytotoxicity in *Pisum sativum* (L.) seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 96: 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2015.07.026>
- Tripathi, P., Singh, R. P., Sharma, Y. K. and Tripathi, R. D. (2015). Arsenite stress variably stimulates pro-oxidant enzymes, anatomical deformities, photosynthetic pigment reduction, and antioxidants in arsenic-tolerant and sensitive rice seedlings. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34 (7): 1562–1571. <https://doi.org/10.1002/etc.2937>
- Tripathi, P., Tripathi, R. D., Singh, R. P., Dwivedi, S., Goutam, D., Shri, M., Trivedi, P. K. and Chakrabarty, D. (2013). Silicon mediates arsenic tolerance in rice (*Oryza sativa* L.) through lowering of arsenic uptake and improved antioxidant defence system. *Ecological Engineering*, 52: 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.057>
- Tu, C. & Ma, L. Q. (2005). Effects of arsenic on concentration and distribution of nutrients in the fronds of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 135 (2): 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.026>
- Wang, H. Bin, He, H. B., Yang, G. D., Ye, C. Y., Niu, B. H. and Lin, W. X. (2010). Effects of two species of inorganic arsenic on the nutrient physiology of rice seedlings. *Acta Physiologae Plantarum*, 32: 245–251. <https://doi.org/10.1007/s11738-009-0399-8>
- Wang, J., Zhao, F., Meharg, A. A., Raab, A., Feldmann, J. and McGrath, S. P. (2002). Mechanisms of Arsenic Hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake Kinetics, Interactions with Phosphate, and Arsenic Speciation. *Plant Physiology*, 130 (3): 1552–1561. <https://doi.org/10.1104/pp.008185>
- Xian, Y., Wang, M. and Chen, W. (2015). Quantitative assessment on soil enzyme activities of heavy metal contaminated soils with various soil properties. *Chemosphere*, 139: 604–608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.060>
- Xie, X., Weiss, D. J., Weng, B., Liu, J., Lu, H. and Yan, C. (2013). The short-term effect of cadmium on low molecular weight organic acid and amino acid exudation from mangrove (*Kandelia obovata* (S., L.) Yong) roots. *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 997–1008. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1031-9>
- Xu, W., Dai, W., Yan, H., Li, S., Shen, H., Chen, Y., Xu, H., Sun, Y., He, Z. and Ma, M. (2015). Arabidopsis NIP3;1 plays an important role in arsenic uptake and root-to-shoot translocation under arsenite stress conditions. *Molecular Plant*, 8 (5): 722–733. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2015.01.005>
- Yang, Z., Minggagud, H., Baoyin, T. and Li, F. Y. (2020). Plant production decreases whereas nutrients concentration increases in response to the decrease of mowing stubble height. *Journal of Environmental Management*, 253: 109745. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109745>
- Zargar, S. M., Mahajan, R., Bhat, J. A., Nazir, M. and Deshmukh, R. (2019). Role of silicon in plant stress tolerance: opportunities to achieve a sustainable cropping system. *3 Biotech*, 9: 73. <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1613-z>
- Zhang, H., Du, W., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., White, J. C., Keller, A., Guo, H., Ji, R. and Zhao, L. (2018). Metabolomics Reveals How Cucumber (*Cucumis sativus*) Reprograms Metabolites to Cope with Silver Ions and Silver Nanoparticle-Induced Oxidative Stress. *Environmental Science and Technology*, 52 (14): 8016–8026. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02440>
- Zuverza-Mena, N., Martínez-Fernández, D., Du, W., Hernandez-Viezcas, J. A., Bonilla-Bird, N., López-Moreno, M. L.,

- Komárek, M., Peralta-Videa, J. R. and Gardea-Torresdey, J. L. (2017). Exposure of engineered nanomaterials to plants: Insights into the physiological and biochemical responses-A review. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110: 236–264. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.037>
- Zvobgo, G., Hu, H., Shang, S., Shamsi, I. H. and Zhang, G. (2014). The effects of phosphate on arsenic uptake and toxicity alleviation in tobacco genotypes with differing arsenic tolerances. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34 (1): 45–52. <https://doi.org/10.1002/etc.2776>
- Zvobgo, G., Lwalaba, J. L. W., Sagonda, T., Mapodzeke, J. M., Muhammad, N., Shamsi, I. H. and Zhang, G. P. (2019). Alleviation of arsenic toxicity by phosphate is associated with its regulation of detoxification, defense, and transport gene expression in barley. *Journal of Integrative Agriculture*, 18 (2): 381–394. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(18\)61955-0](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)61955-0)