مقاله مروری آنتی‌اکسیدان

نقش آنتی‌اکسیدان‌های گیاهی در سنتز نانوذرات فلزی

مهرناز کیهان‌فر* و هاجرالسادات منصوری تهرانی

دانشکده علوم و فن‌آوری‌های زیستی، دانشگاه اصفهان

(تاریخ دریافت:۱۴۰۰/۰۵/۳۰، تاریخ پذیرش نهایی:۱۴۰۰/۱۲/۰۳)

چکیده

در سال‌های اخیر، تعداد گزارش‌های تولید نانوذرات با استفاده از روش‌های سبز به‌طور تصاعدی افزایش پیدا کرده است. روش‌های سبز تولید نانوذرات بر پایه واکنش‌های اکسیداسیون و احیا است که در آن یون‌های فلزی با کمک ترکیباتی که در موجودات زنده یا عصاره‌های آن‌ها وجود دارد، از جمله آنتی‌اکسیدان‌ها، به نانوذرات احیا می‌گردند. در سلول‌های زنده، در حین فرایند اکسیداسیون سلولی رادیکال‌های آزاد تولید می‌شوند که برای سلول بسیار سمی هستند و آنتی‌اکسیدان‌ها از آسیب‌رسانی رادیکال‌های آزاد به سلول ممانعت می‌کنند. حضور آنتی‌اکسیدان‌ها در عصاره‌های گیاهی در نقش احیاءکننده و پایدارکننده، می‌تواند به سنتز سبز نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی پایدار کمک کند. نانوذرات سبز تولیدشده با عصاره‌های گیاهی علاوه بر پایداری بیشتر و اندازه بهتر نسبت به نانوذرات تولیدشده با استفاده از سایر موجودات زنده، خواص زیستی بهبود یافته نیز دارند. خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره یک پارامتر مهم برای کنترل سنتز سبز نانوذرات فلزی است و بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های گیاهی می‌تواند به انتخاب بهتر عصاره‌های گیاهی برای سنتز نانوذرات با خواص دلخواه منجر شود.

کلمات کلیدی: آنتی‌اکسیدان، رادیکال آزاد، عصاره گیاهی، نانوذرات فلزی

مقدمه

نانوساختارها حداقل در یک بعد اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند و خواص متفاوت از شرایط توده‌ای دارند. دلیل اصلی این خواص در نانوساختارها، افزایش نسبت سطح به حجم در آن‌ها نسبت به حالت توده‌ای است.

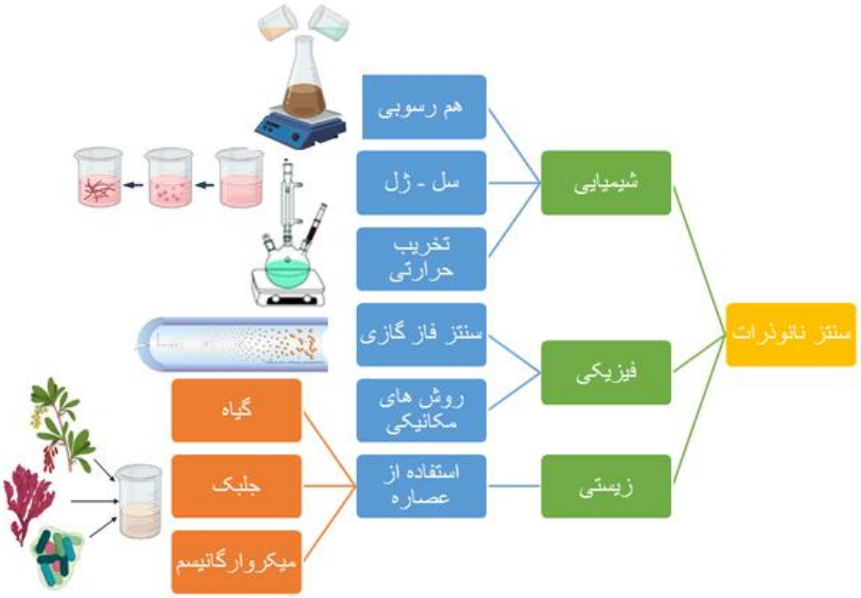
به‌طورکلی، دو روش کلی برای ساخت نانوذرات وجود دارد. یکی رویکرد بالا به پایین است که در آن یک ساختارهای بزرگتر با استفاده از انرژی شیمیایی یا فیزیکی به قطعات کوچکتر تقسیم می‌شوند و دیگری رویکرد از پایین به بالا، که در آن نانومواد در سطح اتمی با استفاده از واکنش‌های مختلف شیمیایی، فیزیکی یا زیستی ساخته می‌شوند (Das *et al.*, 2017). امروزه برای تولید نانوذرات فلزی از روش‌های مختلف زیستی، فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. در شکل ۱ برخی از روش‌های مهم تولید نانوذرات فلزی نشان داده شده است.

در سال‌های اخیر، روش‌های ساخت نانوذرات فلزی با استفاده از شیمی سبز در نانو زیست‌فناوری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یافتن روش‌های سازگار با محیط‌زیست برای تولید نانوذرات با خصوصیات خوب و قابل‌قبول هدف محققان بوده است. در روش‌های سبز، تولید نانوذرات بر مبنای استفاده از موجودات زنده با توان احیاکنندگی بالا مانند گیاهان،

*نویسنده مسؤل، نشانی پست الکترونیکی: m.keyhanfar@ast.ui.ac.ir

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]



شکل ۱- برخی ار روش‌های استفاده‌شده در تولید نانوذرات فلزی

باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها است (Saratale *et al*., 2018; Sutan *et al*., 2018).

نانوذرات ساخته‌شده با روش‌های شیمیایی به دلیل استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و سمی و آسیب‌های زیست‌محیطی حاصل از آن‌ها، نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده‌اند. همچنین تولید نانوذرات با استفاده از احیاگرهای شیمیایی منجر به باقی ماندن مقداری از واکنشگرهای سمی در محصول می‌گردد و باعث عدم امکان استفاده زیستی از نانوذرات حاصل می‌شود. به‌نظر می‌رسد استفاده از گیاهان از بین روش‌های زیستی، بهترین انتخاب برای تولید نانوذرات فلزی بوده و برای سنتز در مقیاس زیاد مناسب هستند. نانوذرات تولیدشده توسط گیاهان پایدار بوده و سرعت تولید زیستی آن‌ها در مقایسه با میکروارگانیسم‌ها بیشتر است. علاوه‌براین، نانوذرات تولیدشده با استفاده از گیاهان از نظر شکل و اندازه در مقایسه با نانوذرات تولیدشده با روش‌های زیستی دیگر متنوع‌تر هستند. استفاده از عصاره گیاهان، یک دوران جدید را برای تولید سریع و غیرسمی نانوذرات فلزی رقم زده است. مزایای استفاده از گیاهان برای بیوسنتز نانوذرات فلزی، محققان را به بررسی مکانیسم‌های احیای یون‌های فلزی و تولید زیستی نانوذرات توسط گیاهان علاقه‌مند کرده است (Iravani, 2011). مطالعات بسیاری ساخت نانوذرات فلزی مانند مس، نقره و طلا را با استفاده از عصاره‌های گیاهی گزارش کرده‌اند (Mousavi- *et al*., 2018; Stozhko *et al*., 2019; Ghosh *et al*., 2020).

نقش اکسیدسیون و آنتی‌اکسیدان‌ها در موجودات زنده:

اکسیداسیون فرایندی طبیعی و ضروری است که در تمام سلول‌های زنده اتفاق می‌افتد. در حین این فرایند رادیکال آزاد هم تولید می‌شود. اتم یا مولکول مستقلی که دارای یک الکترون جفت نشده باشد، رادیکال آزاد است. رادیکال‌های آزاد، به حالت‌های کاتیونی، آنیونی یا خنثی هستند، و به دلیل وجود تک الکترون بسیار واکنش‌پذیر و فعال هستند. این ترکیبات به‌طور دائم در سلول‌های زنده در حال سنتز هستند و به دلیل فعالیت بالا، بسیار سمی بوده و با مولکول‌های زیستی مانند پروتئین‌ها، چربی‌ها و نوکلئیک اسیدها به سرعت واکنش می‌دهند. رادیکال‌های آزاد از نظر سطح انرژی ناپایدار بوده، طول عمر کوتاهی دارند و با حذف یا جفت‌کردن الکترون‌های خود، پایدار می‌شوند. بنابراین باقیمانده مولکولی که به آن حمله کرده است، دارای یک الکترون جفت نشده می‌گردد و تبدیل به یک رادیکال آزاد می‌شود. به این ترتیب یک رادیکال آزاد می‌تواند منشأ یک سری واکنش‌های زنجیره‌ای انتقال الکترون باشد (McCord, 2000). با توجه به عوارض سوء

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]
[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

رادیکال‌های آزاد حاصل از واکنش‌های اکسیداسیون، حضور ترکیبات آنتی‌اکسیدانی برای ادامه حیات موجودات زنده ضروری است. از مکانیسم‌های تأثیرگذاری آنتی‌اکسیدان‌ها می‌توان به خاصیت احیاکنندگی آنها اشاره کرد که با دادن یک اتم H به رادیکال آزاد، از گسترش واکنش‌های زنجیره‌ای اکسیداسیون جلوگیری می‌کنند و همچنین این مواد می‌توانند با دادن الکترون به رادیکال آزاد، آنها را به شکل پایدار خود تبدیل کنند و مانع از اثرهای مخرب آنها شوند. به این ترتیب کارایی و درجه تأثیر یک آنتی‌اکسیدان، به سهولت جداشدن این اتم H یا الکترون از آن مربوط می‌شود (Ou *et al*., 2002).

انواع آنتی‌اکسیدان‌ها: از اواخر دهه ۱۹۴۰ توانایی ترکیبات فنلی به‌عنوان آنتی‌اکسیدان در جلوگیری از اکسایش چربی‌ها شناخته شد. آنتی‌اکسیدان‌ها به دو دسته سنتزی و طبیعی تقسیم می‌شوند؛ شناخته‌شده‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی شامل، ترکیبات فنلی، از جمله فلاونوئیدها و کاروتینوییدها و ویتامین‌های C و E هستند. ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی ترکیبات فنلی، عمدتاً ناشی از قدرت احیاءکنندگی و ساختار شیمیایی آن‌ها است که آن‌ها را قادر به خنثی‌کردن رادیکال‌های آزاد، و احیای یون‌های فلزی می‌سازد. ترکیبات فنلی از طریق اهدای الکترون به رادیکال‌های آزاد، واکنش‌های اکسیداسیون را مهار می‌کنند. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی روی استخراج آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی از منابع گیاهی صورت گرفته است. در میان آنها آسکوربیک اسید و توکوفرول‌ها رایج‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی تجاری هستند (قادرمزی و همکاران، ۱۳۹۷).

گیاهان و تولید نانوذرات فلزی: گیاهان به‌عنوان منابع تجدیدپذیر و ارزان برای تولید نانوذرات از فلزات مختلف یا اکسید آن‌ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. قسمت‌های مختلف گیاهان از جمله؛ برگ، گل، دانه و ریشه به‌منظور عصاره‌گیری و کاربرد در سنتز نانوذرات فلزی و اکسید فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (El Shafey, 2020). مخصوصاً استفاده از اصول شیمی سبز و عصاره گیاهان جایگاه ویژه‌ای در پژوهش‌ها پیدا کرده است. گیاهان از فرآیندی به نام زیست باره (bioaccumulation) برای سم‌زدایی یون‌های فلزی استفاده می‌کنند که این فرآیند می‌تواند باعث ساخت نانوذرات فلزی با استفاده از گیاهان شود (Marslin *et al*., 2018). در گیاهان وقتی سرعت جذب یون‌های فلزی از حذف آن‌ها توسط کاتابولیسم بیشتر باشد، یون‌های فلزی اضافی در بافت‌های گیاهی جمع می‌شوند. وجود یون‌های فلزی در غلظت بالا و سمی برای گیاه، باعث تحریک و تولید بیشتر اکسیژن فعال (reactive oxygen species (ROS)) و آسیب جدی ماکرومولکول‌های زیستی در سلول‌های گیاهی می‌شود. در چنین شرایطی گیاهان برای حفظ شرایط پایدار خود، سیستم‌های آنتی‌اکسیدانی و آنزیمی سلولی را فعال می‌کنند (Branco-Neves *et al*., 2017). به‌نظر می‌رسد که آنتی‌اکسیدان‌ها و آنزیم‌های گیاهی نقش مهمی در تولید نانوذرات فلزی دارند و عصاره‌های گیاهی با سازوکار مشابهی باعث سنتز نانوذرات فلزی می‌شوند هر چند که در تولید نانوذرات توسط عصاره گیاه، برخلاف داخل سلول‌های زنده گیاه، به‌نظر می‌رسد پروتئین‌ها نقش چندانی ندارند (Marslin *et al*., 2018). عصاره برگ‌های گیاهان حاوی گستره وسیعی از مواد زیستی و متابولیت‌ها مانند ترپنوییدها، ویتامین‌ها، پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، آمینواسیدها، آلکالوئیدها، ترکیبات فنلی، آمین‌های آروماتیک، تانن‌ها، ساپونین‌ها، کتون‌ها، آلدئیدها، فلاونوئیدها، اسیدهای ارگانیک و آنزیم‌ها هستند که به‌عنوان مواد احیاکننده و پایدارکننده در فرآیند سنتز سبز نانو ذرات فلزی عمل می‌کنند (Mittal *et al*., 2013; Palomo and Filice 2016; Vijayaraghavan and Ashokkumar, 2017). محققان برای یافتن ترکیبات درگیر در سنتز نانوذرات فلزی کوشش‌های بسیار کرده‌اند و به‌نظر می‌رسد که فلاونوئیدها در اکثر موارد مسئول ساخت نانوذرات فلزی توسط عصاره‌ها بوده اند. از آنالیزهای طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)) برای بدست آوردن سرنخ‌هایی در مورد مولکول‌های زیستی که احتمالاً در کاهش یون‌های فلزی و پوشش‌دهی آن‌ها نقش دارند، استفاده

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

شده است. مشارکت قندها، ترپنوئیدها، پلی‌فنل‌ها، آلکالوئیدها، اسیدهای فنولیک و پروتئین‌ها در کاهش یون‌های فلزی به نانوذرات و در حمایت از پایداری بعدی آنها گزارش شده است (Makarov *et al*., 2014). آزمون FTIR بر روی برخی نانوذرات فلزی سنتزشده با عصاره گیاهی، پیک مربوط به گروه فنلی را تأیید می‌کند که مربوط به ترکیبات آنتی‌اکسیدانی موجود در عصاره گیاهی است (Marslin *et al*., 2018). فلاونوئیدها خانواده‌ای از ترکیبات پلی‌فنلی طبیعی با خاصیت آنتی‌اکسیدانی هستند که شامل فلاون، فلاونول، مشتقات فلاوانون، فلاوانونول و ایزوفلاون هستند. اسکلت فلاونوئیدها از دو حلقه فنیل تشکیل شده است (A و B)، که توسط یک حلقه هتروسیکل اکسیژن C به هم متصل شده و در چندین جایگاه هیدروکسیله است (Governa *et al*., 2019). گزارش‌های زیادی فعالیت آنتی‌اکسیدانی بیشتر کمپلکس‌های فلاونوئید- فلز را در مقایسه با لیگاندهای آزاد نشان داده‌اند (Samsonowicz *et al*., 2017). به‌عنوان مثال در سنتز سبز نانوذرات اکسید روی، با استفاده از عصاره چای سبز، پیک مشخص در ناحیه $1627\ cm^{-1}$ تأییدی بر حضور گروه‌های C=O و C=C در حلقه آروماتیک و ترکیبات پلی‌فنلی بود (Senthilkumar and Sivakumar, 2014). این نانوذرات ساخته‌شده با عصاره‌های گیاهی نسبت به نمونه‌های مشابه ساخته‌شده به روش شیمیایی دارای مزیت‌هایی از قبیل پایداری بیشتر، زیست‌سازگاری و خواص آنتی‌اکسیدانی هستند. برخی از این مزیت‌ها به دلیل پوشیده‌شدن نانوذرات با ترکیبات موجود در عصاره گیاهی است که نه تنها باعث پایداری بیشتر نانوذرات می‌گردد، بلکه باعث کاراترشدن این نانوذرات برای استفاده‌های زیستی می‌گردد. به‌عنوان مثال این پوشش باعث می‌شود که خواص ضدباکتریایی یا آنتی‌اکسیدانی این نانوذرات افزایش پیدا کند (Mohamad *et al*., 2014; Mousavi-Khattat *et al*., 2018).

ساخت نانوذرات با عصاره گیاهان: برای سنتز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاه، این عصاره با محلول‌های حاوی یون‌های فلزی در شرایط واکنش مختلف مخلوط می‌شود (Mittal *et al*., 2013). پارامترهای تعیین‌کننده شرایط عصاره گیاه مانند نوع و غلظت مواد موجود در آن، و همچنین غلظت نمک فلزی به عنوان پیش‌ماده، pH و دما برای کنترل میزان تشکیل نانوذرات و همچنین عملکرد و پایداری آن‌ها مهم هستند (Dwivedi and Gopal, 2010). مواد شیمیایی موجود در عصاره‌های گیاهی در مقایسه با قارچ‌ها و باکتری‌ها که به مدت زمان انکوباسیون طولانی‌تری نیاز دارند، در مدت زمان بسیار کمتری باعث احیای یون‌های فلزی می‌شوند (Jha *et al*., 2009). بنابراین، عصاره گیاهان به‌عنوان یک منبع در دسترس، ارزان و سازگار با محیط‌زیست برای سنتز نانوذرات فلزی و همچنین اکسید فلزی در نظر گرفته می‌شود (Singh *et al*., 2018). به‌عنوان مثال، بررسی سازوکار سنتز سبز نانوذرات یون‌های فلزی مانند طلا و نقره به‌وسیله ترکیبات فنلی عصاره گیاهان (مانند فلاونوئیدها)، تأییدکننده احیای یون‌های فلزی در پیش‌مواد بوده که درنتیجه این واکنش اکسایشی-کاهشی، به نانوذرات فلزی تبدیل می‌شوند. با در نظر گرفتن این مطالعات، ترکیبات فنلی گیاهان که خاصیت آنتی‌اکسیدانی دارند، نقش کلیدی در سنتز سبز نانوذرات فلزی دارند. با توجه به مطالعات انجام‌شده، فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های گیاهی یک پارامتر توصیف‌کننده خواص عصاره گیاهی، سرعت واکنش سنتز سبز و خواص نانوذرات فلزی تولید شده است (Kasthuri *et al*., 2009; Park *et al*., 2011; Guo *et al*., 2014; Stozhko *et al*., 2019; Swilam and Nematallah, 2020).

آنتی‌اکسیدان‌ها در عصاره‌های گیاهی و سنتز سبز نانوذرات فلزی: مولکول‌های زیستی زیادی در عصاره‌های گیاهی وجود دارند که در تشکیل نانوذرات فلزی مؤثر هستند (Yilmaz *et al*., 2011; Ulug *et al*., 2015). همان‌طور که قبلاً اشاره شد، بیشتر این مولکول‌های زیستی به‌عنوان آنتی‌اکسیدان شناخته شده‌اند (Pratt, 1992; Smirnoff and Wheeler, 2000) و به همین دلیل ظرفیت تغییر سطح اکسیداسیون یون‌های فلزی را با فراهم‌کردن الکترون دارند آنتی‌اکسیدان‌ها به‌واسطه قابلیت انتقال الکترون، خاصیت احیاکنندگی دارند و از این‌رو می‌توانند باعث احیا یون فلزی در محلول آبی نمک

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

فلزی شده، در شرایط مناسب باعث تولید نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی گردند (Thakkar *et al*., 2010). هر چند بیشتر گیاهان حاوی مولکول‌های فراوانی هستند که ظرفیت‌های آنتی‌اکسیدانی متفاوتی دارند، مقدار این مولکول‌ها در قسمت‌های مختلف گیاه و فصول مختلف متفاوت است. البته معمولاً برگ‌ها به‌طور مشخص حاوی غلظت بالایی از آنتی‌اکسیدان‌ها مانند پلی‌فنل‌ها هستند (Akbal *et al*., 2016). ترکیبات فنلی از آنتی‌اکسیدان‌های قوی هستند که حداقل یک گروه کربوکسیلیک دارند. این اسیدهای فنولیک طبیعی از مشتقات اسید بنزوئیک یا اسید سینامیک بوده و به‌واسطه خاصیت احیاکنندگی الکترون را در اختیار یون‌های فلزی قرار داده و در هسته‌زایی و رشد نانوذرات ایفای نقش می‌کنند. همچنین مشخصه‌یابی‌ها حضور گروه‌های هیدروکسیل ترکیبات فنلی در مجاورت اتم‌های فلزی نانوذرات را نشان که تأکید-کننده نقش پوشش‌دهی و پایدارکنندگی این ترکیبات در سنتز نانوذرات فلزی است. در مقایسه با نانوذرات فلزی سنتزشده با ترکیبات شیمیایی سدیم بروهیدرید و سیترات، نانوذرات سنتزشده در حضور ترکیبات فنلی پایداری بیشتری نشان دادند (El Shafey, 2020). به‌عنوان مثال، فلاونوئیدها که نوعی از پلی‌فنل‌ها هستند حاوی گروه‌های مختلف عملکردی هستند که توانایی زیادی در احیای یون‌های فلزی دارند (Singh *et al*., 2018). یک سازوکار تأییدشده برای تولید نانوذرات فلزی با استفاده از فلاونوئیدها این است که در تبدیل توتومری فلاونوئیدها از فرم انول (enol-form) به فرم کتو (keto-form)، اتم واکنش‌دهنده هیدروژن آزاد کند که باعث تبدیل یون‌های فلزی به نانوذرات فلزی می‌شود (Singh *et al*., 2018). به-عنوان مثال، در سنتز نانوذرات نقره با استفاده از نمک نقره در حضور عصاره ریحان شیرین (*Ocimum basilicum*)، تبدیل انول به کتو یک نوع فلاونویید گیاهی موجود در عصاره، عامل اصلی در سنتز زیستی نانوذرات نقره گزارش شده است (Ahmad *et al*., 2010; Singh *et al*., 2018). فلاونوئیدها به-واسطه تبدیل گروه کتون به اسید کربوکسیلیک سبب شلاته-کردن و احیاکردن یون‌هایی از قبیل Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Pb^{2+} Co^{2+} و تبدیل آن‌ها به نانوذرات می‌شوند. این ترکیبات آنتی‌اکسیدانی با توانایی اشتراک‌گذاری الکترون‌های خود در هسته‌زایی، رشد و پایداری نانوذرات نقش مؤثر دارند (El Shafey, 2020). از طرفی حضور مولکول‌های آنتی‌اکسیدان در محیط تولید نانوذره باعث کنترل سایز ذرات و همچنین پوشش‌دهی با مولکول‌های آنتی‌اکسیدان سبب پایداری بیشتر نانوذرات در محلول می‌گردد (Senthilkumar and Sivakumar, 2014). نانوذرات فلزی خود خواص آنتی اکسیدانی دارند (Thakkar *et al*., 2010; Kuppusamy *et al*., 2016; Bedlovicova *et al*., 2020) و نانوذراتی که با مولکول‌های آنتی‌اکسیدان پوشش‌دهی شده باشند، نه تنها خاصیت زیست‌سازگاری بیشتری دارند، بلکه احتمالاً خاصیت آنتی‌اکسیدانی مضاعفی هم دارند. به منظور اندازه‌گیری و مقایسه خواص آنتی‌اکسیدانی و انتقال الکترون عصاره‌های گیاهی از آزمون‌هایی مانند DPPH استفاده می‌شود (Goodarzi *et al*., 2014). در مطالعه Goodarzi و همکاران (۲۰۱۴)، تأثیر هفت عصاره گیاهی با خواص آنتی‌اکسیدانی متفاوت بر سنتز سبز نانوذرات نقره مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات نقره سنتزشده با عصاره گیاهانی که خواص آنتی‌اکسیدانی بیشتری داشتند، پیک جذبی بالاتری در محدوده ۴۱۰ نانومتر نشان دادند. این نتایج تأییدکننده سنتز سبز بیشتر نانوذرات نقره در حضور عصاره گیاهان با خواص آنتی‌اکسیدانی بیشتر است. همچنین با توجه به خاصیت احیاکنندگی قوی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی، در یک مطالعه برای سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره برگ گیاه نوعی اکالیپتوس (*Eucalyptus leucoxylon*)، ابتدا عصاره حاصل براساس قطبیت به بخش‌های مختلف تفکیک کرده، خاصیت آنتی‌اکسیدانی هر بخش را بررسی کردند و سپس از قسمتی برای سنتز سبز نانوذره نقره استفاده کردند که بالاترین خاصیت آنتی‌اکسیدانی را داشت و بدین ترتیب نانوذرات نقره با خواص مطلوب سنتز شد (Rahimi-Nasrabadi *et al*., 2014). در یک تحقیق که در آن از عصاره برگ گیاه برای تولید نانوذرات طلا استفاده شده بود، نشان داده شد که سرعت تشکیل

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

سوسپانسیون نانوذرات طلا با افزایش فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های به‌کاررفته افزایش یافت. همچنین مشاهده شد که فعالیت آنتی‌اکسیدانی بیشتر عصاره باعث کاهش اندازه و افزایش مقدار مطلق زتا پتانسیل نانو ذرات طلای ساخته‌شده به روش سبز می‌شوند. این نتایج نشان داد که فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های گیاهی یک پارامتر مهم در کنترل سنتز سبز نانوذرات طلا و پیش‌بینی خواص آن‌ها است (Stozhko *et al*., 2019).

رابطه بین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و سرعت تشکیل نانو ذرات نقره از عصاره برگ‌های گیاهان مختلف انار، به، شاه بلوط، انجیر، گردو، توت سیاه و سفید بررسی شد (Akbal *et al*., 2016). نتایج نشان داد که به‌طور واضح سرعت تولید نانو ذرات نقره با استفاده از عصاره برگ انار، نسبت به سایر گیاهان استفاده شده بالاتر بود. با توجه به خاصیت آنتی‌اکسیدانی بسیار بالای عصاره برگ انار نسبت به سایر گیاهان مورد بررسی می‌توان دلیل آن را به این خاصیت نسبت داد (Akbal *et al*., 2016). در یک پژوهش دیگر، با توجه به خاصیت آنتی‌اکسیدانی بسیار خوب و حضور مواد پایدارکننده در عصاره برگ‌های گیاه داتورا، از این عصاره برای تولید سبز نانوذرات نقره استفاده شد. این نانوذرات با نانوذرات ساخته‌شده به روش شیمیایی مقایسه شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرات نقره ساخته‌شده به روش سبز نسبت به نانوذرات ساخته‌شده به روش شیمیایی خواص مطلوب‌تر مانند دامنه اندازه ذرات کوچکتر، شکل یکنواخت کروی، خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی بیشتر و فعالیت شکست DNA بیشتری داشتند (Mousavi-Khattat *et al*., 2018) همچنین، سنتز سبز نانوذرات فلزی نقره، طلا، پلاتین و پالادیوم (فلزات نجیب) با استفاده از عصاره آبی چغندر گزارش شده است. به‌عنوان نمونه در سنتز نانوذرات نقره، تبدیل کاتالیزوری ۴- نیتروفنل به ۴- آمینوفنل با راندمان بالاتر نسبت به احیاکننده شیمیایی سدیم بوروهیدرید مشاهده شد (Kou and Varma, 2012). همچنین گروه‌های عاملی –C–O–C، –C–O–، –C=C– و –C=O– در آلکالوئیدها، ترپنوئیدها و فلاون‌ها که از جمله آنتی‌اکسیدان‌ها هستند، که در تشکیل نانوذرات فلزی مؤثر هستند (Huang *et al*., 2007).

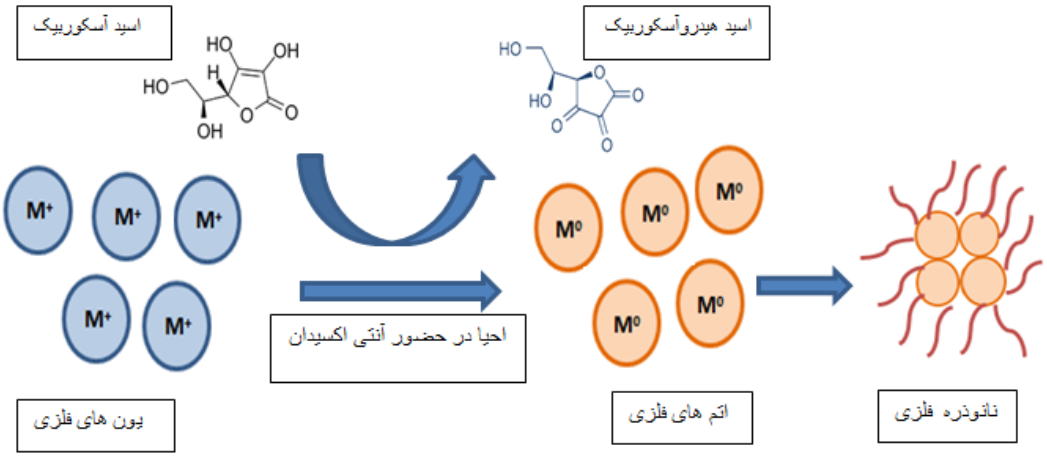
علاوه بر نقش آنتی‌اکسیدان‌ها در احیاکنندگی و تولید نانوذرات، از برخی آنتی‌اکسیدان‌ها از جمله پلی‌فنل‌ها و اسید آسکوربیک به‌عنوان عوامل تثبیت‌کننده سبز نانوذرات استفاده شده است که نسبت به تثبیت‌کننده‌های شیمیایی از لحاظ عدم سمیت و زیست‌سازگاری ارجح هستند (Polshettiwar and Varma, 2010). به‌عنوان نمونه، اسید آسکوربیک یا ویتامین C به‌عنوان شناخته‌شده‌ترین آنتی‌آکسیدان در انواع موجودات زنده از تک‌سلولی و پرسلولی و در گیاهان و جانوران سنتز می‌شود. این ترکیب که ساختاری شش کربنه و آبدوست دارد، یک احیاکننده بوده و ترکیب اکسیدشده آن دهیدروآسکوربیک اسید نام دارد. این آنتی‌اکسیدان با احیای یون‌های فلزی در محیط آبی، نه تنها باعث شکل‌گیری نانوذرات فلزی از جمله مس، سلنیوم و طلا شده است بلکه به‌واسطه ایجاد پوشش در اطراف نانوذرات سبب پایداری آن‌ها نیز شده است (Stamford, 2012) (شکل ۲).

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در تولید سبز نانوذرات فلزی توجه و علاقه‌مندی به سمت استفاده کمتر از احیاکننده‌های شیمیایی، و استفاده بیشتر از مشتقات طبیعی و به‌ویژه گیاهی است. هر چند که عصاره‌های گیاهی به‌دست آمده از گیاهان مختلفی در سنتز سبز نانوذرات فلزی و اکسید فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، فهم دقیق نقش آنتی‌اکسیدان‌های گیاهی و ترکیبات پایدارکننده نانوذرات می‌تواند به استفاده بهتر از این نانوذرات سبز در پزشکی و صنعت منجر شود. عصاره‌های گیاهی به‌طور گسترده در محیط‌زیست وجود دارند، به راحتی در دسترس و ایمن هستند، مجهز به سلاح گسترده‌ای از متابولیت‌ها هستند، و مهم‌تر از همه، آن‌ها هر فرآیند شیمیایی را واقعا سبز انجام می‌دهند (Jha and Prasad, 2010). پوشش گیاهی کشور ایران با ۸۰۰۰ گونه گیاهی و نزدیک به ۲۳۰۰ گونه از گیاهان دارویی و معطر،

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]



شکل ۲- نقش اسید آسکوربیک در احیای یون‌های فلزی و پایداری نانوذرات فلزی

امکان مناسبی را برای بررسی خصوصیات آنتی‌اکسیدانی و تأثیرات آنها بر سنتز نانوذرات فلزی فراهم می‌آورد (سلیمانی و درویشی، ۱۳۹۷). همچنین از کشت‌بافت گیاه و روش‌های پردازش پایین دستی نیز می‌توان برای ساخت نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در مقیاس صنعتی استفاده کرد (Jha and Prasad, 2010). مطالعات نشان داده است که علیرغم سنتز آسان نانوذرات از طریق روش سبز با استفاده از عصاره‌های گیاهی، به‌دست آوردن نانوذرات همگن یک چالش بزرگ است، زیرا پارامترهای مختلفی مانند دما، pH، نوع و غلظت ترکیبات فعال عصاره نقش مهمی در اندازه و شکل نانوذرات به‌دست آمده ایفا می‌نمایند. همچنین به‌نظر می‌رسد که مواد درگیر در احیاء یون‌های فلزی به نانوذرات و ترکیباتی که نانوذرات با آن‌ها پوشش داده شده و یا آن‌ها را پایدار می‌کنند، نقش مهمی در شکل و خواص نانوذرات سبز تولید شده دارند. آینده تحقیقات در تولید سبز نانوذرات فلزی، ممکن است به سمت بهینه‌سازی شرایط واکنش و مهندسی ارگانیسم‌های نوترکیب برای تولید مقادیر زیاد پروتئین، آنزیم و مولکول‌های زیستی درگیر در تولید زیستی و تثبیت نانوذرات باشد. درک فرآیندهای بیوشیمیایی به بهبود تولید ذرات نانو کمک می‌کند. همچنین اصلاحات ژنتیکی گیاهان با توانایی بیشتر در تحمل و تجمع فلزات، رویکرد آینده برای افزایش بهره‌وری گیاهان در سنتز نانوذرات است (Iravani, 2011). همچنین مروری بر مطالعات صورت گرفته بر روی استفاده از گیاهان در ساخت نانوذرات فلزی نشان می‌دهد که اغلب مطالعات بر روی استفاده از عصاره‌های تام گیاهی در سنتز سبز نانوذرات بوده است. با توجه به کاراتربودن آنتی‌اکسیدان‌ها نسبت به عصاره‌های تام گیاهی در خاصیت احیاکنندگی، پیشنهاد می‌گردد با استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها از عصاره‌های گیاهی، از این مواد برای سنتز نانوذرات استفاده گردد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از قطب آنتی‌اکسیدان‌های گیاهی دانشگاه اصفهان، برای حمایت‌های فکری و فراهم‌آوردن فرصت نشر این مقاله تقدیر می‌شود.

منابع

سلیمانی ده‌دیوان، ن.، و درویشی زیدآبادی، د. (۱۳۹۷) نقش آنتی‌اکسیدان‌های گیاهی در مهار رادیکال‌های آزاد و بهبود ایمنی غذایی. فصلنامه ایمنی زیستی ۱۱: ۱۱-۲۲.

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

قادرمزی، ر.، آرژه، ا. و حمدی‌پور، س. (۱۳۹۷) مروری بر مهمترین آنتی‌اکسیدان‌های دارای منشأ گیاهی، همایش پژوهش‌های نوین در حوزه R&D و شرکت‌های برتر صنایع غذایی با محوریت فرآورده‌های لبنی، تهران.

Ahmad, N., Sharma, S., Alam, M. K., Singh, V. N., Shamsi, S. F., Mehta, B. R. and Fatma, A. (2010) Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 81: 81-86.

Akbal, A., Turkdemir, M. H., Cicek, A. and Ulug, B. (2016) Relation between silver nanoparticle formation rate and antioxidant capacity of aqueous plant leaf extracts. Journal of Spectroscopy 2016.

Branco-Neves, S., Soares, C., de Sousa, A., Martins, V., Azenha, M., Geros, H. and Fidalgo, F. (2017) An efficient antioxidant system and heavy metal exclusion from leaves make *Solanum cheesmaniae* more tolerant to Cu than its cultivated counterpart. Food and Energy Security 6: 123-133.

Bedlovicova, Z., Strapac, I., Balaz, M. and Salayova, A. (2020) A brief overview on antioxidant activity determination of silver nanoparticles. Molecules 25: 3191.

Das, R. K., Pachapur, V. L., Lonappan, L., Naghdi, M., Pulicharla, R., Maiti, S., Cledon, M., Dalila, L. M. A., Sarma, S. J. and Brar, S. K. (2017) "Biological synthesis of metallic nanoparticles: Plants, animals and microbial aspects." Nanotechnology for Environmental Engineering 2: 1-21.

Dwivedi, A. D. and Gopal, K. (2010) Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 369: 27-33.

El Shafey, A. M. (2020) Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review. Green Processing and Synthesis 9: 304-339.

Ghosh, M. K., Sahu, S., Gupta, I. and Ghorai, T. K. (2020) Green synthesis of copper nanoparticles from an extract of Jatropha curcas leaves: Characterization, optical properties, CT-DNA binding and photocatalytic activity. RSC Advances 10: 22027-22035.

Goodarzi, V., Zamani, H., Bajuli, L. and Moradshahi, A. (2014) Evaluation of antioxidant potential and reduction capacity of some plant extracts in silver nanoparticles' synthesis. Molecular Biology Research Communications 3: 165.

Governa, P., Cusi, M. G., Borgonetti, V., Sforcin, J. M., Terrosi, C., Baini, G., Miraldi, E. and Biagi, M. (2019) Beyond the biological effect of a chemically characterized poplar propolis: Antibacterial and antiviral activity and comparison with flurbiprofen in cytokines release by LPS-stimulated human mononuclear cells. Biomedicines 7: 73.

Guo, Q., Guo, Q., Yuan, J. and Zeng, J. (2014) Biosynthesis of gold nanoparticles using a kind of flavonol: Dihydromyricetin. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 441: 127-132.

Huang, J., Li, Q., Sun, D., Lu, Y., Su, Y., Yang, X., Wang, H., Wang, Y., Shao, W., He, N. and Hong, J. (2007) Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. Nanotechnology 18: 105104.

Iravani, S. (2011) "Green synthesis of metal nanoparticles using plants." Green Chemistry 13: 2638-2650.

Jha, A. K. and Prasad, K. (2010) Green synthesis of silver nanoparticles using Cycas leaf. International Journal of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry 1: P110-P117.

Jha, A. K., Prasad, K., Kumar, V. and Prasad, K. (2009) Biosynthesis of silver nanoparticles using Eclipta leaf. Biotechnology Progress 25: 1476-1479.

Kasthuri, J., Veerapandian, S. and Rajendiran, N. (2009) Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 68: 55-60.

Kou, J. and Varma, R. S. (2012) Beet juice utilization: Expeditious green synthesis of noble metal nanoparticles (Ag, Au, Pt, and Pd) using microwaves. RSC Advances 2: 10283-10290.

Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P. and Govindan, N. (2016) Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications–An updated report. Saudi Pharmaceutical Journal, 24: 473-484.

Li, X., Xu, H., Chen, Z. S. and Chen, G. (2011) Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications. Journal of Nanomaterials 2011.

Malik, P., Shankar, R., Malik, V., Sharma, N. and Mukherjee, T. K. (2014) Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. Journal of Nanoparticles 2014.

Makarov, V. V., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Makarova, S. S., Yaminsky, I. V., Taliansky, M. E. and Kalinina, N. O. (2014) "Green" nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. Acta Naturae 6: 20.

McCord, J. M. (2000) The evolution of free radicals and oxidative stress. The American Journal of Medicine 108: 652-659.

Marslin, G., Siram, K., Maqbool, Q., Selvakesavan, R. K., Kruszka, D., Kachlicki, P. and Franklin, G. (2018) Secondary metabolites in the green synthesis of metallic nanoparticles. Materials 11: 940.

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

Mittal, A. K., Chisti, Y. and Banerjee, U. C. (2013) Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. Biotechnology Advances, 31: 346-356.

Mohamad, N. A. N., Arham, N. A., Jai, J. and Hadi, A. (2014) Plant extract as reducing agent in synthesis of metallic nanoparticles: A review. Advanced Materials Research, Trans Tech Publications 832: 350-355.

Mousavi-Khattat, M., Keyhanfar, M. and Razmjou, A. (2018) A comparative study of stability, antioxidant, DNA cleavage and antibacterial activities of green and chemically synthesized silver nanoparticles. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology 46: S1022-S1031.

Ou, B., Huang, D., Hampsch-Woodill, M., Flanagan, J. A. and Deemer, E. K. (2002) Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: A comparative study. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50: 3122-3128.

Palomo, J. M. and Filice, M. (2016) Biosynthesis of metal nanoparticles: Novel efficient heterogeneous nanocatalysts. Nanomaterials 6: 84.

Park, Y., Hong, Y., Weyers, A., Kim, Y. and Linhardt, R. (2011) "Polysaccharides and phytochemicals: A natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles." IET Nanobiotechnology 5: 69-78.

Polshettiwar, V. and Varma, R. S. (2010) Green chemistry by nano-catalysis. Green Chemistry 12: 743-754.

Pratt, D. (1992) Natural antioxidants from plant material. ACS Publications54-71.

Rahimi-Nasrabadi, M., Pourmortazavi, S. M., Shandiz, S. A. S., Ahmadi, F. and Batooli, H. (2014) Green synthesis of silver nanoparticles using *Eucalyptus leucoxylon* leaves extract and evaluating the antioxidant activities of extract. Natural Product Research 28: 1964-1969.

Saratale, R. G., Karuppusamy, I., Saratale, G. D., Pugazhendhi, A., Kumar, G., Park, Y., Ghodake, G. S., Bharagava, R. N., Banu, J. R. and Shin, H. S. (2018) A comprehensive review on green nanomaterials using biological systems: Recent perception and their future applications. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 170: 20-35.

Samsonowicz, M., Regulska, E. and Kalinowska, M. (2017) Hydroxyflavone metal complexes-molecular structure, antioxidant activity and biological effects. Chemico-Biological Interactions 273: 245-256.

Senthilkumar, S. R. and Sivakumar, T. (2014) Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 6: 461-465.

Singh, J., Dutta, T., Kim, K. H., Rawat, M., Samddar, P. and Kumar, P. (2018) 'Green'synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. Journal of Nanobiotechnology 16: 1-24.

Smirnoff, N. and Wheeler, G. L. (2000) Ascorbic acid in plants: Biosynthesis and function. Critical Reviews in Plant Sciences 19: 267-290.

Stamford, N. P. (2012) Stability, transdermal penetration, and cutaneous effects of ascorbic acid and its derivatives. Journal of Cosmetic Dermatology 11: 310-317.

Stozhko, N. Y., Bukharinova, M. A., Khamzina, E. I., Tarasov, A. V., Vidrevich, M. B. and Brainina, K. Z. (2019) The effect of the antioxidant activity of plant extracts on the properties of gold nanoparticles. Nanomaterials 9: 1655.

Sutan, N. A., Manolescu, D. S., Fierascu, I., Neblea, A. M., Sutan, C., Ducu, C., Soare, L. C., Negrea, D., Avramescu, S. M. and Fierascu, R. C. (2018) Phytosynthesis of gold and silver nanoparticles enhance in vitro antioxidant and mitostimulatory activity of *Aconitum toxicum* Reichenb. rhizomes alcoholic extracts. Materials Science and Engineering: C 93: 746-758.

Swilam, N. and Nematallah, K. A. (2020) Polyphenols profile of pomegranate leaves and their role in green synthesis of silver nanoparticles. Scientific Reports 10: 1-11.

Thakkar, K. N., Mhatre, S. S. and Parikh, R. Y. (2010) Biological synthesis of metallic nanoparticles. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 6: 257-262.

Ulug, B., Turkdemir, M. H., Cicek, A. and Mete, A. (2015) Role of irradiation in the green synthesis of silver nanoparticles mediated by fig (*Ficus carica*) leaf extract. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 135: 153-161.

Vijayaraghavan, K. and Ashokkumar, T. (2017) Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications. Journal of Environmental Chemical Engineering 5: 4866-4883.

Yilmaz, M., Turkdemir, H., Kilic, M. A., Bayram, E., Cicek, A., Mete, A. and Ulug, B. (2011) Biosynthesis of silver nanoparticles using leaves of *Stevia rebaudiana*. Materials Chemistry and Physics 130: 1195-1202.

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]

The role of plant antioxidants in the synthesis of metal nanoparticles

Mehrnaz Keyhanfar*, Hajar Alsadat Mansouri-Tehrani

Department of Biotechnology, Faculty of Biological Science and Technology, University of Isfahan
(Received: 21/08/2021, Accepted: 22/02/2022)

Abstract

In recent years, the number of reports of nanoparticle production using green methods has increased exponentially. Green methods of nanoparticle production are based on oxidation and reduction reactions in which metal ions are reduced to nanoparticles with the help of compounds in living organisms or their extracts, including antioxidants. The presence of biomolecules, including antioxidants in plant extracts in a reducing and stabilizing role, can help produce metal nanoparticles. In living cells, free radicals are produced during the cellular oxidation process. Free radicals are highly reactive due to the presence of a single electron, and are therefore highly toxic to the cell. Antioxidants (natural and synthetic) are compounds that prevent free radicals from damaging the cell, and their presence is essential for living organisms. Green nanoparticles produced with plant extracts, in addition to greater stability and better size than nanoparticles produced using other living organisms, also have improved biological properties. The antioxidant property of the extract is an important parameter to control the green synthesis of metal nanoparticles. The antioxidant properties of plant extracts can lead to a better selection of plant extracts for the synthesis of nanoparticles with desired properties. Plant antioxidants have reducing properties and can be purified and used for the production of green metal nanoparticles.

Keywords: Antioxidant, Free radical, Plant extract, Metal nanoparticles

Corresponding author, Email: m.keyhanfar@ast.ui.ac.ir

[Downloaded from jispp.iut.ac.ir on 2024-09-27]

[DOR: 20.1001.1.23222727.1401.0.1.5.9]