

سنتز سبز نانوذرات آهن با استفاده از عصاره رازیانه (*Foeniculum vulgare*) و بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی آن

ابوالفضل موسوی^۱، محمد آرمین^{۲*}، سید هاشم اخلاقی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی‌ارشد شیمی آلی، گروه علوم پایه، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران
۲. دانشیار، گروه کشاورزی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران
۳. دانشیار، گروه علوم پایه، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۱۱
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۱۱

زمینه و هدف: روش‌های معمول سنتز نانوذرات، نقایصی مانند ساختار ضعیف، نرخ تولید کم، هزینه تولید بالا و نیاز به انرژی زیاد دارد. از این رو، امروزه گرایش به استفاده از منابع گیاهی، به‌عنوان یکی از مناسب‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات، مورد توجه محققان قرار گرفته است. رازیانه (*Foeniculum vulgare*) یکی از گیاهان دارویی بسیار مهم در ایران است که پتانسیل سنتز نانوذرات از عصاره‌های بذر یا اندام هوایی آن وجود دارد. در این مطالعه، امکان سنتز سبز نانو ذرات آهن صفر با استفاده از عصاره‌های بذر رازیانه مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این بررسی از عصاره بذر برای سنتز سبز نانو ذرات آهن استفاده شد. خصوصیات آنتی‌اکسیدانی و میزان کل ترکیبات فنولی عصاره بذر و عصاره حاوی ذرات نانو آهن تعیین شد. بررسی ساختاری نانوذرات آهن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد.

یافته‌ها: تشکیل نانوذرات آهن با تغییر رنگ محلول از زرد به قهوه‌ای تأیید شد. هم در عصاره حاوی بذر و هم در عصاره حاوی نانوذرات آهن، خصوصیت آنتی‌اکسیدانی مشاهده شد و افزودن نانوذرات آهن، سبب افزایش خصوصیات آنتی‌اکسیدانی رازیانه شد. بررسی ساختاری نانوذرات آهن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که شکل ذرات کروی و ابعاد آن ۲۰۰ نانومتر می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج این آزمایش نشان داد می‌توان از عصاره بذر رازیانه برای سنتز نانو آهن صفر ظرفیتی استفاده کرد و افزایش نانوذرات آهن صفر، سبب افزایش خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن می‌شود.

کلیدواژه‌ها:

رازیانه، سنتز سبز، فعالیت آنتی‌اکسیدانی، نانوذرات آهن.

۱. مقدمه

از واکنش‌گرهای سمی (۱)، عدم امکان استفاده از آن‌ها در مطالعات زیستی و پزشکی، هزینه‌های زیاد تهیه و نگهداری آن‌ها سبب گرایش به سنتز این مواد از سایر روش‌ها شده است (۲). گیاهان و محصولات کشاورزی به‌عنوان منابع تجدیدپذیر ارزان برای تهیه نانو مواد زیستی مورد توجه خاصی

تأمیل به تهیه موادی با ابعاد نانومتری و استفاده از آن با توجه به خصوصیات صنعتی جالب این مواد، روزبه‌روز در حال افزایش است. اما نانوذرات حاصل از روش‌های شیمیایی که امروزه به کاربرده می‌شود به دلیل استفاده از مواد خطرناک، سمی بودن و آسیب‌های زیست‌محیطی حاصل از آن‌ها، باقی ماندن مقداری

* نویسنده مسئول: محمد آرمین

نشانی: سبزوار، گروه کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

تلفن: ۰۹۱۵۵۷۱۶۷۴۷

رایانامه: Armin@iaus.ac.ir

شناسه ORCID: 0000-0002-2228-7204

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0001-7816-648X

آشکار شده و مزیت نسبی آشکار شده متقارن در صادرات رازیانه به ترتیب مقام هفتم و ششم را داراست (۱۵) و در بسیاری از مناطق ایران هم به صورت خودرو می‌روید و هم امروز زراعت این محصول در کشور رایج شده است. علاوه بر امکان صادرات آن می‌توان از بذور این گیاه برای سنتز نانوذرات استفاده کرد و با توجه به گسترش استفاده از نانوذرات آهن صفر در صنایع پزشکی و محیط‌زیست، در این تحقیق، امکان سنتز سبز نانوذره آهن صفر با استفاده از عصاره بذر مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد شیمیایی

کلیه مواد استفاده شده در این پروژه با خلوص تجزیه‌ای بودند. ۱ و ۱-دی فنیل - ۲-پیکریل-هیدرازیل، هیدروکلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید، نیترات نقره، معرف فولین، سدیم کربنات و کلرید آهن، همگی از شرکت مرک^۲ تهیه شدند.

۲.۲. مواد گیاهی

در این بررسی، از بذور رازیانه که عمر انبارداری آن‌ها یک سال بود استفاده شد. بذور، از مزرعه شخصی فاقد سابقه استفاده از علف‌کش و حشره‌کش تهیه شد. میوه خشک‌شده پس از آسیاب در ظروف شیشه‌ای تمیز در یخچال نگهداری شد. عمل عصاره‌گیری به روش پرکولاسیون با حلال آب مقطر و با نسبت ۱ به ۱۰ گیاه به حلال انجام گرفت. به این منظور ۱۰۰ گرم از پودر خشک‌شده به درون بشر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر منتقل گردید. در این زمان به مدت یک ساعت توسط استیرر هم‌زده‌شده و هم‌زمان از انرژی امواج فراصوت (فرکانس 30kHz) استفاده گردید. در انتها محلول به دست آمده که عصاره آبی رازیانه می‌باشد توسط کاغذ صافی واتمن صاف و برای مراحل بعدی در یخچال نگهداری شد.

۳.۲. تهیه نانوذرات آهن

برای سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از روش طاووسی و همکاران (۴) استفاده شد. برای تهیه محلول ۰/۰۰۱ مولار نمک آهن $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ ۰/۱۳۵ گرم از نمک مذکور با ترازو وزن شده و در بالن ۵۰ میلی‌لیتری با حلال آب مقطر به حجم رسانده شد. واکنش نمک آهن و عصاره با نسبت حجمی ۱:۵ در شرایط حمام آب با دمای ۴۶ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸۷ دقیقه و در دور هم‌زن ثابت انجام شد. در همان ابتدای واکنش رنگ محلول نمک از زرد به قهوه‌ای تیره تغییر پیدا کرد. این تغییرات رنگی محلول اولین نشانه قابل مشاهده شکل‌گیری ذرات نانو است.

قرار گرفته‌اند (۳). گیاهان به دلیل دارا بودن ترکیبات ثانویه‌ای چون ترکیبات فنولی، فلاونوئیدی و ... کارخانه‌ای بالقوه برای انجام واکنش‌های کاهش شیمیایی هستند و به اصطلاح دارای خاصیت احیاکنندگی یا آنتی‌اکسیدانی می‌باشند (۴). یکی از این گیاهان که بومی ایران نیز می‌باشد و به صورت گسترده در طب سنتی از آن استفاده می‌شود گیاه رازیانه^۱ است. رازیانه، گونه گیاهی از جنس *Foeniculum* است که به خانواده چتریان تعلق دارد. این گیاه، بسیار معطر و خوشبو است و دارای کاربردهای آشپزی و دارویی فراوان است. عصاره‌های گیاه رازیانه در مطالعات حیوانی نشان داده شده است که در درمان گلوکوم، سرطان و دیابت استفاده بالقوه دارند (۵). رازیانه، حدود ۱۰ درصد روغن، کمی مواد قندی و موسیلاژ و حدود ۴ درصد اسانس دارد. روغن رازیانه دارای ۴ درصد اسیدپالمیتیک، ۲۲ درصد اسیداولئیک، ۱۴ درصد اسیدلینوئیک و ۶۰ درصد اسیدپتروسلینیک می‌باشد (۶).

در سال‌های اخیر، نانوذرات آهن صفر با توجه به دارا بودن خواص مغناطیسی عالی نسبت به نانوذرات مشابه بر پایه اکسید آهن، کاربردهای برجسته‌ای را با موفقیت نشان داده است. در میان روش‌های مختلف سنتز نانوذرات آهن سنتز آن‌ها با استفاده از ترکیبات پلی‌فنولیک حاصل از عصاره‌های گیاهی مورد توجه محققان قرار گرفته است. از گیاهان مختلفی مانند نعناع (۴) جلبک دریایی (۷) چریش (۸)، چای ترش (۹) برای سنتز نانوذرات آهن استفاده شد است. ماچادو و همکاران (۲۰۱۳) نیز استفاده از ۲۵ گیاه را برای سنتز نانوذرات آهن بررسی و امکان استفاده از آن‌ها را در سنتز نانوذرات آهن گزارش کرد (۱۰). در سایر گیاهان دارویی مانند زیره سبز (۱۱)، زعفران (۱۲) نیز امکان سنتز نانوذرات مختلف، بررسی و تأیید شده است. گزارش شده است که نانوذرات نقره سنتز شده از عصاره رازیانه، فعالیت ضدباکتریایی را در برابر استافیلوکوکوس اورئوس (ATCC-25923) و اشرشیا کولی (ATCC-39403) دارد. نانوذرات نقره همچنین خاصیت ضدباکتری قابل توجهی در برابر دو باکتری بیماری‌زا انسان نشان داد که در ترکیب با آنتی‌بیوتیک‌های تجاری در دسترس استفاده می‌شود (۱۳). شومیا و همکاران (۲۰۱۲) فعالیت ضدباکتریایی با استفاده از نانوذرات نقره سنتز شده از رازیانه در برابر *Pseudomonas aeruginosa*، *Escherichia coli*، *Proteus mirabilis* و *Shigella flexneri* را گزارش کرده‌اند (۱۴).

با توجه به اینکه ایران از نظر شاخص‌های مزیت نسبی

میلی لیتر آب مقطر مخلوط شده و به شدت هم زده و بعد از ۵ دقیقه مقدار ۱ میلی لیتر کربنات سدیم ۵٪ اضافه و مخلوط شد. بعد از ۲ ساعت نگهداری در تاریکی و در دمای محیط آزمایشگاه، جذب نوری آن توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۶۰ نانومتر قرائت شد. مقادیر فنلیک کل در نمونه های عصاره با استفاده از منحنی استاندارد برحسب میلی گرم گالیک اسید در گرم عصاره بیان شد. با مشخص شدن معادله خط حاصل از نمودار استاندارد گالیک اسید، مقدار فنول کل نمونه های مورد نظر تعیین شد. نتایج آزمون ترکیبات فنلی کل برحسب گالیک اسید برای عصاره و محلول نانوذرات آهن با غلظت ۱۰۰۰ ppm اندازه گیری شد؛ و جذب آن در طول موج ۷۶۵ نانومتر خوانده شد.

۶.۲. تأیید تولید نانوذرات آهن صفر

۱.۶.۲. بررسی ساختاری نانوذرات آهن با استفاده

از میکروسکوپ الکترونی روبشی

یکی از روش های ویژگی یابی نانوذرات فلزی، استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی است که به کمک آن می توان شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده را مشخص کرد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از نانوذرات آهن، نشان از سنتز نانو مواد کروی می باشد. این روش فقط شکل و اندازه نانوذرات را ارائه می دهد. در این آزمایش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی آزمایشگاه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد استفاده شد.

۳. یافته ها

۱.۳. مشاهدات مستقیم

اضافه کردن عصاره رازیانه به محلول، سبب تغییر رنگ محلول از زرد به قهوه ای شد که بیانگر تشکیل نانوذرات آهن است. تغییرات pH در آزمایش، بسیار شدید بود؛ به نحوی که به محض ترکیب، pH عصاره از ۵/۳ به ۲/۲ کاهش پیدا کرد و با افزایش طول دوره آزمایش، مجدداً افزایش pH مشاهده شد و به ۴/۵ رسید.

۲.۳. ظرفیت آنتی اکسیدانی و میزان ترکیبات فنولی

موجود در عصاره

جدول ۱ IC₅₀ عصاره آبی و عصاره حاوی نانوذرات آهن را نشان می دهد. همان طور که در جدول ۱ دیده می شود غلظت بازدارندگی ۵۰ درصد برای عصاره آبی محلول 70.1 ppmIC₅₀ و برای عصاره آبی حاوی ذرات نانو 64.35 ppmIC₅₀ به دست آمد که بیانگر این مطلب است که اگرچه در عصاره رازیانه، خواص

محلول نهایی پس از پایان زمان واکنش با دور ۶۰۰۰ هزار و به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ شد و پس از صاف کردن محلول رویی، رسوبات نهایی ابتدا با آب یون زدایی شد و سپس با اتانول شستشو داده شد. رسوبات، زیر هود و تحت دمای آزمایشگاه و به دور از هرگونه حرارت به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید.

۴.۲. بررسی قدرت آنتی اکسیدانی گیاه به روش به دام

انداختن رادیکال (DPPH)

قدرت آنتی اکسیدانی عصاره های موجود، با تغییر رنگ ارغوانی محلول آبی دی فنیل پیکریل هیدرازیل به رنگ زرد مشخص می گردد. در ابتدا از عصاره محلول آبی با غلظت 50, 100, 150, 200 ppm تهیه شد و سپس ۲ میلی لیتر از عصاره ها با ۲ mL محلول ۰/۱ mM از DPPH اضافه گردید. محلول در شرایط دمای اتاق و بدون نور با سرعت کم هم زده شد و بعد از گذشت ۹۰ دقیقه جذب محلول ها در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه گیری و درصد بازدارندگی بر اساس فرمول زیر محاسبه شد.

$$IP\% = \frac{(A_{blank} - A_{sample})}{A_{blank}} \times 100$$

IP٪: درصد بازدارندگی آنتی اکسیدان ها در برابر رادیکال های آزاد A_{blank}: جذب شاهد (که حاوی ۲ ml از آب در ۲ ml از محلول DPPH می باشد) A_{sample}: جذب نمونه.

در مرحله بعد، غلظت عصاره ای که بازدارندگی ۵۰ درصد در برابر رادیکال ها را فراهم می کند، از نمودار رسم شده بر اساس بازدارندگی عصاره برحسب غلظت عصاره محاسبه می گردد. IC₅₀: غلظتی از آنتی اکسیدان می باشد که در آن، قدرت بازدارندگی عصاره ها ۵۰ درصد است.

روش به دست آوردن IC₅₀: برای به دست آوردن IC₅₀، ابتدا منحنی کالیبراسیونی قدرت بازدارندگی بر حسب غلظت رسم شد و معادله خط نمودار به دست آمد. سپس در محور y، ۵۰ قرار داده شد تا مقدار IC₅₀ از روی محور به دست آید. برای هر غلظت در این مطالعه ۳ تکرار در نظر گرفته شد.

۵.۲. محتوی فنلی کل (TPC: Total Phenolic content)

سنجش فنول کل با استفاده از روش ماتا و گای (۱۹۶۹) استفاده شد و از گالیک اسید به عنوان استاندارد استفاده شد.

۱.۵.۲. رسم منحنی استاندارد برای فنول کل

مقادیر ترکیبات فنلی کل در نمونه های عصاره های گیاهی توسط روش فولین سیوکالتیو اندازه گیری شد. طبق این روش، در لوله آزمایش به ۰/۵ میلی لیتر عصاره ها با غلظت ۱۰۰۰ ppm و همچنین محلول های استاندارد گالیک اسید (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ با سه تکرار) مقدار نیم میلی لیتر معرف فولین سیوکالتیو (رقیق شده با آب مقطر به نسبت ۱ به ۱۰) و نیز ۱/۵

آهن در محلول، سبب افزایش مقدار ترکیبات فنلی کل آن می‌شود. رابطه مستقیمی بین میزان ترکیبات فنولی و خاصیت آنتی‌اکسیدانی مشاهده شد.

آنتی‌اکسیدانی وجود دارد اما افزودن نانوذرات آهن در محلول، سبب افزایش خواص آنتی‌اکسیدانی آن می‌شود. نتایج آزمون ترکیبات فنلی کل برحسب گالیک اسید برای عصاره و محلول نانوذرات آهن در جدول ۱ نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات

جدول ۱. مقادیر IC₅₀ و میزان ترکیبات فنولی موجود در عصاره آبی و عصاره حاوی ذرات نانو آهن رازیانه

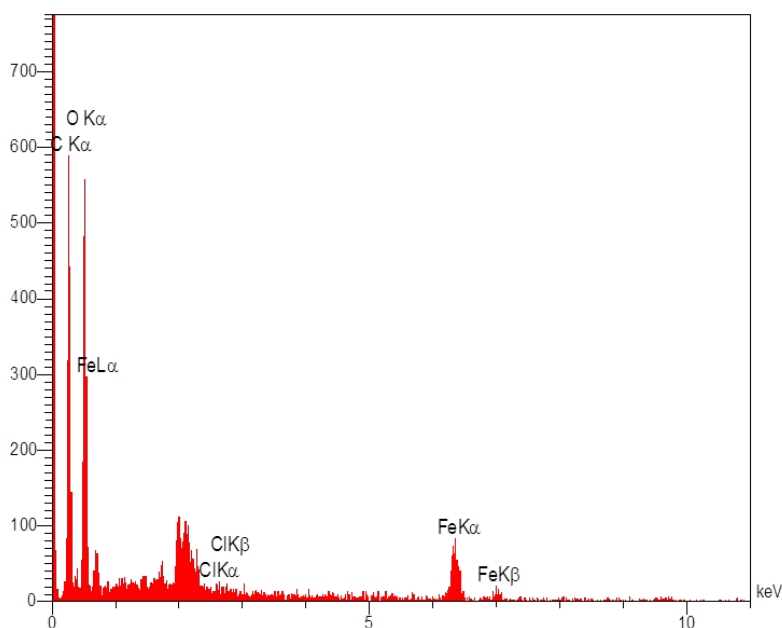
میزان ترکیبات فنولی mg GA/g	IC ₅₀ (ppm)	
۵۴/۳±۳/۲	۷۰/۱±۱/۱	عصاره آبی
۳۲/۳±۳/۲	۶۴/۱±۳۵/۰۲	عصاره حاوی نانو آهن

مانند C, Cl, O و Fe در طیف مشاهده شد. وجود عناصر غیرفلزی اکسیژن، کربن و کلر نشان‌دهنده ترکیبات آلی عصاره رازیانه است که در تبدیل یون‌های آهن به نانوذرات مغناطیسی نقش داشته‌اند. طیف EDAX سیگنال قوی آهن فلزی را نشان داد که دلیلی بر حضور آهن عنصری را در نمونه می‌باشد.

۳.۳. مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

۱.۳.۳. شناسایی مواد با استفاده از آنالیز EDAX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)

در بررسی نانوساختارهای مغناطیسی آهن توسط پراکنش انرژی اشعه ایکس^۱ (EDAX) حضور عنصر آهن به خوبی مشاهده شد (شکل ۱). علاوه بر آهن، عناصری



شکل ۱. نانوساختارهای مغناطیسی آهن گزارش شده توسط پراکنش انرژی اشعه ایکس

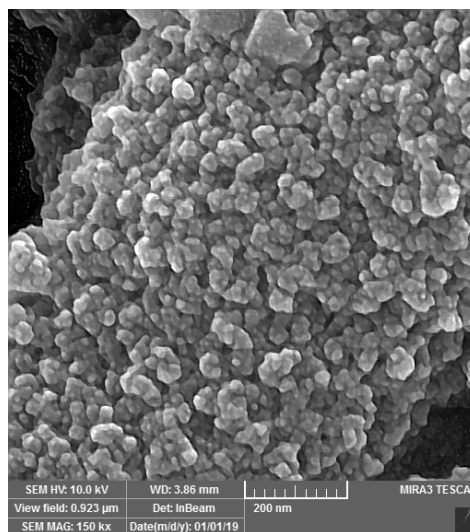
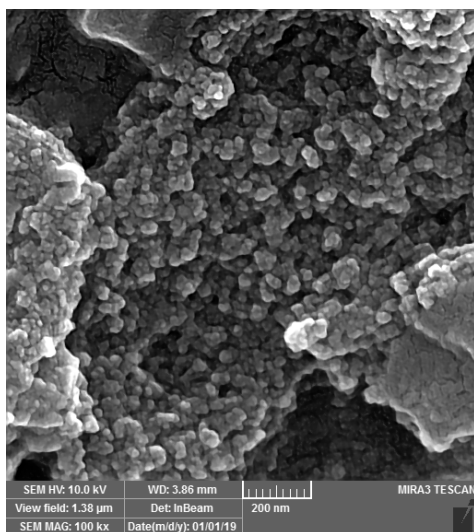
به دست آمده از نانوذرات مغناطیسی آهن تحت شرایط بهینه ذکر شده، نشان از سنتز نانو مواد کروی می‌باشد. اندازه ذرات تولید شده در دامنه ۲۰۰-۲۰ نانومتر بود (شکل ۲). به طور کلی، اندازه نانوذرات مغناطیسی سنتز به طور میانگین بین ۴۰ تا ۵۰ نانومتر بود. از لحاظ مرفولوژی (ریخت‌شناسی)، نانوذرات به اشکال هندسی هم‌شکل و متبلور مشاهده

۲.۲.۳. بررسی ساختاری نانوذرات نقره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی

یکی از روش‌های ویژگی‌یابی نانوذرات فلزی، استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (نگاره) است که به کمک آن می‌توان شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده را مشخص کرد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

رازیانه تا حدودی کلوخه‌ای (آگلومره) شده‌اند.

شدند. همچنین با توجه به این که مدت‌زمان انتظار برای آنالیز زیاد بوده است نانوذرات مغناطیسی آهن حاوی عصاره

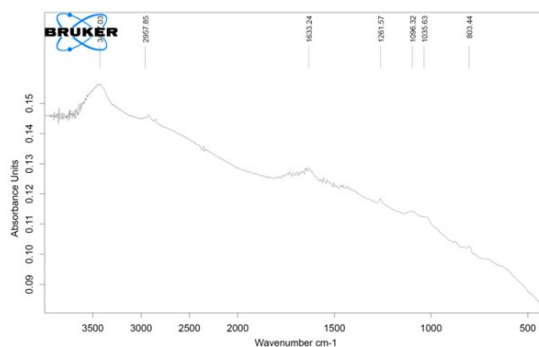


شکل ۲. ساختاری نانو ذرات نقره نمایش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی

رازیانه، هم‌خوانی دارد. این طیف نوارهای جذبی قوی در 3417 ، 2957 ، 1633 ، 1261 ، 1096 و 1035 cm^{-1} را نشان داد. این نوارها منطبق بر ارتعاشات کششی متیلن، گروه کربونیل، کشش آروماتیک، کشش C-H و کشش C-O هستند. طیف FT-IR نقش این گروه‌های عاملی را در سنتز و ثبات نانوذرات مغناطیسی آهن توسط تبدیل زیستی عصاره رازیانه، تأیید می‌کند.

۳.۳.۳. آنالیز نانوذرات مغناطیسی آهن حاوی عصاره رازیانه با استفاده از طیف‌بینی مادون قرمز

طیف جذبی مادون قرمز نانوذرات مغناطیسی، حاوی عصاره رازیانه در شکل ۳ بیانگر وجود گروه‌های عاملی OH و همچنین C-H آلیفاتیک و آروماتیک و همچنین گروه کربونیل می‌باشد که با ترکیبات ثانویه موجود در عصاره



شکل ۳. طیف جذبی مادون قرمز نانوذرات مغناطیسی حاوی عصاره رازیانه

به قهوه‌ای تیره در اثر برهم‌کنش عصاره گیاهی و محلول نمک به عنوان عامل تأیید سنتز نانوذرات نامبرده شده است. افزودن عصاره رازیانه به محلول آبی نیترات نقره ۱ میلی‌مولار، محلول را به رنگ قهوه‌ای تبدیل کرده و نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات نقره است (۱۶). در بررسی امکان سنتز نانوذرات آهن از عصاره نعناع فلفلی نیز تغییر

۴. بحث و نتیجه‌گیری

تغییر رنگ محلول، به‌عنوان یکی از اولین نشانه‌های موفقیت‌آمیز بودن تولید نانوذرات می‌باشد. همانند آنچه در این آزمایش رنگ محلول از زرد به قهوه‌ای تیره تبدیل شد. در سایر مطالعات نیز از تغییر رنگ محلول از زرد کم‌رنگ

ترکیبات فنولی و خاصیت آنتی‌اکسیدانی وجود دارد. وجود رابطه مستقیم فعالیت آنتی‌اکسیدانی با میزان ترکیبات فنلی و فلاونوئیدی در سایر گیاهان نیز گزارش شده است. در عصاره رزماری گزارش شده است که فعالیت بالای آنتی‌اکسیدانی با محتوی فنلی گیاه، رابطه مستقیم دارد (۲۱). اعتقاد بر این است که دلیل عمده بالا بودن فعالیت آنتی‌اکسیدانی، بالا بودن ترکیبات فنلی بعضی از عصاره‌ها از جمله عصاره‌های قطبی باشد. از طرف دیگر گزارش شده است که ترکیبات فنلی، بیشتر از طریق عصاره‌های گیاهی آن‌ها قابل استخراج باشد. شایان ذکر است که ترکیبات فنلی، به صورت مؤثری به‌عنوان دهنده هیدروژن عمل می‌کنند؛ لذا به‌عنوان یک آنتی‌اکسیدان مؤثر عمل می‌کنند. گزارش شده است نانوذرات آهن، فعالیت ضدباکتری علیه باکتری‌های پاتوژن انسانی؛ مانند اشرشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و استافیلوکوکوس اورئوس می‌باشد (۲۲).

شکل و اندازه ذرات، به‌عنوان یک روش ساده برای تأیید سنتز نانوذرات در همه بررسی‌های سنتز نانوذرات استفاده می‌شود. در این بررسی نیز اندازه ذرات اگرچه از حد معمول اندکی بزرگ‌تر مشاهده شد اما شکل کروی که در سایر مطالعات نیز گزارش شده است در این بررسی به‌دست آمد. در گیاه چریش، اندازه ذرات نانو آهن سنتز شده، حدود ۱۰۰ نانومتر گزارش شده است (۲۳). در نانوذرات آهن سنتز شده از عصاره موز، اندازه ذرات نانو آهن سنتز شده، بیشتر از ۱۰۰ نانومتر گزارش شده است (۲۴) در حالی که اندازه ذرات سنتز شده از عصاره نعناع فلفلی ۳۰ نانومتر گزارش شد (۴). فرامرزی (۲۰۱۸) نیز کروی بودن نانوذرات نقره‌ای سنتز شده از گیاه دارویی زیره سبز را گزارش کرد که با نتایج این تحقیق هم‌خوانی دارد (۲۵). نکالا و همکاران در سال ۲۰۱۵ فعالیت آنتی‌اکسیدانی و ضدسرطانی نانوذرات نقره و طلا حاصل از عصاره برگ گیاه *Gymnema sylvestre* را گزارش دادند. تولید نانوذرات توسط اسپکتروسکوپی UV-Vis مورد تأیید قرار گرفتند. اندازه متوسط نانوذرات نقره و طلا، به ترتیب ۳۳ و ۲۶ نانومتر بود که توسط دستگاه آنالیزکننده اندازه ذرات مشخص شد. شکل نانوذرات، کروی بود که توسط میکروسکوپ الکترونی گذاره، ثبت گردید. در عصاره آبی برگ گیاه *Andrographis echiodes* مشخصات نانوذرات تولیدی توسط روش‌های اسپکتروسکوپی UV-Vis، میکروسکوپ الکترونی نگاره با تفکیک بالا، اسپکتروسکوپی تفرق اشعه

رنگ محلول از زرد به قهوه‌ای به‌عنوان اولین نشانه قابل مشاهده شکل‌گیری ذرات نانو نامبرده شده است (۴). گزارش شده است اساس سنتز نانوذرات، احیای یون‌های نمک آن‌ها و در واقع خنثی شدن بار الکتریکی است. چنانچه تغییر رنگ محلول در مدت‌زمان کوتاه کمتر از ۲ ساعت و در دمای اتاق انجام شود بیانگر این مطلب است که سنتز نانوذرات، نیازی به حرارت دادن ندارد (۱۷).

حضور ترکیبات نانوذرات آهن، سبب افزایش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی شد؛ به نحوی که $IC_{50} = 8/20$ درصد کاهش پیدا کرد و غلظت بازدارنده ۵۰ درصد از ۷۰/۱ به ۶۴/۳۵ پی پی ام رسید. فرامرزی (۲۰۱۷) میزان $IC_{50} = 69/1$ ppm برای عصاره زیره و $IC_{50} = 61/9$ ppm را برای محلول محتوی نانو نقره گزارش کرد (۱۸). نکالا و همکاران در سال ۲۰۱۵ فعالیت آنتی‌اکسیدانی و ضدسرطانی نانوذرات نقره و طلای حاصل از عصاره برگ گیاه *Gymnema sylvestre* را گزارش دادند. هر دو نانوذره، خاصیت غیرفعال کردن رادیکال‌های آزاد را داشتند که قابل مقایسه با عصاره برگ بود. تأثیر سمیت نانوذرات نقره و طلا بر سلول‌های سرطانی Hep2 از طریق تغییر شکل این سلول‌ها و ممانعت از تکثیر آنها مورد بررسی قرار گرفت (۱۹). با افزایش غلظت عصاره در سنتز نانوذره نقره از رازیانه، سبب افزایش منطقه مهار برای *Pseudomonas aeruginosa*، *Proteus mirabilis*، *Escherichia coli* و *Klebsiella pneumoniae* شد (۱۴). آلانگون، فعالیت ضدسرطانی و ضد میکروبی نانوذرات نقره حاصل از عصاره آبی گیاه *Andrographis echiodes* را گزارش کردند. پس از مشخصه‌یابی نانوذرات توسط دستگاه‌های طیف‌بینی و میکروسکوپ‌های الکترونی، خاصیت سمیت نانوذرات نقره بر سلول‌های سرطانی سینه (MCF-7) مورد آزمون قرار گرفت که نشان داد نانوذرات نقره از رشد و تکثیر سلول‌های سرطانی جلوگیری می‌کنند. همچنین، خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی بررسی شد. بیشترین خاصیت ضدباکتری، علیه باکتری اشرشیاکولی و استافیلوکوکوس اورئوس بود (۲۰). پتانسیل ضدباکتریایی نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره رازیانه علیه دو باکتری گرم مثبت *S. aureus* و باکتری‌های گرم منفی *E. coli* و *P. aeruginosa* نیز گزارش شده است (۱۶).

افزودن نانوذرات آهن در محلول، سبب افزایش مقدار ترکیبات فنلی کل آن شد. رابطه مستقیمی بین میزان

طلا با استفاده از عصاره اندام‌های هوایی گیاه دارویی زیره سبز، بررسی و گزارش شده است که تولید نانو ذرات تقریباً کروی شکل با میانگین اندازه حدود ۲ تا ۱۰ نانومتر، امکان‌پذیر است. همچنین نانوبلورهای سنتز شده به‌وسیله عصاره زیست‌توده اندام‌های هوایی زیره توسط نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نیز تأیید شد (۲۸).

در مجموع، نتایج این آزمایش، قابلیت سنتز نانو آهن صفر ظرفیتی با استفاده از عصاره بذر رازیانه با داشتن شکل کروی و اندازه ذرات ۲۰۰ میکرون را ثابت کرد. همچنین نشان داد که در بذور رازیانه، خاصیت آنتی‌اکسیدانی وجود دارد و افزایش نانوذرات آهن صفر، سبب افزایش خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن می‌شود. بر این اساس می‌توان گفت که می‌توان علاوه بر مصارف دارویی این گیاه از آن برای سنتز نانوذرات آهن استفاده کرد.

ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و اسپکتروسکوپی مادون قرمز، تأیید شد. اندازه نانوذرات آهن سنتز شده با روش احیا بورو هیدرید سنتز شده بین ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر در عصاره چای ترش توسط (۲۶) گزارش شده است. کریمی و محسن‌زاده (۲۰۱۳) نیز نشان دادند که نانوذرات تولیدی در اشکال کروی، نامنظم و پنج وجهی بودند که اندازه آن‌ها بین ۵۰-۱ نانومتر با پیک جذبی در حدود ۲/۳ کیلووات است که به دلیل وجود نانو ذرات طلا می‌باشد. در بوماداران نیز تشکیل نانوذرات نقره با وجود پیک جذبی در طول موج حدود ۴۵۰ نانومتر گزارش شده است. شکل ذرات کروی و اندازه متوسط آنها حدود ۱۱۰ نانومتر بود (۲۷). نانوذرات تولیدی در اشکال کروی، نامنظم و پنج وجهی بودند که اندازه آنها بین ۵۰-۱ نانومتر با پیک جذبی در حدود ۲/۳ کیلووات به دلیل وجود نانوذرات طلا بود. بیوسنتز نانوذرات

References

- [1]. Thakkar KN, Mhatre SS, Parikh RY. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*. 2010; 6(2):257-62.
- [2]. Zohari N, Keshavarz MH, Seyedsadjadi SA. The advantages and shortcomings of using nano-sized energetic materials. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2013;10(10):135-147.
- [3]. Mittal AK, Chisti Y, Banerjee UC. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology advances*. 2013; 31(2):346-56.
- [4]. Tavosi F, Ghafarzadegan R, Mirshokraei S, Hajiaghvae R. Green Synthesis of Iron Nano Particles Using *Mentha longifolia* L. Extract. *Journal of Medicinal Plants*. 2018; 2(66):135-44.
- [5]. Malhotra S. Fennel and fennel seed. *Handbook of Herbs and Spices: Elsevier*; 2012. p. 275-302.
- [6]. Anwar F, Ali M, Hussain AI, Shahid M. Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds from Pakistan. *Flavour and Fragrance Journal*. 2009; 24(4):170-6.
- [7]. Mahdavi M, Namvar F, Ahmad M, Mohamad R. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. *Molecules*. 2013;18(5):5954-64.
- [8]. Pattanayak M, Nayak P. Green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (Neem). *World J Nano Sci Technol*. 2013; 2(1):06-9.
- [9]. Wu W, He Q, Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*. 2008; 3(11):397-405.
- [10]. Machado S, Pinto S, Grosso J, Nouws H, Albergaria JT, Delerue-Matos C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*. 2013; 445:1-8.
- [11]. Baghizadeh A, Salary N, Karimi Mela H, mala A. Biosynthesis of gold nanoparticles by extract of aerial organs of Cumin (*Cuminum cyminum* L.). *Journal of Molecular and Cellular Research*. 2019; 32(3):280-291.
- [12]. Taghva A. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron corm and evaluation of their antibacterial and mutagenesis activity. *Journal of Police Medicine*. 2017; 6(1):57-66.
- [13]. Bonde S. A biogenic approach for green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Foeniculum vulgare* and its activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Nusantara Bioscience*. 2011; 3(2):59-63.
- [14]. [Showmya J, Harini K, Pradeepa M, Thiagarajan M, Manikandan R, Venkatchalam P, et al. Rapid green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Foeniculum vulgare* and screening of its antibacterial activity. *Plant Cell Biotechnol Mol Biol*. 2012;13:31-8.
- [15]. Amirteymouri S, Shemshadi K, Khalilian S. Place of Iran in Export of Fennel: The Export Comparative Advantage Approach. *Journal of Agricultural Economics Research*. 2012;3(4):83-97.
- [16]. Sulthana RN, Rajanikanth A. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *foeniculum vulgare* and their antibacterial activity. *International Journal of Current Research in Biosciences and Plant Biology*. 2018; 5(7):77-83.
- [17]. Beyrami Miavaghi M, Pourakbar L. Phytosynthesis of silver nanoparticles by medicinal plant *malva neglecta*. *Qom Univ Med Sci J*. 2016; 10(3):38-44.
- [18]. Faramarzi N. Green synthesis of silver nanoparticles using seeds of *Cuminum cyminum* L. aqueous extract. *Sabzevar Branch: Islamic Azad University*; 2017.
- [19]. Suman T, Rajasree SR, Ramkumar R, Rajthilak C, Perumal P. The Green synthesis of gold nanoparticles using an aqueous root extract of *Morinda citrifolia* L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;118:11-6.
- [20]. Elangovan K, Elumalai D, Anupriya S, Shenbhagaraman R, Kaleena P, Murugesan K. Phyto mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Andrographis echinoides* and its bio-efficacy on anticancer and antibacterial activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2015;151:118-24.
- [21]. Elmastaş M, Dermirtas I, Isildak O, Aboul- Enein HY. Antioxidant activity of S- carvone isolated from spearmint (*Mentha Spicata* L. Fam Lamiaceae). *Journal of liquid chromatography & related technologies*. 2006; 29(10):1465-75.
- [22]. Prabu D, Parthiban R, Kumar PS, Namasivayam SKR. Synthesis, characterization and antibacterial activity of nano zero-valent iron impregnated cashew nut shell. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*. 2015; 7:139-41.

- [23]. Pattanayak M, Green PLN. Synthesis and Char from the Leaf Extract of *Azadirachta indica* (Neem). *World Journal of Nano Science & Technology* 2013; 2(1):6-9.
- [24]. Rahardjo SB, editor *Ecofriendly synthesis of nano zero valent iron from banana peel extract*. *Journal of Physics: Conference Series*; 2017: IOP Publishing.
- [25]. Framarzi N. Green synthesis of silver nanoparticles using seeds of *Cuminum cyminum* L. equous extract and study on its antioxidant activity: Sabzevar Branch, Islamic Azad University; 2018.
- [26]. Hoag GE, Collins JB, Holcomb JL, Hoag JR, Nadagouda MN, Varma RS. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(45):8671-7.
- [27]. Karimi J, Mohsenzadeh S. Plant synthesis of silver nanoparticles by *Achillea wilhelmsii* Pharmaceutical plant. *Razi Journal of Medical Sciences*. 2013; 20(111):64-9.
- [28]. Kaviani N, M. O. Biological preparation of silver nanoparticles using *Artemisia sieberi*. *JMBS*. 2017;9(1):23-7.

Green Synthesis of Iron Nano Particles Using Fennel (*Foeniculum vulgare*) Extract and its Antioxidant Properties

Abolfazl Mousavi¹, Mohammad Armin^{2*}, Hashem Akhlaghi Feizabad³

1. M. Sc. Student, Department of Basic science, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran
2. Associate Prof. Department of Agronomy, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran
3. Associate Prof. Department of Basic science, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran

Abstract

Introduction: Typical nanoparticle synthesis methods have disadvantages such as poor structure, low production rate, high production cost and high energy requirement. Therefore, today the tendency to use plant resources as one of the most suitable methods of nanoparticle synthesis is taken into consideration by researcher attention. *Foeniculum vulgare* is one of the most important medicinal plants in Iran that has the potential to synthesize nanoparticles from its seed or shoot extracts. In this study, the possibility of green synthesis of zero iron nanoparticles using fennel seed extracts was investigated.

Materials and Methods: In this study, seed extract was used to synthesize green nanoparticles of iron particles. The antioxidant properties and the total amount of phenolic compounds of seed extract and extract containing nano-iron particles were determined. Structural analysis of iron nanoparticles was performed using scanning electron microscopy.

Results: The formation of iron nanoparticles was confirmed by changing the color of the solution from yellow to brown. Both in the extract containing the seeds and in the extract containing iron nanoparticles, antioxidant properties were observed and adding iron nanoparticles increased the antioxidant properties of fennel. Structural analysis of iron nanoparticles using scanning electron microscopy showed that the shape of spherical particles and its dimensions are 200 nm.

Conclusion: The results of this experiment showed that the fennel seed extract can be used to synthesize nanoscale zero-valent iron particles, and increasing the Zero nanoparticles increases its antioxidant properties.

Received: 2019/07/02

Accepted: 2019/11/02

Keywords: Antibacterial activity, Fennel, Iron nanoparticles, Green synthesis.