

بررسی اثر نانوذرات اکسید آهن و اکسید آهن-سریم تولید شده به روش هم‌رسوبی بر پارامترهای رشد گیاه لوبیا

رضا احمدی*، نگین جلیلی نژاد و مطهره حلی

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی قزوین

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۴/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۶/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۷/۱۴

چکیده

در پژوهش حاضر نانوذرات اکسید آهن و اکسید آهن-سریم به روش هم‌رسوبی تولید و با تکنیک‌های XRD، SEM و DLS مشخصه‌یابی شدند. با تغییر pH محیط و غلظت سریم، نانوذرات اکسیدی با میانگین اندازه ذرات ۱۸/۴ تا ۲۴/۷ nm تولید شدند. با افزایش pH و غلظت OH⁻، بدلیل نیروی دافعه ناشی از تجمع بارهای همنام منفی بر سطح جوانه‌ها و نانوذرات کوچک اولیه، میانگین اندازه و اندازه هیدرودینامیک ذرات کاهش یافت. سوسپانسیون‌های حاوی نانوذرات تولید شده با غلظت‌های مختلف برای آبیاری گیاه لوبیا استفاده شدند. نتایج بدست آمده نشان داد با افزایش غلظت نانوذرات، افزایش درصد سریم و کاهش اندازه میانگین نانوذرات، پارامترهای رشد گیاه لوبیا افزایش یافته است. کاهش میانگین اندازه ذرات اکسید آهن از ۲۴/۷ به ۱۸/۴ nm منجر به افزایش طول ساقه گیاه لوبیا به میزان ۷۸٪ و وزن تر ساقه و برگ‌های گیاه لوبیا به میزان ۲۶٪ شد. این اثرات احتمالاً بدلیل فراهم شدن ریزمغذی‌های بیشتر برای رشد گیاه، امکان عبور راحت‌تر نانوذرات ریزتر از دیواره سلول ریشه گیاه لوبیا و اثرات مثبت گونه‌های فعال اکسیژن ناشی از حضور نانوذرات اکسید آهن-سریم است. همچنین استفاده از نانوذرات اکسید آهن-سریم به جای اکسید آهن منجر به افزایش طول ساقه گیاه لوبیا به میزان ۶۸٪ و وزن تر ساقه و برگ‌های گیاه لوبیا به میزان ۵/۶٪ شد که بدلیل اثر مثبت سریم بر رشد گیاه است.

واژه‌های کلیدی: اکسید آهن، اکسید سریم، لوبیا، هم‌رسوبی.

۱- مقدمه

از قبیل خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی، مغناطیسی و ... عمدتاً بر پایه اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بسیار بالایشان است. همچنین توانایی عبور نانوذرات از دیواره سلول‌ها سبب گسترش کاربرد آنها در زمینه‌های مختلف

امروزه استفاده از نانوذرات در زمینه‌های مختلف صنعتی و پزشکی توسعه یافته است. خصوصیات منحصر بفرد نانوذرات

*همه‌دار مکاتبات: رضا احمدی

نشانی: قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و متالورژی

تلفن: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۱۴۳، دورنگار: ۰۲۸-۳۳۷۸۰۰۸۴، پست الکترونیکی: re.ahmadi@ENG.ikiu.ac.ir

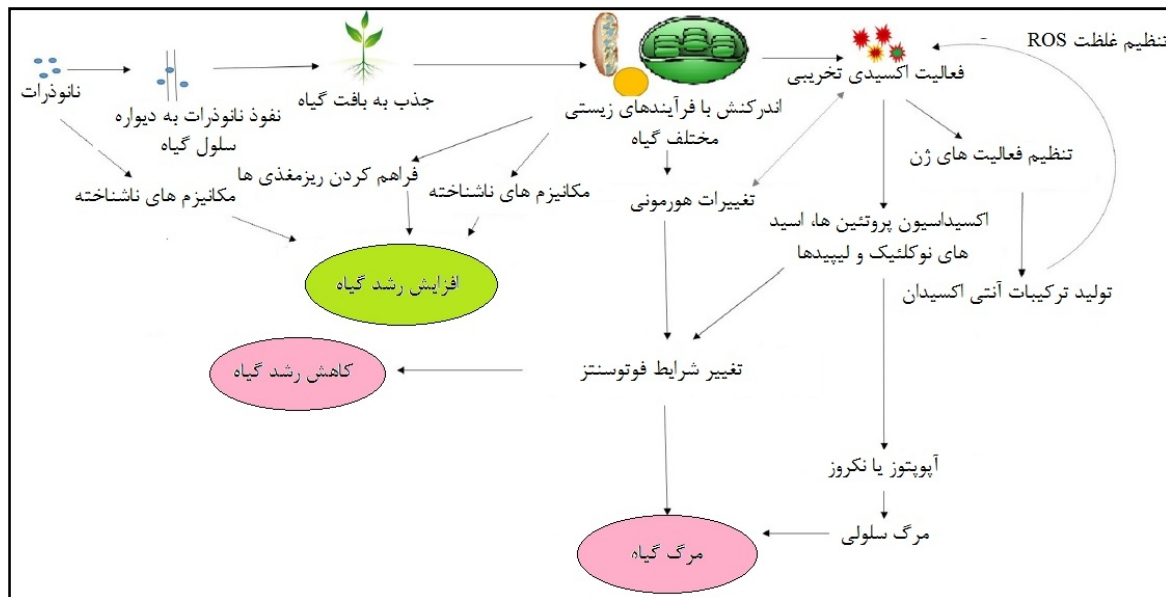
ریزمغذی‌ها (micronutrients)، تنظیم ژن‌ها (Regulation of genes) یا اندرکنش با واکنش‌های اکسیدی گیاه و تشکیل گونه‌های واکنشی اکسیدی (Reactive Oxygen Species, ROS) بر فعالیت‌های زیستی و پارامترهای رشد گیاهان تاثیر می‌گذارند. نانوذرات بر انتقال الکترون در میتوکندری و کلروپلاست سلول‌ها اثر گذاشته و باعث افزایش تولید ROS می‌شوند که به نوبه خود می‌تواند منجر به آسیب به DNA گیاه، آپوپتوز (مرگ سلولی داخلی) یا نکروز (مرگ سلولی خارجی) و نهایتاً مرگ سلول گیاه شود [۸]. اگر مکانیزم‌ها و فعالیت‌های آنتی‌اکسیدان گیاه قادر به کنترل غلظت و نرخ تولید ROS نباشند، ROS باعث اکسیداسیون ماکرومولکول‌های سلول، آپوپتوز یا نکروز و نهایتاً مرگ سلول و کاهش شدید رشد یا مرگ گیاه می‌شوند. علیرغم این اثرات منفی، ROS می‌تواند با اثر بر تعادل هورمونی، سیستم عصبی و ارسال سیگنال گیاه باعث افزایش سازگاری گیاه با تغییرات و تنش‌های محیطی و در نتیجه بهبود پارامترهای رشد گیاه شود. مثبت یا منفی بودن اثر ROS به غلظت و نرخ تولید ROS بستگی دارد و تا حدودی به وسیله تولید مولکول‌های آنتی‌اکسیدان آنزیمی و غیر آنزیمی گیاه کنترل می‌شود. بنابراین فعالیت آنتی‌اکسیدان گیاه در اثر ورود نانوذرات به بافت گیاه تنظیم می‌شود [۲].

ROS همچنین می‌تواند از طریق اثر بر انتقال الکترونی در میتوکندری و کلروپلاست گیاه فعالیت فوتوسنتز گیاه را کنترل کنند. در غلظت‌های بالای نانوذرات، فعالیت فوتوسنتز و رشد گیاه ممکن است بسیار کند یا متوقف شود و نهایتاً منجر به مرگ گیاه شود. خلاصه‌ای از اثرات پیش گفته در شکل ۱ نشان داده شده است.

در یک پژوهش اثر استفاده از نانوذرات اکسید سریم بر گیاه گوجه‌فرنگی بررسی شده است [۹]. نتایج این پژوهش نشانگر افزایش طول ساقه و غلظت کلروفیل گیاه گوجه‌فرنگی در حضور نانوذرات اکسید سریم پوشش داده شده با اسید سیتریک است. در مقابل، نتایج پژوهش دیگری نشان داد کیفیت دانه‌های گیاه برنج و گندم در اثر افزودن

پزشکی و بیوتکنولوژی شده است. نیاز روز افزون بشر به دسترسی به منابع غذایی گیاهی مناسب، اهمیت پژوهش در این زمینه را مشخص می‌کند. اخیراً اثر استفاده از نانوذرات بر جوانه‌زنی و رشد گیاهان مختلف مورد پژوهش‌های گسترده‌ای قرار گرفته است [۳-۱]. برخی از گزارش‌ها حاکی از اثر مثبت استفاده از نانوذرات بر رشد گیاهان بوده‌اند [۴، ۵]، در حالی که نتایج برخی از پژوهش‌ها نشانگر کاهش رشد گیاه در حضور نانوذرات است [۲]. تاکنون مکانیزم‌های کاملاً دقیق و شناخته شده‌ای در مورد اثر نانوذرات بر رشد گیاهان مختلف ارائه نشده و اثرات بعضاً متناقض نانوذرات بر رشد گیاهان مختلف بستگی زیادی به نوع گیاه و نانوذرات مورد مطالعه، شرایط pH و دمای محیط کشت گیاه، واکنش‌های اکسیدی و احیایی در سطح نانوذرات، غلظت و اندازه نانوذرات، میزان جذب نانوذرات در بخش‌های مختلف گیاه مانند ریشه، ساقه و برگ‌ها و چگونگی افزودن نانوذرات به محیط جوانه‌زنی و رشد گیاهان دارد [۱، ۲].

مشاهده شده که نانوذرات در غلظت‌های بالا به دیواره سلول گیاه و غشاء پلاسما آسیب می‌رسانند و با ورود به غشاء پلاسما فعالیت‌های زیستی گیاه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. معمولاً جذب و ورود نانوذرات به بافت گیاه از طریق ریشه یا بریدگی‌های موجود در قسمت‌های بالاتر گیاه انجام می‌شود که البته با موانع شیمیایی و فیزیولوژیکی مختلف روبرو می‌شود. دیواره سلول به عنوان اولین مانع، ساختار سلولزی دارد که اجازه عبور نانوذرات کوچک‌تر (۵ تا ۲۰ نانومتر) را می‌دهد، ولی عبور نانوذرات بزرگتر (بزرگتر از ۲۰ نانومتر) را بسیار کند می‌کند [۶]. از اینرو انتظار می‌رود اثر نانوذرات ریزتر بر فعالیت‌های زیستی و پارامترهای رشد گیاهان بیشتر باشد. برخی از نانوذرات کوچک باعث ایجاد حفراتی در دیواره سلول می‌شوند که امکان عبور ذرات بزرگتر را فراهم می‌کنند [۷]. پس از عبور از دیواره سلول، نانوذرات می‌توانند به بخش‌های مختلف گیاه منتقل شوند. در مرحله بعد نانوذرات با مکانیزم‌های متفاوتی مانند فراهم کردن



شکل ۱: خلاصه‌ای از اثرات نانوذرات بر فعالیت زیستی و پارامترهای رشد گیاهان [۱۰].

سلول می‌روند، در حالی که نانوذرات بزرگتر به دیواره سلول گیاه می‌چسبند [۱]. مطالعات دیگری نشان‌دهنده کاهش نرخ جوانه‌زنی و سرعت رشد ریشه گیاه خیار در حضور نانوذرات اکسید آهن با غلظت ۵۰۰، ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ ppm است [۱۷]. نتایج پژوهش دیگری حاکی از کاهش مقدار عناصر مغذی گوگرد، کلسیم، پتاسیم و منیزیم در شاخه‌های گیاه آفتابگردان است که احتمالاً ناشی از کاهش حلالیت این عناصر در آب در حضور نانوذرات اکسید آهن است [۱۸]. پژوهش دیگری بیانگر افزایش پارامترهای رشد گیاه گوجه‌فرنگی و گندم در حضور نانوذرات Fe_2O_3 و رسوب نانوذرات در ریشه گیاه است [۱۹، ۲۰]. در پژوهش دیگری افزودن نانوذرات Fe_2O_3 به خاک باعث افزایش رشد ریشه و ارتفاع گیاه بادام‌زمینی در اثر تنظیم فعالیت‌های آنزیمی و هورمونی آنتی‌اکسیدان گیاه شده است [۲۱]. رشد ساقه گیاه اسفناج در حضور نانوذرات اکسید آهن پس از ۴۵ روز، بیش از ۲ برابر نمونه شاهد بدون حضور نانوذرات اکسید آهن گزارش شده است [۲۲]. افزایش نرخ فتوسنتز و جذب آهن در ریشه گیاه کلم، تربچه و چغندر قند نیز در حضور نانوذرات اکسید آهن گزارش شده، اگرچه نانوذرات از ریشه به شاخه‌ها منتقل نشده‌اند

اکسید سریم به خاک کاهش می‌یابد [۱۱، ۱۲]. نتایج پژوهش دیگری نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات اکسید سریم با اندازه متوسط ۸ nm و غلظت ۱۲۵ ppm به خاک نرخ رشد ریشه و ساقه گیاه گشنیز افزایش می‌یابد [۱۳]. نتایج پژوهش دیگری نشان می‌دهد سرعت جوانه‌زنی بذر گیاه ذرت، خیار و گوجه‌فرنگی در حضور نانوذرات CeO_2 با اندازه متوسط ۷ nm در غلظت ۲۰۰۰ ppm نانوذرات افزایش می‌یابد. در این شرایط طول ریشه گیاه ذرت و خیار افزایش و طول ریشه گیاه گوجه‌فرنگی و یونجه کاهش پیدا می‌کند [۱۴]. در پژوهش دیگری اثر افزودن نانوذرات ۸ نانومتری اکسید سریم به محیط کشت گیاه جو بررسی شده است. نتایج این پژوهش مویب افزایش ارتفاع و وزن کلی گیاه و مقدار سبزینه گیاه و همچنین غلظت عناصر مغذی کلسیم، پتاسیم، روی، منیزیم، مس، آلومینیم، آهن، فسفر و گوگرد در دانه‌های بدست آمده است [۱۵]، در حالی که استفاده از نانوذرات با شرایط مشابه منجر به کاهش مقدار سبزینه گیاه گندم می‌شود [۱۱] و اثر چندانی بر میزان سبزینه گیاه ذرت ندارد [۱۶]. استفاده از نانوذرات اکسید آهن به عنوان منبع آهن و مواد مغذی دیگر برای رشد جلبک دریایی گزارش شده است. نانوذرات کوچک از دیواره سلول گیاه عبور کرده، به داخل

متناقضی وجود دارد، مثلاً باعث افزایش ارتفاع و وزن خشک گیاه سویا، افزایش سرعت رشد گیاه اسفناج و افزایش فعالیت آنزیمی خیار می‌شود [۳۶،۳۷]، ولی مقدار توده زیستی و میزان جوانه‌زنی و رشد ریشه گندم و تنباکو را کاهش می‌دهد [۳۸،۳۹]. حضور نانوذرات اکسید آلومینیم در محیط رشد ذرت، خیار، هویج و کلم طول ریشه این گیاهان را کاهش می‌دهد [۴۰،۴۱]، ولی باعث افزایش طول ریشه و مقدار توده زیستی گیاه تنباکو می‌شود [۲]. نتایج یک پژوهش جدیدتر نشانگر افزایش کلیه پارامترهای رشد گیاه گندم مانند نرخ جوانه‌زنی بذر، طول ریشه، شاخه و برگ‌ها و مقدار کلی توده زیستی در حضور ذرات ۱۳ نانومتری اکسید روی است [۴۲]. همچنین حضور نانوذرات نقره در محیط کشت برنج باعث افزایش جوانه‌زنی بذر برنج می‌شود [۴۳]، در حالی که گزارش دیگری نشانگر کاهش جوانه‌زنی و طول ریشه‌های گیاه برنج در حضور نانوذرات طلا است [۴۴]. در این پژوهش، نتایج کشت سلول ریشه گیاه برنج در حضور نانوذرات طلا موید کاهش زیست‌سازگاری با افزایش غلظت نانوذرات طلا می‌باشد. طبق یافته‌های پژوهش دیگری، اثرات سمی و مکانیزم ROS در حضور نانوذرات اکسید مس باعث کاهش طول و وزن تر و خشک ساقه، ریشه و برگ‌های گیاه خردل می‌شود [۴۵]. همچنین گزارش شده که در شرایط حضور همزمان اکسیدهای مختلف در محیط زیست گیاه خردل، اثرات سمی و کاهش پارامترهای رشد شدیدتر خواهد بود. اکسیدهای مطالعه شده در این پژوهش شامل اکسید تیتانیم، اکسید روی، اکسید مس، اکسید نیکل، اکسید کبالت و اکسید آهن بوده‌اند [۴۶].

با توجه به اثرات پیش‌گفته منفی و مثبت نانوذرات اکسید آهن، اکسید سریم، اکسید روی، اکسید مس و اکسید آلومینیم بر رشد گیاهان مختلف، مکانیزم قطعی و روند دقیق و قابل پیش‌بینی برای توجیه رفتار نانوذرات مختلف وجود ندارد. در این میان، برای نانوذرات اکسید آهن و اکسید سریم اثرات مثبت بیشتری گزارش شده است [۲۳-۱۹، ۱۵-۱۰]، اگر چه نتایج برخی پژوهش‌ها حاکی از

[۲۳]. پژوهش دیگری بیانگر افزایش نرخ رشد برگ و غلاف گیاه سویا و افزایش بازدهی تشکیل دانه سویا به میزان ۴۸٪ در حضور نانوذرات Fe_2O_3 افزوده شده به خاکی است که به طور جزئی اسیدی است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد با احیاء Fe^{3+} به Fe^{2+} در محیط اسیدی و افزایش حلالیت ترکیبات حاصل، جذب آهن به ریشه گیاه سویا افزایش یافته است [۲۴]. افزودن نانوذرات Fe_3O_4 با غلظت ۳۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ ppm به محیط رشد گیاه کدو و لیلیوم منجر به افزایش رشد ریشه گیاه شده، ولی جذب آهن به ساقه صورت نگرفته است [۲۵]. همچنین افزودن نانوذرات Fe_2O_3 به میزان ۱۰۰۰ ppm به خاک محیط رشد تنها منجر به جذب آهن به سطح بذر گیاه کاهو، تربچه و خیار شده است [۲۶]. نانوذرات اکسید آهن در غلظت‌های بالا می‌توانند به غشاء پلازما و دیواره سلول گیاه آسیب بزنند [۱،۲].

حضور نانوذرات ZnO تا غلظت ۵۰۰ ppm در خاک منجر به کاهش طول ریشه و شاخه‌ها و سطح برگ، کاهش مقدار آهن و کاهش حجم کلی گیاه سویا [۲۷] و در غلظت ۴۰۰۰ ppm باعث سمیت ژن (genotoxicity) [۲۸] می‌شود. همچنین در غلظت ۲۰۰۰ ppm منجر به کاهش رشد ریشه و کاهش ارتفاع گیاه تربچه، کاهو، ذرت و خیار می‌شود [۲۹]. در گزارش دیگری به کاهش ۷۸ تا ۹۰ درصدی توده زیستی (biomass) گیاه کدو در غلظت ۱۰۰۰ ppm از نانوذرات ۱۰ نانومتری ZnO اشاره شده است [۳۰]. همچنین ذرات ۹۰ نانومتری ZnO با غلظت ۸۰۰ ppm باعث کاهش سرعت رشد گیاه ذرت می‌شود [۳۱]. به طور کلی حضور نانوذرات اکسید روی در محیط باعث کاهش پارامترهای رشد بیشتر گیاهان مورد مطالعه می‌شود. در موارد کمی مانند گوجه‌فرنگی گزارش‌هایی در مورد افزایش رشد ریشه و ارتفاع گیاه در حضور نانوذرات اکسید روی وجود دارد [۵]. نانوذرات اکسید مس نیز مانند نانوذرات اکسید روی باعث کاهش پارامترهای رشد مختلف مانند توده زیستی، طول ریشه و شاخه و رشد کلی گیاه ماش، گندم و کدو می‌شوند [۳۲-۳۵]. در مورد اثر نانوذرات اکسید تیتانیم گزارش‌های

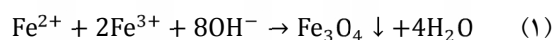
دستگاه XRD مدل Siemens D5000 با لامپ اشعه X مس ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی به وسیله دستگاه SEM مدل Philips XL 30 تهیه شدند. اندازه هیدرودینامیک ذرات به روش DLS به وسیله دستگاه ساخت کمپانی Malvern مدل MAL1001767 تعیین شد.

۲-۲- روش تهیه و آماده‌سازی نمونه‌ها

نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی بر اساس واکنش ۱ تولید شدند. نمک‌های کلرید آهن ۲ و ۳ ظرفیتی با نسبت وزنی مناسب برای دست‌یابی به نسبت استکیومتری $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ معادل 2:1 مخلوط و در آب مقطر حل شدند. محلول سود ۰/۴ مولار قطره‌قطره به محلول حاوی یون‌های آهن افزوده شد، در حالی که محلول به وسیله همزن مغناطیسی هم زده می‌شد و تغییرات pH محلول ثبت می‌شد. تشکیل رسوبات سیاه‌رنگ از حدود pH=8 آغاز شد و افزودن محلول سود تا pH=11.5 ادامه پیدا کرد (نمونه S1). رسوبات تشکیل شده توسط جداسازی مغناطیسی و استفاده از سانتریفیوژ جمع‌آوری و پس از شستشو به وسیله آب مقطر و استون در آن با دمای 60°C خشک و برای مشخصه‌یابی به روش XRD، SEM و DLS آماده‌سازی شدند. مراحل پیش‌گفته به طور مشابه تا pH=11 تکرار شد (نمونه S2). برای بررسی اثر سریم، نمک $\text{CeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ به مقدار مناسب برای دست‌یابی به اکسید آهن-سریم با نسبت مولی Fe:Ce معادل 14:1 به مخلوط کلرید آهن پیش‌گفته افزوده و مراحل قبل به طور مشابه در pH=11 تکرار شد (نمونه S3).

به منظور بررسی اثر نانوذرات تولیدشده بر رشد گیاه، ابتدا گلدان‌های حاوی جوانه گیاه لوبیا آماده‌سازی شد. دانه‌های لوبیا با وزن مشابه حدود ۰/۵ g (0.02 ± 0.05) به مدت ۴ روز در شرایط دما و رطوبت مناسب برای جوانه‌زنی قرار داده شدند، سپس جوانه‌های مشابه از نظر وزن و ظاهر در گلدان‌های حاوی خاک باغچه (خاک رس، ماسه و خاک برگ) در عمق ۲/۵ cm کاشته شدند. سوسپانسیون‌های حاوی نمونه S1، S2 و S3 با غلظت‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ ppm

کاهش برخی از پارامترهای رشد گیاهان مختلف در حضور نانوذرات اکسید آهن و اکسید سریم است [۱۱، ۱۲، ۱۸]. در پژوهش حاضر نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی تولید شده‌اند. از میان روش‌های مختلف تولید نانوذرات اکسید آهن مانند هیدروترمال [۴۷]، سل-ژل [۴۸]، تجزیه حرارتی [۴۹] و هم‌رسوبی [۵۰]، روش اخیر بدلیل سهولت تولید، خواص مغناطیسی مناسب ذرات تولید شده، امکان استفاده از سورفکتانت‌ها و لیگاندهای متنوع سطحی و بازدهی بالای تولید بسیار متداول است و در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران بوده است [۵۱-۵۳]. تشکیل نانوذرات اکسید آهن در روش هم‌رسوبی بر اساس فرآیند شیمیایی رابطه ۱ است [۵۴]:



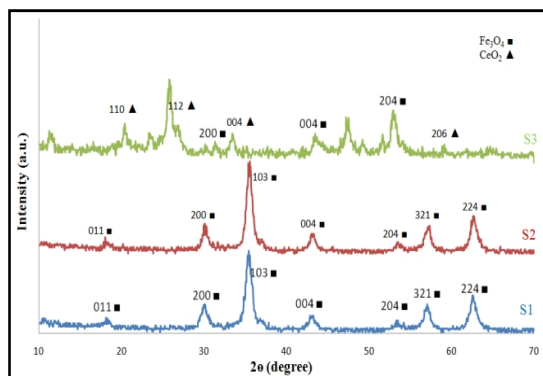
به منظور بهره‌برداری همزمان از اثرات مثبت آهن و سریم بر رشد گیاه، نمونه‌های اکسید آهن-سریم نیز تولید شدند. نمونه‌های مختلف به روش XRD، SEM و DLS مشخصه‌یابی شدند. نانوذرات تولید شده به محیط رشد گیاه لوبیا افزوده و اثر اندازه ذرات، غلظت ذرات و درصد سریم بر پارامترهای رشد گیاه بررسی شد. نتایج بدست آمده نشانگر افزایش وزن تر ساقه و برگ و افزایش ارتفاع ساقه گیاه لوبیا با کاهش اندازه ذره، افزایش غلظت نانوذرات و افزایش درصد سریم بود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

در پژوهش حاضر از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ شرکت مرک آلمان به عنوان منبع آهن و سریم و از NaOH و HCl شرکت مرک برای تنظیم pH استفاده شد.

برای بررسی ساختار کریستالوگرافی نانوذرات تولید شده از



شکل ۲: نمودار XRD نمونه S1، S2 و S3.

الکترواستاتیکی ناشی از بارهای همانم سطحی مانع تجمع و بهم پیوستن جوانه‌ها و ذرات ریز اولیه می‌شود، بنابراین میانگین اندازه ذرات کاهش می‌یابد. کاهش اندازه کریستالیت با افزایش pH نیز احتمالاً بدلیل مکانیزم مشابه است (طرح پراش نمونه S1 و S2).

شکل ۴ تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه S3 را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات نمونه S3 برابر ۲۴/۱ nm است که تقریباً برابر با نمونه S2 است، بنابراین حضور سریم نقش چندانی در تغییر میانگین اندازه ذرات نمونه S3 ندارد.

نمودار توزیع اندازه هیدرودینامیک نانوذرات نمونه S1 و S2 که به روش DLS بدست آمده، در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش pH نمونه از ۱۱ به ۱۱/۵، میانگین اندازه هیدرودینامیک ذرات از ۶۱/۸ به ۴۶/۷ نانومتر کاهش یافته است. مشابه نتایج SEM و میانگین اندازه ذرات، در مورد میانگین اندازه هیدرودینامیک ذرات هم با افزایش pH و افزایش غلظت OH⁻ سطحی، آگلومراسیون و تجمع ذرات نهایی مگنتیت کاهش می‌یابد، بنابراین میانگین اندازه هیدرودینامیک ذرات کاهش می‌یابد. این نتایج در تطابق با گزارش‌های پیشین این گروه پژوهشی است [۵۰].

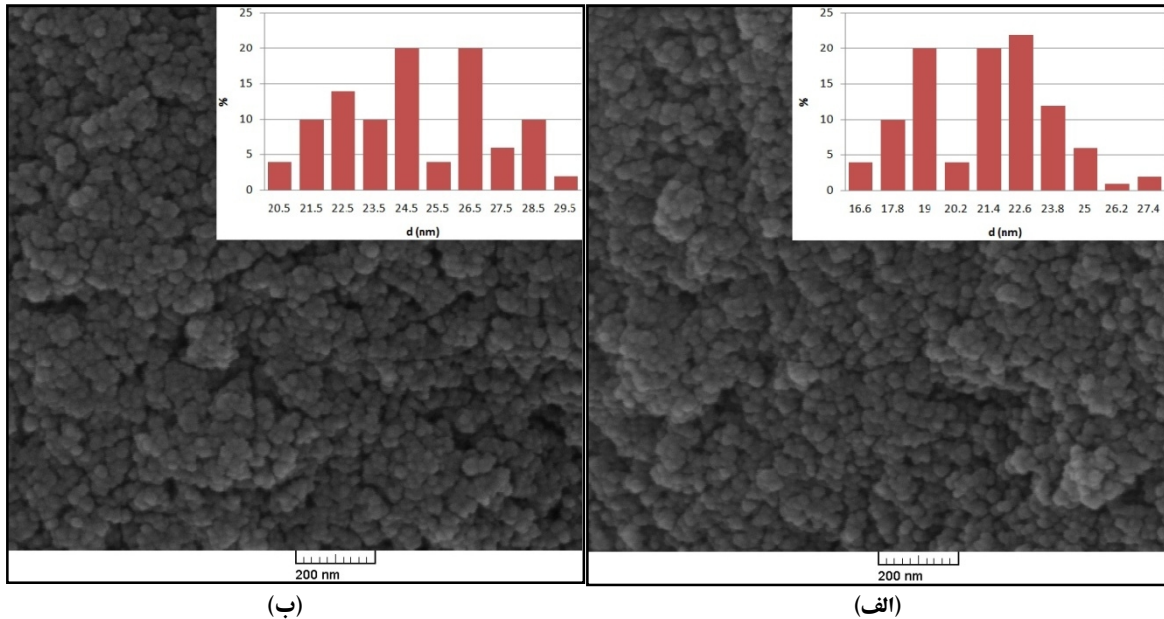
سوسپانسیون حاوی نانوذرات نمونه‌های S1، S2 و S3 در زمان‌ها، غلظت‌ها و مقادیر پیش گفته به گلدان‌های حاوی خاک و دانه لوبیا افزوده و مشخصات گیاهان لوبیا پس از دو هفته ثبت و مقایسه شد. به عنوان نمونه تصویر دو گلدان پس

نانوذرات برای آبیاری جوانه لوبیا آماده‌سازی شدند. جوانه‌ها به مدت ۲ هفته به صورت یک روز در میان با سوسپانسیون‌های پیش گفته آبیاری شدند. مقدار سوسپانسیون در هر آبیاری ۲۵ cc بود. پس از این مدت وزن تر ساقه و برگ و نیز ارتفاع ساقه گیاه لوبیا به عنوان پارامترهای رشد گیاه اندازه‌گیری و ثبت شد. هر آزمایش برای هر نمونه و غلظت سه بار تکرار شد و نتایج حاصل ثبت و به منظور بررسی اثر نانوذرات بر رشد گیاه لوبیا مقایسه شد. همچنین، به منظور مقایسه با نمونه شاهد، آبیاری به وسیله آب مقطر در زمان‌های پیش گفته انجام شد.

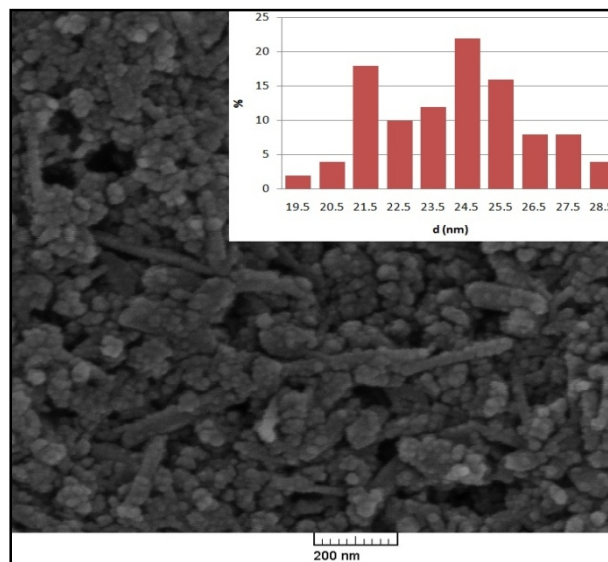
۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نمودار XRD نمونه S1، S2 و S3 را نشان می‌دهد. اندیس صفحات مربوط به پیک‌ها روی شکل مشخص شده که در مورد نمونه S1 و S2 همگی مربوط به ساختار اسپینل معکوس مگنتیت است. طبق واکنش ۱ کاتیون‌های Fe²⁺ و Fe³⁺ در حضور آنیون OH⁻ تشکیل ذرات Fe₃O₄ می‌دهند و پیک‌های XRD نمونه S1 و S2 موید تشکیل ذرات مگنتیت طبق واکنش ۱ هستند. در نمودار XRD نمونه S3 پیک‌های مربوط به CeO₂ هم دیده می‌شوند، همچنین پیک‌های مربوط به Fe₃O₄ دچار جابجایی جزئی شده‌اند که حاکی از وجود فاز CeO₂ به طور مستقل و نیز احتمالاً ورود بخشی از اتم‌های سریم به داخل ساختار مگنتیت است. با در نظر گرفتن رابطه شرر برای پیک‌های اصلی هر طرح پراش، میانگین اندازه کریستالیت نمونه S1 و S2 به ترتیب برابر ۸/۳ و ۹/۱ nm بدست می‌آید.

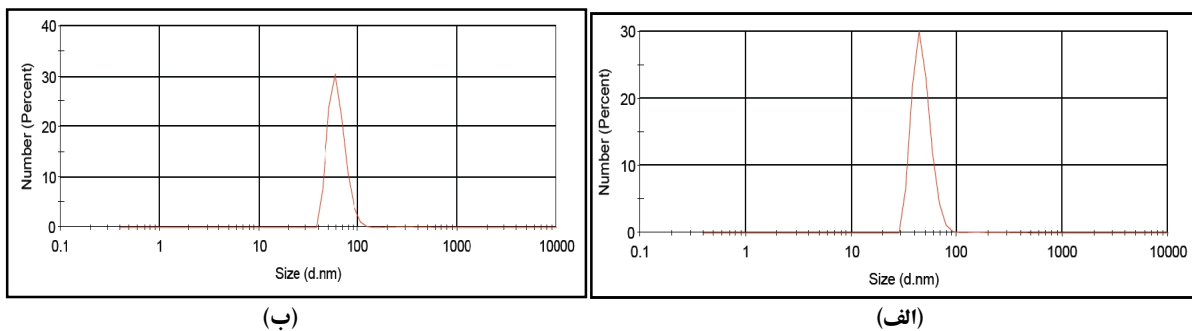
شکل ۳ تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه S1 و S2 را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات نمونه S1 و S2 به ترتیب برابر ۱۸/۴ و ۲۴/۷ nm است. تشکیل نانوذرات مگنتیت طبق واکنش ۱ و با مکانیزم جوانه‌زنی و رشد انجام می‌شود. با افزایش pH، تجمع آنیون‌های OH⁻ بر سطح جوانه‌ها و ذرات اولیه مگنتیت افزایش می‌یابد و دافعه



شکل ۳: تصویر SEM نمونه، الف) S1 با میانگین اندازه ذره ۱۸/۴ nm و ب) S2 با میانگین اندازه ذره ۲۴/۷ nm.



شکل ۴: تصویر SEM نمونه S3 با میانگین اندازه ذره ۲۴/۱ nm.

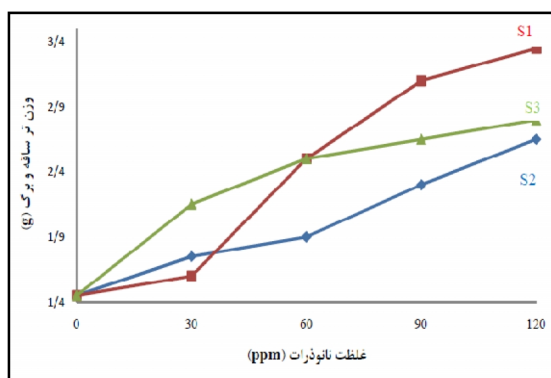


شکل ۵: نمودار توزیع اندازه هیدرودینامیک ذرات نمونه، الف) S1 با میانگین اندازه هیدرودینامیک ۱۸/۴ nm و ب) S2 با میانگین اندازه هیدرودینامیک ۲۴/۷ nm.

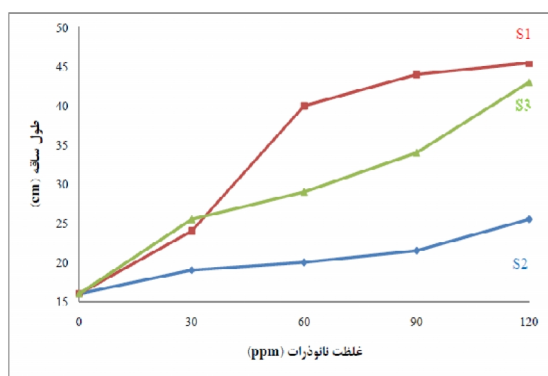
مثبت ROS است [۲]. همچنین وزن تر ساقه و برگ گیاه در حضور نمونه S3 در همه غلظت‌ها بیشتر از نمونه S2 است که بدلیل اثر حضور عنصر سریم است که نقش مثبت آن در رشد گیاه در پژوهش‌های پیشین گزارش شده است [۱۰، ۱۳]. نمودار تغییرات طول ساقه گیاه لویبا با غلظت نانوذرات نمونه S1، S2 و S3 در شکل ۸ نشان داده شده که رفتار مشابهی با نمودارهای شکل ۷ نشان می‌دهد. با افزایش غلظت آهن و سریم و کاهش میانگین اندازه ذرات، طول ساقه گیاه لویبا افزایش یافته است.



شکل ۶: رشد گیاه لویبا پس از دو هفته آبیاری با سوسپانسیون حاوی نانوذرات S1 و S2 با غلظت ۹۰ ppm.



شکل ۷: تغییرات وزن تر ساقه و برگ گیاه لویبا با غلظت نانوذرات نمونه S1، S2 و S3.



شکل ۸: تغییرات طول ساقه گیاه لویبا با غلظت نانوذرات نمونه S1، S2 و S3.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نانوذرات اکسید آهن و اکسید آهن-سریم به روش هم‌رسوبی تولید شدند. با افزایش pH محیط سنتز از pH=11 به pH=11.5، میانگین اندازه ذرات از

از آبیاری به وسیله سوسپانسیون حاوی نانوذرات نمونه S1 و S2 با غلظت ۹۰ ppm در شکل ۶ نشان داده شده است که نشان دهنده رشد بیشتر گیاه در معرض نانوذرات S1 است. میانگین اندازه ذرات نمونه S1 کمتر است، بنابراین سطح تماس بیشتر نانوذرات با خاک و بافت گیاه، دسترسی بیشتر گیاه به ریزمغذی‌ها و همچنین امکان عبور راحت‌تر نانوذرات از دیواره سلول ریشه گیاه لویبا را فراهم می‌آورد. نمودار تغییرات وزن تر ساقه و برگ گیاه لویبا با غلظت نانوذرات S1، S2 و S3 اضافه شده به خاک در شکل ۷ نشان داده شده است. در همه نمونه‌ها وزن تر ساقه و برگ با افزایش غلظت نانوذرات اکسید آهن و اکسید آهن-سریم افزایش یافته که به دلیل اثر حضور همزمان عناصر آهن و سریم و در تطابق با گزارش‌های پیشین است [۱۰، ۱۹، ۲۰]. بیشترین افزایش وزن نسبت به نمونه شاهد (غلظت صفر نانوذرات) به ویژه در غلظت‌های بالا مربوط به نمونه S1 با میانگین اندازه ذرات ۱۸/۴ nm است که کمترین میانگین اندازه ذرات و بیشترین سطح تماس نانوذرات با خاک و گیاه و امکان عبور از دیواره سلولی گیاه را فراهم می‌کند، بنابراین نرخ رشد و وزن تر ساقه و برگ گیاه افزایش می‌یابد که احتمالاً بدلیل فراهم آوردن ریزمغذی‌های بیشتر و نیز اثرات

- [13] M.I. Morales, C.M. Rico, J.A. Hernandez-Viezcas, J.E. Nunez, A.C. Barrios, A. Tafuya, J.P. Flores-Marges, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 2013, 6224.
- [14] M.L. Lopez-Moreno, G. De La Rosa, J.A. Hernandez-Viezcas, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 2010, 3689.
- [15] C.M. Rico, A.C. Barrios, W. Tan, R. Rubenecia, S.C. Lee, A. Varela-Ramirez, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 2015, 10551.
- [16] L.J. Zhao, Y. Sun, J.A. Hernandez-Viezcas, J. Hong, S. Majumdar, G.H. Niu, M. Duarte-Gardea, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Environmental Science and Technology*, **49**, 2015, 2921.
- [17] L.J. Zhao, Y. Sun, J.A. Hernandez-Viezcas, J. Hong, S. Majumdar, G.H. Niu, M. Duarte-Gardea, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Environmental Science and Technology*, **49**, 2015, 2921.
- [18] L.J. Zhao, Y. Sun, J.A. Hernandez-Viezcas, J. Hong, S. Majumdar, G.H. Niu, M. Duarte-Gardea, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Environmental Science and Technology*, **49**, 2015, 2921.
- [19] Y.K. Mushtaq, *Journal of Environmental Science and Health*, **46**, 2011, 1732.
- [20] D. Martinez-Fernandez, D. Barroso, M. Komarek, *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 2016, 1732.
- [21] K. Shankramma, S. Yallappa, M.B. Shivanna, J. Manjanna, *Applied Nanoscience*, **6**, 2016, 983.
- [22] M.F. Iannone, M.D. Groppa, M.L. de Sousa, M.B. Fernandez van Raap, M.P. Benavides, *Environmental and Experimental Botany*, **131**, 2016, 77.
- [23] M. Rui, C. Ma, Y. Hao, J. Guo, Y. Rui, X. Tang, Q. Zhao, X. Fan, Z. Zhang, T. Hou, S. Zhu, *Frontiers in Plant Science*, **7**, 2016, 815.
- [24] K. Jeyasubramanian, U.U.G. Thoppey, G.S. Hikku, N. Selvakumar, A. Subramania, K. Krishnamoorthy, *RSC Advances*, **6**, 2016, 15451.
- [25] J. Hu, H. Guo, J. Li, Q. Gan, Y. Wang, B. Xing, *Environmental Pollution*, **221**, 2017, 199.
- [26] R. Sheykhabaglou, M. Sedghi, M. Tajbakhsh Shishevan, R. Seyed Sharifi, *Notulae Scientia Biologicae*, **2**, 2010, 112.
- [27] H. Wang, X. Kou, Z. Pei, J.Q. Xiao, X. Shan, B. Xing, *Nanotoxicology*, **5**, 2011, 30.
- [28] S.G. Wu, L. Huang, J. Head, D.R. Chen, I.C. Kong, Y.J. Tang, *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, **3**, 2012, 1.
- [29] J.R. Peralta-Videa, J.A. Hernandez-Viezcas, L. Zhao, B.C. Diaz, Y. Ge, J.H. Priester, P.A. Holden, J.L. Gardea-Torresdey, *Plant Physiology and Biochemistry*, **80**, 2014, 128.
- [30] S.J. Yoon, J.I. Kwak, W.M. Lee, P.A. Holden, Y.J. An, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **100**, 2014, 131.
- [31] F. Wang, X. Liu, Z. Shi, R. Tong, C.A. Adams, X. Shi, *Chemosphere*, **147**, 2016, 88.
- [32] P.M.G. Nair, S.H. Kim, I.M. Chung, *Acta Physiologicae Plantarum*, **36**, 2014, 2947.
- [33] C.O. Dimkpa, J.E. McLean, D.E. Latta, E. Manangon, D.W. Britt, W.P. Johnson, M.I. Boyanov, A.J. Anderson, *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, 2012, 1.
- [34] C. Musante, J.C. White, *Environmental Toxicology*, **27**, 2012, 510.
- [35] D.H. Atha, H. Wang, E.J. Petersen, D. Cleveland, R.D. Holbrook, P. Jaruga, M. Dizdaroglu, B. Xing, B.C. Nelson, *Environmental Science and Technology*, **46**, 2012, 1819.
- [36] A.D. Servin, M.I. Morales, H. Castillo-Michel, J.A. Hernandez-Viezcas, B. Munoz, L.J. Zhao, J.E. Nunez, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, *Environmental Science and Technology*, **47**, 2013, 11592.
- [37] F. Yang, F.S. Hong, W.J. You, C. Liu, F.Q. Gao, C. Wu, P. Yang, *Biological Trace Element Research*, **110**, 2006, 179.
- [38] W.C. Du, Y.Y. Sun, R. Ji, J.G. Zhu, J.C. Wu, H.Y. Guo, *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, 2011, 822.

۲۴/۷ (نمونه S2) به ۱۸/۴ nm (نمونه S1) کاهش یافت، ولی با افزودن نمک سریم به مخلوط نمک اولیه، تغییر چشمگیری در میانگین اندازه ذرات مشاهده نشد. طول ساقه گیاه لوییا و وزن تر ساقه و برگ در حضور نانوذرات با غلظت ۱۲۰ ppm نمونه S1 نسبت به نمونه S2، به ترتیب ۷۸٪ و ۲۶٪ و نسبت به نمونه شاهد (سوسپانسیون بدون نانوذرات) به ترتیب ۱۸۴٪ و ۱۳۱٪ افزایش نشان داد که ناشی از اندازه کوچک، نسبت سطح به حجم بالا و سهولت عبور نانوذرات از دیواره سلول ریشه گیاه لوییا در نمونه S1 نسبت به نمونه S2 است. همچنین طول ساقه گیاه لوییا و وزن تر ساقه و برگ در حضور نانوذرات با غلظت ۱۲۰ ppm نمونه S3 نسبت به نمونه S2، به ترتیب ۶۸٪ و ۵/۶٪ و نسبت به نمونه شاهد (سوسپانسیون بدون نانوذرات) به ترتیب ۱۶۸٪ و ۹۳٪ افزایش نشان داد که بدلیل اثر مثبت حضور سریم است. به طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد با کاهش اندازه ذره، افزایش غلظت ذرات و حضور سریم پارامترهای رشد گیاه لوییا افزایش می یابد، همچنین حضور همزمان آهن و سریم اثر بیشتری در افزایش رشد گیاه لوییا ایفا می کند.

مراجع

- [1] K.S. Siddiqi, A. Husen, *Nanoscale Research Letters*, **12**, 2017, 92.
- [2] A. Rastogi, M. Zivcak, O. Sytar, H.M. Kalaji, X. He, S. Mbarki, M. Brestic, *Frontiers in Chemistry*, **5**, 2017, 78.
- [3] J. Li, J. Hu, C. Ma, Y. Wang, C. Wu, C.J. Huang, *Chemosphere*, **159**, 2016, 326.
- [4] S. Asli, P.M. Neumann, *Plant, Cell & Environment*, **32**, 2009, 577.
- [5] R. Raliya, R. Nair, S. Chavalmane, W.N. Wang, P. Biswas, *Plant Metallomics*, **7**, 2015, 1584.
- [6] K.J. Dietz, S. Herth, *Plant Nanotoxicology*, **16**, 2011, 582.
- [7] E. Navarro, F. Piccapietra, B. Wagner, F. Marconi, R. Kaegi, *Environmental Science & Technology*, **42**, 2008, 8959.
- [8] F. Van Breusegem, J.F. Dat, *Plant Physiology*, **141**, 2006, 384.
- [9] A.C. Barrios, C.M. Rico, J. Trujillo-Reyes, I.A. Medina-Velo, J.R. Peralta-Videa, J. R., J.L. Gardea-Torresdey, *Science of the Total Environment*, **563**, 2016, 956.
- [10] Z. Hossain, G. Mustafa, S. Komatsu, *International Journal of Molecular Sciences*, **16**, 2015, 26644.
- [11] W. Du, J.L. Gardea-Torresdey, R. Ji, Y. Yin, J. Zhu, J.R. Peralta-Videa, *Environmental Science & Technology*, **49**, 2015, 11884.
- [12] C.M. Rico, M.I. Morales, A.C. Barrios, R. McCreary, J. Hong, W.Y. Lee, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 2013, 11278.

- [49] A. Nikitin, M. Fedorova, V. Naumenko, I. Shchetinin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **441**, 2017, 6.
- [50] R. Ahmadi, M. Malek, H.R. Madaah Hosseini, M.A. Shokrgozar, M.A. Oghabian, A. Masoudi, N. Gu, Y. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, **131**, 2011, 170.
- [51] Y. Hadadian, D.R.T. Sampaio, A.P. Ramos, A.A.O. Carneiro, M. Mozaffari, L.C. Cabrelli, T.Z. Pavan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **465**, 2018, 33.
- [52] S.R. Pandya, S. Patel, S. Bakshi, M. Singh, *Applied Surface Science*, **451**, 2018, 1.
- [53] G.V.M. Williams, T. Prakash, J. Kennedy, S.V. Chong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **460**, 2018, 229.
- [54] R. Ahmadi, H.R. Madaah Hosseini, A. Masoudi, H. Omid, R. Namivandi-Zangeneh, M. Ahmadi, Z. Ahmadi, N. Gu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **424**, 2013, 113.
- [39] T.P. Frazier, C.E. Burklew, B. Zhang, *Functional and Integrative Genomics*, **14**, 2014, 75.
- [40] L. Yang, D.J. Watts, *Toxicology Letters*, **158**, 2005, 122.
- [41] D. Lin, B. Xing, *Environment Pollution*, **150**, 2007, 243.
- [42] A. Awasthi, S. Bansal, L. Jangir, G. Awasthi, K.K. Awasthi, K. Awasthi, *Macromolecular Symposia*, **376**, 2017, 1.
- [43] W. Mahakham, A.K. Sarmah, S. Maensiri, P. Theerakulpisut, *Scientific Reports*, **7**, 2017, 8263.
- [44] N. Tsi, M.Sc Thesis, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 2016.
- [45] P. Nair, I. Chung, *Biotech*, **7**, 2017, 293.
- [46] K. Ko, D. Koh, I. Kong, *Nanomaterials*, **7**, 2017, 344.
- [47] R. Ahmadi, A. Masoudi, H.R. Madaah Hosseini, N. Gu, *Ceramics International*, **39**, 2013, 4999.
- [48] C. Sciancalepore, F. Bondioli, T. Manfredini, A. Gualtieri, *Materials Characterization*, **100**, 2015, 88.