

سنتز سبز نانوذرات کلوئیدی طلا توسط کورکومین استخراج شده از گیاه زرد چوبه و بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی آن

نسیم خوش لهجه^a، کامبیز لاریجانی^{b*}، الهام پورنامداری^c، فریبا زمانی هرگلانی^d، حمید سعیدیان^e

^a دانشجوی دکتری گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^b استادیار گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^c استادیار گروه شیمی، واحد اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^d استادیار گروه علوم محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^e دانشیار دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۹/۰۲

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۲۱

DOI:10.30495/JFTN.2022.19314

<https://dorl.net/dor/20.1001.1.20080123.1401.19.2.8.1>

۱۱۷

چکیده

مقدمه: نانوذرات طلا بدلیل دارا بودن اثرات غیر سمی برای انسان می‌تواند بعنوان یک ترکیب محافظ در بسته بندی مواد با ارزش غذایی مورد استفاده قرار گیرد. با مرور منابع کاربردهایی دیگری در صنعت غذا از قبیل ساخت حسگر جهت شناسایی باقی مانده مواد خطرناک حاصل از فرآیندهای کشاورزی و صنعتی، برای این مواد متصور است. سنتز سبز این نانوذرات با استفاده از ترکیبات طبیعی به دلیل کاهش اثرات جانبی مواد شیمیایی، رویکردی نوینی است که در سال‌های اخیر از آن تحت عنوان " شیمی سبز " از آن یاد می‌گردد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، نانو ذرات طلا به کمک ترکیب کورکومین خالص شده (بیش از ۹۵٪) از ادویه زرد چوبه بعنوان منبع اصلی این ترکیب، سنتز گردید. فرآیند سنتز با کمک روش‌های طیف سنجی ماوراء بنفش- مرئی و مادون قرمز- تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و مورفولوژی نانوذرات با استفاده از طیف سنجی پراش اشعه ایکس و عکسبرداری میکروسکوپی الکترونی عبوری و روبشی صورت پذیرفت. خواص آنتی‌اکسیدانی نانوذرات طلا- کورکومین با روش تله اندازی رادیکال آزاد DPPH مورد سنجش قرار گرفت. **یافته‌ها:** نانوذرات طلا به کمک روش شیمی سبز و با استفاده از کورکومین خالص شده از زرد چوبه در شکل کروی و ساختار کریستالی مکعبی وجوه پر و با ابعاد میانگین ۹/۸۰ نانومتر سنتز گردید. مطالعات آنتی اکسیدانی نشان داد که توانایی جذب رادیکال آزاد نانوذرات طلا- کورکومین در قیاس با کورکومین خالص (۸/۱٪) افزایش یافت.

نتیجه گیری: کورکومین بعنوان یک ترکیب طبیعی و دارای خواص آنتی اکسیدانی توانایی کاهش یونهای طلا و تبدیل آنها را به نانو ذرات دارا می‌باشد که با توجه به کاربرد این نانوذرات در صنعت غذا، از این روش می‌توان بعنوان یک روش سبز، ارزان و سالم استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: سنتز سبز، فعالیت آنتی اکسیدانی، کورکومین، نانو ذرات طلا

مقدمه

طلا بدلیل دارا بودن شیمی خاص همواره بعنوان یک ماده با ارزش از قدیم مورد توجه بوده است. علاوه بر گرانبها بودن طلا و ارزشهای اقتصادی و کاربرد آن در داد و ستد، کاربردهای شناخته شده ایی در زمینه دندانپزشکی و محصولات آرایشی برای آن شناخته شده است. در دهه های اخیر، پیشرفت های چشمگیری در خصوص سنتز و کاربردهای نانو ذرات طلا در صنایع مختلف و درمان حاصل شده است. در این بین کاربرد این نانوذرات بدلیل غیر سمی بودن نسبت به سایر نانوذرات از قبیل نقره، در صنایع بعنوان عوامل ضد باکتریایی و ضد قارچی در صنایع بسته بندی و یا بعنوان حسگر در ایمنی مواد غذایی، مورد توجه قرار گرفته اند (Paidari and Ibrahim, 2021). در سال های اخیر استفاده بسته بندی های حاوی نانو ذرات فلزی به دلیل دارا بودن خواص خاصی از قبیل ماندگاری بالا، سد کردن ورود گاز و بهبود خواص مکانیکی مورد استقبال ویژه ایی قرار گرفته اند. علاوه بر این به دلیل تاثیر شکل، اندازه و غلظت این نانو ذرات بر خواص ضد میکروبی آنها، مطالعات زیادی در این خصوص در حال انجام می باشد (Singh et al., 2019). بسته به نوع ماده غذایی، جنس ماده پلیمری بسته بندی متفاوت است ولی با افزودن نانوذرات فلزی از قبیل نقره، دی اکسید تیتانیوم و طلا، انتظار می رود که تغییرات چشمگیری نسبت به پلیمرهای معمولی صورت پذیرد (Yeh et al., 2012). استفاده از نانو ذرات طلا در بسته بندی ضد قارچ برای گیلاس، بسته بندی ضد باکتری حاوی نانوذرات زئولیت- نقره برای گوشت و بسته بندی آنتی اکسیدان برای قارچ، نمونه های از کاربرد این ذرات در بسته بندی می باشد (Paidari and Ibrahim, 2021).

ساخت حسگرهای مختلف در صنعت غذا، کاربردی دیگر برای استفاده نانوذرات طلا در زمینه ایمنی و سلامت مواد غذایی می باشد. همراه با گسترش سریع مکانیزاسیون محصولات کشاورزی و صنعتی، تولید مواد غذایی در حجم انبوهی در مدت زمان کوتاهی صورت می گیرد که این منجر به ورود مواد خطرناک نظیر مواد متشکله غیر قانونی، باقیمانده های داروهای دامپزشکی و سموم دفع آفات نباتی، فلزات سنگین و یا افزایش غلظت مواد سمی نظیر

سنتز سبز نانوذرات کلونیدی طلا توسط کورکومین و بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی آن

توکسین های قارچی در حین انبارداری، در محصولات نهایی گردیده و سلامت مواد غذایی را با چالش مواجه می کند (Chen et al., 2018). بعنوان مثال می توان به ساخت حسگرهای اختصاصی جهت اندازه گیری ولتامتری نیتريت در آب با کمک الکترودهای ساخته شده با نانو ذرات طلا (Koyun and Sahin, 2018)، شناسایی ویتامین B₁ و B₆ توسط حسگر شیمیایی پلاسمونی طلا (Shrivastava et al., 2018)، تعیین فولیک اسید در نمونه های غذایی با استفاده از روش ولتامتری بر پایه نانوذرات طلا (Mirmoghtadaie et al., 2013) اشاره نمود. یکی از چالش های غذایی در کشورهای مسلمان، تعیین حرمت مواد غذایی می باشد. در سال های اخیر استفاده از نانوذرات طلا بعنوان حسگر برای این موضوع مورد توجه خاصی قرار گرفته است. برای مثال می توان به کاربرد نانو ذرات طلا جهت تعیین حلال بودن گوشت و محصولات آن (Subara and Jaswir, 2018) و حسگر تشخیص گوشت خوک (Ali et al., 2012) اشاره کرد.

بطور کلی سنتز نانوذرات به کمک روش های شیمیایی و فیزیکی گرانتیقت صورت می گیرد که در اغلب این روش ها از مواد شیمیایی و حلال هایی که دارای خطراتی نظیر سمیت سلولی، سرطانزائی و سمیت برای محیط زیست می باشد. اخیرا روشی مبنی بر استفاده از ترکیبات سازگار با محیط زیست برای تولید نانو ذرات بکار گرفته می شود که با کمک این روش می توان نانوذرات را در ابعاد و اشکال گوناگون تهیه کرد (Dang et al., 2019). سنتز سبز نانوذرات با استفاده از ترکیبات موجود در عصاره های گیاهی صورت می پذیرد. برای مثال می توان از عصاره گیاهانی چون گشنیز، دارچین، چوب اسفند^۱، هویج وحشی^۲، تاج ریزی ایرانی^۳، علف لیمو و پوست نارنگی انشو^۴ نام برد (Aljabali et al., 2018).

ریزوم گیاه زرد چوبه که بعنوان یک ادویه در طبخ غذا در ایران و سایر نقاط جهان کاربرد فراوانی دارد، حاوی مقادیر بالایی از ترکیبات کورکومینوئیدی می باشد. بدلیل وجود ترکیبات زرد رنگ، کورکومین، بیس دمتوکسی کورکومین و دمتوکسی کورکومین، زرد چوبه بعنوان یک عامل درمانی در بهبود بیماری های مزمنی همچون دیابت، سرطان، مشکلات قلبی - عروقی، التهاب و مشکلات

¹ *Bischofia javanica*

² *Daucus carota*

³ *Daucus carota*

⁴ *Citrus unshiu*

تهیه گردید و پس از تایید توسط گیاهشناس توسط آسیاب IKA مدل A10 پودر گردید. هیدروژن تترا کلرو آتوریک اسید ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (8-35-16903) بعنوان نمک طلا جهت ساخت محلول یون‌های طلا، سیلیکاژل (7631-86-9) و سایر حلال‌های لازم در بالاترین درجه خلوص از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

- استخراج عصاره زرد چوبه

استخراج عصاره گیاه زردچوبه به کمک مایکروویو صورت پذیرفت (Bener et al., 2016). برای این منظور ۰/۵ گرم پودر زرد چوبه در ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۸۰٪ اتانول در ۱۰ ظرف تفلونی مخصوص مایکروویو، غوطه ور گردید و در آون مایکروویو آزمایشگاهی MILESTON مدل ETOS1 (ایتالیا) مجهز به پایشگر دمای فیبر نوری قرار داده شده. تابش مایکروویو با توان ۱۰۰۰ وات برای رسیدن به دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. حلال عصاره استحصال شده توسط دستگاه تبخیر کننده چرخان در فشار ۷۲ میلی متر جیوه و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، تبخیر و جدا گردید. عصاره حاصل برای ادامه فرآیندهای تحقیق در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید.

- خالص سازی کورکومین از عصاره

برای خالص سازی کورکومین، ابتداء حلال نرمال-هگزان جهت چربی‌زدایی، بر روی عصاره ریخته شد. مواد موجود در رسوب حاصله بعد از صاف کردن، توسط روش کروماتوگرافی ستونی بر روی سیلیکاژل (مش ۷۰-۱۵۰) و حلال متانول-کلروفرم بعنوان فاز متحرک با شویش غیر ایزوکراتیک، جداسازی و خالص‌سازی گردید (Heffernan et al., 2017). خلوص اجزاء حاصله به کمک روش کروماتوگرافی لایه نازک بررسی گردید. کورکومین خالص شده در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره^۳ حل گردید و ساختار آن توسط روش طیف‌سنجی رزنانس مغناطیسی هسته پروتون Bruker 300 MHz مورد تایید قرار گرفت. سنتز نانو ذرات طلا به کمک کورکومین خالص شده: ۲۰ میلی لیتر محلول ۱، ۲ و ۵ میلی مولار هیدروژن تترا

تخریبی عصبی همچون آلزایمر، صرع و پارکینسون نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین ترکیبات فنولی موجود در این گیاه دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالایی هستند که بدن را در برابر رادیکال‌های آزاد محافظت می‌کنند (Nisar et al., 2015). کورکومین یک ترکیب دی‌فنولیک طبیعی با رنگ زرد روشن که از ریزوم گیاه زردچوبه^۱ استخراج می‌گردد. اهمیت این ترکیب دارا بودن خواص بالای بیولوژیکی از قبیل خاصیت آنتی‌اکسیدانی (Rosidi, 2020)، ضد سرطانی (Rodrigues et al., 2019)، ضد آرتروز (Yang et al., 2019)، ضد میکروب (Bomdya et al., 2017) و حفاظت در برابر نور و تابش رادیویی (Fischer et al., 2018) می‌باشد و ثابت گردیده که این ترکیب دارای حداقل سمیت می‌باشد و یکی از گزینه‌های مناسب برای تولید نانوذرات فلزی به روش شیمی سبز می‌باشد.

در دهه اخیر استفاده از نانو ذرات در صنایع مختلف نظیر صنایع غذایی بعنوان عوامل ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی، بدلیل خواص خاصی از خود نشان می‌دهند، مورد اقبال بالایی قرار است (Rashidi and Khosravi-Darani, 2011). اخیراً روش تهیه نانوذرات به کمک ترکیبات طبیعی بعنوان یک روش سبز بدلیل عدم استفاده از واکنشگرهای شیمیایی خطرناک مورد توجه محققین این حوزه قرار گرفته است. در این تحقیق جهت سنتز نانوذرات طلا با استفاده از کورکومین خالص شده از زردچوبه جهت کاربرد در صنایع غذایی از قبیل صنایع بسته بندی و ساخت نانوحسگرها در بحث ایمنی غذا، مورد بررسی قرار گرفت.

در این مطالعه بر خلاف مطالعه گذشته (DHANYARAJ and THOMAS, 2021; Muniyappan et al., 2021) که از عصاره تام گیاه جهت سنتز نانوذرات طلا استفاده می‌گردید، ابتداء کورکومین از عصاره بدست آمده به روش استخراج به کمک مایکروویو^۲ خالص گردید و سپس به کمک آن نانوذرات طلا سنتز گردید.

مواد و روش ها

- مواد شیمیایی و گیاهی

ریزوم گیاه زرد چوبه مورد استفاده بصورت تازه و از بازار

¹ Curcuma longa (Turmeric)

² Microwave Assisted Extraction (MAE) ³ d-DMSO

سنتر سبز نانوذرات کلونیدی طلا توسط کورکومین و بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن

و میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل MIRA III بهره گرفته شد (Vinay *et al.*, 2019).

- بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی نانو ذرات طلا- کورکومین

مطالعه خواص آنتی‌اکسیدانی نانوذرات- طلا سنتز شده به کمک کورکومین استحصال شده از ادویه زرد چوبه با روش تله اندازی رادیکال آزاد DPPH، مطابق روش ارائه شده توسط حسینی مهر و همکاران (Hosseinimehr *et al.*, 2011) صورت پذیرفت. بدین منظور ۱ میلی لیتر از غلظت‌های متفاوتی از محلول کورکومین، مخلوط نانوذرات طلا- کورکومین و محلول BHT بعنوان ماده آنتی‌اکسیدان ($100 \mu\text{g.ml}^{-1}$ و 80 ، 60 ، 40 ، 20) به 3 میلی لیتر محلول $1 \text{ mg.ml}^{-1} / 0.4$ متانولی DPPH بصورت جداگانه اضافه و در دمای اتاق در تاریکی به مدت 30 دقیقه آنکوبه گردید. جذب هر مخلوط در 517 نانومتر به کمک دستگاه طیف سنج UV-VIS قرائت گردید. جذب محلول DPPH بدون افزودن هیچ محلول حاوی نانوذرات طلا بعنوان شاهد در طول موج 517 نانومتر ثبت گردید. میزان $\text{RSC}\%$ هر مخلوط از طریق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$\text{RSC}\% = 100 \times (\text{کنترل جذب} / \text{نمونه جذب} - \text{کنترل جذب})$$

یافته‌ها

- خالص سازی کورکومین

دراثر جداسازی و خالص سازی عصاره حاص از 5 گرم زرد چوبه استحصال شده به کمک روش میکروویو، به کمک روش کروماتوگرافی ستونی، $12/5$ میلی گرم کورکومین خالص بدست آمد که ساختار آن با روش طیف سنجی $^1\text{HNMR}$ و FT-IR اثبات گردید. مشخصه‌های طیفی در جدول ۱ نمایش داده شده است.

- سنتز سبز نانو ذرات طلا با استفاده از کورکومین

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، تغییر رنگ محلول از زرد روشن به قرمز اولین نشانه در انجام واکنش کاهش و تبدیل یون‌های Au^{2+} و تبدیل آن به نانوذرات طلای فلزی کلونیدی (Au^0) می باشد.

آنوریک اسید به 10 میلی لیتر محلول یک میلی مولار کورکومین در محلول 70% اتانول در حمام اولتراسونیک در دمای 25 درجه سانتی‌گراد بصورت تدریجی افزوده گردید. رویت تغییر رنگ محلول ($\text{pH}=4$) از رنگ زرد به رنگ قرمز اولین نشانه تبدیل یون‌های طلا به نانوذرات کلونیدی طلا بود (Kumari and Meena, 2020).

بررسی خصوصیات نانوذرات طلای سنتز شده: برای تایید سنتز و تعیین خواص مرفولوژیکی نانو ذرات از روش‌های مختلف طیف سنجی و عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی استفاده گردید. به منظور تشکیل نانو ذرات طلا از روش طیف سنجی مرئی- ماوراء بنفش (UV-VIS) جهت بررسی رزنانس پلاسمون سطحی^۱ (SPR) و با استفاده از یک طیف سنج Varian مدل Carry 300 استفاده گردید. برای این منظور طیف جذبی محلول حاصل از واکنش کاهش محلول یون‌های طلا توسط کورکومین در ناحیه $450 - 750$ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت (Wongyai *et al.*, 2020).

جهت بررسی تغییرات در گروه‌های عاملی در اثر فرآیند کاهش از روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز NICOLET مدل iS10 در محدوده طیفی $4000 - 400$ سانتی‌متر برعکس پذیرفت. برای این منظور نانوذرات سنتز شده توسط سانتی‌متر با دور 15000 rpm رسوب گذاری شدند و رسوب توسط آب دیونیزه برای سه مرتبه شستشو داده و در هوا خشک شد (Sun *et al.*, 2019).

کریستالوگرافی نانو ذرات بدست آمده توسط روش پراش اشعه ایکس (XRD) و با استفاده از طیف‌سنج SEIFERT مدل 3003 PTS در محدوده زاویه $2\theta = 20 - 40$ درجه و مجهز به لامپ مس ($\text{Cu-K}\alpha$, $\pi = 1.54056 \text{ \AA}$) انجام پذیرفت. (Markus *et al.*, 2017).

جهت مرفولوژی و تعیین شکل و اندازه نانو ذرات حاصل از روش‌های عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) و جهت اندازه گیری اندازه نانوذرات و محاسبه میانگین از نرم‌افزار IC Measure 2.0.0.245 استفاده گردید. برای این منظور از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری HITACHI مدل HP9500

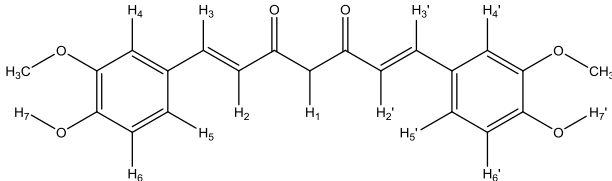
¹ Surface Plasmon Resonance (SPR)

² Radical Scavenging Capacity

غلظت یون Au^{2+} در محیط واکنش از شدت نوار جذبی کاسته شده است، که این موضوع می تواند به دلیل پدیده کلوخ شدن ذرات طلای فلزی باشد (Krishnamurthy *et al.*, 2014) که منتج به کاهش شدت رزنانس پلاسمون سطحی می گردد.

ظهور نوار جذبی در طیف ماورای بنفش- مرئی در طول موج ۵۴۰ نانومتر (شکل ۲) که مربوط به رزنانس پلاسمون سطحی نانو ذرات طلا می باشد (Muthiah *et al.*, 2020)، تایید کننده تشکیل این نانو ذرات می باشد. همانطور که در شکل ۲ نمایش داده شده است، با افزایش

جدول ۱- مشخصات طیفی 1H NMR کورکومین خالص شده
Table 1- 1H NMR spectral characteristics of purified curcumin

1H NMR Spectral specifications	Curcumin structure
3.84 (6H, s, OCH ₃)	
6.12 (1H, s, H ₁)	
6.75 (2H, d, H _{2,2'})	
6.84 (2H, d, H _{6,6'})	
7.17 (2H, d, H _{5,5'})	
7.25 (2H, d, H _{4,4'})	
7.56 (2H, d, H _{3,3'})	
9.69 (2H, s, OH)	

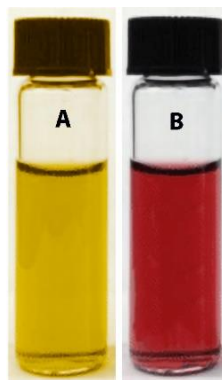


Figure 1- (A) Purified curcumin solution, (B) Gold and curcumin colloidal nanoparticle solution
شکل ۱- (A) محلول کورکومین خالص شده، (B) محلول نانو ذرات کلونیدی طلا و کورکومین

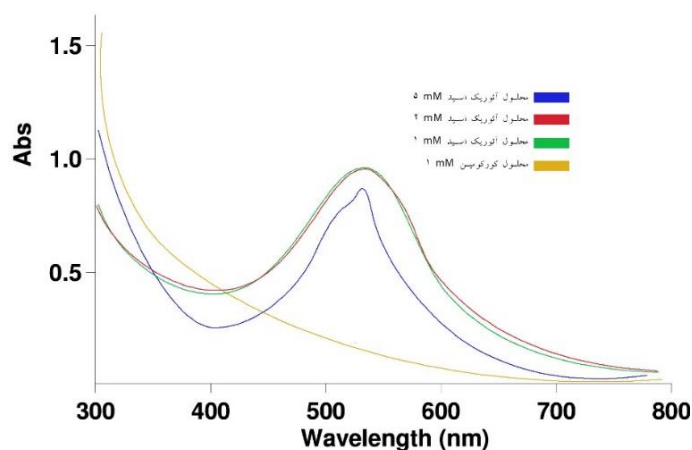


Figure 2- UV-VIS absorption spectrum of gold nanoparticles obtained in concentrations of 1, 2 and 5 mM gold ions and 1 mM solution of curcumin

شکل ۲- طیف جذبی UV-VIS نانو ذرات طلای حاصله در غلظت های ۱، ۲ و ۵ میلی مولار یون های طلا و محلول ۱ میلی مولار کورکومین

برای تعیین اندازه ذرات و مرفولوژی نانو ذرات طلای سنتز شده از روش های تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی TEM و SEM استفاده شده. بررسی تصویر TEM (شکل ۵) و تصویر SEM (شکل ۶)، بیانگر تشکیل نانو ذرات طلا بصورت کروی و در ابعادی با میانگین ۹/۸۰ نانومتر می باشد.

- خواص آنتی اکسیدانی نانوذرات طلا- کورکومین
رادیکال‌های آزاد نقش مهمی در آسیب به سلول ها و ایجاد تغییرات نامطلوب در مواد غذایی را ایفاء می‌کنند، لذا استفاده از موادی که توانایی جذب رادیکال‌های آزاد تولید شده در فرآورده‌های غذایی را دایر عوامل گوناگون از قبیل نور را داشته باشند، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. لذا توانایی جذب رادیکال‌های آزاد DPPH توسط کورکومین، نانوذرات طلا- کورکومین و BHT مورد بررسی قرار گرفت که با رسم نمودارهای غلظت (شکل ۷) مواد مذکور در برابر RSC% و محاسبه RSC₅₀% (میزان غلظتی از نمونه که ۵۰٪ رادیکال‌های آزاد را جذب می کند)، مشخص گردید که بترتیب محلول BHT، نانوذرات طلا- کورکومین و محلول کورکومین با RSC₅₀% های ۵۱/۶، ۷۲/۵ و ۷۸/۴ می‌باشند. لذا محلول BHT بیشترین و محلول کورکومین کمترین میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی را در این مقایسه دارند و اتصال نانوذرات به کورکومین باعث بهبود خواص آنتی اکسیدانی آن می‌گردد.

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه کورکومین ۳A و نانو ذرات طلا- کورکومین ۳B در شکل ۳ نمایش داده شده است. وجود پیک‌های 1435 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه پیوند ساده کربن CH_2 متصل به حلقه بنزن، 1647 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل مزدوج، 1307 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O حلقه آروماتیک و پیک 3440 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH فنولی اختصاص دارند (Pavia et al., 1996). جابجایی و کاهش شدت پیک‌های مربوط به گروه کربونیل و OH فنولی، بترتیب به 1644 cm^{-1} و 3410 cm^{-1} نشان می دهد که گروه‌های OH فنولی و کربونیل به عنوان عوامل کاهش دهنده و همچنین تثبیت کننده در سنتز نانوذرات طلا توسط کورکومین استخراج شده از ادویه زردچوبه می‌باشد.

تعیین ساختار کریستالی نانوذرات سنتز شده: جهت تعیین ساختار کریستالی نانوذرات طلا توسط کورکومین از روش پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده وجود پیک‌های مجزا در زوایای 2θ ۳۸/۱، $44/3$ ، $64/5$ و $77/7$ (مطابق طیف استاندارد در شکل ۴) مربوط به بازتابش‌های استاندارد براگ ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ است که نشان دهنده تبلور در شبکه مکعبی وجوه پر (FCC) می‌باشد (Krishnamurthy et al., 2014).

۱۲۲

- تعیین مرفولوژی و اندازه نانوذرات طلا سنتز شده

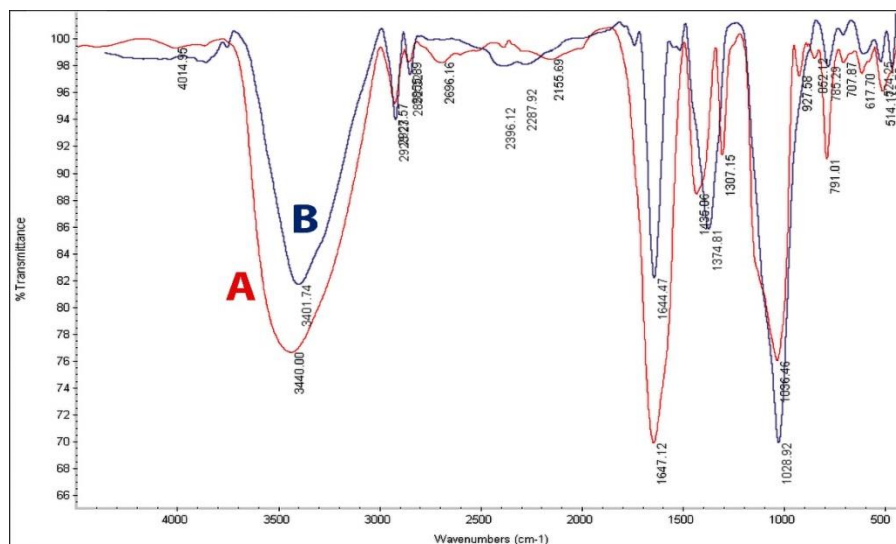


Figure 3- FT-IR spectra of curcumin (A) and gold-curcumin (B) nanoparticles

شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به کورکومین (A) و نانوذرات طلا- کورکومین (B)

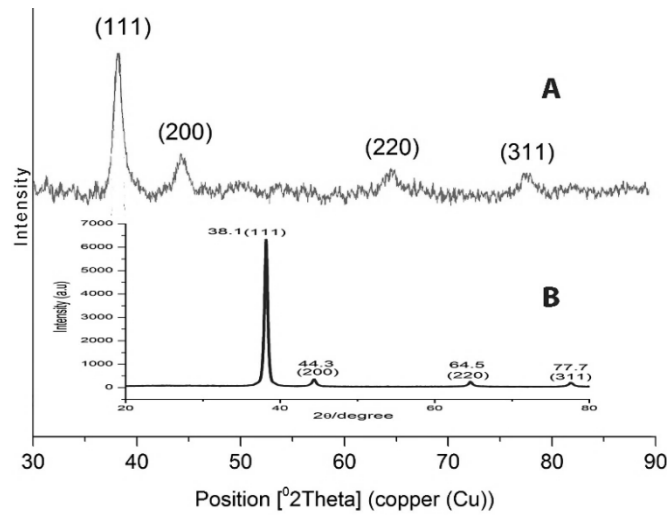


Figure 4 - XRD spectrum of gold nanoparticles synthesized by curcumin (A), standard XRD pattern of gold nanoparticles

شکل ۴- طیف XRD مربوط به نانوذرات طلا سنتز شده توسط کورکومین (A)، الگوی XRD استاندارد مربوط به نانو ذرات طلا

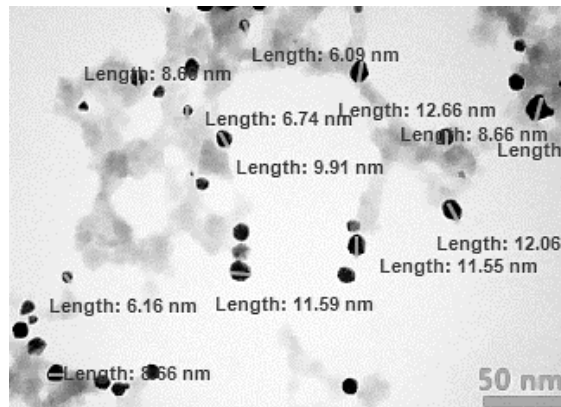


Figure 5 - TEM image of gold nanoparticles synthesized by curcumin

شکل ۵- تصویر TEM نانوذرات طلا سنتز شده توسط کورکومین

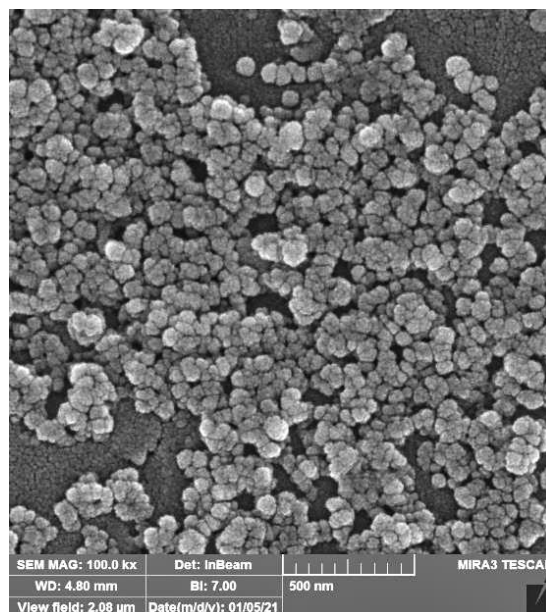


Figure 6- SEM electron microscopy image of gold nanoparticles synthesized by curcumin

شکل ۶- تصویر میکروسکوپ عبوری الکترونی SEM نانوذرات طلا سنتز شده توسط کورکومین

سنتز سبز نانوذرات کلوتیدی طلا توسط کورکومین و بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن

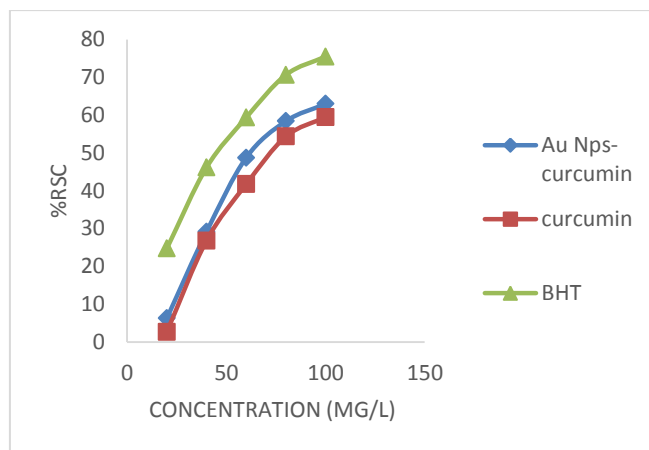


Figure 7- Concentration chart against RSC% to measure antioxidant properties

شکل ۷- نمودار غلظت در برابر RSC% جهت سنجش خواص آنتی‌اکسیدانی

بحث

عصاره برگ *Croton Caudatus* جهت سنتز نانوذرات طلا با اندازه ۲۰-۵۰ نانومتر نمونه‌هایی از این مطالعات می‌باشد. بررسی این منابع نشان می‌دهد که کورکومین خالص شده از گیاه زرد چوبه قادر به احیای یون های طلا (Au^{3+}) به طلای فلزی کلوتیدی (Au^0) با ابعاد ۹/۸۰ نانومتر است که در مقایسه با موارد گزارش شده، دارای اندازه کوچکتری می‌باشد که این بیانگر قدرت پایدارکنندگی بیشتر کورکومین نسبت به سایر عصاره‌ها می‌باشد.

نتایج حاصل از محاسبه RSC% در مطالعه خواص آنتی‌اکسیدانی نانوذرات طلا- کورکومین، کورکومین خالص و ترکیب آنتی‌اکسیدان استاندارد بوتیل هیدروکسی تولوئن (BHT) که به ترتیب عبارتند از $72/5$ ، $78/4$ و $51/6$ نشان از افزایش خاصیت مهار رادیکال آزاد نانو ذرات طلا- کورکومین نسبت به کورکومین خالص می‌باشد که با گزارش ارائه شده توسط Shabestarian و همکاران (۲۰۱۶)، Kumar و همکاران (2016)، Veena و همکاران (2019) و Badeggi و همکاران (2020) در خصوص نانوذرات طلا سنتز شده با عصاره های گیاهی، مطابقت دارد. در بررسی طیف FT-IR مشخص گردید که احیای یون طلا توسط گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل موجود در ساختار کورکومین، صورت می‌گیرد که این امر موجب قطبش این پیوندها و در نتیجه سهولت در جدا شدن هیدروژن HI (ساختار کورکومین در جدول ۱) و هیدروژن‌های گروه OH و در نتیجه خنثی سازی رادیکال DPPH با یک الکترون فرد می‌گردد.

بررسی‌های طیف سنجی با کمک روش‌ها UV-VIS، XRD و FT-IR سنتز نانوذرات طلا را با استفاده از کورکومین خالص شده، مورد تایید قرار داد. وجود نوار جذبی در ناحیه ۵۴۰ نانومتر طیف UV-Vis و تغییر رنگ محلول به قرمز نشان دهنده تشکیل نانو ذرات طلا بود. مشخص گردید که با افزایش غلظت یون‌های طلا به دلیل پدیده تشکیل کلوخه (Krishnamurthy et al., 2014) اندازه ذرات طلا تشکیل شده بزرگ‌تر شده که این در طیف UV-VIS نشان داده در شکل ۲، کاملاً مشهود می‌باشد. بررسی الگوی طیفی XRD و وجود پیک‌های شاخص دلیل مشهودی برای سنتز نانوذرات طلا در شکل کریستالی مکعبی وجوه پر می‌باشد. همانطور که در تصاویر SEM و TEM (شکل‌های ۵ و ۶) مشخص است نانوذرات طلا بصورت کروی و با میانگین ابعاد ۹/۸۰ نانومتر سنتز شده‌اند. بررسی منابع و مقالات موجود در سال‌های اخیر نشان می‌دهد که نانوذرات طلا با کمک عصاره‌های گیاهی مختلفی تهیه شده‌اند که ترکیبات موجود در عصاره می‌تواند بر شکل و اندازه این نانو ذرات تاثیرگذار باشد. سنتز نانوذرات طلا با ابعاد ۵۷ نانومتر توسط جلبک های دریایی (Ramakrishna et al., 2016)، نانوذرات طلا با ابعاد ۱۷ نانومتر توسط عصاره برگ *Stevia rebaudiana* (Sadeghi et al., 2015)، نانوذرات طلا با ابعاد ۲۰-۴۰ نانومتر به کمک عصاره هل سیاه (Singh and Srivastava, 2015)، نانوذرات طلا با ابعاد ۲۵/۷ نانومتر توسط *Citrus maxima* (Yu et al., 2016) و استفاده از

نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده، مشخص گردید که کورکومین خالص شده از ریزوم گیاه زرد چوبه بعلت دارا بودن خواص آنتی اکسیدانی و پایدار کنندگی قادر به انجام واکنش کاهش و تبدیل یون‌های طلا (Au^{3+}) به نانو ذرات طلا (Au^0) کلوئیدی می‌باشد که یک روش تک مرحله‌ای، ارزان و دوستدار محیط زیست می‌باشد. خواص شیمیایی و فیزیکی این ذرات با توجه به افزایش نسبت سطح به حجم این ذرات تغییر می‌کند. با توجه به اینکه تشکیل رادیکال‌های آزاد در اثر نور یکی از مشکلات بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد (Scarsella et al., 2019)، لذا می‌توان انتظار داشت که استفاده از این نانو ذرات جهت بسته بندی محصولات غذایی با ارزش بالا مانند زعفران به‌جای استفاده از آنتی اکسیدان‌های مصنوعی که دارای عوارض جانبی می‌باشند، راهکاری در حوزه سلامت مواد غذایی تلقی گردد. علاوه بر آن ساخت نانو حسگرها برای تشخیص مواد سمی و حرمت مواد غذایی با توجه به وجود منابع، می‌تواند یکی دیگر از کاربرد نانوذرات طلا در صنعت غذا باشد. بعنوان نمونه می‌توان به تحقیقاتی در خصوص تشخیص گوشت خوک در مواد غذایی اشاره نمود که در این تکنیک می‌توان در اثر تغییر رنگ پروب‌های ساخته شده از نانوذرات طلا از قرمز به آبی در اثر اتصال این ذرات به DNA خوک (He and Yang, 2018) و یا تشخیص فلزات سمی در غذا مبتنی بر روش رنگ سنجی بر پایه نانوذرات طلا (Priyadarshini and Pradhan, 2017) اشاره کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله کمال سپاسگزاری را از کارشناسان بخش آنالیز دستگاهی مجتمع آزمایشگاهی جهت یاری در تهیه طیفهای FT-IR، UV-VIS، XRD، NMR و همچنین کارشناسان آزمایشگاه‌های TEM و SEM دانشکده فنی و مهندسی واحد علوم را دارند.

منابع

Ali, M., Hashim, U., Mustafa, S., Che Man, Y. & Islam, K. N. (2012). Gold nanoparticle sensor for the visual detection of pork

adulteration in meatball formulation. *Journal of Nanomaterials*, vol. 22, no. 19, Article ID 195503.

Aliabali, A. A., Akkam, Y., Al Zoubi, M. S., Al-Batayneh, K. M., Al-Trad, B., Abo Alrob, O., Alkilany, A. M., Benamara, M. & Evans, D. J. (2018). Synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of *Ziziphus zizyphus* and their antimicrobial activity. *Nanomaterials*, 8, 174.

Badeggi, U. M., Ismail, E., Adeloye, A. O., Botha, S., Badmus, J. A., Marnewick, J. L., Cupido, C. N. & Hussein, A. A. (2020). Green synthesis of gold nanoparticles capped with procyanidins from *Leucosidea sericea* as potential antidiabetic and antioxidant agents. *Biomolecules*, 10, 452.

Bener, M., Özyurek, M., Guclu, K. & Apak, R. (2016). Optimization of microwave-assisted extraction of curcumin from *Curcuma longa* L.(Turmeric) and evaluation of antioxidant activity in multi-test systems. *Records of Natural Products*, 10, 542.

Bomdial, R. S., Shah, M. U., Doshi, Y. S., Shan, V. A. & Khirade, S. P. (2017). Antibacterial activity of curcumin (turmeric) against periopathogens-An in vitro evaluation. *Journal of Advanced Clinical and Research Insights*, 4, 175-180.

Chen, H., Zhou, K. & Zhao, G. (2018). Gold nanoparticles: From synthesis, properties to their potential application as colorimetric sensors in food safety screening. *Trends in Food Science & Technology*, 78, 83-94.

Dang, H., Fawcett, D. & Poinern, G. E. J. (2019). Green synthesis of gold nanoparticles from waste macadamia nut shells and their antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus epidermis*. *International Journal of Research in Medical Sciences*, 7.

Dhanyaraj, D. & Thomas, A. (2021). Phyto-Assisted Synthesis of Gold Nanoparticles by Aqueous Extract of *Curcuma longa* and The Evaluation of total phenolic and Flavonoid Contents. *Uttar Pradesh Journal of Zoology*, 82-88.

Fischer, N., Seo, E. J. & Efferth, T. (2018). Prevention from radiation damage by natural products. *Phytomedicine*, 47, 192-200.

He, Z. & Yang, H. (2018). Colourimetric detection of swine-specific DNA for halal authentication using gold nanoparticles. *Food Control*, 88, 9-14.

- Heffernan, C., Ukrainczyk, M., Gamidi, R. K., Hodnett, B. K. & Rasmuson, Å. C. (2017). Extraction and purification of curcuminoids from crude curcumin by a combination of crystallization and chromatography. *Organic Process Research & Development*, 21, 821-826.
- Hosseinimehr, S. J., Malmoudzadeh, A., Ahmadi, A., Ashrafi, S. A., Shafaghati, N. & Hedayati, N. (2011). The radioprotective effect of *Zataria multiflora* against genotoxicity induced by γ irradiation in human blood lymphocytes. *Cancer Biotherapy & Radiopharmaceuticals*, 26, 325-329.
- Koyun, O. & Sahin, Y. (2018). Voltammetric determination of nitrite with gold nanoparticles/poly (methylene blue)-modified pencil graphite electrode: application in food and water samples. *Ionics*, 24, 3187-3197.
- Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N. C. & Sahi, S. V. (2014). Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Research Letters*, 9, 1-9.
- Kumar, B., Smita, K., Vizuete, K. S. & Cumbal, L. (2016). Aqueous phase Lavender leaf mediated green synthesis of gold nanoparticles and evaluation of its antioxidant activity. *Biology and Medicine*, 8, 1.
- Kumari, P. & Meena, A. (2020). Green synthesis of gold nanoparticles from *Lawsoniainermis* and its catalytic activities following the Langmuir-Hinshelwood mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606, 125447.
- Markus, J., Wang, D., Kim, Y. J., Ahn, S., Mathiyalagan, R., Wang, C. & Yang D. C. (2017). Biosynthesis, characterization, and bioactivities evaluation of silver and gold nanoparticles mediated by the roots of Chinese herbal *Angelica pubescens Maxim.* *Nanoscale Research Letters*, 12, 1-12.
- Mirmoghtadaie, L., Ensafi, A. A., Kadivar, M., Shahedi, M. & Ganjali, M. R. (2013). Highly selective, sensitive and fast determination of folic acid in food samples using new electrodeposited gold nanoparticles by differential pulse voltammetry. *International Journal of Electrochem Science*, 8, 3755-67.
- Muniyappan, N., Pandeewaran, M. & Amalraj, A. (2021). Green synthesis of gold nanoparticles using *Curcuma pseudomontana* isolated curcumin: Its characterization, antimicrobial, antioxidant and anti-inflammatory activities. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 117-124.
- Muthiah, B., Muthukrishnan, L., Anita Lett, J., Sagadevan, S., Kesavan, S., Vennila, S., Ajmal Khan, M., Hegazy, H. & Ahmad, N. (2020). Eucalyptus Concoction Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles and Its Bioactive Role Explored via Antimicrobial and Cytotoxic Studies. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 6326-6333.
- Paidari, S. & Ibrahim, S. A. (2021). Potential application of gold nanoparticles in food packaging: a mini review. *Gold Bulletin*, 1-6.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M. & Kriz, G. S. (1996). Introduction to spectroscopy : a guide for students of organic chemistry.
- Priyadarshini, E. & Pradhan, N. (2017). Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 888-902.
- Ramakrishna, M., Babu, D. R., Gengan, R. M., Chandra, S. & Rao, G. N. (2016). Green synthesis of gold nanoparticles using marine algae and evaluation of their catalytic activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6, 1-13.
- Rashidi, L. & Khosravi-Darani, K. (2011). The applications of nanotechnology in food industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 723-730.
- Rodrigues, F. C., Kumar, N. A. & Thakur, G. (2019). Developments in the anticancer activity of structurally modified curcumin: An up-to-date review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 177, 76-104.
- Rosidi, A. (2020). The difference of Curcumin and Antioxidant activity in *Curcuma Xanthorrhiza* at different regions. *Journal of Advanced Pharmacy Education & Research/ Jan-Mar*, 10, 15.
- Sadeghi, B., Mohammadzadeh, M. & Babakhani, B. (2015). Green synthesis of gold nanoparticles using *Stevia rebaudiana* leaf extracts: characterization and their stability. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 148, 101-106.

Scarsella, J. B., Zhang, N. & Hartman, T. G. (2019). Identification and migration studies of photolytic decomposition products of UV-photoinitiators in food packaging. *Molecules*, 24, 3592.

Shabestarian, H., Homayouni-Tabrizi, M., Soltani, M., Namvar, F., Azizi, S., Mohamad, R. & Shabestarian, H. (2016). Green synthesis of gold nanoparticles using sumac aqueous extract and their antioxidant activity. *Materials Research*, 20, 264-270.

Shrivastava, K., Nirmalkar, N., Thakur, S. S., Deb, M. K., Shinde, S. S. & Shankar, R. (2018). Sucrose capped gold nanoparticles as a plasmonic chemical sensor based on non-covalent interactions: Application for selective detection of vitamins B1 and B6 in brown and white rice food samples. *Food Chemistry*, 250, 14-21.

Singh, A. K. & Srivastava, O. (2015). One-step green synthesis of gold nanoparticles using black cardamom and effect of pH on its synthesis. *Nanoscale Research Letters*, 10, 1-12.

Singh, S., Dev, A., Gupta, A., Nigam, V. K. & Poluri, K. M. (2019). Nitrate Reductase mediated synthesis of surface passivated nanogold as broad-spectrum antibacterial agent. *Gold Bulletin*, 52, 197-216.

Subara, D. & Jaswir, I. (2018). Gold nanoparticles: Synthesis and application for halal authentication in meat and meat products. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 8, 1633-1641.

Sun, B., Hu, N., Han, L., Pi, Y., Gao, Y. & Chen, K. (2019). Anticancer activity of green synthesised gold nanoparticles from *Marsdenia tenacissima* inhibits A549 cell proliferation

through the apoptotic pathway. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47, 4012-4019.

Veena, S., Devasena, T., Sathak, S., Yavasve, M. & Vishal, L. (2019). Green synthesis of gold nanoparticles from *Vitex negundo* leaf extract: characterization and in vitro evaluation of antioxidant-antibacterial activity. *Journal of Cluster Science*, 30, 1591-1597.

Vinay, S., Udayabhanu, N. G., Hemasekhar, B., Chandrappa, C. & Chandrasekhar, N. (2019). Biomedical applications of *Durio zibethinus* extract mediated gold nanoparticles as antimicrobial, antioxidant and anticoagulant activity. *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 5, 150-155.

Wongyai, K., Wintachai, P., Maungchang, R. & Rattanakit, P. (2020). Exploration of the Antimicrobial and Catalytic Properties of Gold Nanoparticles Greenly Synthesized by *Cryptolepis buchanani* Roem. and Schult Extract. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1320274.

Yang, M., Akbar, U. & Mohan, C. (2019). Curcumin in autoimmune and rheumatic diseases. *Nutrients*, 11, 1004.

Yeh, Y. C., Creran, B. & Rotello, V. M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, 4, 1871-1880.

Yu, J., Xu, D., Guan, H. N., Wang, C. & Huang, L. K. (2016). Facile one-step green synthesis of gold nanoparticles using *Citrus maxima* aqueous extracts and its catalytic activity. *Materials Letters*, 166, 110-112.

Green Synthesis of Colloidal Gold Nanoparticles by Curcumin Extracted from Turmeric and Evaluation of its Antioxidant activity

N. Khosh Lahjeh^a, K. Larijani^{b*}, E. Pournamdari^c, F. Zamani Hargalani^d, H.Saeidian^e

^a PhD Student of the Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^b Assistant Professor of the Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^c Assistant Professor of the Department of Chemistry, Islamshahr Branch, Islamic Azad University, Islamshahr, Iran.

^d Assistant Professor of the Department of Environmental science, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^e Associate Professor of the Department of Science, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

Received: 12 August 2021

Accepted: 23 November 2021

12

Abstract

Introduction: Gold nanoparticles can be used as a protective compound in the packaging of nutritionally valuable materials due to their non-toxic effects on humans and high antibacterial and antioxidant properties. Other applications in the food industry, such as the construction of sensors to identify the remnants of hazardous materials from agricultural and industrial processes, are conceivable for these materials. One of the methods of synthesis of these nanoparticles is the use of natural compounds due to reducing the side effects of chemicals, a new approach that in recent years has been referred to as "green chemistry".

Materials and Methods: gold nanoparticles were synthesized using curcumin purified from turmeric as the main source of this compound. The synthesis process was investigated using UV-VIS, FT-IR spectroscopy methods. The structure and morphology of the nanoparticles were performed using XRD spectroscopy and TEM and SEM imaging. The antioxidant properties of gold-curcumin nanoparticles were evaluated by DPPH free radical scavenging method.

Results: Au-nanoparticles were synthesized using the green chemistry method using curcumin purified from turmeric in the form of a cross and cubic crystal structure of filled funds with an average size of 9.80 nm. Antioxidant studies showed that the free radical scavenging ability of gold-curcumin nanoparticles was increased as compared to pure curcumin.

Conclusion: Curcumin as a natural compound with antioxidant properties has the ability to reduce gold ions and convert them into nanoparticles, and due to the use of these nanoparticles in the food industry, this method can be used as a green, inexpensive and eco-friendly.

Keywords: Antioxidant Activity, Curcumin, Gold Nanoparticles, Green Synthesis.

* Corresponding Author: k.larijani@srbiau.ac.ir