

Zelená syntéza stříbrných a zlatých nanočástic pomocí extraktů z vyšších rostlin

Michal Žůrek^a, Pavel Kopel^b, David Hynek^a, Vojtěch Adam^{a,b}, René Kizek^{a,b}

^a Ústav chemie a biochemie, Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

^b Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Green synthesis of silver and gold nanoparticles with extracts from higher plants

Metal nanoparticles belong to the most fabricated nanomaterials because of their unique physical and chemical properties which can be used for analytical, biochemical and biotechnological applications. Biosynthesis of metal nanoparticles has been extensively studied since the present production of nanoparticles by chemical and physical methods is difficult in terms of the use of toxic chemicals and energy consumption. In plants, there is the largest accumulation of heavy metals in the ecosystem. Therefore plants have a great potential for the biosynthesis of nanoparticles. Influence of various external reaction's conditions can affect appearance of produced nanoparticles. This fact opens unlimited possibilities for biosynthesis of novel nanoparticles that may vary in size, shape and surface modification.

Přijato k publikování: 20. 3. 2014

Klíčová slova: biologická syntéza; rostlinné extrakty; fytyosyntéza; nanočástice

Úvod

Nanobiotechnologie je interdisciplinární věda, která se pohybuje na pomezí věd nanotechnologie a biotechnologie, což je oblast věnující se tvorbě, vylepšení a použití nanomateriálů v pokročilých biotechnologiích. Důležitou oblastí v tomto výzkumu je syntéza nanočástic s různým chemickým složením, velikostí a tvarem. Během posledních dvou dekád získala biosyntéza kovových nanočástic značnou pozornost díky rostoucí potřebě vyvinout technologie pro výrobu materiálů, které jsou šetrné k životnímu prostředí. Nanočástice se těší takové oblibě díky zcela odlišným vlastnostem než materiály makroskopické [1].

Některé nanočástice, například kvantové tečky mají fluorescenční vlastnosti. Vlnová délka emisního světla je závislá na velikosti částice. Jiné polovodičové nanokrystaly se vyznačují magnetickými vlastnostmi. Nanočástice mají vzhledem ke své velikosti relativně velký povrch. Tato vlastnost souvisí s mnoha faktory, jako jsou reaktivita, toxicita a katalytické vlastnosti.

Syntéza nanočástic je uskutečňována pomocí rutinálních chemických a fyzikálních metod. Nicméně tyto metody jsou energeticky velmi náročné a neobejdou se bez použití toxických chemikálií. V procesu syntézy nanočástic jsou přidávány další syntetické a vazebné chemická činidla, která brání v jejich aplikaci v klinických a biomedicínských oborech [2].

V posledních letech se mikrobiální syntéza nanočástic ukázala jako slibná oblast nanobiotechnologického výzkumu. O mikroorganismech jako jsou bakterie, houby, aktinomycety, kvasinky a viry je známo, že mají přirozený potenciál produkovat kovové nanočástice buď intra nebo extracelulárně a jsou považovány za potenciální biologické továrny na výrobu nanočástic [3].

Kromě výše uvedených metod syntézy je tu také fytyosyntéza, která využívá celou rostlinu jako biologickou továrnu k syntéze kovových nanočástic [4]. Ve srovnání s mikroorganismy fytyosyntéza postrádá složitě a více krokové způsoby jako např. mikrobiální izolaci, kultivaci, údržbu atd. Fytyosyntéza je nákladově velmi efektivní a rychlá, což může být velmi snadno využito k hromadné výrobě nanočástic [5].

Bylo prokázáno, že fytyosyntéza je rychlejší než syntéza za pomoci mikroorganismů, a vyrobené nanočástice jsou stabilnější [6]. Díky použití technik kultivace rostlinných pletiv, jejich optimalizaci a následnému zpracování, je možné syntetizovat nanočástice kovů v průmyslovém měřítku [7].

Biosyntéza kovových nanočástic rostlinami

Shankar a kol. zjistili, že pokud nechají reagovat extrakt z *Cymbopogon flexuosus* spolu s AuCl_4^- ionty, tak se v roztoku vytvoří zlaté nanotrojúhelníky, které mají

velikost 50-1800 nm [8]. Vytvořené struktury jsou složeny z několika kulovitých nanočástic, které jsou poskládány do sebe. V určitých vlastnostech se podobají kapalině. Tato „tekutost“ vzniká díky tvorbě komplexů aldehydů/ketonů na povrchu nanočástic, jejich komplexy pochází z extraktu citronové trávy, které jsou bohaté právě na výše zmíněné skupiny sloučenin. Z celkového počtu částic v extraktu mají nanočástice s trojúhelníkovým tvarem 45% zastoupení, což je daleko větší procento než v ostatních publikacích [8].

Stejný tým vědců, ještě o rok dříve, zkoumal také stříbrné nanočástice [9], které jsou známé svými antibakteriálními vlastnostmi a jsou hojně používány nejen ve zdravotnictví. Zjistili, že ve vodních rostlinných extraktech z *Pelargonium peltatum* jsou z dusičnanu stříbrného vytvořeny nanočástice, které jsou vysoce stabilní. Pozorovali, že reakční doba tvorby nanočástic je velmi krátká (60 minut) a spolehlivá v porovnání s mikroorganizmy.

Faktory ovlivňující fyto syntézu nanočástic

Cílem přípravy nanočástic pomocí rostlin je kontrola jejich tvaru a velikosti a také snaha o co největší homogenitu připravených částic. Existuje několik faktorů, které ovlivňují výše uvedené vlastnosti. Mezi tyto faktory patří pH, teplota, reakční a inkubační čas. Závislost na pH byla obecně definována tak, že při nižším pH (2-4) jsou tvořeny větší nanočástice [10]. Vysvětlení je takové, že při nižším pH (pH 2) se nanočástice (v tomto případě zlato) agregují a tak vznikají částice větších velikostí. Naopak při pH 4 jsou přítomny karboxylové a hydroxylové skupiny, které jsou nutné pro vazbu na biomolekuly, proto se komplexy Au (III) preferenčně vážou na různé skupiny molekul pocházejících z extraktu namísto tvorby agregátů. Takové je současně vysvětlení pro tvorbu menších nanočástic při vyšším pH. Co se týče vlivu teploty, je evidentní, že množství nanočástic má pozitivní korelaci se zvýšenou teplotou [11]. Tento jev je vysvětlován tím, že při zvýšené teplotě se kinetika reakcí značně urychluje a tudíž se zvyšuje i množství syntetizovaných částic, které mají menší velikost v porovnání se standardní teplotou [12]. Starší práce ukazují, že reakční a inkubační čas mají též vliv na syntézu nanočástic. Je to vlastně

doba, která je nutná pro dokončení všech reakčních kroků. Dubei a kol. [10] pozorovali v extraktu z *Tanacetum vulgare*, že syntéza nanočástic započala po 10 minutách reakce. Dále zjistili, že s přibývajícím časem se hrany nanočástic „zostřují“, což platí pro stříbrné i zlaté částice. Pravděpodobným vysvětlením tohoto jevu je, že do určité doby nanočástice zaujímají termodynamicky nejstabilnější strukturu – kouli. Zajímavé je, že od určité velikosti (od určitého počtu atomů) jsou tvořeny méně stabilní struktury a dochází k dalšímu nepravidelnému agregování atomů kovu na povrchu částice.

Mechanismus fyto syntézy nanočástic

Charakteristický tvar a velikost nanočástic je dána unikátním složením různých skupin makromolekul obsažených v extraktu. Poměr těchto látek je v každé rostlině a tudíž i extraktu jiný. Tyto sloučeniny nejsou často charakteristické přímo pro danou rostlinu, ale tvoří se jako sekundární metabolity [13]. Z dostupných informací plyne, že přítomnost proteinů a sekundárních metabolitů způsobuje redukci stříbrných iontů a oxidaci karboxylových skupin [14]. V dnešní době je již známo, že tato redukce a stabilizace neprobíhá pomocí rostlinných enzymů, protože příprava extraktů probíhá při 90 °C a veškeré enzymy jsou při této teplotě degradovány. Naopak za tyto reakce jsou pravděpodobně zodpovědné fytochemikálie jako jsou terpenoidy, fenoly, polysacharidy, seskviterpeny a flavonoidy [15]. Sekundární metabolity, jako jsou bioflavonoidy, mohou redukovat trichlorzlatitou kyselinu, ale karboxylová skupina, která je přítomna v proteinech, může působit jako surfaktant, který obalí zlaté nanočástice a elektrostaticky je stabilizuje. Také bylo zjištěno, že oxidace polysacharidu, konkrétně hydroxylové skupiny na skupinu karboxylovou, hraje důležitou roli v redukci solí kovů na nanočástice. Kromě toho, redukující konec polysacharidu může být také použit pro zavedení aminoskupiny schopné tvořit komplexy a stabilizovat kovové nanočástice [16].

Závěr

Nanotechnologie obecně jsou jednou z nejrychleji rozvíjejících se oblastí vědy. Existuje velké množství rostlinných druhů použitelných pro produkci nanočástic. Výsledná podoba i vlastnosti nanočástic lze ovlivňovat vnějšími podmínkami při syntéze z rostlinných extraktů. Pokud bude popsán a vysvětlen do detailu mechanismus tvorby nanočástic a bu-

dou určeny látky, které tyto reakce způsobují či je významně ovlivňují, je zde možnost z fyto-syntézy vytvořit standardní metodu, ekonomicky a ekologicky srovnatelnou s konvenčními technikami přípravy nanočástic.

Tato práce byla financována ze zdrojů CEITEC CZ.1.05/1.1.00/02.0068.

Literatura

- Kim, B.S. and J.Y. Song, Biological Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Plant Leaf Extracts and Antimicrobial Application, in Biocatalysis and Biomolecular Engineering 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 447-457.
- Jain, N., et al., Extracellular biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Aspergillus flavus* NJP08: a mechanism perspective. *Nanoscale*, 2011. 3(2): p. 635-41.
- Narayanan, K.B. and N. Sakthivel, Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Adv Colloid Interface Sci*, 2010. 156(1-2): p. 1-13.
- Harris, A. and R. Bali, On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008. 10(4): p. 691-695.
- Shankar, S.S., et al., Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using *Neem* (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. 275(2): p. 496-502.
- Iravani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 2011. 13(10): p. 2638-2650.
- Jha, A.K., et al., Plant system: Nature's nanofactory. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009. 73(2): p. 219-223.
- Brown, S., M. Sarikaya, and E. Johnson, A genetic analysis of crystal growth. *J Mol Biol*, 2000. 299(3): p. 725-35.
- Shankar, S.S., A. Ahmad, and M. Sastry, Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol Prog*, 2003. 19(6): p. 1627-31.
- Dubey, S.P., M. Lahtinen, and M. Sillanpää, Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles. *Process Biochemistry*, 2010. 45(7): p. 1065-1071.
- Sathishkumar, M., K. Sneha, and Y.S. Yun, Immobilization of silver nanoparticles synthesized using *Curcuma longa* tuber powder and extract on cotton cloth for bactericidal activity. *Bioresour Technol*, 2010. 101(20): p. 7958-65.
- Dwivedi, A.D. and K. Gopal, Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010. 369(1-3): p. 27-33.
- Akhtar, M.S., J. Panwar, and Y.-S. Yun, Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013. 1(6): p. 591-602.
- Shankar, S.S., et al., Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. 13(7): p. 1822-1826.
- Narayanan, K.B. and N. Sakthivel, Extracellular synthesis of silver nanoparticles using the leaf extract of *Coleus amboinicus* Lour. *Materials Research Bulletin*, 2011. 46(10): p. 1708-1713.
- Singh, A., et al., Biosynthesis of gold and silver nanoparticles by natural precursor clove and their functionalization with amine group. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. 12(5): p. 1667-1675.



Článek je volně šiřitelný pod licencí Creative Commons (BY-NC-ND).

Musí však být uveden autor a dokument nelze měnit a používat pro komerční účely.