

سنتز سبز نانوذرات نقره: مروری بر روش‌ها و خواص آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره

میثم ناصری^۱، مهدی ایران‌نژاد^{۲*}، اکبر مهدیلو^۳، راحله خسروی نیسیانی^۴

۱- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، Meysam.naseri@aut.ac.ir

۲- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، iranajad@aut.ac.ir

۳- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، amehdilo@aut.ac.ir

۴- شرکت پویشگر نانوسبز، اصفهان، ایران، r.khosravi66esf@gmail.com

چکیده

نانوذرات نقره به دلیل توانایی در جذب و از بین بردن رادیکال‌های آزاد و اکسیژن فعال دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی قابل توجهی هستند که منجر به استفاده از آن در محصولات آرایشی، بهداشتی و دارویی شده است. رویکردهای بالا به پایین و بالا برای سنتز نانوذرات نقره وجود دارند. رویکرد بالا به پایین شامل روش‌های فعال‌سازی مکانیکی، لیتوگرافی و غیره است. رویکرد پایین به بالا شامل روش‌های هیدروترمال، اکسیداسیون-احیاء، سل-ژل و سنتز سبز است. روش سنتز سبز نسبت به دیگر روش‌ها به دلیل مزایای زیست‌محیطی، اقتصادی و پایداری بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. روش سنتز سبز با استفاده از منابع طبیعی مانند گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها انجام می‌شود. تحقیق حاضر با هدف معرفی مناسب‌ترین روش سنتز سبز برای تهیه نانوذرات نقره با خاصیت آنتی‌اکسیدانی انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات نقره می‌توانند علاوه بر تولید رادیکال‌های آزاد و تعامل با غشای سلولی، با ورود به سلول‌ها، گونه‌های فعال اکسیژنی را تولید کنند که می‌تواند منجر به آپوپتوز (مرگ سلولی)، آسیب به غشا و مهار آنزیم‌ها شوند. بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره تهیه شده با روش سبز عمدتاً از طریق سنجش DPPH (۲، ۳-دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل) صورت می‌گیرد. نتایج حاصل از بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره تهیه شده با استفاده از روش‌های مختلف سنتز سبز نشان می‌دهد که سنتز نانوذرات نقره به کمک جلبک منجر به تهیه نانوذرات با اندازه کوچکتر و سنتز نانوذرات نقره به کمک جلبک و عصاره گیاهان منجر به تهیه نانوذرات با خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالاتر نسبت به دیگر واسطه‌ها شده است.

کلمات کلیدی

نانوذرات نقره، خاصیت آنتی‌اکسیدان، عصاره گیاهان، میکروآرگانیزم، سنتز سبز

نانوذرات به موادی گفته می‌شوند که ابعاد آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشند. نانوذرات در زمینه‌های مختلف از جمله الکترونیک، حسگرها، صنعت داروسازی و غیره کاربردهای بسیاری دارند. از کاربردهای مهم نانوذرات در زمینه‌های مختلف می‌توان به تشخیص، ترمیم زخم، دارورسانی، تصویر برداری مولکولی، تصفیه آب، کاتالیزور، لوازم آرایشی، ضدآفتاب‌ها، پوشاک، صنایع غذایی و دارویی اشاره کرد [۱-۳]. علاوه بر موارد ذکر شده، از نانوذرات نقره به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی، تصفیه پساب‌های معدنی، حذف فلزات سنگین استفاده می‌شود. بسیاری از فرآیندهای فرآوری مواد معدنی، منجر به ایجاد پساب‌های معدنی حاوی فلزات سنگین می‌شود که می‌توان از نانوذرات نقره در تصفیه آن‌ها استفاده کرد. فلزات یکی از دلایل کاربردهای فراوان نانوذرات نقره، خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن است. نانوذرات نقره به دلیل ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی خود در زمینه درمان سرطان و درمان بیماری‌های خودایمنی مانند بیماری آلزایمر به کار گرفته شده‌اند [۴].

به طور کلی، نانوذرات فلزی طی دو روش رویکرد بالا به پایین^۱ و رویکرد پایین به بالا^۲ تهیه می‌شوند. در رویکرد بالا به پایین، اندازه ذرات کاهش می‌یابد تا به ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر برسد. در این رویکرد، حجم تولید نانوذرات بیشتر است، اما این روش با محدودیت‌هایی مانند عدم کنترل دقیق اندازه و شکل نانوذرات و هزینه بالای عملیات همراه است. در رویکرد پایین به بالا نانوذرات از طریق به هم پیوستن و قرار گرفتن واحدهای کوچکتر کنار هم تشکیل می‌شوند. رویکرد پایین به بالا برخلاف رویکرد بالا به پایین، زمان، انرژی و هزینه کمتری را به خود اختصاص می‌دهد. با توجه به مزایا و معایب این دو رویکرد، مطالعات زیادی در زمینه تهیه نانوذرات بر اساس رویکرد پایین به بالا انجام شده است [۵، ۶]. از جمله روش‌های رویکرد بالا به پایین می‌توان به سنتز با تابش پرتو الکترونی^۳، فرسایش لیزری^۴، فعال‌سازی مکانیکی^۵، لیتوگرافی^۶، مراحل الکتروشیمیایی^۷ و غیره اشاره کرد [۷، ۸]. فرایند سنتز با تابش پرتو الکترونی یکی از روش‌های متداول در سنتز نانوذرات است که در آن نانوذرات با استفاده از انرژی نوری یا پرتوهای پرانرژی مانند پرتوهای گاما، اکسیژن یونی، الکترون‌ها و ذرات آلفا تهیه می‌شوند. در این روش، مواد اولیه (حلال‌هایی با افزودنی‌های مختلف) تحت تابش قرار می‌گیرند. تابش باعث ایجاد و پراکندگی اتم‌ها و یون‌ها در مواد اولیه شده و در نتیجه منجر به تشکیل هسته‌های جدید و تولید نانوذرات می‌شود. در فرایند فرسایش لیزری، از پرتو لیزر با انرژی بالا برای فرسایش مواد اولیه و تولید نانوذرات استفاده می‌شود. در فعال‌سازی مکانیکی، انرژی مکانیکی برای تحریک واکنش‌های شیمیایی بین مواد اولیه به کار می‌رود. این روش به دلیل سادگی، هزینه پایین و کارایی بالا در تهیه نانوذرات در مقیاس بزرگ مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند الکتروشیمیایی، برای سنتز نانوذرات از تأثیر الکترودها تحت ولتاژ بر روی محلول‌هایی شامل نیترات‌ها، کلریدها، سولفات‌ها و سایر ترکیبات استفاده می‌شود [۹-۱۱].

در رویکرد پایین به بالا، ساختارهای کوچکتر ماده اولیه به ساختار بزرگتر و پیچیده‌تر تبدیل می‌شوند. در روش‌های رویکرد پایین به بالا از عوامل احیاکننده آلی و معدنی استفاده می‌شود. از جمله روش‌های رویکرد پایین به بالا می‌توان به روش‌های شیمیایی شامل هیدروترمال، سل ژل، اکسیداسیون-احیا، ترسیب شیمیایی و سنتز سبز اشاره کرد [۷، ۸، ۱۱]. روش سنتز سبز^۸ (بیوژنیک^۹)، به کمک عصاره گیاهان و یا میکروارگانیسم‌های مختلف مانند جلبک‌ها^{۱۰}، قارچ‌ها^{۱۱}، مخمرها^{۱۲}، باکتری‌ها و ویروس‌ها انجام می‌گیرد [۱۲-۱۴].

¹ Top-down approach

² bottom-up approach

³ Electron Beam Irradiation

⁴ laser ablation

⁵ mechanical activation

⁶ Lithography

⁷ electrochemical stages

⁸ Green synthesis

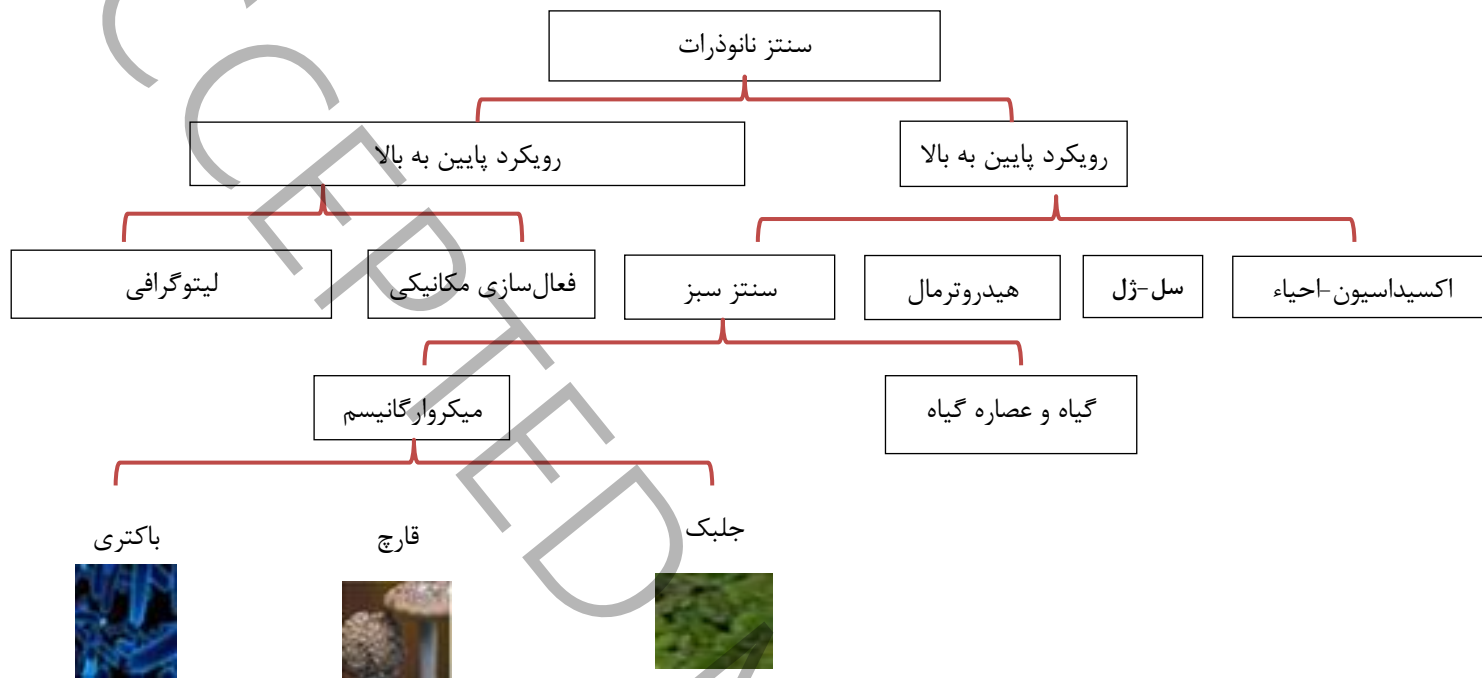
⁹ biogenic

¹⁰ Algae

¹¹ fungi

¹² yeasts

در شکل ۱ انواع روش‌های سنتز نانوذرات نقره به روش سنتز سبز نشان داده شده است. در سال‌های اخیر، روش سنتز سبز به دلیل مزیت‌هایی که نسبت به روش‌های شیمیایی دارد، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. در این راستا، جدول (۱) مقایسه بین روش‌های سنتز سبز و شیمیایی را نشان می‌دهد.



شکل ۱ - رویکردهای مختلف موجود برای سنتز نانوذرات.

Figure 1. Various Approaches Available for the Synthesis of Nanoparticles

جدول ۱. مقایسه روش‌های سنتز شیمیایی و سبز

Table 1. Comparison of Chemical and Green Synthesis Methods.

روش‌های سنتز سبز	روش‌های سنتز شیمیایی
هزینه کم	هزینه بالا
مصرف کم انرژی	مصرف بسیار زیاد انرژی
عدم استفاده از مواد شیمیایی مضر	استفاده از مواد شیمیایی بسیار خطرناک و غیر قابل تجزیه
فرآیند ناشناخته	فرآیند معلوم
لزوم انجام تحقیقات گسترده به خصوص در زمینه مکانیسم انجام فرآیند سنتز سبز	در این زمینه تحقیقات گسترده‌ای انجام شده است.
سازگار با محیط زیست	عدم سازگاری با محیط زیست

فرآیند سنتز نانوذرات تحت تأثیر عوامل متعددی قرار دارد که می‌توانند بر اندازه، شکل، پایداری و توزیع نانوذرات تأثیر بگذارند. یکی از مهم‌ترین عوامل، نوع منبع زیستی مورد استفاده است. در سنتز نانوذرات نقره با گیاهان، ترکیبات زیستی مانند فلاونوئیدها، پلی‌فنول‌ها، تانن‌ها و ترپن‌ها به‌عنوان عوامل احیاکننده عمل می‌کنند. نوع گیاه و ترکیب متابولیت‌های ثانویه آن تأثیر مستقیمی بر روند احیاء یون‌های نقره و کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات دارند [۱۵]. در سنتز بیولوژیکی، گونه‌های مختلف باکتری‌ها، قارچ‌ها و مخمرها از طریق آنزیم‌های احیاکننده و پروتئین‌های خارج‌سلولی باعث احیاء یون‌های نقره و تشکیل نانوذرات می‌شوند. انتخاب گونه مناسب میکروارگانیزم بر اساس ویژگی‌های زیستی آن، نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص نهایی نانوذرات دارد. pH محیط واکنش از

عوامل کلیدی در کنترل اندازه نانوذرات است. در محیط‌های اسیدی، واکنش احیاء یون‌های نقره به کندی انجام می‌شود و نانوذرات بزرگ‌تر و نامنظم‌تری تشکیل می‌شوند. در مقابل، محیط‌های قلیایی، به دلیل افزایش فعالیت گروه‌های عاملی زیستی و سرعت واکنش‌های احیاء، معمولاً منجر به تولید نانوذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تر می‌شوند. دما یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار بر فرآیند سنتز است. افزایش دما می‌تواند باعث تسریع احیاء یون‌های نقره شود. با این حال، دمای بسیار بالا منجر به رشد بیش از حد و تجمع نانوذرات می‌شود که باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها خواهد شد. از سوی دیگر، دماهای پایین می‌توانند تأثیر منفی بر یکنواختی و بازدهی فرآیند داشته باشند. زمان واکنش بر روی اندازه و مورفولوژی نانوذرات اثرگذار است. واکنش‌هایی که در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شوند، نانوذراتی با ابعاد کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر تولید می‌کنند، در حالی که زمان‌های طولانی‌تر می‌توانند منجر به رشد بیش از حد نانوذرات شوند که پایداری و خواص عملکردی نانوذرات را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، تعادل در میزان پیش‌ماده ورودی برای کنترل بهتر فرآیند سنتز ضروری است. شرایط فیزیکی مانند شدت همزدن بر روند سنتز تأثیرگذار است [۱۶-۱۷].

قیمت بسیار بالای نانوذرات و کاربرد گسترده آنها، موجب شده است تا در تحقیقات جدید، سنتز نانوذرات از پسماندها و باطله‌های معدنی به عنوان روشی اقتصادی و پایدار مورد توجه قرار گیرد. این رویکرد می‌تواند هزینه‌های تولید را کاهش داده و اثرات زیست‌محیطی سنتز نانوذرات را بهبود بخشد. نانوذرات نقره یکی از این موارد است که پتانسیل بالایی به دلایل کاربردهای پزشکی و محیط زیستی دارا می‌باشد. به همین دلیل، در مرحله اول نیاز است تا روش‌های سنتز نانوذرات نقره به صورت دقیق بررسی شود. نانوذرات نقره به دست آمده دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالا، خاصیت احیاکنندگی بالاتری دارند که می‌تواند در فرآیندهای شیمیایی از جمله لیچینگ احیایی به عنوان کاتالیزور استفاده شود. استفاده از عصاره‌های گیاهی و میکروارگانیسم‌ها به عنوان عوامل احیاکننده و پایدارکننده، موجب کاهش مصرف مواد شیمیایی سمی و کاهش آلودگی محیط زیست می‌شود. پیشرفت‌های اخیر سنتز سبز نانوذرات نقره شامل بهبود کنترل اندازه و شکل نانوذرات، افزایش بازده سنتز و کاربردهای زیستی متنوع برای سنتز نانوذرات نقره است. در تحقیق حاضر، هدف ارزیابی و مقایسه کارایی و پتانسیل فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده به روش‌های سبز (با استفاده از عصاره گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها) می‌باشد. بدین منظور، ابتدا به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره، روش‌های ارزیابی خاصیت آنتی‌اکسیدان و مکانیزم فعالیت آن‌ها پرداخته می‌شود. سپس، مطالعات انجام شده با استفاده از عصاره‌های گیاهی، باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها برای سنتز نانوذرات نقره مورد بررسی قرار می‌گیرد. در ادامه، ارتباط بین ابعاد نانوذرات نقره و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آنها، مقایسه خواص آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره با نانوذرات فلزی دیگر، تأثیر پایداری نانوذرات نقره و نقش فنول‌ها در سنتز نانوذرات و ظرفیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره و شکاف تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- اکسیداسیون و آنتی‌اکسیدان‌ها

۲-۱- نقش اکسیداسیون و آنتی‌اکسیدان‌ها در موجودات زنده

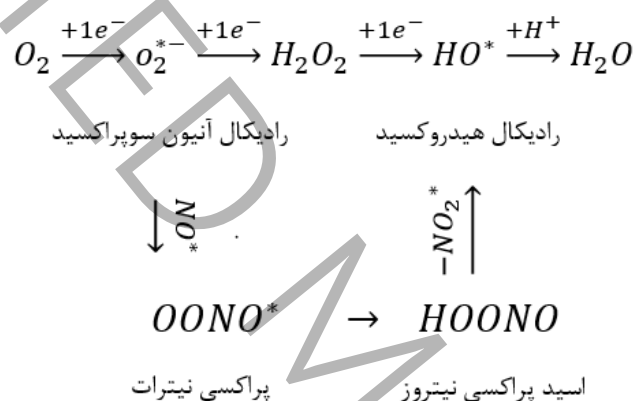
اکسیداسیون^۱ و آنتی‌اکسیدان‌ها نقش مهمی در موجودات زنده دارند. فرآیند اکسیداسیون می‌تواند منجر به تولید رادیکال‌های آزاد شود که به مولکول‌ها، سلول‌ها و بافت‌ها آسیب می‌رساند. ایجاد رادیکال‌های آزاد به وسیله فعالیت‌های طبیعی از جمله فعالیت‌های سلولی، تنفس اکسیژن و فرآیندهای متابولیک انجام می‌شود [۱۸-۱۹]. یون اکسیدها^۲ (مولکول‌های حاوی اکسیژن با بار منفی، از جمله یون‌های OH^- ، O_2^- و H_2O_2 و همچنین رادیکال‌های آزاد اکسیژنی) و آنتی‌اکسیدان‌ها دو دسته مهم از مواد شیمیایی هستند که نقش کلیدی در سیستم‌های زنده ایفا می‌کنند. در حضور رادیکال‌های آزاد، خطر تخریب سلولی و بافتی بالاست. این رادیکال‌ها قادر به تخریب اجزاء سلولی مانند لیپیدهای سلولی، پروتئین‌ها، ترکیبات چربی و عملکرد DNA هستند. این موضوع می‌تواند منجر به بروز

¹ oxidation

² oxide ions

بیماری‌های ناشی از استرس اکسیداتیو از جمله بیماری‌های قلبی-عروقی، سرطان، بیماری‌های مزمن التهابی و سایر مشکلات سلامتی شود [۱۹-۱۸].

آنتی‌اکسیدان‌ها نقش مهمی در مقابله با استرس اکسیداتیو و حفظ سلامت سلول‌ها و جلوگیری از آسیب‌دیدگی‌های اکسیداتیو دارند. آنتی‌اکسیدان‌ها موادی هستند که از تولید رادیکال‌های آزاد جلوگیری می‌کنند یا آن‌ها را به مواد غیرخطرناک تبدیل می‌کنند. همچنین، آنتی‌اکسیدان‌ها قدرت مهارکنندگی فعالیت‌های اکسیداسیونی موجود در بدن را دارند. آنتی‌اکسیدان‌ها می‌توانند از منابع مختلفی مانند غذا و مکمل‌ها به دست آیند. برخی از مهم‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی شامل ویتامین C، ویتامین E، بتاکاروتن، سلنیوم و فلاونوئیدها^۱ هستند. سیستم آنتی‌اکسیدانی شامل آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی مانند سوپراکسید دیسموتاز^۲، کاتالاز^۳، گلوکاتایون پراکسیداز^۴ و آنتی‌اکسیدان‌های غیرآنزیمی مانند ویتامین‌های C و E، آلفاتوکوفرول^۵ و بتاکاروتن^۶ است [۱۹-۱۸]. گونه‌های فعال اکسیژنی (ROS) گروه مهمی از اکسیدان‌ها را تشکیل می‌دهند که شامل رادیکال‌ها (مانند رادیکال هیدروکسیل OH* و یون سوپراکسید O₂*) و غیررادیکال‌ها (مانند پراکسید هیدروژن و پراکسیدهای آلی) هستند. سوپراکسید و رادیکال هیدروکسیل محصولات احیاء اکسیژن با الکترون به شمار می‌روند (شکل ۲) [۲۰].



شکل ۲ - واکنش بین ترکیبات اکسیژن و نیتروژن

Figure 2. Reaction Between Oxygen and Nitrogen Compounds[20].

۲-۲- روش‌های بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره

خاصیت یا ظرفیت آنتی‌اکسیدانی یک ماده توانایی مولکول‌های آن برای از بین بردن رادیکال‌های آزاد را توصیف می‌کند. برای بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی نانوذرات روش‌های مختلفی وجود دارد (شکل ۳) که در ادامه به برخی از این روش‌ها اشاره می‌شود [۱۸-۱۹].

¹ Flavonoids

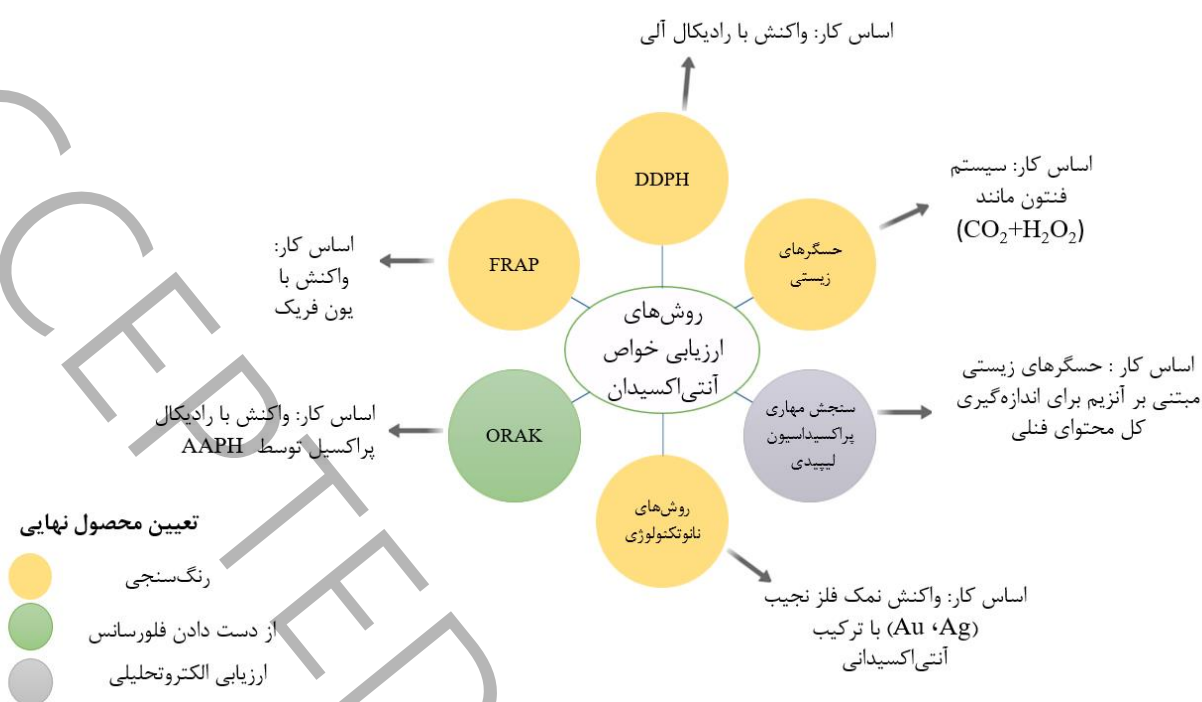
² Superoxide dismutase

³ Catalase

⁴ Glutathione peroxidase

⁵ Alpha-tocopherol

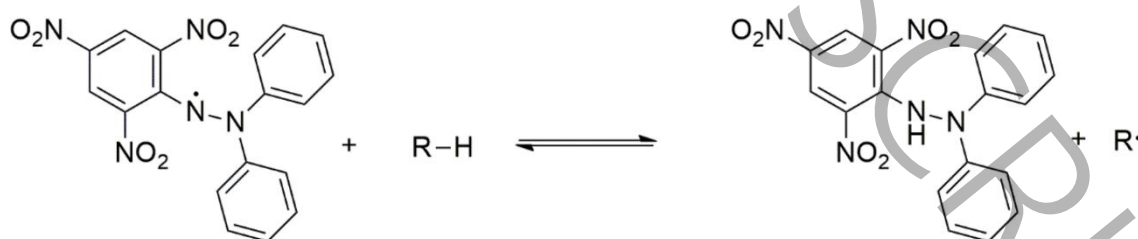
⁶ Beta-carotene



شکل ۳ - روش‌های ارزیابی خواص یا ظرفیت آنتی‌اکسیدانی مواد.

Figure 3. Methods for evaluating the antioxidant properties or capacity of materials.

یکی از روش‌های رایج برای ارزیابی خواص آنتی‌اکسیدانی نانوذرات، سنجش DPPH است. DPPH (۲، ۲-دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل) یک رادیکال آزاد پایدار با رنگ بنفش است که با اهداکنندگان هیدروژن^۱ واکنش می‌دهد (شکل ۴). وجود الکترون‌های آزاد در سراسر مولکول از تشکیل دایمر جلوگیری می‌کند و به حفظ رنگ متمایز DPPH با حداکثر جذب حدود ۵۲۰ نانومتر در طیف‌های UV/Vis کمک می‌کند. پس از واکنش، شکل رادیکال DPPH به شکل احیا شده خود، DPPH (شکل هیدرازین) تبدیل می‌شود که منجر به تغییر رنگ از بنفش به زرد کم رنگ می‌شود. میزان ناپدید شدن رنگ بنفش نشان‌دهنده غلظت آنتی‌اکسیدانی است [۲۱]. تکنیک DPPH برای ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره مزایا و معایبی دارد. ساده و کارآمد بودن تکنیک DPPH از مزیت‌های بررسی این روش می‌باشد اما استفاده از تکنیک‌هایی مانند ORAC یا ABTS ارزیابی کامل‌تری ارائه می‌دهد. در تحقیق حاضر، جهت مقایسه تحقیقات مختلف از مطالعاتی که از تکنیک DPPH (به دلیل رایج بودن) استفاده کرده‌اند، بهره گرفته شده است [۲۲].



شکل ۴ - واکنش رادیکال DPPH با دهنده‌های هیدروژن [۲۲].

¹ Hydrogen Donor

Figure 4. The Reaction of DPPH Radical with Hydrogen Donors[22].

۳-۲- کاربرد نانوذرات نقره از دید خاصیت آنتی اکسیدان

نانوذرات نقره به دلیل خواص آنتی اکسیدانی و کاهش رادیکال های آزاد، در کاربردهای گسترده ای مانند درمان آسیب های ناشی از استرس اکسیداتیو و کاهش التهابات مزمن مورد استفاده قرار می گیرند [۲۳]. نانوذرات نقره با ظرفیت بالای خود در مهار رادیکال های آزاد، می توانند در درمان بیماری های مزمن ناشی از استرس اکسیداتیو مانند بیماری های قلبی و سرطان مفید باشند. نانوذرات نقره می توانند به عنوان افزودنی در داروها به کار روند تا از اکسیداسیون ترکیبات دارویی ناپایدار جلوگیری کنند و پایداری آنها را افزایش دهند. همچنین، به عنوان آنتی اکسیدان ها به افزایش ماندگاری مواد غذایی کمک می کنند و در بسته بندی مواد غذایی برای افزایش ماندگاری و جلوگیری از رشد میکروب ها به کار گرفته می شوند [۲۴]. در محصولات آرایشی و بهداشتی، نانوذرات نقره می توانند به عنوان یک جزء فعال در کرم های ضد چروک استفاده شوند تا با تقویت سیستم دفاعی پوست، از تخریب سلولی ناشی از رادیکال های آزاد جلوگیری کنند [۲۵]. نانوذرات نقره می توانند با جلوگیری از پراکسیداسیون لیپیدها و تخریب پروتئین ها به حفظ یکپارچگی غشاهای سلولی کمک کنند. در صنعت غذایی، نانوذرات نقره می توانند به عنوان بخشی از بسته بندی ها مورد استفاده قرار گیرند. این نانوذرات با محافظت از مواد غذایی در برابر اکسیداسیون، کیفیت و تازگی آنها را افزایش می دهند و در نتیجه به کاهش ضایعات و افزایش ماندگاری مواد غذایی کمک می کنند [۲۶]. در تصفیه آب، نانوذرات نقره با حذف آلودگی های میکروبی و آلی از آب با استفاده از خواص کاتالیزوری و ضدباکتریایی می توانند در فیلترهای تصفیه آب برای حذف آلاینده های اکسیداتیو و میکروارگانیسم ها استفاده شوند. این امر منجر به بهبود کیفیت آب و افزایش ایمنی مصرف آب می شود [۲۷]. نانوذرات نقره قادر به تولید گونه های فعال اکسیژنی (ROS^1) در مقادیر کنترل شده هستند. ROS ها می توانند به عنوان پیام رسان های سلولی^۲ عمل کرده و فرآیندهایی مانند تکثیر و تمایز سلولی^۳ را تنظیم کنند. توانایی نانوذرات نقره در تولید گونه های فعال اکسیژنی در مقادیر کنترل شده می تواند در طراحی درمان های هدفمند سرطان مفید باشد. فعالیت آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده به روش سبز، به دلیل وجود پوشش متابولیت های ثانویه گیاهی روی سطح نانوذرات، می تواند به کاهش استرس اکسیداتیو در سلول ها کمک کند و نقش مهمی در کاربردهای زیستی و پزشکی ایفا نماید. این فعالیت آنتی اکسیدانی علاوه بر محافظت از سلول ها در برابر آسیب های اکسیداتیو، می تواند به بهبود اثرات درمانی نانوذرات کمک کند. به عنوان مثال، استفاده از نانوذرات نقره می تواند سبب تولید مقادیر کنترل شده ROS جهت تخریب سلول های سرطانی با آسیب کمتر به سلول های سالم شوند [۲۸]. همچنین، نانوذرات نقره در واکنش های شیمیایی به عنوان کاتالیزورهای کارآمد و قابل بازیافت استفاده می شوند. [۲۸].

۴-۲- مکانیزم عملکرد نانوذرات نقره به عنوان اکسیدان و آنتی اکسیدان

نانوذرات نقره دارای خواص الکترونیک و ریزساختاری بسیار بالا هستند که قادر به احیا و یا اکسیداسیون ترکیبات موجود در محیط هستند. نانوذرات به دلیل سطح ویژه بالا فعالیت کاتالیستی بالایی دارند و فرصت های بیشتری را برای تعامل با مولکول ها و سطوح بیولوژیکی فراهم می کنند. سطح فعال نانوذرات، اندازه نانوذرات، فتواکتیواسیون (حساسیت به نور)^۴، انحلال یون های فلزی و تعامل نانوذرات با بیومولکول ها از ویژگی های مهمی هستند که منجر به تولید گونه های فعال اکسیژنی توسط نانوذرات نقره می شوند. علاوه بر تعامل با غشای سلولی، نانوذرات نقره می توانند به درون سلول ها وارد شوند. در بسیاری از موارد، نقره به صورت نیمه یونی از مرکز نانوذرات جدا شده و گونه های فعال اکسیژنی را تولید کنند. از آنجایی که نانوذرات نقره به طور مستقیم خاصیت سیتوتوکسیک^۵

¹ Reactive Oxygen Species

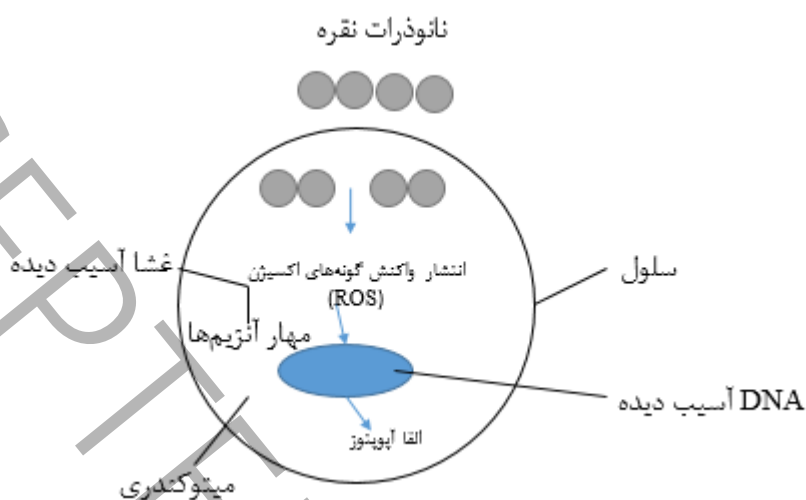
² cell signaling

³ cell differentiation

⁴ Photoactivation

⁵ Cytotoxic

دارند، ROS تولید شده از این نانوذرات نیز دارای خواص سیتوتوکسیک است و می‌تواند منجر به آپوپتوز^۱ (مرگ سلولی)، آسیب به غشا^۲، مهار آنزیم‌ها^۳ و دیگر اثرات مضر شود (شکل ۵) [۲۹].



شکل ۵ - مکانیزم نانوذرات نقره به عنوان اکسیدان [۲۹].

Figure 5. Mechanism of Silver Nanoparticles as an Oxidizing Agent[29].

هنگامی که نانوذرات نقره با پروتئین‌های غشایی حاوی گوگرد، آنزیم‌ها و پروتئین‌های متصل به غشاء تعامل می‌کنند، آنزیم‌ها و پروتئین‌های متصل به غشا، فعالیت خود را از دست می‌دهند. نانوذرات نقره با حمله به غشا سلولی می‌توانند زنجیره تنفسی را مختل کرده و تولید انرژی را کاهش دهند. این تغییرات در غشا موجب کاهش نفوذپذیری و آسیب به سلامت غشا شده و در نتیجه عملکرد سلول را به خطر می‌اندازند. وقتی که نانوذرات نقره در معرض رطوبت یا مواد آلی قرار می‌گیرند، یون‌های نقره مانند Ag^+ آزاد می‌شوند. این یون‌ها به عنوان اکسیدان عمل کرده و با گروه‌های فعال موجود در مولکول‌ها و کمپلکس‌های بیولوژیکی واکنش می‌دهند. به همین دلیل، نانوذرات نقره با واکنش با گروه‌های کربوکسیلات^۴، سولفید^۵، فنول^۶ و آمین‌ها^۷ قادرند تا فرایندهای اکسیداسیون مختلفی را به وجود آورند [۳۰-۳۱]. تولید گونه‌های فعال اکسیژنی (ROS) درون سلول‌ها پس از ورود نانوذرات به سلول و آزادسازی آن‌ها منجر به افزایش سطوح ROS در میتوکندری، کاهش سطح ATP (عامل جریان در چرخه اسیدهای تری‌کربوکسیلیک (TCA)) و تخریب کاردیولیپین^۸ (فسفولیپیدهای ضروری برای عملکرد میتوکندری) می‌شود [۲۲-۲۳]. عوامل مهم در تولید ROS توسط نانوذرات شامل سطح واکنش‌پذیر نانوذرات با گروه‌های پرواکسیدانی، فعال‌سازی سطحی اکسید-احیایی در نانوذرات بر پایه فلزات و تعاملات بین ذرات و سلول‌ها می‌باشند (شکل ۶) [۳۱].

¹ Apoptosis

² Membrane injury

³ Enzyme inhibition

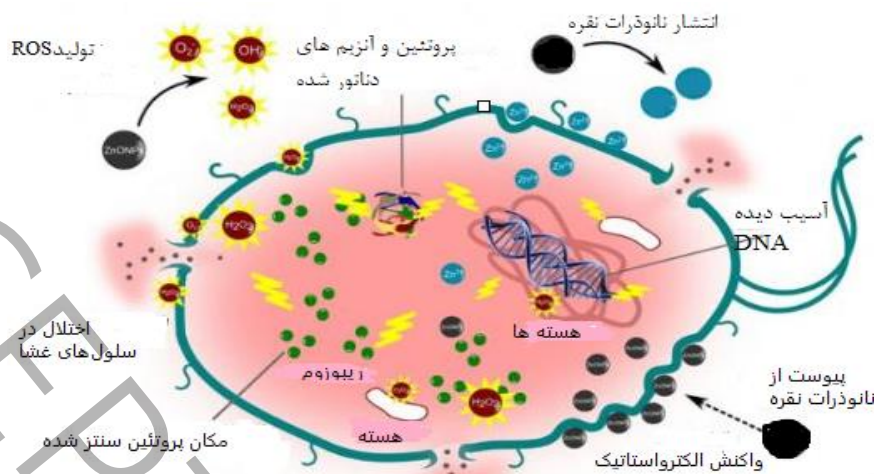
⁴ Carboxylate

⁵ Sulfide

⁶ Phenol

⁷ Amines

⁸Cardiolipin



شکل ۶ - طرح شماتیک مکانیسم عملکرد نانوذرات به عنوان اکسیدان [۳۱].

Figure 6. Schematic diagram of the mechanism of action of nanoparticles as antioxidants [31].

مکانیسم عملکرد نانوذرات به عنوان اکسیدان شامل چند مرحله شامل تولید رادیکال ها، انتقال الکترون، تشکیل رادیکال ها و اکسیدان ها و واکنش نهایی است [۳۰، ۳۲]. سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره های گیاهی و میکروارگانیسم ها شامل مکانیسم های فیزیکی و شیمیایی است که شامل احیای یون های نقره، تشکیل هسته های اولیه، رشد و پایداری نانوذرات است. در عصاره های گیاهی، ترکیباتی مانند فلاونوئیدها، پلی فنول ها، تانن ها، آلکالوئیدها و ترپن ها دارای گروه های عاملی هیدروکسیل ($-OH$) و کربونیل ($C=O$) هستند که به عنوان عوامل احیا کننده عمل کرده و الکترون هایی را برای احیای یون های نقره فراهم می کنند. این فرآیند منجر به احیا Ag^+ به Ag^0 (نقره فلزی) می شود که پایه ای برای تشکیل نانوذرات است [۳۳]. در میکروارگانیسم ها از جمله باکتری ها، قارچ ها و جلبک ها، ترکیبات زیستی از جمله آنزیم های احیا کننده (مانند نیترات ردوکتاز و نادرید هیدروژناز)، پروتئین ها و پپتیدهای خارج سلولی، نقش مهمی در احیای یون های نقره دارند. این آنزیم ها از طریق انتقال الکترون باعث تبدیل Ag^+ به Ag^0 می شوند. نیترات ردوکتاز در برخی باکتری ها به طور مستقیم نیترات نقره را احیا کرده و یون نقره فلزی را تولید می کند و مکانیسم هسته زایی همگن اتفاق می افتد. با گذشت زمان، نانوذرات نقره بزرگ تر و پایدارتر تشکیل می شوند که عوامل پایدار کننده موجود در عصاره های گیاهی یا متابولیت های میکروارگانیسم ها از رشد بی رویه و تجمع نانوذرات جلوگیری می کنند. ترکیبات زیستی مانند پروتئین ها، پلی ساکاریدها و لیپیدها با ایجاد لایه ای محافظ در اطراف نانوذرات، مانع از برخورد و چسبیدن آن ها به یکدیگر شده و باعث توزیع یکنواخت نانوذرات می شوند [۳۴]. گروه های عاملی زیستی موجود در عصاره های گیاهی و میکروبی مانند $-OH$ ، $-COOH$ ، $-NH_2$ و $-SH$ نقش کلیدی در کنترل مورفولوژی و پایداری نانوذرات دارند. این گروه ها با سطح نانوذرات نقره برهم کنش داده و یک لایه پوششی تشکیل می دهند که از تجمع و رسوب آن ها جلوگیری می کند. به عنوان مثال، پلی فنول ها و فلاونوئیدها در عصاره های گیاهی از طریق پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی به سطح نانوذرات متصل شده و به عنوان عوامل پایدار کننده عمل می کنند. در مورد میکروارگانیسم ها، پوشش دهی سطح نانوذرات توسط پروتئین ها و پلی ساکاریدهای زیستی مانع از تشکیل تجمعات بزرگ شده و باعث افزایش پایداری آن ها در محیط های زیستی و آبی می شود [۳۵]. میکروارگانیسم ها از آنزیم های بیولوژیکی و پروتئین های خارج سلولی برای احیای یون های نقره استفاده می کنند. علاوه بر این، در برخی میکروارگانیسم ها، سنتز نانوذرات به صورت درون سلولی (داخل سلول) و برون سلولی (خارج از سلول) انجام می شود، در حالی که در عصاره های گیاهی فرآیند کاملاً برون سلولی است [۱۵].

سمیت زیستی نانوذرات، به‌ویژه نانوذرات نقره، یکی از چالش‌های اساسی در کاربردهای زیست‌پزشکی و محیط‌زیستی محسوب می‌شود. تحقیقات نشان داده‌اند که آزادسازی یون‌های نقره و تولید گونه‌های فعال اکسیژن در اثر برهم‌کنش نانوذرات نقره با سلول‌ها می‌تواند منجر به آسیب به غشای سلولی، اختلال در عملکردهای حیاتی سلول و در نهایت سمیت زیستی شود. یکی از عوامل اصلی در سمیت نانوذرات نقره، خاصیت اکسیدکنندگی بالای یون‌های نقره است که می‌تواند منجر به تخریب ساختارهای زیستی، اختلال در مسیرهای متابولیکی و افزایش استرس اکسیداتیو شود [۳۵]. همچنین، سمیت نانوذرات نقره می‌تواند با تجمع در بافت‌های مختلف و برهم‌کنش با سیستم‌های زیستی پیچیده، مشکلات طولانی‌مدتی را ایجاد کند. مطالعات نشان داده‌اند که تجمع نانوذرات نقره در اندام‌هایی مانند کبد، کلیه، ریه و مغز می‌تواند منجر به التهاب مزمن، تخریب بافتی و اختلال در عملکرد اندام‌ها شود. علاوه بر این، اثرات مخرب این نانوذرات بر میکروبیوم بدن و اکوسیستم‌های زیستی نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا می‌توانند تعادل میکروبی را بر هم زده و تأثیرات منفی بر سلامت انسان و محیط‌زیست داشته باشند. برای کاهش سمیت نانوذرات نقره، رویکردهای متعددی پیشنهاد شده است [۳۶]. اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از پوشش‌های زیست‌سازگار مانند پلیمرهای آلی (مانند پلی‌اتیلن گلیکول)، پپتیدها و آنتی‌بادی‌ها می‌تواند از آزادسازی کنترل‌نشده یون‌های نقره جلوگیری کرده و تعاملات نامطلوب با سلول‌ها را کاهش دهد. علاوه بر این، ترکیب نانوذرات نقره با مواد زیستی در قالب نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند تولید ROS را محدود کرده و سمیت زیستی را کاهش دهد. کنترل دقیق شرایط سنتز، از جمله pH، دما، زمان واکنش و غلظت پیش‌ماده‌ها نیز می‌تواند منجر به تولید نانوذراتی با خواص سطحی کنترل‌شده و فعالیت سمی کمتر شود. در نهایت، استفاده از روش‌های سنتز سبز با بهره‌گیری از عصاره‌های گیاهی و میکروارگانیسم‌ها، که دارای ترکیبات تثبیت‌کننده و آنتی‌اکسیدانی طبیعی هستند، می‌تواند نقش مهمی در کاهش سمیت نانوذرات نقره ایفا کند. این روش‌ها علاوه بر افزایش پایداری نانوذرات، دوستدار محیط زیست می‌باشند [۳۷].

پایداری نانوذرات نقره یکی از چالش‌های اساسی استفاده از نانوذرات در مقیاس صنعتی است. در محیط‌های آبی، نانوذرات نقره به دلیل برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای مستعد تجمع^۱ هستند که این فرآیند می‌تواند موجب کاهش یکنواختی پراکندگی^۲ آن‌ها و در نتیجه تغییر در خواص فیزیکوشیمیایی آن‌ها شود. علاوه بر این، ناپایداری این نانوذرات اغلب با آزادسازی یون‌های نقره (Ag^+) همراه است که نه تنها ویژگی‌های درمانی نانوذرات را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بلکه خطرات زیست‌محیطی آن‌ها را نیز افزایش می‌دهد [۳۸]. از این‌رو، حفظ پایداری نانوذرات نقره نه تنها برای افزایش اثربخشی درمانی آن‌ها، بلکه برای کاهش اثرات زیان‌بار نانوذرات نقره بر سلول‌های زنده و محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار است. به‌منظور بهبود پایداری نانوذرات نقره، راهکارهای متعددی پیشنهاد شده است. یکی از روش‌های مؤثر، اصلاح سطح نانوذرات با پوشش‌های آلی یا پلیمری مانند پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) است که از تجمع سریع نانوذرات جلوگیری کرده و آزادسازی کنترل‌نشده یون‌های نقره را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، استفاده از ترکیبات زیست‌سازگار مانند پپتیدها، آنتی‌بادی‌ها و پلی‌ساکاریدها می‌تواند جذب نامطلوب پروتئین‌ها را کاهش داده و پایداری نانوذرات را در محیط‌های فیزیولوژیکی بهبود بخشد. همچنین، تلفیق نانوذرات نقره در ساختارهای نانوکامپوزیتی با مواد زیستی طبیعی یا سنتزی، رویکرد دیگری برای جلوگیری از تجزیه سریع و کنترل میزان انتشار یون‌های Ag^+ است. علاوه بر روش‌های مهندسی سطح، کنترل دقیق پارامترهای سنتز مانند pH، دما، زمان واکنش و غلظت پیش‌ماده‌ها نقش مهمی در دستیابی به نانوذرات با ویژگی‌های سطحی پایدار و حداقل فعالیت سمی دارد. همچنین، سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره‌های گیاهی و میکروارگانیسم‌ها که دارای ترکیبات تثبیت‌کننده و آنتی‌اکسیدانی طبیعی هستند، می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی پایداری این نانوذرات را افزایش داده و خطرات زیست‌محیطی آن‌ها را کاهش دهد [۳۹].

¹ Aggregation

² Dispersion

۳- واسطه‌های سنتز در تهیه نانوذرات حاوی خاصیت آنتی‌اکسیدان

بر اساس تحقیقات انجام شده، سنتز نانوذرات نقره با استفاده از گیاهان و میکروارگانیسم‌ها از نظر زیست‌محیطی به‌عنوان یک روش پایدار و ایمن شناخته می‌شود، زیرا برخلاف روش‌های شیمیایی و فیزیکی، تأثیرات منفی کمتری بر محیط‌زیست دارد. علاوه بر کاهش استفاده از مواد شیمیایی سمی، روش‌های زیستی میزان تولید پسماندهای خطرناک را کاهش می‌دهد. در روش‌های شیمیایی، یون‌های فلزی باقی‌مانده، ترکیبات آلی فرار و رسوبات ناخواسته تولید می‌شوند که نیازمند فرآیندهای پیچیده و پرهزینه برای مدیریت و تصفیه هستند [۴۰]. در مقابل، محصولات جانبی روش‌های زیستی عمدتاً شامل ترکیبات طبیعی و غیرسمی هستند که به راحتی در محیط‌زیست تجزیه می‌شوند و اثرات نامطلوبی بر اکوسیستم‌های آبی و خاکی ندارند. یکی دیگر از جنبه‌های مهم، مصرف انرژی در فرآیندهای مختلف سنتز نانوذرات است. روش‌های فیزیکی مانند تبخیر حرارتی و لیزر ابلیشن^۱ به دماهای بالا (۴۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و تجهیزات پیچیده نیاز دارند که باعث افزایش مصرف انرژی و هزینه‌های عملیاتی می‌شود. روش‌های شیمیایی نیز معمولاً نیازمند حرارت‌دهی و فرآیندهای کنترل‌شده‌ای هستند که مصرف انرژی متوسطی دارند. در مقابل، روش‌های زیستی اغلب در دمای اتاق و شرایط اتمسفری انجام می‌شوند و نیاز به مصرف انرژی بسیار کمتری دارند که این امر به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و اثرات زیست‌محیطی منفی کمک می‌کند. انتشار گازهای آلاینده یکی دیگر از معیارهای مهم در ارزیابی تأثیرات زیست‌محیطی روش‌های مختلف سنتز نانوذرات نقره است. در روش‌های فیزیکی میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند CO₂ و NO_x بسیار بالا است [۴۱]. در روش‌های شیمیایی، واکنش‌های حرارتی و اکسیداسیون می‌توانند باعث انتشار گازهای آلاینده شوند، هرچند که میزان آن در مقایسه با روش‌های فیزیکی کمتر است. در روش‌های زیستی، به دلیل انجام واکنش‌ها در محیط‌های آبی و دمای پایین، انتشار گازهای آلاینده تقریباً ناچیز بوده و این روش از نظر محیط‌زیستی برتری قابل توجهی دارد. برای درک بهتر تفاوت‌های زیست‌محیطی روش‌های مختلف، مقایسه کمی آن‌ها می‌تواند به ارائه یک دیدگاه جامع کمک کند. در روش‌های فیزیکی مصرف انرژی به‌طور متوسط ۴۰۰-۱۰۰۰ کیلوژول بر گرم نانوذرات است، در حالی که این مقدار برای روش‌های شیمیایی و زیستی به ترتیب ۲۰۰-۵۰۰ کیلوژول بر گرم و کمتر از ۵۰ کیلوژول بر گرم انرژی است که نشان‌دهنده کارایی بالاتر روش‌های زیستی است. از نظر میزان تولید پسماند سمی، روش‌های شیمیایی بیشترین مقدار پسماند را تولید می‌کنند، در حالی که روش‌های فیزیکی میزان متوسطی دارند و روش‌های زیستی کمترین مقدار پسماند سمی را ایجاد می‌کنند. همچنین، از نظر انتشار گازهای آلاینده، روش‌های فیزیکی دارای بیشترین میزان انتشار، روش‌های شیمیایی دارای میزان متوسط و روش‌های زیستی دارای حداقل میزان انتشار گازهای آلاینده هستند. در کل، روش‌های زیستی سنتز نانوذرات نقره به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی سمی، کاهش تولید پسماندهای خطرناک، مصرف انرژی پایین و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، یک روش پایدار و سازگار با محیط‌زیست محسوب می‌شوند. این ویژگی‌ها، همراه با امکان تولید نانوذرات با ویژگی‌های کنترل‌شده، روش‌های زیستی را به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای روش‌های سنتی شیمیایی و فیزیکی مطرح می‌سازد [۴۲].

چنانچه قبلاً اشاره شد، سنتز سبز دارای روش‌ها یا مسیرهای مختلفی است که تفاوت این روش‌ها عمدتاً در واسطه مورد استفاده است. در روش سنتز سبز عمدتاً خواص آنتی‌اکسیدان، آنتی‌فارچ و آنتی‌باکتریال نانوذرات نقره مورد بررسی قرار گرفته است [۴۳-۴۷]. واسطه‌های سنتز سبز شامل عصاره گیاهان، باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها هستند که در ادامه عملکرد هر کدام به تفکیک مورد بررسی قرار گرفته است.

۳-۱- عصاره گیاهان

عصاره‌های گیاهی حاوی ترکیبات فعال زیستی متعددی مانند آلکالوئیدها^۲، فلاونوئیدها، ترپنوئیدها^۳، تانن‌ها^۴، ساکاریدها، فنل‌ها^۱، ویتامین‌ها و همچنین آنزیم‌های مختلف، اسیدهای آمینه و پروتئین‌ها هستند. به دلیل وجود بیومولکول‌های فعال در عصاره‌های

¹ Laser ablation

² Alkaloids

³ Terpenoids

⁴ Tannins

گیاهی، سنتز نانوذرات نقره با استفاده از گیاهان پایدارتر و آسان‌تر است. در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی برای سنتز سبز نانوذرات نقره با قسمت‌های مختلف گیاهان مانند میوه‌ها، دانه‌ها، ریشه‌ها، گل‌ها، ساقه‌ها، برگ‌ها، پوست و غیره انجام شده است [۴۸-۵۰].

خلیل^۲ و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره تهیه‌شده از عصاره برگ تمشک زرد هیمالیا^۳ پرداختند. با استفاده از تکنیک DPPH، آن‌ها دریافتند که اندازه نانوذرات حدود ۲۱/۴۳ نانومتر بوده و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها ۵۰ درصد است [۲۹]. در یک مطالعه مشابه، فیگورید^۴ و همکاران نانوذرات نقره را با استفاده از عصاره خارخاسک^۵ تولید کردند و نتایج این تحقیق نشان داد که درصد فعالیت آنتی‌اکسیدانی این نانوذرات ۸۳/۶ درصد بوده است [۵۱]. در تحقیقی دیگر، یوسف و همکاران سنتز نانوذرات نقره را با استفاده از عصاره‌های آبی، متانولی و اتانولی بومادران انجام دادند که نتایج حاکی از آن است که نانوذرات به ترتیب دارای اندازه‌های ۲۰/۷۷، ۱۴/۲۷ و ۱۸/۵۳ نانومتر بوده و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها به ترتیب ۶۰، ۸۵ و ۸۰ درصد بوده است. بر اساس نتایج، نانوذرات سنتز شده با عصاره متانولی نسبت به عصاره‌های اتانولی و آبی دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری بودند [۵۲]. سکو^۶ و همکاران با استفاده از صمغ کنداگوگو کربوکسی متیله^۷ به سنتز نانوذرات نقره پرداختند. نتایج نشان داد که اندازه نانوذرات ۹ نانومتر بوده و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها ۶۴/۹ درصد است [۵۳]. والسلام^۸ و همکاران نیز به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره برگ تروپائولوم ماجوسال^۹ پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد که اندازه نانوذرات در محدوده ۳۵-۵۵ نانومتر بوده و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها ۵۲/۵ درصد است [۵۴]. خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده از عصاره میوه گارسینیا ایندیکا^{۱۰} بررسی شد و مشخص گردید که نانوذرات با ابعاد ۵-۳۰ نانومتر دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی ۵۰ درصد می‌باشند [۵۵]. در نهایت، مطالعه اسمارت^{۱۱} و همکاران نشان داد که نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره فلفل دلمه‌ای دارای اندازه‌ای بین ۳۰-۸۰ نانومتر بوده و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها ۸۳ درصد است [۵۶].

عصاره گیاهان دارویی سرشار از انواع آنتی‌اکسیدان‌ها مانند پلی‌فنل‌ها و فلاونوئیدها است. نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره‌های گیاهی، به دلیل جذب بالای آنتی‌اکسیدان‌ها از عصاره‌ها، دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بیشتری هستند. نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان دارویی می‌توانند به دلیل داشتن خاصیت بالای آنتی‌اکسیدانی در درمان بیماری‌ها مفید واقع شوند. در جدول ۲ خلاصه‌ای از مهم‌ترین عصاره گیاهان مورد استفاده در سنتز سبز نانوذرات نقره همراه با اندازه، شکل و خاصیت آنتی‌اکسیدان آن‌ها آورده شده است. در چند مورد از تحقیقات [۵۸، ۶۱، ۷۱] خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات سنتز شده با عصاره گیاهان بالای ۹۵ درصد است که می‌تواند نانوذرات سنتز شده مناسبی جهت کاربرد در صنعت پزشکی و محیطی زیستی باشد. کمترین خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره با عصاره بومادران به میزان ۶۰ درصد بوده است.

جدول ۲. عصاره‌های گیاهان مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای سنتز نانوذرات دارای خاصیت آنتی‌اکسیدان.

Table 2. Plant extracts used as mediators for nanoparticle synthesis have antioxidant properties.

شماره	نوع گیاه	اندازه نانوذرات	شکل نانوذرات	درصد آنتی‌اکسیدان	منبع
۱	عصاره آبی بومادران ^{۱۲}	۲۰/۷۷	کروی	۶۰	[۵۲]

¹ Phenols

² Khalil

³ novel Rubus ellipticus

⁴ Figueiredo

⁵ Tribulus terrestris

⁶ Seku

⁷ Carboxy Methylated Kandagogo gum

⁸ Valsalam

⁹ Tropaeolum majus L.

¹⁰ Garcinia indica

¹¹ Samrot

¹² Yarrow (Achillea millefolium)

	۸۰	مستطیلی	۱۸,۵۳	عصاره اتانولی بومادران	
	۸۵	مکعبی	۱۴,۲۷	عصاره متانولی بومادران	
[۵۳]	۶۴,۹	کروی	۹	عصاره صمغ کنداگوگو کربوکسی متیله ^۱	۲
[۵۷]	۷۰	کروی	۹,۶۲-۵,۱۴	عصاره ضایعات انگور ^۲	۳
[۵۸]	۹۷	کروی	۴۶,۹۸	عصاره بذر کتان	۴
[۵۹]	۶۶,۷۳	کروی	۴۵-۱۷	عصاره گل جانثروفا اینترگیم ژاک ^۳	۵
[۶۰]	۸۵	کروی	۵۰-۲۰	عصاره اسطوخودوس استوکاس ^۴	۶
[۶۱]	۱۰۰	کروی	۷۳۰-۳۳۰	عصاره کورومین	۷
	۷۷	کروی	التراسوند ۴۰	عصاره	
[۶۲]			مغناطیسی ۲۰	دانه شنبلیله	۸
[۶۳]	۷۸	کروی	۵۰-۴۰	عصاره آویشن کوتسیانوس ^۵	۹
[۶۴]	۶۵,۷۲	کروی	۸۵-۲۰	عصاره آبی برگ‌های کاسیا آلتا ^۶	۱۰
[۶۵]	۷۹	کروی	۲۰	عصاره براسیکا اولراسه (کلم بروکلی ایتالیا) ^۷	۱۱
[۶۶]	۸۳,۹۴	کروی	۲۴	عصاره برگ کالوفیلوم تومنوزوم ^۸	۱۲
[۶۷]	۵۷,۸۹	کروی	۱۰۰	عصاره سرخس	۱۳
[۶۸]	۲۱	کروی	۹۰-۶۰	عصاره گیاه سیسوس آرنوتیان ^۹	۱۴
[۶۹]	۹۲,۷۳	کروی	۸۰-۲۰	عصاره پرپلا فروتسنس ^{۱۰}	۱۵
[۷۰]	۸۵	کروی	۲۸,۵-۶,۴۴	عصاره دانه کاسیای غربی ال ^{۱۱}	۱۶
[۷۱]	۹۵,۴۲	کروی	۶۰-۱۰	عصاره لیسیوم شاولی ^{۱۲}	۱۷
[۷۲]	۶۱,۰۳	کروی	۲۹,۵۸-۱۴,۶۱	عصاره دانه بیکسا اورنال ^{۱۳}	۱۸
[۷۳]	۹۲,۱۸	کروی	۲۵	عصاره برگ هیبیسکوس تیلیاستوس ال ^{۱۴}	۱۹

* روش بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات در مطالعات مورد بررسی روش DPPH بوده است.

۳-۲- باکتری

فرآیند سنتز باکتریایی یک روش بیوسنتز است که در آن باکتری‌ها از طریق فرآیندهای متابولیکی خود منجر به سنتز نانوذرات می‌شوند. نتایج مطالعه شاه^{۱۵} و همکاران در بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره سنتز شده از پلانتگو لانتولا^{۱۶} با استفاده از تکنیک DPPH نشان داد که اندازه نانوذرات بین محدوده ۲۳-۳۰ نانومتر و دارای خاصیت آنتی‌اکسیدان برابر ۱۶/۸۵ درصد بوده است

¹ Carboxymethylated Kadam gum

² Grapevine Waste

³ Jatropha integerrima Jacq. flower

⁴ Lavandula stoechas

⁵ Thymus kotschyanus

⁶ leaves of Cassia alata

⁷ Brassica oleracea

⁸ diverse varieties of Cannabis sativa leaf

⁹ Cissus arnotiana plant extrac

¹⁰ Acid-Rich Perilla frutescens

¹¹ Cassia occidentalis L. seed

¹² Lycium shawii

¹³ Bixa Orellana Seed

¹⁴ Hibiscus tiliaceus L

¹⁵ Shah

¹⁶ Plantago lanceolata

[۷۴]. بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری *تری‌کودرما هارزیانوم*^۱ نشان داد که اندازه نانوذرات برابر ۲۱/۴۹ نانومتر و خاصیت آنتی‌اکسیدان ۸۳/۳ درصد است [۷۵]. در تحقیقات مهدیوسف^۲ و همکاران، از باکتری *لاکتوباسیلوس پلانتاروم* TA4^۳ برای سنتز نانوذرات نقره استفاده شد که بر اساس یافته‌های تحقیق، اندازه نانوذرات نقره برابر ۱۴ نانومتر و خاصیت آنتی‌اکسیدان برابر ۶۰ درصد بوده است [۷۶]. تحقیقات عبدلحم جابر^۴ و همکاران منجر به تولید نانوذرات نقره با خاصیت آنتی‌اکسیدانی ۸۵/۳ درصد از باکتری *لاکتوباسیلوس گاسری*^۵ شده است [۷۷]. تاکنون مطالعات محدودی در زمینه سنتز نانوذرات با استفاده از باکتری‌ها انجام شده است؛ این موضوع می‌تواند در تحقیقات آینده مورد توجه بیشتری قرار گیرد. در جدول ۳ خلاصه‌ای از مهم‌ترین باکتری‌های مورد استفاده در سنتز سبز نانوذرات نقره همراه با اندازه، شکل و خاصیت آنتی‌اکسیدان آن‌ها آورده شده است. بیشترین خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری *لاکتوباسیلوس گاسری* حاصل شده است که به میزان تقریبی ۸۵ درصد می‌باشد. اکثراً نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری‌ها کروی شکل هستند. نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری *باسیلوس* خاصیت آنتی‌اکسیدانی ۱۵ درصد از خود نشان داده است که می‌تواند مربوط به تاثیر ابعاد نانوذرات، باکتری استفاده شده و نوع نانوذرات باشد.

جدول ۳. باکتری‌های مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات دارای خاصیت آنتی‌اکسیدان.

Table 3 . Bacteria Used as Mediators for the Synthesis of Nanoparticles with Antioxidant Properties.

شماره	نوع باکتری	اندازه نانوذرات	شکل نانوذرات	درصد آنتی‌اکسیدان	منبع
۱	پلانتگو لانتکوا	۳۴-۲۶	کروی	۶۲/۴۳	[۷۴]
۲	تری‌کودرما هارزیانوم	۲۱/۴۹	کریستالی	۸۳/۳	[۷۵]
۳	لاکتوباسیلوس پلانتاروم TA4 ^۶	۱۴	کروی	۶۰	[۷۶]
۴	باسیلوس	۵۳-۴۹	کروی	۱۵	[۷۸]
۵	استرپتومایسس پارووس	۵-۲	کروی	۳۳	[۷۹]
۶	لاکتوباسیلوس پلانتاروم	۵۰-۴۰	کروی	۸۲/۹۲	[۸۰]
۷	لاکتوباسیلوس گاسری ^۷	۷۳-۵۸	کروی	۸۵/۳	[۸۱]

* روش بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات در مطالعات مورد بررسی روش DPPH بوده است.

۳-۳- جلبک

ترکیبات حاصل از آنزیم جلبک و یون‌های نقره قادرند از طریق انتقال الکترون به عنوان آنتی‌اکسیدان عمل کنند. قابلیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره به وجود ترکیبات آنزیمی در جلبک برمی‌گردد. در تحقیقات انجام شده نشان داده شده است که محیط کشت جلبک‌ها، نوع جلبک و ترکیبات موجود در جلبک در اندازه نانوذرات و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن تاثیرگذار است. استفاده از منابع جلبکی مختلف برای سنتز نانوذرات نقره نشان می‌دهد که نوع جلبک می‌تواند بر اندازه و فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات تأثیرگذار باشد. گناکانی^۸ و همکاران به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره تهیه شده از جلبک *نانوکلروپسیس*^۹ با استفاده از تکنیک DPPH پرداخته‌اند. یافته‌های تحقیق نشان داد که خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره با ابعاد ۵۷/۲۵ نانومتر ۸۰ درصد است [۸۲]. رقانواشی^{۱۰} و همکاران به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره تهیه شده از ریزجلبک *کلرلا مینوتیسیما*^{۱۱} پرداختند که

¹ *Trichoderma harzianum*

² Mohd Yusof

³ *Lactobacillus Plantarum* TA4

⁴ Abduladheem Jabbar

⁵ *Lactobacillus gasseri*

⁶ *Lactobacillus Plantarum*

⁷ *Lactobacillus gasseri*

⁸ Gnanakani

⁹ *Nannochloropsis*

¹⁰ Raghuwanshi

¹¹ *Chlorella minutissima*

اندازه و خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات به ترتیب در محدوده ۱۰-۳۰ نانومتر و ۹۱/۸ درصد است [۸۳]. سنتز نانوذرات نقره با ریز جلبک کلرلا مینوتیسیما منجر به تهیه نانوذرات با ابعاد کوچکتر و فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتر (۹۱/۸ درصد) شده است، در حالی که سنتز نانوذرات نقره با جلبک نانوکلوپسیس منجر به تهیه نانوذرات نقره با فعالیت آنتی اکسیدانی ۸۰ درصد شده است. معمولاً اندازه کوچکتر نانوذرات می تواند به سطح تماس بیشتر و در نتیجه فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتر منجر شود. در جدول ۴ انواع جلبک مورد استفاده، اندازه نانوذرات، شکل نانوذرات و خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره حاصل شده در شرایط بهینه تحقیقات ذکر شده است. کمترین خاصیت آنتی اکسیدان نانوذرات نقره سنتز شده با ریز جلبک کوالسترا آروترستیکا است که در حدود ۵۴/۲ بود. محدوده درصد خاصیت آنتی اکسیدان نانوذرات نقره بین ۵۴ تا ۹۳ درصد بوده است که نسبت به نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری که بین ۱۵ تا ۸۵ در گزارشات مختلف ثبت شده است، بیشتر می باشد.

جدول ۴. جلبک های مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات دارای خاصیت آنتی اکسیدان.

Table ۴. Algae used as mediators for the synthesis of nanoparticles with antioxidant properties.

شماره	نوع جلبک	اندازه نانوذرات	شکل نانوذرات	درصد آنتی اکسیدان	منبع
۱	تریکودرما ساتورنیسپوروم ^۱	۲۶/۵	کروی	۶۷/۵	[۸۴]
۲	جلبک دریایی اکلونیا کاوا ^۲	۴۳	کروی	۷۵	[۸۵]
۳	ریز جلبک کوالسترا آروترستیکا ^۳	۱۴/۵	هگزائال	۵۴/۲	[۸۶]
۴	جلبک های ماکرو دریایی کولرپاسرتولاریوئیدس ^۴	۴۸	کروی	۷۹	[۸۷]
۵	نانوکلوپسیس	۵۷/۲۵	کریستال	۶۰	[۸۲]
۶	کلادوفورا اس پی ^۵	۲۰-۷/۵	کروی	۶۰	[۸۸]
۷	اسیلاتوریا لیمنتیکا ^۶	۲۳/۴۸-۶/۹۳	کروی	۸۰	[۸۹]
۸	جلبک های بزرگ آنداریا پیناتیفیدا (هاروی) سورینگار ^۷	۱۴/۱-۶/۸	کروی و کریستالی	۸۰	[۹۰]
۹	ریز جلبک کلرلا مینوتیسیما	۳۰-۱۰	کروی	۹۱/۸	[۹۱]
۱۰	جلبک قهوه ای سرگاسوم والگرا ^۸	۱۶/۹۷-۶/۹۰	کروی	۹۳/۶۳	[۹۲]

* روش بررسی خاصیت آنتی اکسیدان نانوذرات در مطالعات مورد بررسی روش DPPH بوده است.

۴-۳- قارچ

قارچ های مورد استفاده در مطالعات نشان دهنده تنوع زیستی و قابلیت بالای آن ها در سنتز نانوذرات با فعالیت آنتی اکسیدانی بالا هستند. قارچ ها به دلیل دارا بودن متابولیت های ثانویه و آنزیم های خاص می توانند به عنوان کاتالیزورهای بیولوژیکی در فرآیند سنتز نانوذرات عمل کنند. در مطالعه سلیمان^۹ و همکاران جهت بررسی خاصیت آنتی اکسیدان نانوذرات نقره و طلا سنتز شده از قارچ تریکودرما ساتورنیسپوروم^{۱۰} استفاده کردند. نتایج حاکی از آن بود که فعالیت آنتی اکسیدانی نانوذرات طلا و نقره به ترتیب به ترتیب ۹۵

¹ Trichodesmium erythraeum

² marine algae Ecklonia cava

³ coelastrella aeroterrestica strain BA_Chlo4

⁴ marine macro algae Caulerpa sertularioides

⁵ Cladophora sp.

⁶ Oscillatoria limnetica

⁷ Undaria pinnatifida

⁸ Sargassum vulgare brown algae

⁹ Soliman

¹⁰ Trichoderma Saturnisporum

و ۷۵ درصد است [۹۳]. ثاکور^۱ و همکاران جهت بررسی خاصیت آنتی اکسیدان نانوذرات نقره سنتز شده با کنسرسیوم (متشکل از فیلترهای قارچی دریایی پنی سیلیوم اگزالیکوم و فوزاریوم هایناننس)^۲ استفاده کردند که نتایج نشان دهنده فعالیت آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره ۸۳/۲۵ درصد بود [۹۴]. در جدول ۵ انواع قارچ مورد استفاده، اندازه نانوذرات، شکل نانوذرات و خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره حاصل شده در شرایط بهینه تحقیقات ذکر شده است. بیشترین خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ تریکودرما ساتورنیسپوروم به میزان ۹۵ درصد می باشد. کمترین میزان خاصیت آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ تالارومایسس پورپوروزنوس به دست آمده است. مورفولوژی نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ عمدتاً کروی شکل هستند.

جدول ۵. قارچ های مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات دارای خاصیت آنتی اکسیدان.

Table 5. Fungi used as mediators for the synthesis of nanoparticles with antioxidant properties.

شماره	نوع قارچ	اندازه نانوذرات	شکل نانوذرات	درصد آنتی اکسیدان	منبع
۱	تریکودرما ساتورنیسپوروم ^۳	۷۰-۱۰	کروی	۹۵	[۹۳]
۲	آسپرژیلوس برونوویولاستوس ^۴	۰.۷-۱۵.۲۱	کروی	۶۳.۹۷	[۹۵]
۳	تریکودرما هارزیانوم ^۵	۲۱.۴۹	کروی	۶۴.۹۳	[۷۵]
۴	تالارومایسس پورپوروزنوس ^۶	۶۰-۳۰	کروی	۲۳.۵۷	[۹۶]
۵	اندوفیت پنی سیلیوم اگزالیکوم ^۷	۱۹-۱۵	کروی	۷۵	[۹۷]
۶	بوهینیا تومنوسا لین ^۸	۳۲	کروی	۹۳.۲۵	[۹۸]
۷	پنی سیلیوم اگزالیکوم ^۹	۱۱/۱۴	کروی	۶۵	[۹۴]
۸	فوزاریوم هایناننس ^{۱۰}	۷.۵۹	کروی	۷۵	[۹۴]

* روش بررسی خاصیت آنتی اکسیدان نانوذرات در مطالعات مورد بررسی روش DPPH بوده است.

۴- بحث و تحلیل

مکانیسم سنتز در این روش ها بسته به نوع واسطه سنتز (گیاه، قارچ، جلبک، یا باکتری) متفاوت است، اما به طور کلی شامل دو مرحله اصلی است: (۱) احیا بیولوژیکی Ag^0 به Ag^+ توسط ترکیبات زیست فعال (مانند فلاونوئیدها، پلی فنول ها، پروتئین ها یا آنزیم ها) و (۲) پایدارسازی نانوذرات توسط گروه های عاملی زیستی (مانند $-OH$ ، $-COOH$ ، $-NH_2$). در گیاهان، ترکیبات ثانویه نظیر فلاونوئیدها، ترپنوئیدها و آلکالوئیدها نقش عامل احیا کننده و پایدار کننده را ایفا می کنند [۱۶]. در جلبک ها، پلی ساکاریدها و پروتئین ها مسئول احیاء یون نقره و پوشش دهی نانوذرات هستند. به عنوان مثال یولوا لاکتوکا^{۱۱} و سارگاسوم موتیکوم^{۱۲} دارای گروه های عاملی مانند سولفات و کربوکسیلات هستند که در این فرآیند نقش دارند [۱۶]. در قارچ ها، آنزیم هایی مانند نیترات ردوکتاز در احیاء یون نقره دخیل اند و پروتئین های سطحی موجب پایدارسازی نانوذرات می شوند [۷۵]. در باکتری ها نیز مکانیسم مشابهی مشاهده می شود؛

¹ Thakor

² Fungal Filtrates of *Penicillium Oxalicum* and *Fusarium Hainanense*

³ trichoderma

⁴ *Aspergillus brunneoviolaceus*

⁵ *Trichoderma harzianum*

⁶ *Talaromyces purpureogenus*

⁷ endophyte *Penicillium oxalicum*

⁸ *Bauhinia Tomentosa* Linn.

⁹ *Penicillium oxalicum*

¹⁰ *Fusarium hainanense*

¹¹ *Ulva lactuca*

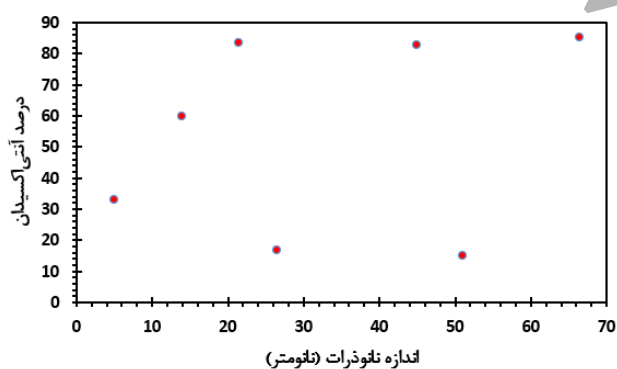
¹² *Sargassum muticum*

آنزیم‌های ردوکتاز درون سلولی و خارج سلولی باعث احیای یون نقره می‌شوند و پلی‌ساکاریدهای سطح سلولی نقش محافظتی دارند [۷۸].

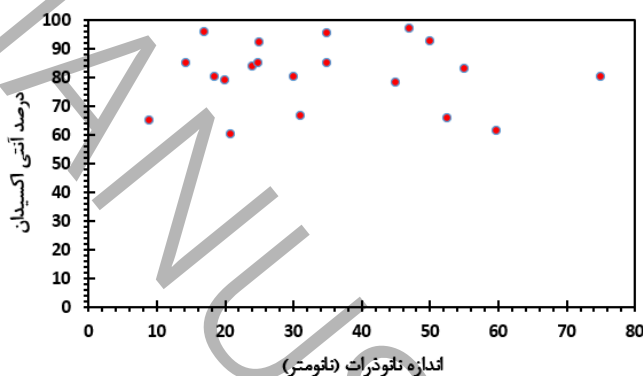
اندازه نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان، باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. در شکل ۷ مشاهده می‌شود که محدوده خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره تهیه شده با استفاده از عصاره گیاهان، جلبک، باکتری و قارچ به ترتیب در محدوده ۵۵ تا ۱۰۰، ۵۰ تا ۹۵، ۱۰ تا ۸۵ و ۳۰ تا ۹۵ است. با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان و جلبک نسبت به نانوذرات سنتز شده با باکتری و قارچ بیشتر بوده است. با توجه به شکل ۷ اندازه نانوذرت نقره و خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات سنتز شده با عصاره گیاهان در یک محدوده است.

اندازه نانوذرات نقره به ترکیبات موجود در عوامل احیاکننده و تثبیت‌کننده بستگی دارد. افزایش غلظت عواملی مانند پلیمرها می‌تواند به رشد نانوذرات نقره منجر شود و در نتیجه، اندازه آنها افزایش می‌یابد. شکل کروی نانوذرات نقره به خاصیت و ساختار شیمیایی نقره بستگی دارد. علاوه بر این، شکل کروی نانوذرات نقره باعث افزایش سطح نانوذرات در تعامل با مواد دیگر می‌شود که می‌تواند به بهبود کارایی و کاربردهای مختلف آنها در حوزه‌های مختلف، مانند کاتالیزورها، حسگرها، الکترونیک و پزشکی کمک کند. از طرف دیگر، خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره به شرایط مختلفی نظیر pH و دما بستگی دارد. قدرت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره در pH پایین‌تر (شرایط اسیدی) و دمای پایین‌تر افزایش می‌یابد.

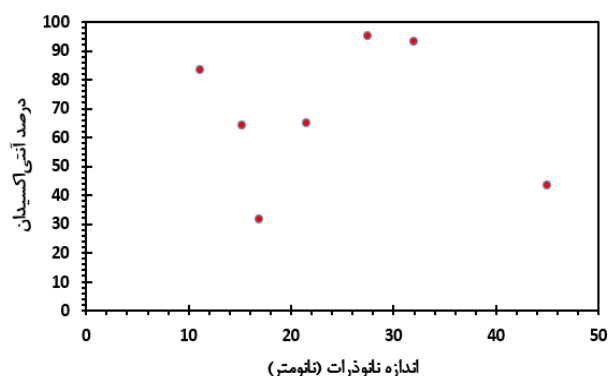
تحقیقات انجام شده در زمینه سنتز نانوذرات نقره با عصاره گیاهان و جلبک‌ها نسبت به سنتز با باکتری‌ها و قارچ‌ها بیشتر است که می‌توان به دسترس بودن گیاهان و جلبک و کشت آسان آن نسبت به قارچ و باکتری نسبت داد. سنتز با عصاره گیاهان و جلبک کمترین زمان سنتز را به خود اختصاص داده‌اند در حالی که سنتز با باکتری و قارچ نیاز به زمان بیشتر و محیط عاری از هر گونه ناخالصی‌ها دارد. سنتز نانوذرات نقره با کمک جلبک منجر به تهیه نانوذرات با اندازه کوچکتر نسبت به دیگر واسطه‌ها شده است. خاصیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک و عصاره گیاهان نسبت به نانوذرات سنتز شده با باکتری و قارچ بیشتر است.



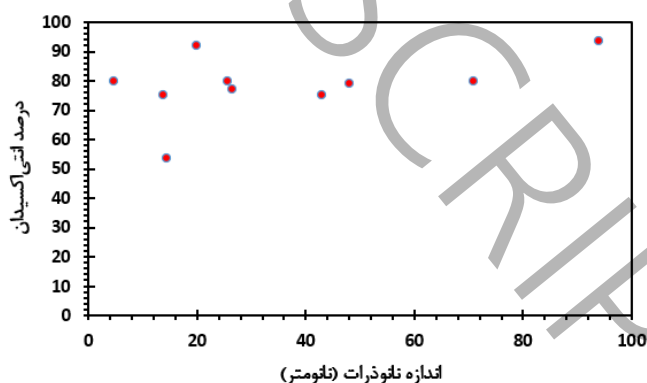
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷ - تاثیر اندازه نانوذرات تهیه شده با جلبک، قارچ، باکتری و عصاره گیاهان بر فعالیت آنتی اکسیدان نانوذرات نقره. (الف: باکتری، ب: عصاره گیاهان، ج: جلبک، د: قارچ).

Figure 7 - The effect of nanoparticle size synthesized with algae, fungi, bacteria, and plant extracts on the antioxidant activity of silver nanoparticles. (A: Bacteria, B: Plant extract, C: Algae, D: Fungi)

نانوذرات نقره به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، در مقایسه با سایر نانوذرات، برتری محسوسی از نظر کاربردهای زیستی و آنتی اکسیدانی دارند. نانوذرات نقره به دلیل فعالیت زیستی بالا، خاصیت ضدباکتریایی قوی و زیست سازگاری مناسب، در مقایسه با نانوذرات طلا و اکسید فلزی، گزینه بهتری برای کاربردهای پزشکی و دارویی محسوب می‌شوند. نانوذرات طلا با وجود فعالیت آنتی اکسیدانی بالا، از نظر هزینه و فرآیند سنتز، به‌ویژه در مقیاس صنعتی، چالش زیادی دارند. از سوی دیگر، نانوذرات اکسید فلزی، مانند اکسید روی و کبالت، هرچند دارای کاربردهای مهندسی متعددی هستند، اما نانوذرات اکسیدی علی‌رغم داشتن کاربردهای صنعتی و مهندسی، به‌اندازه نانوذرات نقره از نظر زیستی کارآمد نیستند. نانوذرات نقره در این مطالعه با طیف وسیعی از ابعاد نانوذرات و اشکال مختلف (کروی، چندضلعی و غیرهمگن) گزارش شده‌اند. در مقابل، نانوذرات طلا عمدتاً در محدوده ۱۰ تا ۴۰ نانومتر و اغلب به شکل کروی و غیرهمگن تولید شده‌اند. همچنین، نانوذرات اکسید فلزی مانند اکسید روی، کبالت، سرب و قلع در اندازه‌هایی بین ۱۹/۵ تا ۸۳/۷۴ نانومتر سنتز شده‌اند. فعالیت آنتی اکسیدانی یکی از مهم‌ترین معیارهای ارزیابی نانوذرات زیستی است. در چند تحقیق اشاره شده در جدول ۶، میزان آنتی اکسیدانی نانوذرات نقره از ۷۸/۲۴٪ تا ۹۶/۸۵٪ متغیر است که نشان‌دهنده تأثیر منبع گیاهی بر سنتز این نانوذرات است. به‌ویژه، نانوذرات نقره سنتز شده با برگ افوربیا بالاترین مقدار آنتی اکسیدانی (۹۶/۸۵٪) را نشان می‌دهند که بسیار نزدیک به مقدار بالاترین نانوذرات طلا (۹۹/۹٪) است. این در حالی است که نانوذرات اکسیدی، از جمله اکسید روی (۹۳/۲٪) و اکسید کبالت (۷۴/۸۷٪)، عمدتاً فعالیت کمتری نسبت به نانوذرات نقره و طلا دارند. در مجموع، نانوذرات نقره به دلیل فعالیت آنتی اکسیدانی بالا، زیست سازگاری و قابلیت‌های ضدباکتریایی، برتری قابل توجهی نسبت به نانوذرات دیگر دارند. این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات نقره به‌عنوان یک گزینه ایده‌آل برای کاربردهای پزشکی، دارویی و بیوتکنولوژی مطرح می‌شوند.

جدول ۶. مقایسه نانوذرات نقره با سایر نانوذرات

Table 6. Comparison of silver nanoparticles with other nanoparticles

نوع نمک فلز	منبع سنتز	شکل نانوذرات	اندازه نانوذرات	آنتی اکسیدان (%)	رفرنس
نقره	ریشه گیاه گندواش	چندضلعی	۶۴	۷۸/۲۴	[۹۹]
نقره	برگ افوربیا	شکل نامنظم	۲۰	۸۵/۹۶	[۱۰۰]
نقره	ویولا اودوراتا و اونوسماهی‌سپیدوم	کروی	۷۹/۹۲ - ۱۰۶	۸۳	[۱۰۱]
نقره	سیسوس	کروی	۳ - ۲۰	۷۷/۰۸	[۱۰۲]
نقره	گل سنا	شکل نامنظم	۵۰ - ۷۰	۵۰	[۱۰۳]
طلا	کونرسین استخراج شده از بابا آدم	کروی	۲۰ - ۴۰	۹۴/۹	[۱۰۴]
طلا	افدرا	شکل نامنظم	۱۵ - ۱۰	۹۹/۹	[۱۰۵]
طلا	پوست نارنگی	کروی	۲۶	۹۲/۷	[۱۰۶]
طلا	پوست گواوا ترش	متفاوت	۳۰	۶۷/۸	[۱۰۷]
اکسید روی	گلبرگ گل رز دمشقی	نامنظم	۴۴/۶۶ - ۸۳/۷۴	۹۳/۲	[۱۰۸]

[۱۰۹]	۷۴٫۸۷	۸۰-۸	کروی	برگ کنجدیان	اکسید کبالت
[۱۱۰]	۷۰٫۵۵	۲۵	کروی	پوست نارنگی	اکسید سریم
[۱۱۱]	۷۳٫۶۲	۱۹٫۵	چهارضلعی	برگ پسیدیوم گوجاوا	اکسید قلع
[۱۱۲]	۶۱٫۵۶	۷٫۵	کریستالی و کروی	گیاه گندواش	دی اکسید منگنز
[۱۱۳]	۶۳٫۴۵	۳۰	کروی	برگ نوی درخشان	اکسید مس
[۱۱۴]	۳۹٫۸	۴۲-۱۷	کریستالی	برگ گاوپنبه	اکسید کروم
[۱۱۵]	۷۲	۳-۱	کروی	سلمکی	پلاتین
[۱۱۶]	۸۸٫۱۵	۴۰-۳۵	همگن	بامیه	اکسید سریم
[۱۱۷]	۶۵٫۹۳	۲۰۰-۱۰۰	نامنظم	چشم خرچنگی	اکسید منیزیم
[۱۱۸]	۷۹٫۶	۷٫۴۴	نامنظم	گزنه	پلادیوم

در راستای بررسی پایداری نانوذرات نقره سنتز شده به روش سبز، مطالعاتی انجام شده که نشان دهنده پایداری حرارتی و کلئیدی مناسب نانوذرات نقره هستند. در یکی از تحقیقات، نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره برگ سکوتلاریا ملتیکاولیس^۱ دارای پایداری حرارتی مناسبی هستند. تحلیل‌های TGA و DTG بیانگر پایداری ساختاری نانوذرات در برابر دماهای بالا است. زتا پتانسیل نانوذرات نقره مقدار ۴۲٫۶- میلی‌ولت بیان‌کننده پایداری کلئیدی مناسب و جلوگیری از تجمع نانوذرات است. ابعاد نانوذرات نقره تولید شده ۲۵ نانومتر گزارش شده است [۱۱۹]. نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از قارچ تریکودرما لونقیبرایچیاتوم^۲ دارای زتا پتانسیل ۱۹٫۷- میلی‌ولت هستند. ابعاد متوسط نانوذرات تولید شده حدود ۲۴٫۴۳ نانومتر گزارش شده است [۱۲۰]. نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره جلبک کالتروپیس گیگانتی^۳ دارای زتا پتانسیل در محدوده ۲۵٫۱- تا ۴۱٫۸- میلی‌ولت هستند [۱۲۱].

جدول ۷. مقایسه پایداری نانوذرات نقره سنتز شده با روش سبز

Table 7. Comparison of the stability of silver nanoparticles synthesized by the green method

منبع	واسطه سنتز	زتا پتانسیل	نوع واسطه
[۱۱۹]	سکوتلاریا ملتیکاولیس	۴۲٫۶-	
[۱۲۲]	اکالیپتوس کامالدولنسیس ^۴	۲۶ ± ۴٫۶-	
[۱۲۳]	ترمینالی ارجنه ^۵	۲۰ ± ۵٫۱-	گیاهان

¹ Scutellaria multicaulis

² Trichoderma longibrachiatum

³ Calotropis gigantea

⁴ Eucalyptus camaldulensis

⁵ Terminalia arjuna

جلبک	۱۸,۷- ۲۷,۴ و ۳۳,۴-	اسیلاتوریا لیمنتیکا ^۱	اورا لنتا ^۱	[۱۲۳]
قارچ	۲۸,۲ تا ۳۲,۹-	اسپیرژیلوس جاپونیز ^۲	تالاروموسی پورپورژنوس	[۹۶]
باکتری	۲۴,۸ ± ۷,۲-	اگاریپریس آرونیس ^۴	تالاروموسی پورپورجنس ^۳	[۱۲۵]
	۹,۱۶-	بسیلوس سرور	اگاریپریس آرونیس ^۴	[۱۲۶]
	۲۳,۴ ± ۱,۴-			[۱۲۷]

زتا پتانسیل معیاری کلیدی برای ارزیابی پایداری کلوئیدی نانوذرات در محلول‌های آبی است. مقادیر بالای زتا پتانسیل (بیش از ± 30 میلی‌ولت) نشان‌دهنده پایداری بالا و جلوگیری از تجمع نانوذرات است. نانوذرات سنتز شده با عصاره‌های گیاهی مانند سکوتلاریا ملتیکاولیس و اکالیپتوس کامالدولنسیس زتا پتانسیل منفی بالایی دارند که به دلیل حضور ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی است که به عنوان عوامل احیاکننده و پایدارکننده عمل می‌کنند. نانوذرات سنتز شده با جلبک‌هایی مانند اسیلاتوریا لیمنتیکا دارای زتا پتانسیل بسیار منفی (بیش از -50 میلی‌ولت) هستند که نشان‌دهنده پایداری کلوئیدی بسیار بالا و مناسب برای کاربردهای زیست‌پزشکی است. نانوذرات سنتز شده با قارچ‌هایی مانند تالاروموسی پورپورجنس و اسپیرژیلوس جاپونیز زتا پتانسیل منفی مناسبی دارند، اما برخی قارچ‌ها مانند اگاریپریس آرونیس زتا پتانسیل کمتری نشان می‌دهند. نانوذرات سنتز شده با باکتری‌هایی مانند بسیلوس سرور زتا پتانسیل منفی مناسبی دارند که به دلیل حضور بیوسورفکتانت‌هایی مانند رهمنولپیدها است که به پایداری نانوذرات کمک می‌کنند.

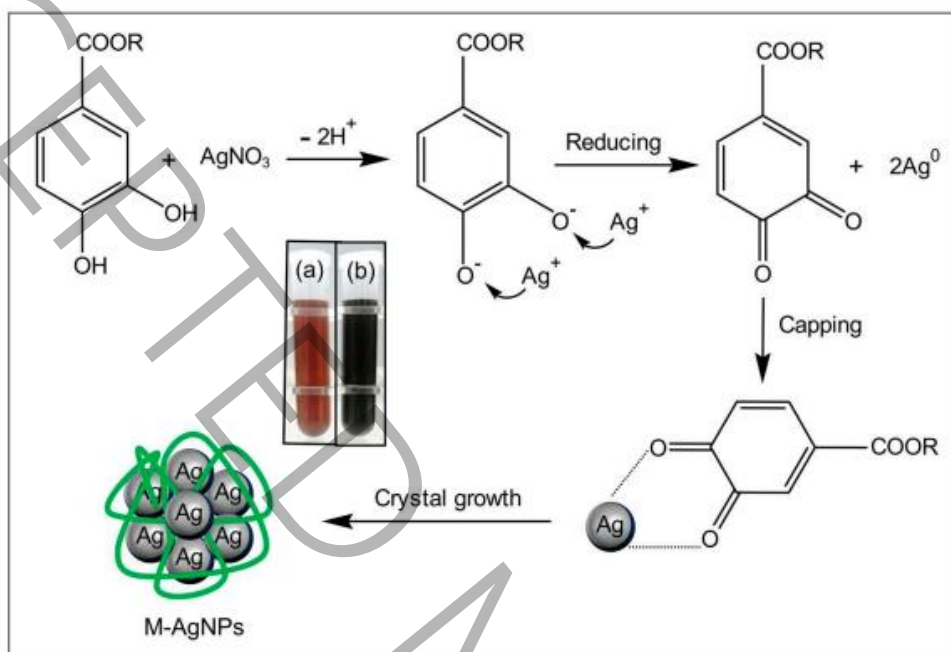
گروه‌های هیدروکسیل فنولی با اهدای الکترون، یون نقره را به نقره فلزی احیاء می‌کنند و در این فرآیند خود فنول‌ها به فرم اکسید شده (کینون) تبدیل می‌شوند. این واکنش باعث کاهش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی می‌شود، زیرا گروه‌های فعال فنولی که مسئول خنثی سازی رادیکال‌های آزاد (ROS) هستند، مصرف می‌شوند. ترکیبات فیتوشیمیایی طبیعی مانند ترپن‌ها، کتون‌ها، آونوئیدها، آلدئیدها و همچنین اسیدهای کربوکسیلیک، جاذب‌های رادیکال آزاد کارآمدی هستند. آنها به عنوان تثبیت‌کننده‌ها و احیاکننده‌های قوی در تولید نانوذرات عمل می‌کنند. با توجه به بررسی تحقیقات، ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده به طور قابل توجهی نوسان دارند زیرا به بخشی از عصاره گیاه مورد استفاده در سنتز نانوذرات بستگی دارند. پاسخ پلاسمونیک بالاتر نانوذرات نقره مربوط به بالاترین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی اسیدهای فنلی است که به نوبه خود به ساختارهای شیمیایی و درجه هیدروکسیلاسیون بستگی دارد. درجه بالاتر هیدروکسیلاسیون در ساختارهای شیمیایی ترکیبات فنلی، ظرفیت مهار رادیکال بالاتر و تمایل بیشتر به احیای یون نقره به نانوذرات نقره را نشان می‌دهد [۱۲۸]. شکل ۸ نشان می‌دهد که ترکیبات فنلی گیاهی، یون‌های نقره را احیا کرده و نانوذرات نقره را پوشش می‌دهند. دو گروه هیدروکسیل روی حلقه بنزن، H^+ را از دست داده و به O^- تبدیل می‌شوند. اکسیژن از طریق برهمکنش الکترواستاتیکی با یون نقره ترکیب شده و یک کمپلکس نقره واسطه تشکیل می‌دهند. علاوه بر این، هنگامی که الکترون‌ها به یون نقره منتقل شدند، یون‌های نقره به نقره‌های صفر ظرفیتی احیاء شدند. بر اساس این برهمکنش، مولکول‌های پلی‌فنول یک اثر پوشش‌دهنده روی اتم‌های نقره ایجاد کردند. با ادامه این واکنش احیاء، هسته کریستال از مرکز به حاشیه رشد کرد و در نهایت به MAGNPs تبدیل شد [۱۲۹].

¹ Aerva lanata

² Aspergillus japonicus

³ Talaromyces purpurogenus

⁴ Agaricus arvensis



شکل ۸. مکانیسم احیاء یون‌های نقره توسط پلی‌فنول‌ها و پوشش‌دهی نانوذرات نقره [۱۲۹].

Figure 8. Mechanism of Ag ion reduction by polyphenols and the coating of silver nanoparticles [129].

۵- نتیجه‌گیری

نانوذرات نقره ویژگی‌های منحصربه‌فردی دارند و می‌توانند در حوزه‌های بیوپزشکی، محیط زیستی مختلف و غیره مورد استفاده قرار گیرند. این نانوذرات با خاصیت آنتی‌اکسیدانی خود می‌توانند نقش مهمی در بهبود کارایی فرآورده‌ها و محصولات در صنایع مختلف ایفا کنند. در روش سنتز سبز نانوذرات نقره، از عصاره گیاهان و میکروارگانیسم‌ها برای احیاء یون‌های نقره، تشکیل و تثبیت نانوذرات نقره استفاده شده است. روش سنتز سبز به دلیل مزایای زیست محیطی و اقتصادی آن نسبت به دیگر روش‌ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. ترکیبات موجود در آنزیم قارچ، جلبک، باکتری و متابولیت‌های موجود در گیاهان بر اندازه نانوذرات و خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره موثر بوده است. ترکیبات فیتوشیمیایی عصاره‌ها (فلاونوئیدها) و یون‌های نقره می‌توانند به صورت آنتی‌اکسیدان عمل کنند. این قابلیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره به وجود ترکیبات فنولی، ترپنوئیدها و فلاونوئیدها در گیاهان بستگی دارد و این ترکیبات به نانوذرات اجازه می‌دهند به عنوان حذف کننده اکسیژن تک‌الکترونی، دهنده‌های هیدروژن و عامل‌های احیاکننده عمل کنند. سنتز نانوذرات نقره با باکتری و قارچ به دلیل مشکلاتی از جمله محدودیت‌های دسترسی، مشکلات کشت و غیره کمتر مورد توجه قرار گرفته است. شرایط محیطی و تکنیک مورد استفاده برای سنتز سبز تاثیر متفاوتی در نتایج ارائه داده شده دارند. خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان و جلبک به نسبت به دیگر واسطه‌ها بالاتر است. نانوذرات نقره دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالاتر، خاصیت احیاکنندگی بالاتری دارند که به عنوان کاتالیزور در فرآورده‌های شیمیایی از جمله لیچینگ مورد استفاده قرار گرفته است. سنتز سبز با عصاره گیاهان و میکروارگانیسم‌ها جهت بررسی کنترل شکل و ابعاد نانوذرات نقره، بهبود و افزایش پایداری نانوذرات نقره، درک مکانیزم‌های دقیق سنتز و بررسی دقیق مکانیسم‌های سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره‌های

گیاهی و میکروارگانیسم‌ها از خلاءهای مطالعاتی هستند که می‌تواند آینده تحقیقات را به خود اختصاص دهند. تاثیر ترکیب عصاره گیاهان و یا میکروارگانیسم‌ها جهت بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات نقره و کنترل شکل نانوذرات به دست آمده با روش سنتز سبز بسته به کاربرد مورد نظر می‌توانند از چالش‌های تحقیقات آتی باشند. از سوی دیگر، تحقیقات مقایسه‌ای بین نانوذرات نقره و سایر نانوذرات فلزی می‌تواند از تحقیقات پیشرو باشد. پتانسیل نانوذرات نقره سنتز شده با روش‌های سبز به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی و حذف پساب‌های معدنی از دیگر موضوعاتی هستند که می‌تواند آینده تحقیقات را شامل شود. کاربردهای گسترده نانوذرات نقره و قیمت بالای آن سبب توجه به سنتز نانوذرات از باطله‌ها و پسماندها شده است. یکی دیگر از موارد مورد بحث تحقیقات آتی، سنتز نانوذرات نقره از باطله‌ها و پسماندها با توجه به قیمت بالای نانوذرات نقره است تا فرآیندهای تولید نقره و نانوذرات نقره اقتصادی شود. تحقیقات آینده می‌تواند بر روی موضوعات شامل بررسی استفاده از عصاره‌های گیاهی متنوع‌تر و ناشناخته برای سنتز نانوذرات نقره با هدف یافتن منابع جدید و بهینه‌تر احیاکننده‌های طبیعی، بهینه‌سازی شرایط سنتز شامل غلظت پیش‌ماده‌ها، دما، زمان واکنش و نسبت عصاره به نمک نقره برای دستیابی به نانوذرات با اندازه و شکل کنترل شده و خواص بهبود یافته، ارزیابی کاربردهای زیستی و پزشکی نانوذرات نقره سنتز شده به روش سبز، مانند بسته‌بندی مواد غذایی، تصفیه آب و کاربردهای پزشکی، ممبران‌های نانوفیلتراسیون یا حسگرها، توسعه روش‌های مقیاس‌پذیر و اقتصادی برای تولید صنعتی نانوذرات نقره سبز با حفظ کیفیت و کارایی بالا متمرکز شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از بنیاد ملی علم ایران (INSF) که امکان انجام تحقیق حاضر در قالب طرح پژوهشی را فراهم آورده‌اند، سپاسگزاری نمایند.

منابع

- [1] H. G, Das, J.K. Patra, T. Debnath, A. Ansari, Investigation of antioxidant, antibacterial, antidiabetic, and cytotoxicity potential of silver nanoparticles synthesized using the outer peel extract of *Ananas comosus* (L.), PloS One. 14 (2019) e0220950.
- [2] R.S. Kumar, S. Singh, B. Srivastava, R. Bhadouria, Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Holoptelea integrifolia* and preliminary investigation of its antioxidant, anti-inflammatory, antidiabetic and antibacterial activities, Journal of Environmental Chemical Engineering. 7 (2019) 103094.
- [3] S.A. Zubair, M. Azeem, R. Mumtaz, M. Younas, M. Adrees, E. Zubair, A. Khalid, F. Hafeez, M. Rizwan, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Acacia nilotica* and their anticancer, antidiabetic and antioxidant efficacy, Environmental Pollution. 304 (2022) 119249.
- [4] O.B. Adewale, K.A. Egbeyemi, J.O. Onwuelu, S.S. Potts-Johnson, S.O. Anadozie, A.O. Fadaka, O.A. Osukoya, B.T. Aluko, J. Johnson, Biological synthesis of gold and silver nanoparticles using leaf extracts of *Crassocephalum rubens* and their comparative in vitro antioxidant activities, Heliyon. 6 (2020).
- [5] M. Naseri, Irannajad M, A. Mehdilo, the importance of manganese dioxide nanoparticles production and its applications, in: In: The 41st Meeting (National Conference) of Earth Sciences, Tehran (In Persian), 2023.
- [6] R.K. Nisiani, Biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous extract and essential oil of clove seeds and its biological effects on bacteria causing tooth decay and gastric ulcers, 2019.
- [7] M.A. Roy, O. Bulut, S. Some, A.K. Mandal, Green synthesis of silver nanoparticles: biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity, RSC Advances. 9 (2019) 2673–2702.
- [8] V.Š. Slepíčka, N. Slepíčková, J. Siegel, Z. Kolská, Methods of gold and silver nanoparticles preparation, Materials. 13 (2019) 1.
- [9] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Algae as a medium for synthesizing metal nanoparticles, in: In: The 3rd National Conference on Application of Experimental and Numerical Methods in Chemical and Mineral Industries, Kerman, (In Persian), 2024.
- [10] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Comparison of chemical synthesis and green synthesis methods in the preparation of manganese oxide nanoparticles, in: The 3rd Iranian Conference of Green Mining and Mine Industries, (In Persian), 2022.
- [11] M.S. Nakamura, M. Sato, Y. Sato, N. Ando, T. Takayama, M. Fujita, Synthesis and application of silver nanoparticles (Ag NPs) for the prevention of infection in healthcare workers, International Journal of Molecular Sciences. 20 (2019) 3620.
- [12] M. M. Aravind, A. Ahmad, I. Ahmad, M. Amalanathan, K. Naseem, S.M.M. Mary, C. Parvathiraja, S. Hussain,

- T.S. Algarni, Critical green routing synthesis of silver NPs using jasmine flower extract for biological activities and photocatalytic degradation of methylene blue, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9 (2021) 104877.
- [13] Z. Asadi, M. Saki, R. Khosravi, M. Amin, A. Ghaemi, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Cocculus Pendulus*: Morphology and Antibacterial Efficacy Against Common Nosocomial Pathogens, *Indian Journal of Microbiology*. (2024) 1–10.
- [14] R.A. Hamouda, M. Abd El-Mongy, Comparative study between two red algae for biosynthesis silver nanoparticles capping by SDS: Insights of characterization and antibacterial activity, *Microbial Pathogenesis*. 129 (2019) 224–232.
- [15] F.S. Al-Khattaf, Gold and silver nanoparticles: Green synthesis, microbes, mechanism, factors, plant disease management and environmental risks, *Saudi Journal of Biological Sciences*. 28 (2021) 3624–3631.
- [16] A.A. Yaqoob, K. Umar, M.N.M. Ibrahim, Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review, *Applied Nanoscience*. 10 (2020) 1369–1378.
- [17] M. Sikdar, S. Sikdar, The factors affecting optimisation of phytosynthesis of silver nanoparticles using Indian medicinal plant species and their biological applications: A review, *Biomedicine*. 43 (2023) 249–258.
- [18] Y. Qin, Y. Liu, L. Yuan, H. Yong, J. Luo Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH-sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract, *Food Hydrocolloids*. 96 (2019) 102–111.
- [19] W. Zhang, W. Jiang Antioxidant and antibacterial chitosan film with tea polyphenols-mediated green synthesis silver nanoparticle via a novel one-pot method, *International Journal of Biological Macromolecules*. 155 (2020) 1252–1261.
- [20] K. radikály O. Greguška, oxid dusnatý a antioxidačný systém v kĺboch postihnutých zápalom, *Rheumatologia*. 11 (1997) 161–166.
- [21] F. Karimi, N. Rezaei-Savadkouhi, M. Uçar, A. Aygun, R.N.E. Tiri, I. Meydan, E. Aghapour, H. Seckin, D. Berikten, T. Gar, F. Sen Efficient green photocatalyst of silver-based palladium nanoparticles for methyle orange photodegradation, investigation of lipid peroxidation inhibition, antimicrobial, and antioxidant activity, *Food and Chemical Toxicology*. 169 (2022) 113406.
- [22] V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, E. Okrushko, O. Avrunin, V. Semenets, Y. V Malyukin Mechanism and dynamics of fast redox cycling in cerium oxide nanoparticles at high oxidant concentration, *The Journal of Physical Chemistry C*. 125 (2021) 4743–4749.
- [23] B. Komazec, P. Cvjetko, B. Balen, I. Letofsky-Papst, D.M. Lyons, P. P. Štefanić The occurrence of oxidative stress Induced by Silver nanoparticles in *Chlorella vulgaris* depends on the surface-stabilizing Agent, *Nanomaterials*. 13 (2023) 1967.
- [24] M. Quinteros, V.C. Aristizábal, P.R. Dalmasso, M.G. Paraje, P.L. Páez, Oxidative stress generation of silver nanoparticles in three bacterial genera and its relationship with the antimicrobial activity, 36 (2016) 216–223.
- [25] V. Buranasudja, C. Muangnoi, K. Sanookpan, H. Halim, B. Sritularak, P. Rojsitthisak, Eriodictyol attenuates H₂O₂-Induced oxidative damage in human dermal fibroblasts through enhanced capacity of antioxidant machinery, *Nutrients*. 14 (2022) 2553.
- [26] I. Bose, S. Roy, V.K. Pandey, R. Singh, A comprehensive review on significance and advancements of antimicrobial agents in biodegradable food packaging, *Antibiotics*. 12 (2023) 968.
- [27] W. Yin, M. Liu, T.-L. Zhao, F.-J. Qian, H. Li, Q.-Z. Yao, S.-Q. Fu, T.G. Zhou, Removal and recovery of silver nanoparticles by hierarchical mesoporous calcite: Performance, mechanism, and sustainable application, *Environmental Research*. 187 (2020) 109699.
- [28] T.T.H. Le, T.H. Ngo, T.H. Nguyen, V.H. Nguyen, P.H. Nguyen, Anti-cancer activity of green synthesized silver nanoparticles using *Ardisia gigantifolia* leaf extract against gastric cancer cells, *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 661 (2023) 99–107.
- [29] M.A. S. Khalil, A. Mehmood, M.A.R. Khan, K.S. Ahmad, F. Abasi, M. Raffi, K. Ali, M.E.H. Khan, D.A. Jones, M. Abdelkarim, Antibacterial, antioxidant and photocatalytic activity of novel *Rubus ellipticus* leaf mediated silver nanoparticles, *Journal of Saudi Chemical Society*. 27 (2023) 101576.
- [30] A.O. Docea, D. Calina, A.M. Buga, O. Zlatian, M. Paoliello, G.D. Mogosan, C.T. Streba, E.L. Popescu, A.E. Stoica, L. Mogoanta, The effect of silver nanoparticles on antioxidant/pro-oxidant balance in a murine model, *International Journal of Molecular Sciences*. 21 (2020) 1233.
- [31] L.T.B. W.W. Melkamu, L. T. Bitew, Green synthesis of silver nanoparticles using *Hagenia abyssinica* (Bruce) JF Gmel plant leaf extract and their antibacterial and anti-oxidant activities, *Heliyon*. 7 (2021).
- [32] O.J.M. C. Santschi, N. Von Moos, V.B. Koman, V.I. Slaveykova, P. Bowen, O.J. Martin, Non-invasive continuous monitoring of pro-oxidant effects of engineered nanoparticles on aquatic microorganisms, *Journal of Nanobiotechnology*. 15 (2017) 1–18.
- [33] S. U. R. Qamar, J.N. Ahmad, Nanoparticles: Mechanism of biosynthesis using plant extracts, bacteria, fungi, and their applications, *Journal of Molecular Liquids*. 334 (2021) 116040.

- [34] S. Wahab, T. Khan, M. Adil, A. Khan, Mechanistic aspects of plant-based silver nanoparticles against multi-drug resistant bacteria, *Heliyon*. 7 (2021).
- [35] P. Nie, Y. Zhao, H. Xu, Synthesis, applications, toxicity and toxicity mechanisms of silver nanoparticles: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 253 (2023) 114636.
- [36] M. Noga, J. Milan, A. Frydrych, K. Jurowski, Toxicological aspects, safety assessment, and green toxicology of silver nanoparticles (AgNPs)—critical review: state of the art, *International Journal of Molecular Sciences*. 24 (2023) 5133.
- [37] A. Sati, T. N. Ranade, S. N. Mali, H. K. Ahmad Yasin, A. Pratap, Silver Nanoparticles (AgNPs): Comprehensive Insights into Bio/Synthesis, Key Influencing Factors, Multifaceted Applications, and Toxicity—A 2024 Update, *ACS Omega*. (2025).
- [38] L. E. Valenti, C.E. Giacomelli, Stability of silver nanoparticles: agglomeration and oxidation in biological relevant conditions, *Journal of Nanoparticle Research*. 19 (2017) 1–9.
- [39] A. Rónavári, P. Béltéky, E. Boka, D. Zakupszky, N. Igaz, B. Szerencsés, M. Kiricsi, Polyvinyl-pyrrolidone-coated silver nanoparticles—the colloidal, chemical, and biological consequences of steric stabilization under biorelevant conditions, *International Journal of Molecular Sciences*. 22 (2021) 8673.
- [40] S. F. Ahmed, M. Mofijur, N. Rafa, A. T. Chowdhury, S. Chowdhury, M. Nahrin, H.C. Ong, Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges, *Environmental Research*. 204 (2022) 111967.
- [41] A. García-Quintero, M. Palencia, A critical analysis of environmental sustainability metrics applied to green synthesis of nanomaterials and the assessment of environmental risks associated with the nanotechnology, *Science of the Total Environment*. 793 (2021) 148524.
- [42] S. Kaabipour, S. Hemmati, A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 12 (2021) 102–136.
- [43] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, R. khosravi, Green synthesis of silver nanoparticles: a review of the methods and antibacterial properties of nanoparticles, *Chemistry & Nanochemistry*. 3 (2024) 56.
- [44] O. Ahmadi, H. Jafarizadeh-Malmiri, N. Jodeiri, Optimization of processing parameters for hydrothermal silver nanoparticles synthesis using Aloe vera leaf extract and estimation of their physico-chemical and antifungal properties, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 233 (2019) 651–667.
- [45] O. Ahmadi, Z. Sayyar, H. Jafarizadeh Malmiri, Optimization of Processing Time, Temperature, and Stirring Rate to Synthesize the Ag Nanoparticles Using Oregano Extract, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article*. 42 (2023).
- [46] S. Hamoud Alshahrani, A. A. Alameri, R. S. Zabibah, A. Turki Jalil, O. Ahmadi, G. Behbudi, Screening method synthesis of AgNPs using *Petroselinum crispum* (parsley) leaf: Spectral analysis of the particles and antibacterial study, *Journal of the Mexican Chemical Society*. 66 (2022) 480–487.
- [47] M. Eshghi, A. Kamali-Shojaei, H. Vaghari, Y. Najian, Z. Mohebian, O. Ahmadi, H. Jafarizadeh-Malmiri, *Corylus avellana* leaf extract-mediated green synthesis of antifungal silver nanoparticles using microwave irradiation and assessment of their properties, *Green Processing and Synthesis*. 10 (2021) 606–613.
- [48] A.-T. Le, H.-A. Ha, M.M. Al-Ansari, K. Elankathirselvan, L.A.A. Al-Humaidi, *Aristolochia bracteolata* flower extract based phytosynthesis and characterization of AgNPs: Antimicrobial, antidiabetic, and antioxidant activities potential assessment, *Environmental Research*. 251 (2024) 118729.
- [49] S. Mallick, N. Pradhan, Bio-fabrication of silver nanoparticles using *Commelina erecta*, L.: a mechanistic approach on synthesis, optimization, antibacterial, and antioxidant potential, *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 47 (2024) 495–507.
- [50] K. Manimaran, S. Loganathan, D.G. Prakash, D. Natarajan, Antibacterial and anticancer potential of mycosynthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles using *Hypsizygus ulmarius*, *Biomass Conversion and Biorefinery*. 14 (2024) 13293–13301.
- [51] A.d.C.G. C.C.M. Figueiredo, L.C. Zibordi, F.O. Granero, V.F. Ximenes, N.M. Pavan, L.P. Silva, C. da S.M. Sonvesso, A.E. Job, N. Nicolau-Junior, Biosynthesis of silver nanoparticles of *Tribulus terrestris* food supplement and evaluated antioxidant activity and collagenase, elastase and tyrosinase enzyme inhibition: In vitro and in silico approaches, *Food Bioprod. Process*. 138 (2023) 150–161.
- [52] H. Yousaf, A. Mehmood, K.S. Ahmad, M. Raffi, Green synthesis of silver nanoparticles and their applications as an alternative antibacterial and antioxidant agents, *Materials Science and Engineering: C*. 112 (2020) 110901.
- [53] K. Seku, B.R. Gangapuram, B. Pejjai, K.K. Kadimpati, N. Golla, Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles and their application in catalytic, antibacterial and antioxidant activities, *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 8 (2018) 179–188.
- [54] S. Valsalam, P. Agastian, M.V. Arasu, N.A. Al-Dhabi, A.-K.M. Ghilan, K. Kaviyarasu, B. Ravindran, S.W. Chang, S. Arokiyaraj, Rapid biosynthesis and characterization of silver nanoparticles from the leaf extract of *Tropaeolum majus* L. and its enhanced in-vitro antibacterial, antifungal, antioxidant and anticancer properties,

Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 191 (2019) 65–74.

- [55] G.M. Sangaonkar, K. D. Pawar, *Garcinia indica* mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles with antibacterial and antioxidant activities, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 164 (2018) 210–217.
- [56] A.V. Samrot, N. Shobana, R. Jenna Antibacterial and antioxidant activity of different staged ripened fruit of *Capsicum annuum* and its green synthesized silver nanoparticles, *BioNanoScience*. 8 (2018) 632–646.
- [57] A.M. Baroi, I. Fierascu, A.-I. Ghizdareanu, B. Trica, T. Fistos, R.I. Matei, R.C. Fierascu, C. Firinca, I.D. Sardaescu, S.M. Avramescu Green Approach for Synthesis of Silver Nanoparticles with Antimicrobial and Antioxidant Properties from Grapevine Waste Extracts, *International Journal of Molecular Sciences*. 25 (2024) 4212.
- [58] A.K. Alzubaidi, W.J. Al-Kaabi, A.A. Ali, S. Albukhaty, H. Al-Karagoly, G.M. Sulaiman, M. Asiri, Y. Khane, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using flaxseed extract and evaluation of their antibacterial and antioxidant activities, *Applied Sciences*. 13 (2023) 2182.
- [59] G. Suriyakala, S. Sathiyaraj, S. Devanesan, M.S. AlSalhi, A. Rajasekar, M.K. Maruthamuthu, R. Babujanathanam, Phytosynthesis of silver nanoparticles from *Jatropha integerrima* Jacq. flower extract and their possible applications as antibacterial and antioxidant agent, *Saudi Journal of Biological Sciences*. 29 (2022) 680–688.
- [60] R. Mahmoudi, S. Aghaei, Z. Salehpour, A. Mousavizadeh, S.S. Khoramrooz, M. Taheripour Sisakht, G. Christiansen, M. Baneshi, B. Karimi, H. Bardania, Antibacterial and antioxidant properties of phyto-synthesized silver nanoparticles using *Lavandula stoechas* extract, *Applied Organometallic Chemistry*. 34 (2020) e5394.
- [61] L.L. Khanh, N. T. Truc, N. T. Dat, N. T. P. Nghi, V. Van Toi, N. T. T. Hoai, N.T. Hiep, Gelatin-stabilized composites of silver nanoparticles and curcumin: characterization, antibacterial and antioxidant study, *Sci. Technol. Adv. Mater*. 20 (2019) 276.
- [62] A.R. Deshmukh, A. Gupta, B. S. Kim, Ultrasound assisted green synthesis of silver and iron oxide nanoparticles using fenugreek seed extract and their enhanced antibacterial and antioxidant activities, *BioMed Research International*. 1 (2019) 1714358.
- [63] M. Hamelian, M.M. Zangeneh, A. Amisama, K. Varmira, H. Veisi, Green synthesis of silver nanoparticles using *Thymus kotschyianus* extract and evaluation of their antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects, *Applied Organometallic Chemistry*. 32 (2018) e4458.
- [64] A. Vijayakumari, A. Sinthiya, Biosynthesis of phytochemicals coated silver nanoparticles using aqueous extract of leaves of *Cassia alata*—characterization, antibacterial and antioxidant activities, *International Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. 10 (2018) 138–149.
- [65] S. Ansar, H. Tabassum, N.S. Aladwan, M. Naiman Ali, B. Almaarik, S. AlMahrouqi, M. Abudawood, N. Banu, R. Alsubki, Eco friendly silver nanoparticles synthesis by *Brassica oleracea* and its antibacterial, anticancer and antioxidant properties, *Scientific Reports*. 10 (2020) 18564.
- [66] M. Govindappa, B. Hemashekhar, M.-K. Arthikala, V.R. Rai, Y. L. Ramachandra, Characterization, antibacterial, antioxidant, antidiabetic, anti-inflammatory and antityrosinase activity of green synthesized silver nanoparticles using *Calophyllum tomentosum* leaves extract, *Results in Physics*. 9 (2018) 400–408.
- [67] G. Das, J.K. Patra, H-S Shin, Biosynthesis, and potential effect of fern mediated biocompatible silver nanoparticles by cytotoxicity, antidiabetic, antioxidant and antibacterial, studies, *Materials Science and Engineering: C*. 114 (2020) 111011.
- [68] S. Rajeshkumar, S. Menon, S.V. Kumar, M.M. Tambuwala, H.A. Bakshi, M. Mehta, S. Satija, G. Gupta, D.K. Chellappan, K. Dua, Antibacterial and antioxidant potential of biosynthesized copper nanoparticles mediated through *Cissus arnotiana* plant extract, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 197 (2019) 111531.
- [69] H. V.R. Netala, S.S. Sana, H. Li, Z. Zang, Rosmarinic Acid-Rich *Perilla frutescens* Extract-Derived Silver Nanoparticles: A Green Synthesis Approach for Multifunctional Biomedical Applications including Antibacterial, Antioxidant, and Anticancer Activities, *Molecules*. 29 (2024) 1250.
- [70] A. Arya, P. K. Tyagi, S. Bhatnagar, R. K. Bachheti, A. Bachheti, M. Ghorbanpour, Biosynthesis and assessment of antibacterial and antioxidant activities of silver nanoparticles utilizing *Cassia occidentalis* L. seed, *Scientific Reports*. 14 (2024) 7243.
- [71] N. Kaur, R. Kumar, S. Alhan, H. Sharma, N. Singh, R. Yogi, A. K. Bhan-Khar, *Lycium shawii* mediated green synthesis of silver nanoparticles, characterization and assessments of their phytochemical, antioxidant, antimicrobial properties, *Inorganic Chemistry Communications*. 159 (2024) 11735.
- [72] S. Gorai, S. Raha Antibacterial and antioxidant activity of green synthesized silver nanoparticles using seeds of *Bixa orellana*L, 2024.
- [73] V. V. Konduri, N. K. Kalagatur, L. Gunti, U. K. Mangamuri, V. R. Kalagadda, S. Poda, S .B. N. Krishna, Green synthesis of silver nanoparticles from *Hibiscus tiliaceus* L. Leaves and their applications in dye degradation, antioxidant, antimicrobial, and anticancer activities, *South African Journal of Botany*. 168 (2024) 476–487.
- [74] M.Z. Shah, Z.-H. Guan, A.U. Din, A. Ali, A.U. Rehman, K. Jan, S. Faisal, S. Saud, M. Adnan, S. Farhad,

Synthesis of silver nanoparticles using *Plantago lanceolata* extract and assessing their antibacterial and antioxidant activities, *Scientific Reports*. 11 (2021) 20754.

- [75] N. Konappa, A.C. Udayashankar, N. Dhamodaran, S. Krishnamurthy, S. Jagannath, F. Uzma, C.K. Pradeep, S. De Britto, S. Chowdappa, S. Jogaiah, Ameliorated antibacterial and antioxidant properties by *Trichoderma harzianum* mediated green synthesis of silver nanoparticles, *Biomolecules*. 11 (2021) 535.
- [76] H. Mohd Yusof, N.A. Abdul Rahman, R. Mohamad, n. a. a. rahman, Microbial mediated synthesis of silver nanoparticles by *Lactobacillus Plantarum* TA4 and its antibacterial and antioxidant activity, *Applied Sciences*. 10 (2020) 6973.
- [77] R. Abduladheem Jabbar, N. N. Hussien Investigation of antioxidant and cytotoxicity effects of silver nanoparticles produced by biosynthesis using *Lactobacillus gasseri*, *Archives of Razi Institute*. 76 (2021) 781–793.
- [78] T. Khan, A. Yasmin, H. E. Townley An evaluation of the activity of biologically synthesized silver nanoparticles against bacteria, fungi and mammalian cell lines, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 194 (2020) 1118156.
- [79] N.A. Al-Dhabi, A.-K.M. Ghilan, G.A. Esmail, M.V. Arasu, V. Duraipandiyan, K. Ponmurugan Environmental friendly synthesis of silver nanomaterials from the promising *Streptomyces parvus* strain Al-Dhabi-91 recovered from the Saudi Arabian marine regions for antimicrobial and antioxidant properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 197 (2019).
- [80] P. Prema, S.S. Ranjani, K.R. Kumar, V. Veeramani, N. Mathiyazhagan, V.-H. Nguyen, P. Balaji, Bio Microbial synthesis of silver nanoparticles using *Lactobacillus plantarum* for antioxidant, antibacterial activities, *Inorganic Chemistry Communications*. 136 (2022) 109139.
- [81] A.Y. T. Khan, H. E. Townley An evaluation of the activity of biologically synthesized silver nanoparticles against bacteria, fungi and mammalian cell lines, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 194 (2020).
- [82] P.E. Gnanakani, P. Santhanam, K. Premkumar, K.E. Kumar, M. D. Dhanaraju, Nannochloropsis extract-mediated synthesis of biogenic silver nanoparticles, characterization and in vitro assessment of antimicrobial, antioxidant and cytotoxic activities, *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention: APJCP*. 20 (2019) 2353.
- [83] N. Raghuwanshi, N. Arora, R. Varshney, P. Roy, V. Pruthi, Antineoplastic and antioxidant potential of phycofabricated silver nanoparticles using microalgae *Chlorella minutissima*, *IET Nanobiotechnology*. 11 (2017) 827–834.
- [84] R.S. Sathishkumar, P. Sundaramanickam, A., Srinath, R., Ramesh, T., Saranya, K., Meena, M., S. Parthasarathy, Green synthesis of silver nanoparticles by bloom forming marine microalgae *Trichodesmium erythraeum* and its applications in antioxidant, drug-resistant bacteria, and cytotoxicity activity, *Journal of Saudi Chemical Society*. 23 (2019) 1180–1191.
- [85] J. Venkatesan, S.-K. Kim, Min Suk Shim, M. S. Shim, Antimicrobial, antioxidant, and anticancer activities of biosynthesized silver nanoparticles using marine algae *Ecklonia cava*, *Nanomaterials*. 6 (2016) 235.
- [86] R.S. Hamida, M.A. Ali, Z.N. Almohawes, H. Alahdal, M.A. Momenah, M.M. Bin-Meferij, Green synthesis of hexagonal silver nanoparticles using a novel microalgae *Coelastrella aeroterrestica* strain BA_Chlo4 and resulting anticancer, antibacterial, and antioxidant activities, *Pharmaceutics*. 14 (2022) 2002.
- [87] R. Anjali, S. Palanisamy, M. Vinosha, A. M.Selvi, G. Sathiyaraj, T. Marudhupandi, N. M. Prabhu, Fabrication of silver nanoparticles from marine macro algae *Caulerpa sertularioides*: Characterization, antioxidant and antimicrobial activity, *Process Biochem*. 121 (2022) 601–618.
- [88] B.Y. Ozturk, D. Yesim, O. Üniversitesi, Extracellular synthesis of silver nanoparticles using *Cladophora* sp. and its antimicrobial activity effects on lipid peroxidation and antioxidant activities of extracts, *Fresenius Environmental Bulletin*. 30 (2021) 7422–7432.
- [89] R.A. Abo-Elmagd, M.H. Hussein, R.A. Hamouda, A.E. Shalan, A. Abdelrazak Statistical optimization of photo-induced biofabrication of silver nanoparticles using the cell extract of *Oscillatoria limnetica*: Insight on characterization and antioxidant potentiality, *RSC Advances*. 10 (2020) 44232–44246.
- [90] N. González-Ballesteros, M. Fernandes, R. Machado, P. Sampaio, A.C. Gomes, A. Cavazza, F. Bigi, M. C. Rodríguez-Argüelles, Valorisation of the invasive macroalgae *Undaria pinnatifida* (Harvey) suringar for the green synthesis of gold and silver nanoparticles with antimicrobial and antioxidant potential, *Marine Drugs*. 21 (2023) 397.
- [91] N. Raghuwanshi, N. Arora, R. Varshney, P. Roy, V. Pruthi, Antineoplastic and antioxidant potential of phycofabricated silver nanoparticles using microalgae *Chlorella minutissima*, *IET Nanobiotechnology*. 11 (2017) 827–834.
- [92] R.A. Hamouda, E. S. Aljohani, Assessment of silver nanoparticles derived from brown algae *Sargassum vulgare*: insight into antioxidants, anticancer, antibacterial and hepatoprotective effect, *Marine Drugs*. 22 (2024) 154.
- [93] M.K. Soliman, S.S. Salem, M. Abu-Elghait, M. S. Azab, Biosynthesis of silver and gold nanoparticles and their efficacy towards antibacterial, antibiofilm, cytotoxicity, and antioxidant activities, *Applied Biochemistry and*

Biotechnology. 195 (2023) 1158–1183.

- [94] R. Thakor, H. Mistry, H. Patel, D. Jhala, N. Parmar, H. B. Biogenic, synthesis of silver nanoparticles mediated by the consortium comprising the marine fungal filtrates of *Penicillium oxalicum* and *Fusarium hainanense* along with their antimicrobial, antioxidant, larvicidal and anticancer potency, *Journal of Applied Microbiology*. 133 (2022) 857–869.
- [95] H. Mistry, Thakor, R., Patil, C., Trivedi, J., Bariya, H. Bariya, Biogenically proficient synthesis and characterization of silver nanoparticles employing marine procured fungi *Aspergillus brunneoviolaceus* along with their antibacterial and antioxidative potency, *Biotechnology Letters*. 43 (2021) 307–316.
- [96] A. Sharma, A. Sagar, J. Rana, R. Rani, Green synthesis of silver nanoparticles and its antibacterial activity using fungus *Talaromyces purpureogenus* isolated from *Taxus baccata* Linn, *Micro and Nano Systems Letters*. 10 (2022) 2.
- [97] P. Gupta, N. Rai, A. Verma, D. Saikia, S.P. Singh, R. Kumar, S.K. Singh, D. Kumar, V. Gautam, Green-based approach to synthesize silver nanoparticles using the fungal endophyte *Penicillium oxalicum* and their antimicrobial, antioxidant, and in vitro anticancer potential, *ACS Omega*. 7 (2022) 46653–46673.
- [98] S. Renganathan, S. Subramaniam, N. Karunanithi, P. Vasanthakumar, A. Kutzner, P.-S. Kim, K. Heese, antibacterial, antifungal, and antioxidant activities of silver nanoparticles biosynthesized from *Bauhinia tomentosa* Linn, *Antioxidants*. 10 (2021) 1959.
- [99] R.B. Abbigeri, M. B., Thokchom, B., Singh, S. R., Bhavi, S. M., Harini, B. P., Yarajarla, Antioxidant and anti-diabetic potential of the green synthesized silver nanoparticles using *Martynia annua* L. root extract, *Nano TransMed*. 4 (2025) 100070.
- [100] P. V Marukurti, A., Reddy, A. M., Medapalli, S. R., Kasi, P. B., Rao, P. T., Anupoju, R., Nirmala, Evaluation of anti-vibriocidal, antioxidant properties and cytotoxicity of bio fabricated/green synthesized silver nanoparticles using *Euphorbia hitra* L. leaf extract, *Next Materials*. 7 (2025) 100355.
- [101] S. Andleeb, A., Khalid, A., Khalil, S., Arshad, H., Sadaf, Green synthesis of silver nanoparticles using *Viola odorata* and *Onosma hispidum*: Evaluation of their antimicrobial, antioxidant, and hemolytic properties against multidrug resistant microbes, *Electronic Journal of Biotechnology*. (2025).
- [102] B. Duraisamy, R., Arizo, A., Yilma, Antibacterial and antioxidant activity of plant-mediated green synthesized silver nanoparticles using *Cissus quadrangularis* aqueous extract, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 39 (2025) 483–502.
- [103] M. Palanivel, R., Muthumanickam, GC/MS analysis and green-synthesis of silver nanoparticles using *Senna auriculata* flower extract: Antibacterial, antioxidant effects and anticancer effects, *Microbial Pathogenesis*. 199 (2025) 107274.
- [104] M. Lafta, M. Z., Al-Samarrai, R. R. H., Bouaziz, Green synthesis of silver and gold nanoparticles using quercetin extracted from *Arctium lappa* by HPLC, Characterization and Estimation of antioxidant activity, *Results in Chemistry*. 13 (2025) 102028.
- [105] F. Yang, H., Wang, C., Wang, Q., Han, Ephedra extract-mediated gold nanoparticles on Kaolin: A natural approach for reduction and stabilization, with evaluation of antioxidant and anti-ovarian cancer activities, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. (2025) 100853.
- [106] S. Ghoreishi, S. M., Mortazavi-Derazkola, Eco-friendly synthesis of gold nanoparticles via tangerine peel extract: Unveiling their multifaceted biological and catalytic potentials, *Heliyon*. 11 (2025).
- [107] N.A. Patiño-González, M. C., Echeverri-Cuartas, C. E., Torijano-Gutiérrez, S., Naranjo-Rios, S. M., Agudelo, Optimization of the green synthesis of gold nanorods using aqueous extract of peeled sour guava as a source of antioxidants, *PloS One*. 20 (2025) e0313458.
- [108] J. Alizadeh, Z., Fattahi, M., Farokhzad, A., Asghari, B., Yousefzadeh-Valendeh, S., Alipour, H., Palazon, Green Nanoparticles Synthesized from Damask Rose Petals: Evaluation of their Antioxidant, Antimicrobial, Anti-Diabetic, Anti-Alzheimer, and Photocatalytic Properties, *Heliyon*. (2025).
- [109] B. Manikandan, R., Navinkumar, M. D., Prakasam, A., Esther, P., Vanitha, G., Sathiyamoorthi, K., Dhinakaran, Eco-Friendly Synthesis, Spectral, Morphological Analysis of Cobalt Oxide Nanoparticles (Co3O4NPs) Mediated by Leaves Extract of *Petalium murex* L and its Anti-bacterial, Antifungal, Antioxidant and Anticancer (MCF-7 Cell Line) Study, *Indian Journal of Science and Technology*. 18 (2025) 102–112.
- [110] A.H. Putri, G. E., Labanni, A., Arief, S., Dafriani, P., Darma, I. Y., Handayani, S., Ritonga, Green synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Citrus nobilis* Lour. Peel extract and evaluation of their potential as antibacterial and antioxidant agents., *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 11 (2025) 101062.
- [111] S.K. Binadi, T. R., Mishra, P., Poudel, B. R., Gautam, Green Synthesis of Tin Oxide Nanoparticles using *Psidium guajava* Leaves Extract and its Applications in Antibacterial and Antioxidant Activities, *Journal of Nepal Chemical Society*. 45 (2025) 133–142.
- [112] K. Thangapushbam, V., Rama, P., Sivakami, S., Jothika, M., Muthu, K., Almansour, A. I., Perumal, Potential in-vitro antioxidant and anti-inflammatory activity of *Martynia annua* extract mediated Phytosynthesis of MnO₂

nanoparticles, *Heliyon*. 10 (2024).

- [113] D. Ogwuegbu, M. C., Ayangbenro, A. S., Mthiyane, D. M., Babalola, O. O., Onwudiwe, Green synthesis of CuO nanoparticles using *Ligustrum lucidum* extract, and the antioxidant and antifungal evaluation, *Materials Research Express*. 11 (2024) 055010.
- [114] H. Khan, S. A., Shahid, S., Hanif, S., Almoallim, H. S., Alharbi, S. A., Sellami, Green synthesis of chromium oxide nanoparticles for antibacterial, antioxidant anticancer, and biocompatibility activities, *International Journal of Molecular Sciences*. 22 (2021) 502.
- [115] A.M. Eltaweil, A. S., Fawzy, M., Hosny, M., Abd El-Monaem, E. M., Tamer, T. M., Omer, Green synthesis of platinum nanoparticles using *Atriplex halimus* leaves for potential antimicrobial, antioxidant, and catalytic applications, *Arabian Journal of Chemistry*. 15 (2022) 103517.
- [116] H. Ahmed, H. E., Iqbal, Y., Aziz, M. H., Atif, M., Batool, Z., Hanif, A., Ahmad, Green synthesis of CeO₂ nanoparticles from the *Abelmoschus esculentus* extract: evaluation of antioxidant, anticancer, antibacterial, and wound-healing activities, *Molecules*. 26 (2021) 4659.
- [117] R. Ali, S., Sudha, K. G., Thirumalaivasan, N., Ahamed, M., Pandiaraj, S., Rajeswari, V. D., Govindasamy, Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles by using *Abrus precatorius* bark extract and their photocatalytic, antioxidant, antibacterial, and cytotoxicity activities, *Bioengineering*. 10 (2023) 302.
- [118] F. Gulbagca, F., Aygün, A., Gülcan, M., Ozdemir, S., Gonca, S., Şen, Green synthesis of palladium nanoparticles: Preparation, characterization, and investigation of antioxidant, antimicrobial, anticancer, and DNA cleavage activities, *Applied Organometallic Chemistry*. 35 (2021) e6272.
- [119] Z. Gharari, P. Hanachi, H. Sadeghinia, T.R. Walker, Eco-Friendly Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by *Scutellaria multicaulis* Leaf Extract and Its Biological Activities. *Pharmaceuticals*, 16 (2023) 992.
- [120] R.M. Elamawi, R.E. Al-Harbi, A.A. Hendi, Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Trichoderma longibrachiatum* and their effect on phytopathogenic fungi. *Egypt J Biol Pest Control*, 28 (2018) 28.
- [121] P. Kemala, R. Idroes, K. Khairan, M. Ramli, Z. Jalil, G.M. Idroes, T.E. Tallei, Z. Helwani, E. Safitri, M. Iqhrammullah, et al, Green Synthesis and Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles Using *Calotropis gigantea* from Ie Seu-Um Geothermal Area, Aceh Province, Indonesia. *Molecules*, 27(2022) 5310.
- [122] N.L. Iaqat, N. Jahan, T. Anwar, H. Qureshi, Green synthesized silver nanoparticles: Optimization, characterization, antimicrobial activity, and cytotoxicity study by hemolysis assay. *Frontiers in chemistry*, 10 (2022) 952006.
- [123] MS Akhter, MA Rahman, RK Ripon, M Mubarak, M Akter, S Mahbub, F Al Mamun, MT Sikder, A systematic review on green synthesis of silver nanoparticles using plants extract and their bio-medical applications. *Heliyon*, 10(11) (2024) e29766.
- [124] PJ Li, JJ Pan, LJ Tao, X Li, DL Su, Y Shan, HY Li, Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Extracellular Extracts from *Aspergillus japonicus* PJ01. *Molecules*, 26(15) (2021) 4479.
- [125] S Bhatnagar, T Kobori, D Ganesh, K Ogawa, H Aoyagi, Biosynthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Extracellular Pigment from *Talaromyces purpurogenus* and Their Biomedical Applications. *Nanomaterials (Basel)*, 9(7) (2019) 1042.
- [126] S. Ali, L. Fatima, M.U. Ahmad, et al, Green synthesis of *Agaricus avensis*-mediated silver nanoparticles for improved catalytic efficiency of tyrosine hydroxylase towards potential biomedical implications. *Discov Life* 54 (2024) 4.
- [127] IJB Durval, HM Meira, BO de Veras, RD Rufino, A Converti, LA. Sarubbo, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using a Biosurfactant from *Bacillus cereus* UCP 1615 as Stabilizing Agent and Its Application as an Antifungal Agent. *Fermentation*. 7(4) (2021) 233.
- [128] A. A Bhutto, Ş Kalay, S. T. H Sherazi & M Culha, Quantitative structure–activity relationship between antioxidant capacity of phenolic compounds and the plasmonic properties of silver nanoparticles. *Talanta*, 189, (2018) 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.080>.
- [129] Liu, F., Li, J., Wang, B., Fan, W., Jia, M., Li, N., Song, Y., An, C., Liu, X., & Jie, X. (2023). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Fructus mori* Juice: Characterization and Research of Antioxidant and Antibacterial Properties. <https://doi.org/10.20944/preprints202311.0868.v1>.

ACCEPTED MANUSCRIPT