لیزر در پزشکی ۱۴۰۱/ دوره ۱۹ / شماره (۳) / صفحات ۲۰-۱۱.

مقاله پژوهشی

نانوذرات اکسیدقلع: سنتز سبز، شناسایی و کاربرد آن در درمان سرطان

مرآت کریمی [۱]
احسان صادقی [۱،۲*]
مصطفی زاهدی‌فر [۱،۲]

۱ پژوهشکده علوم فناوری نانو دانشگاه کاشان، کاشان
۲ دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، کاشان

نویسنده مسئول: احسان صادقی
پست الکترونیک:
sdgh@kashanu.ac.ir

چکیده

در این مطالعه برای تولید زیستی نانوذرات اکسیدقلع به روش هم‌رسوبی از عصاره گیاه دارویی هلپه به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده نانوذرات استفاده گردید. نانوذرات تشکیل‌شده به روش آنالیزی پراش اشعه ایکس (XRD) برای تعیین ساختار نانوذرات و همچنین اندازه متوسط نانوذرات استفاده شد. روش آنالیزی میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) جهت مشاهده ریخت‌شناسی نانوذرات و همچنین اندازه ذرات سنتزشده استفاده گردیده است. روش آنالیزی طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) برای تعین گروه‌های عاملی استفاده شد. منبع نور UVC به‌عنوان چشمه برای تحریک نانوذرات SnO2 استفاده گردید. این نانوذرات در فوتودینامیک‌تراپی بررسی شد و نتایج نشان داده شد که: گونه‌های فعال اکسیژن ROS توسط شناساگرهای آنتراسن و متیلن‌بلو آشکارسازی شدند؛ و می‌توان نانوذرات را به عنوان ماده حساس به نور در درمان سرطان به روش فتودینامیک‌تراپی معرفی کرد.

واژه‌های کلیدی: گیاه داروی هلپه، گونه‌های فعال اکسیژن، آنتراسن، متیلن‌بلو

۱. مقـدمه

با توجه به رشد روزافزون بیماری سرطان در سال‌های اخیر که باعث افزایش مرگ‌ومیر شده است تمرکز دانشمندان بر روی روش‌های برای بهبود و درمان سرطان و کمتر آسیب رسیدن به بافت‌های سالم و همچنین مقرون به‌صرفه‌بودن درمان آن دارند. با توجه به روش‌های درمانی سرطان که وجود دارد روش فوتودینامیک‌تراپی یک روش کارآمد و کم‌هزینه و سمیت کمی برای بدن دارد و دارو به سرعت از بدن خارج می‌شود (۱-۳).

فوتودینامیک تراپی یک روش درمانی غیر مخرب می‌باشد که برای ازبین‌بردن سلول‌های سرطانی با استفاده از تابش نور فوتوسنتیسایزرها بـرای تولیـد گونـه‌های فعـال اکسـیژن می‌باشـد (۴،۵). تـأثیر فوتودینامیک‌تراپی (PDT) توسط بهره‌وری از آشکارسازی اکسیژن یگانه مشخص می‌شود. عوامل ایجاد اکسیژن یگانه به ماده حساس به نور، طول‌موج نورتابشی و شدت نورتابشی بستگی دارد (۶،۷).

فوتودینامیک‌تراپی که بیش از سه دهه به‌صورت کاربردی از آن استفاده‌شده‌است؛ که‌فقط برای درمان تومورهای سطحی به‌کار می‌رود. با استفاده از فناوری نانو می‌توان این مشکل در فوتودینامیک‌تراپی را بهبود داد. از این رو هدف قراردادن سلول‌های سرطانی و به حداقل رساندن عوارض جانبی در سلول‌های طبیعی یک پیش‌نیاز برای درمان سرطان است و استفاده از نورهای با طول موج نزدیک به مادون قرمز می‌تواند بیشتر در بافت نفوذ کند و حساس‌گر نوری را به خوبی فعال کند(۸, ۹). می‌توان از نانوذرات به‌عنوان حامل‌هایی برای حساس‌گر نوری یا به‌عنوان حساس‌گر نوری استفاده کرد(۱۰, ۱۱). روش فوتودینامیک‌تراپی دارای محدودیت‌هایی ازجمله فقدان نفوذ به داخل بافت‌های پوستی می‌باشد که برای کم‌کردن این محدودیت از نانوذراتی با میرایی بالا استفاده می‌شود (۱۲).

برای فعال‌سازی و ایجاد اکسیژن یگانه باید طول‌موج ساطع‌شده نانوذرات توسط فوتوسینتیسایزر جذب شود و ماده حساس به نور ماده‌ای است که یک ترکیب پایدار، غیرسمی در غیاب نور و آب‌دوست باشد و به‌سرعت از بدن خارج شود (۱۳). برای ساخت نانوذرات از روش شیمی سبز استفاده گردید. تولید محصولات با استفاده از روش‌های جدید با اهداف سه‌گانه محیط‌زیست پایدار، اقتصاد پایدار و جامعه پایدار انجام می‌شود. در این راستا عصاره گیاهان هم به‌عنوان عامل کاهنده و هم عامل پوششی در سنتز نانوذرات استفاده کرد(۱۴).

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی کاربرد نانوذرات مختلف در زمینه فوتودینامیک‌تراپی انجام گرفته است توکلی و همکارانش نانوذرات LaF3 برای اولین بار سنتز و در درمان سرطان به روش فوتودینامیک‌تراپی استفاده کرده و گونه‌های فعال اکسیژن را برای درمان سرطان آشکارسازی کردند (۱۵). کانگ و همکارانش نانومیله‌های اکسید روی کامپوزیت‌شده با نانوذرات طلا را برای درمان سرطان استفاده کرده و اثربخشی آن را بروی سلول‌های سرطانی Hela مورد بررسی قراردادند و در مدت زمان چند دقیقه بیشترین اثربخشی نانوذرات را بر روی سلول‌ها دیدند (۱۶). لیانگ سونگ و همکارانش نانوذرات ZnGa2O4:Cr برای درمان سرطان به روش فوتودینامیک‌تراپی استفاده کردند این نانوذرات دارای لومینسانس قوی می‌باشد ویژگی بارز نانوذرات این است که بعد ازقطع منبع خاصیت نورانی خود را حفظ کنند و به همین دلیل این نانوذرات برای درمان سرطان‌های عمیق استفاده می‌شود (۱۷). صادقی و همکارانش نانوذرات اکسید روی با ناخالصی نقره متصل شده به داروی پروتوپورفیرین را ساخته و در درمان بیماری سرطان به روش فوتودینامیک‌تراپی استفاده کردند. با استفاده از نانوذرات گونه‌های فعال اکسیژن را آشکارسازی کردند (۱۸).

ساخت نانوذرات در شکل و اندازه مختلف با توجه به اینکه تعداد اتم‌های سطح به اتم‌های حجمی افزایش پیدا می‌کند از لحاظ بیولوژیکی و شیمیایی فعال‌تر و باعث عامل ضدمیکروبی می‌شود. نانوذرات می‌توانند از روش‌های مختلفی به باکتری‌ها هجوم و باعث و اختلال در آنها شوند. نانوذرات از طریق واکنش الکترواستاتیکی به غشای باکتری متصل و یا از طریق واکنش با آمین و گروه‌های کربوکسیل لایه پپتیدوگیکان دیواره باکتری‌ها، باعث اختلال در آن و باعث نابودی دیواره‌های سلولی می‌شود و باکتری را به‌طور کامل نابود می‌کند (۱۹،۲۰).

مطالعاتی بر روی خواص آنتی‌باکتریال نانوذرات اکسیدقلع صورت گرفته است که طبق این تحقیقات نانوذرات اکسیدقلع سنتزشده به روش‌های شیمیایی خواص آنتی‌باکتریالی خوبی از خود نشان می‌دهند (۲۱). روش‌های شیمیایی متفاوتی برای

ساخت این نانوذرات گزارش‌شده است ازجمله روش هم‌رسوبی میکروامولسیون، سل - ژل و هیدروترمال (۲۲).

در سنتز سبز نانوذرات از یک گیاه دارویی استفاده می‌شود که گیاهان دارویی از یک حالت بیولوژیک برخوردار می‌باشند بنابراین در بدن انباشته‌نشده و اثرات جانبی به بار نمی‌آورد و ازاین‌رو برتری قابل‌ملاحظه‌ای نسبت به داروهای شیمیایی دارند. گیاه مورداستفاده در سنتز نانوذرات اکسید قلع، گیاه هلپه با نام علمی Teucrium Poliumi می‌باشد از این گیاه برای درمان عفونت‌ها استفاده می‌شود. این گیاه از ترکیبات شیمیایی متفاوتی ساخته‌شده است که در ۴۰ سال گذشته مطالعات زیادی بر روی این گیاه صورت گرفته است در گیاه هلپه ترکیبات زیادی شناسایی شده است که مهم‌ترین آنها ترپنوئیدها و فلاونوئیدها هستند. این ترکیبات ضدسرطان، ضد باکتری ضدقارچ و پایین‌آورنده چربی خون هستند (۲۶-۲۳).

نانوذرات SnO2 می‌توان به‌عنوان یک‌نیمه هادی خوب برای انجام کارهای بیولوژیکی استفاده کرد که دارای میرایی بالای می‌باشد. حتی این نانوذرات را می‌توان از بیرون تحریک کرد و به سمت سلول‌های سرطانی فرستاد تا عملکرد فوتودینامیک‌تراپی را بهبود بخشند. مشخص شد نانوذرات بعد از برانگیختگی توسط منبع نور UVC به مدت‌زمان ۶۰ دقیقه میرایی دارد. به منظور ارزیابی توانایی نانوذرات SnO2 برای تولید گونه‌های اکسیژن فعال، طیف جذب و انتشار دو آشکارساز (آنتراسن و متیلن‌بلو) مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه‌براین، نانوذرات حتی می‌توانند از بیرون تحریک‌شده و به سلول‌های سرطانی ارسال شوند تا درمان فتودینامیک را بهبود بخشند. این مطالعه شواهدی در مورد استفاده مفید از نانوذرات SnO2 برای خواص ضد سرطانی ارائه می‌دهد.

۲. بخش تجربی

مواد و تجهیزات

نانوذرات SnO2 با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز گردید. در این راستا ازدی‌هیدرات کلرید قلع [SnCl2.2H2O] از شرکت مرک تهیه و بدون تصفیه بیشتر استفاده می‌گردد.

برای انجام ساختارشناسی و بررسی شرایط فازی، از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) مدل Philips x'pert pro MPP و با استفاده از پرتونگاری CuKα فیلترشده با نیکل اندازه‌گیری شدند. برای تعیین اندازه نانوذرات و بررسی ریزساختارها میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل زایس EM900 و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل Mira 3-XMU TESCAN-SEM مورداستفاده قرار گرفتند. جهت بررسی گروه‌های عاملی از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل MagnaIR550 استفاده گردید. با استفاده از طیف‌سنج فوتولومینسانس مدل PerkinElmer LS55 و قوس زنون به‌عنوان منبع تحریک در دمای اتاق برای بررسی خواص نوری نانوذرات انجام شد. برای پرتودهی نانوذرات از لامپ‌های UVC و برای بررسی طیف جذب و آشکارسازی اکسیژن یگانه و رادیکال هیدروکسیل از دستگاه اسپکترومتر مینیاتوری ساخت شرکت پویش تدبیر کرانه (فیزتک) مدل UVS-2500 استفاده گردید.

روش آزمایش

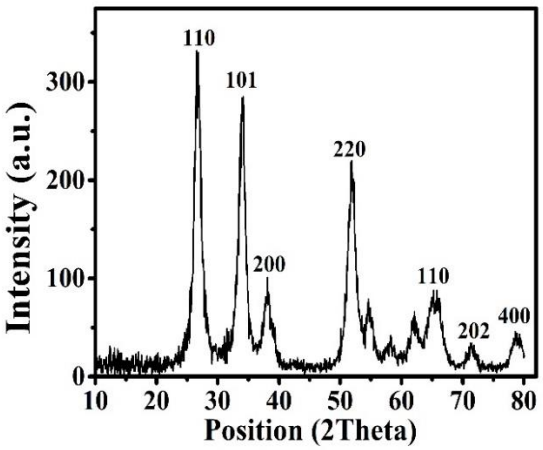
برای سنتز سبز نانوذرات اکسید قلع در حضور عصاره گیاهی هلپه، ابتدا یک میلی‌لیتر از عصاره را در ۳۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر اضافه شد. سپس کلراید قلع دو آبه را در ۵۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل گردید سپس بعد از ۳۰ دقیقه محلول عصاره را به محلول قلع اضافه گردید و رسوبی به‌دست آمد. که با استفاده از سانتریفیوژ رسوب جدا گردید و با آب و اتانول شستشو داده شد. رسوب به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک گردید سپس رسوب خشک‌شده برای مدت‌زمانی درون کوره گذاشته شد تا مواد اضافی از آن خارج شود.

۳. نتایج و بحث

الگوی تفرق اشعه ایکس[1] (XRD)

به‌منظور آنالیز فازی و بررسی اندازه تقریبی بلورک‌ها از پراش پرتو X استفاده گردید. نتایج نشان‌دهنده حاکی از آن است که سنتز سبز نانوذرات اکسید قلع دارای اندازه ۱۰ نانومتر است. همچنین الگوی پراش پرتو X این نانوذرات با شماره کارت ۱۲۵۰-۰۲۱-۰۰ مطابقت دارد و نانوذرات دارای ساختار تتراگونال می‌باشد و دیگر هیچ فاز اضافی در ساختار وجود ندارد که با مقالات دیگر مطابقت دارد (۲۷).

[1] X-Ray Diffraction Pattern



شکل ۱: طیف XRD سنتز سبزنانوذرات دی‌اکسید قلع ساخته‌شده به روش هم‌رسوبی.

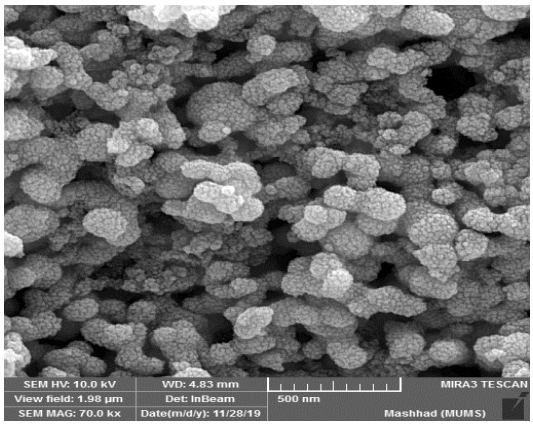
همچنین اندازه‌ای تقریبی بلورک‌ها با استفاده رابطه شرر (رابطه (۱)) وابستگی اندازه ذرات به گستردگی و پهن‌شدن خطوط پراش را به‌خوبی نشان می‌دهد (۲۸).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۱)$$

در این رابطه D اندازه تقریبی بلورک‌ها، λ طول‌موج پرتو X تابشی، β پهنای نصف بیشینه[1] (FWHM) مربوط به قله‌های اصلی برای دسته صفحات hkl و θ زاویه است. بر این اساس اندازه بلورک‌های اکسید قلع کمتر از ۱۰ نانومتر به‌دست‌آمده آمد. طیف پراش پرتو X را برای نمونه‌ای اکسیدقلع کلسینه‌شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد مطابق با این طیف بیشینه شدتی در زاویه ۲۶/۷۲ موجود که مربوط به دسته صفحات می‌باشد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی[2] (SEM)

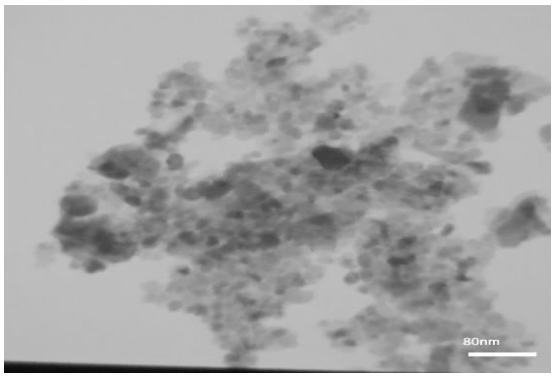
میکروسکوپ الکترون روبشی با مقیاس ۲۰۰ nm نمونه را با استفاده از پرتوهای الکترونی روبش می‌کند. در شکل (۲) تصویر SEM نانوذرات سنتزشده به روش سبز اکسیدقلع نشان داده می‌شود. همان‌گونه‌که ملاحظه می‌شود ریخت‌شناسی و توزیع این نانوذرات کاملاً یکنواخت و اندازه ذرات تشکیل‌شده بسیار کوچک است و تقریباً اندازه ۱۶ نانومتر دارند. تصویر آنالیز انرژی پراش اشعه X، نانوذرات دی‌اکسیدقلع در شکل (۴) نمایش داده‌شده است این آنالیز حضور عناصر قلع و اکسیژن را در نمونه ساخته‌شده تائید می‌کند؛ و این‌که هیچ‌گونه ناخالصی در این ماده وجود ندارد.



شکل ۲: تصویر SEM سنتز سبز نانوذرات دی‌اکسید قلع ساخته‌شده به روش هم‌رسوبی.

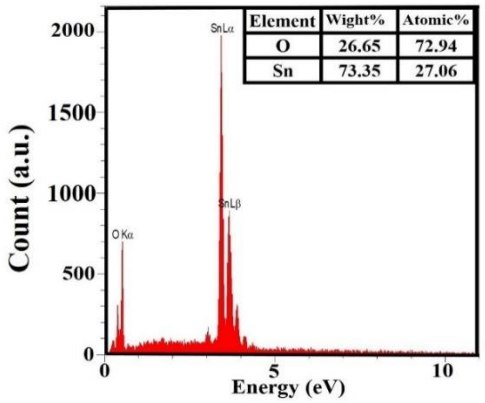
تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری[3]

هرچند تصویر SEM تهیه‌شده از نانوذرات نشان‌دهنده تشکیل ذرات در مقیاس نانو است، ولی به دلیل تائید سنتز سبز نانوذرات و تخمین اندازه ذرات ساخته‌شده علاوه‌بر آنالیز فوق، از نمونه‌ها آنالیز میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نیز به‌عمل آمد. شکل (۳) تصویر TEM نانوذرات مقیاس ۸۰ نانومتر نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات به‌دست‌آمده بر طبق این تصویر کمتر از ۲۰ نانومتر این نتیجه در توافق با نتایج آنالیزها SEM و با آنالیز XRD کمی متفاوت است زیرا در XRD اندازه بلورک ها می‌دهد ولی در TEM اندازه دانه‌ها در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۳: تصویر TEM سنتز سبز نانوذرات ساخته‌شده دی‌اکسید قلع به روش هم‌رسوبی.

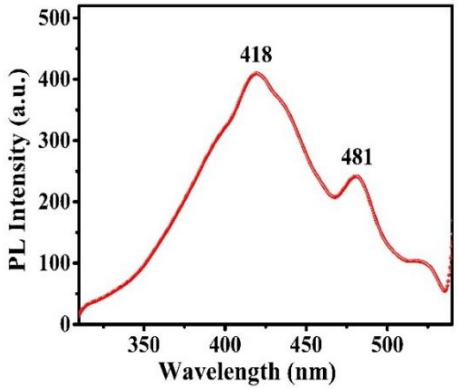
[1] Full width at half maximum
[2] Scanning Electron Microscope
[3] Transmission electron microscope



شکل ۴: طیف EDX سنتز سبز نانوذرات دی‌اکسید قلع ساخته‌شده به روش هم‌رسوبی.

طیف فوتولومینسانس[1] (PL)

متداول‌ترین روش برای مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح جامد کدر روش فوتولومینسانس (PL) می‌باشد. پدیده فوتولومینسانس، انتشار نور از مواد را موردبررسی قرار می‌دهد که براساس برانگیختگی اپتیکی ایجادشده‌اند (۲۹). یک نیمه‌هادی به‌دلیل اندازه ذرات کوچک خود خواص فوتولومینسانس نوری و الکتریکی ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند آنالیز فوتولومینسانس نانوذرات سنتزشده به روش سنتز سبز با برانگیختگی در طول‌موج ۲۸۰ نانومتر در شکل (۵) نشان داده‌شده است مطابق این آنالیز طیف نشری نانوذرات SnO2 در ۴۱۸ و ۴۸۱ نانومتر ظاهرشده است؛ که این پیک به دلیل کمبود اکسیژن و نقص در نانوذرات نسبت داده‌شده است طیف نشری فوتولومینسانس (PL) نانوذرات در قله نشری با طول‌موج نشرشده در ناحیه ۴۱۸ نانومتر دارای انرژی ۲/۹۶ الکترون‌ولت می‌باشد که این مقدار از میزان گاف انرژی کمتر است پس قله نشری نمی‌تواند به بازترکیب مستقیم الکترون و حفره مربوط باشد. و با مقالات مطابقت دارد (۳۰).



شکل ۵: طیف فوتولومینسانس (PL) سنتز سبز نانوذرات دی‌اکسید قلع که در طول موج ۲۸۰ نانومتر تحریک شده‌اند.

طیف جذب مرئی-فرابنفش[2] (UV-vis)

طیف جذب نانوذرات در شکل (۶) نشان داده‌شده است. با توجه به شکل جذب اپتیکی در ناحیه ۲۷۲ نانومتر و لبه جذب در ۲۴۶ نانومترمی‌باشد. میزان جذب اپتیکی نمونه‌ها با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. رابطه‌ای مستقیمی بین نقص‌ها ازجمله جاهای خالی اکسیژن و فاصله انرژی وجود دارد می‌توان گفت هرچه تعداد نقص‌ها بیشتر باشد به‌دلیل سطوح انرژی جدید در فاصله ممنوعه، شکاف انرژی کاهش می‌یابد بر این اساس جذب در ناحیه فرابنفش از نوع جذب الکترونی است که موجب گاف نوار انرژی در ۴/۹ الکترون‌ولت در ماده می‌شود. برای نیمه هادی‌ها و نانوذرات اثر محدودیت کوانتومی برقرار می‌باشد و هنگامی که سایز ذرات کاهش پیدا می‌کند طیف جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر و انرژی بالاتر سوق پیدا می‌کند؛ بنابراین یک پیک جذب لبه‌ای وجود خواهد داشت (۳۱).

برای محاسبه گاف نوار انرژی در شکل (۶) نشان می‌دهد که طول موج قله در ۲۷۲ و لبه جذب در ۲۴۶ نانومتر می‌باشد. جذب در ناحیه فرابنفش به‌دلیل حضور نواقص سطحی می‌باشد. گاف نوار انرژی با استفاده از معادله تائوک محاسبه می‌شود:

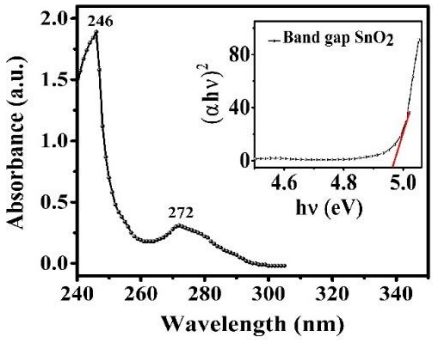
$$(\alpha h\nu)=B\left(h\nu-E_g\right)^{\frac{n}{2}} \qquad (۲)$$

در این رابطه α ضریب جذب، B ثابت جذب، $h\nu$ انرژی تحریک، E_g گاف انرژی اپتیکی n برای گذار مستقیم ۱ و برای

[1] Photoluminescence

[2] UltraViolet-Visible

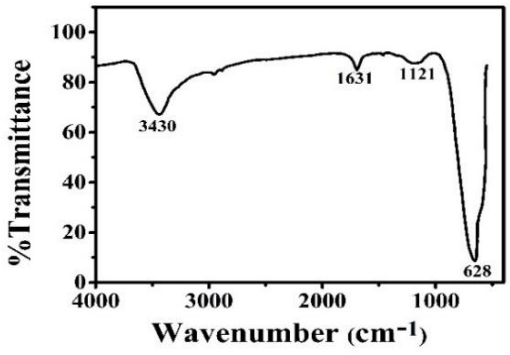
گذار غیرمستقیم ۴ می‌باشد. شکاف انرژی در حدود ۴/۹ الکترون‌ولت برای نانوذرات اکسیدقلع به‌دست آمد.



شکل ٦: طیف جذب و گاف نوار انرژی سنتز سبز نانوذرات دی اکسید قلع به روش هم‌رسوبی.

طیف جذبی مادون‌قرمز[1] (FTIR)

گروه‌های عاملی را می‌توان به‌عنوان مراکز نورتابی در سطح نانوذرات دانست؛ که برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی بکار می‌رود. برای تائید تشکیل نانوذرات به روش سنتز سبز از نمونه طیف تبدیل فوریه مادون‌قرمز گرفته‌شده است. شکل (۷) طیف FTIR نمونه اکسیدقلع است. همان‌گونه‌که در شکل مشاهده می‌شود در نزدیکی ۱۱۲۱ cm-1 جذب دیده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای Sn-O می‌باشد قله‌های موجود در ۱۴۰۰ cm-1 و ۱۶۳۱ cm-1 به ترتیب نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای H-O-H و O-H می‌باشد. باند پهن و گسترده‌ای در ۴۸۴ و ۶۷۲ که مربوط به پیوند O-Sn-O که باعث تائید حضور SnO2 در فاز کریستالی می‌باشد. قله پهنی در ۳۴۳۰ متعلق به گروه هیدروکسیل O-H است و مشابهت خوبی با مقالات دارد (۳۲).

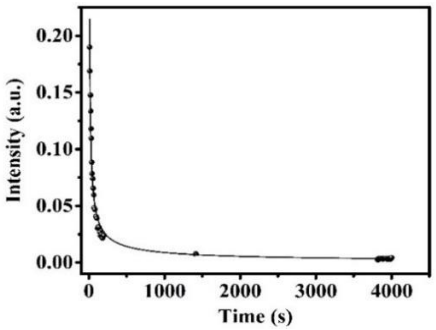


شکل ۷: طیف FTIR سنتز سبزنانوذرات دی‌اکسید قلع ساخته‌شده به روش هم‌رسوبی

[1] Fourier Transform Infrared Spectroscopy

میرایی نانوذرات

به‌منظور بررسی خواص فسفرسانس نانوذرات دی‌اکسید قلع ساخته‌شده ۱۵ دقیقه با استفاده از پرتو فرابنفش پرتودهی شد سپس میرایی آن ثبت شد نانوذرات می‌تواند بعد از پرتودهی نورتابی داشته باشد. به‌منظور استفاده از نانوذرات دی‌اکسید قلع در درمان سرطان‌های عمیق به روش فوتودینامیک‌تراپی تراپی و برطرف‌کردن محدودیت نفوذ نور طیف میرایی نانوذرات موردبررسی قرار گرفت بعد از مدت‌زمانی که خاصیت فسفرسانس به حالت پایه و ثابت رسید. طولانی شدن مدت فسفرسانس با توجه به انتقال انرژی درون ماده می‌باشد. نمودار بدون تغییر باقی می‌ماند و این امکان‌پذیر می‌سازد که نانوذرات با پرتو UVC تحریک شود و سپس به قسمت تومور تزریق شود.



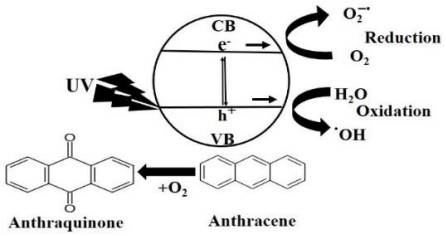
شکل ۸: طیف میرایی سنتز سبز نانوذرات دی‌اکسیدقلع ساخته‌شده به روش هم‌رسوبی

آشکارسازی اکسیژن یگانه

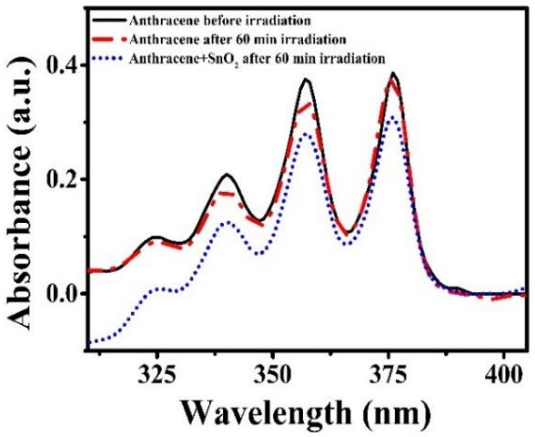
آشکارسازی و تولید اکسیژن یگانه در فوتودینامیک‌تراپی تراپی از اهمیت بالای برخوردار است که درمان فوتودینامیک‌تراپی تراپی متکی به اکسیژن یگانه، ماده حساس به نور و منبع تابش نور می‌باشد. ماده آنتراسن که یک آشکارساز فلورسانس می‌باشد که در اثر تبدیلات داخلی تبدیل به آنتراکینون می‌شود در واقع کاهش شدت آنتراسن نشان‌دهنده تولید اکسیژن یگانه می‌باشد. نانوذرات سنتزشده به روش سبز منبع مناسبی برای تولید اکسیژن یگانه است؛ و می‌تواند به‌عنوان یک واحد اثربخشی فوتودینامیک‌تراپی باشد اثر آشکارساز، منبع تابش و نانوذرات در تولید اکسیژن یگانه در شکل (۱۰) نشان داده‌شده است. با توجه به شکل قبل از پرتودهی هیچ کاهشی نداشته ولی بعد از پرتودهی به مدت ۶۰ دقیقه کاهش قابل‌توجهی داشته است. از نورها با طول‌موج‌های

مختلف برای پرتودهی و آشکارسازی استفاده می‌شود که در این پژوهش از منبع UVC استفاده‌شده است.

در تابش نور به نانوذرات SnO2 در باند ظرفیت باعث ایجاد حفره می‌شود و در نوار هدایت باعث ایجاد الکترون می‌کند؛ که فعل و انفعالات جذب سطحی، الکترون‌های نوار هدایت با اکسیژن باعث ایجاد یون رادیکال سوپراکسید می‌کند و در آخر در اثر واکنش حفره‌های باند ظرفیت با آب و ذرات قلع باعث ایجاد رادیکال هیدروکسیل می‌کند و رادیکال‌های ایجادشده مولکول‌های آنتراسن را هدف قرار داده و آن را تبدیل به آنتراکینون می‌کند. شکل (۹) فرآیند انجام واکنش و معادله (۱) انجام فرآیند را به خوبی نشان می‌دهد(۳۳-۳۵).



شکل ٤: مکانیسم تخریب آنتراسن در اثر تابش نور یووی.



شکل ۱۰: آشکارسازی اکسیژن یگانه با استفاده از آشکارساز آنتراسن

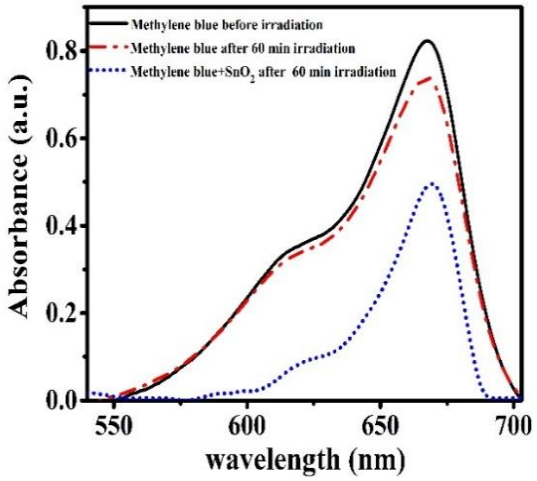
$$SnO_2 + h\nu \rightarrow h^+_{vb} + e^-_{cb}$$
$$e^-_{cb} + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$$
$$h^+_{vb} + Sn - H_2O \rightarrow HO^{\bullet}_{ads} + H^+$$
$$HO^{\bullet}_{ads} + Anthracene \rightarrow Anthraquinone$$

معادله ۱: تخریب آنتراسن توسط نانوذرات اکسیدقلع

آشکارسازی متیلن‌بلو

یکی دیگر از گونه‌های سمی تولیدشده توسط نانوذرات می‌توان به رادیکال هیدروکسیل اشاره کرد برای شناسایی این رادیکال و بررسی تولید آن از معرف متیلن‌بلو استفاده‌شده است در این مرحله در حضور و عدم حضور نانوذرات بعد و قبل از پرتودهی با منبع نور UVC موردبررسی قرار گرفت. تخریب ساختار متیلن‌بلو و تبدیل آن به آب و دی‌اکسیدکربن بعد از پرتودهی بیانگر تولید این رادیکال است که موجب کاهش و افت طیف بعد از پرتودهی متیلن‌بلو می‌شود.

نانومواد نیمه‌هادی در اثر گرفتن انرژی منجربه تحریک الکترون‌ها می‌شود و الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌رود و تولید الکترون حفره می‌کند. حفره در باند ظرفیت با مولکول‌های آب و یون هیدروکسید واکنش می‌دهد و تبدیل به یون هیدروکسیل می‌کند؛ و الکترون‌ها با مولکول‌های اکسیژن واکنش و تولید رادیکال سوپراکسید می‌کند این رادیکال‌های آزاد اکسیننده‌های قوی هستند که می‌توانند به رنگ‌های آلی حمله کرده و به CO2 و H2O تبدیل کند(۳۶, ۳۷).



شکل ۱۱: آشکارسازی رادیکال هیدروکسیل با استفاده از آشکارساز متیلن‌بلو

۴. نتیجه‌گیری

سنتز سبز نانوذرات دی‌اکسیدقلع با استفاده از گیاه دارویی هلپه به روش هم رسوبی انجام شد. پرتودهی نمونه‌ها برای آشکارسازی اکسیژن یگانه (معرف آنتراسن) و رادیکال هیدروکسیل (معرف متیلن‌بلو) توسط منبع UVC انجام شد و بازدهی قابل‌ملاحظه‌ای برای استفاده از این نانوذرات در درمان سرطان به روش فوتودینامیک‌تراپی در پی داشت. نانوذرات ساخته‌شده به روش سبز با استفاده از آنالیزهای UV-Vis FTIR ،PL ،XRD ،SEM ،TEM موردبررسی و تجزیه تحلیل قرار گرفتند. نتایج میکروسکوپ الکترون عبوری نشان می‌دهد که نانوذرات بسیار همگن که ازنظر اندازه با مقدار محاسبه‌شده از نتایج میکروسکوپ الکترون روبشی و پراش اشعه ایکس در توافق است. با توجه به طیف‌های PL این نانوذرات دو قله نشر در طول‌موج‌های ۴۱۸ nm و ۴۸۱ nm دارند. طیف جذب نانوذرات داری قله جذب در ۲۴۲ nm می‌باشد که با استفاده از طیف جذبی باند گپ نانوذرات با انرژی ۴/۹ eV به دست آمد. طیف FTIR نشان‌دهنده تشکیل پیوند Sn و O در نمونه سنتز شده می‌باشد.

References

1. Dou QQ, Teng CP, Ye E, Loh XJ. Effective near-infrared photodynamic therapy assisted by upconversion nanoparticles conjugated with photosensitizers.IntJNanomedicine.2015;10:419-32.
2. Lucky SS, Soo KC, Zhang Y. Nanoparticles in photodynamic therapy. Chemical reviews. 2015;115(4):1990-2042.
3. Zhang Y, Huang F, Ren C, Yang L, Liu J, Cheng Z, et al. Targeted Chemo-Photodynamic Combination Platform Based on the DOX Prodrug Nanoparticles for Enhanced Cancer Therapy. ACS Applied Materials & Interfaces. 2017;9(15):13016-28.
4. Yan L, Amirshaghaghi A, Huang D, Miller J, Stein JM, Busch TM, et al. Protoporphyrin IX (PpIX)-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle (SPION) Nanoclusters for Magnetic Resonance Imaging and Photodynamic Therapy. Advanced Functional Materials. 2018;28(16):1707030.
5. Yin T, Zhang Q, Wu H, Gao G, Shapter JG, Shen Y, et al. In vivo high-efficiency targeted photodynamic therapy of ultra-small Fe3O4@polymer-NPO/PEG-Glc@Ce6 nanoprobes based on small size effect. NPG Asia Materials. 2017;9(5):e383-e.
6. Shen Y, Shuhendler AJ, Ye D, Xu J-J, Chen H-Y. Two-photon excitation nanoparticles for photodynamic therapy. Chemical Society Reviews. 2016;45(24):6725-41.
7. Tang W, Zhen Z, Wang M, Wang H, Chuang Y-J, Zhang W, et al. Red Blood Cell-Facilitated Photodynamic Therapy for Cancer Treatment. Advanced Functional Materials.2016;26(11):1757-68.
8. Kalka K, Merk H, Mukhtar H. Photodynamic therapy in dermatology. Journal of the American Academy of Dermatology. 2000;42(3):389-413.
9. Zhang H, Wang T, Liu H, Ren F, Qiu W, Sun Q, et al. Second near-infrared photodynamic therapy and chemotherapy of orthotopic malignant glioblastoma with ultra-small Cu 2− x Se nanoparticles. Nanoscale. 2019;11(16):7600-8.
10. Ackroyd R, Kelty C, Brown N, Reed M. The history of photodetection and photodynamic therapy¶. Photochemistry and photobiology. 2001;74(5):656-69.
11. Li WT. Nanoparticles for photodynamic therapy. Handbook of biophotonics. 2013:321-36.
12. Zahedifar M, Sadeghi E, Shanei MM, Sazgarnia A, Mehrabi M. Afterglow properties of CaF2:Tm nanoparticles and its potential application in photodynamic therapy. Journal of Luminescence. 2016;171:254-8.
13. Bechet D, Couleaud P, Frochot C, Viriot M-L, Guillemin F, Barberi-Heyob M. Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents. Trends in Biotechnology. 2008;26(11):612-21.
14. Tahir K, Nazir S, Ahmad A, Li B, Ali Shah SA, Khan AU, et al. Biodirected synthesis of palladium nanoparticles using Phoenix dactylifera leaves extract and their size dependent biomedical and catalytic applications. RSC Advances. 2016;6(89):85903-16.
15. Tavakkoli F, Zahedifar M, Sadeghi E. Effect of LaF3: Ag fluorescent nanoparticles on photodynamic efficiency and cytotoxicity of Protoporphyrin IX photosensitizer. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. 2018;21:306-11.
16. Kang Z, Yan X, Zhao L, Liao Q, Zhao K, Du H, et al. Gold nanoparticle/ZnO nanorod hybrids for enhanced reactive oxygen species generation and photodynamic therapy. Nano Research. 2015;8(6):2004-14.
17. Song L, Li PP, Yang W, Lin XH, Liang H, Chen XF, et al. Low-dose X-ray activation of W (VI)-doped persistent luminescence nanoparticles for deep-tissue photodynamic therapy. Advanced Functional Materials. 2018;28(18):1707496.
18. Sadeghi E, Mahmoodian Z, Zahedifar M. Synthesis of Nanoparticles of ZnS: Ag-L-cysteine-protoporphyrin IX Conjugates and Investigation its Potential of Reactive Oxygen Species Production. Journal of fluorescence.2019;29(5):1089-101.
19. Whitesides GM. Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. Small. 2005;1(2):172-9.
20. Bogdanović U, Lazić V, Vodnik V, Budimir M, Marković Z, Dimitrijević S. Copper nanoparticles with high antimicrobial activity. Materials Letters. 2014;128:75-8.
21. Vidhu VK, Philip D. Biogenic synthesis of SnO2 nanoparticles: Evaluation of antibacterial and antioxidant activities. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015;134:372-9.
22. Sivakumar S, Manikandan E. Enhanced structural, optical, electrochemical and magnetic behavior on

manganese doped tin oxide nanoparticles via chemical precipitation method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019;30(8):7606-17.

23.Rasekh HR, Khoshnood-Mansourkhani MJ, Kamalinejad M. Hypolipidemic effects of Teucrium polium in rats. Fitoterapia. 2001;72(8):937-9.

24.Kabouche A, Kabouche Z, Ghannadi A, Sajjadi S. Analysis of the essential oil of Teucrium polium ssp. aurasiacum from Algeria. Journal of essential oil Research. 2007;19(1):44-6.

25.Kandouz M, Alachkar A, Zhang L, Dekhil H, Chehna F, Yasmeen A, et al. Teucrium polium plant extract inhibits cell invasion and motility of human prostate cancer cells via the restoration of the E-cadherin/catenin complex. Journal of Ethnopharmacology. 2010;129(3):410-5.

26.El-Shazly AM, Hussein KT. Chemical analysis and biological activities of the essential oil of Teucrium leucocladum Boiss. (Lamiaceae). Biochemical Systematics and Ecology. 2004;32(7):665-74.

27.Geng J, Ma C, Zhang D, Ning X. Facile and fast synthesis of SnO2 quantum dots for high performance solid-state asymmetric supercapacitor. Journal of Alloys and Compounds. 2020;825:153850.

28.Jones F, editor The measurement of particle size by the X-ray method. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 1938: The Royal Society.

29.Deye JR, Walters KA. Photoluminescence and Electroluminescence, Solid State. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. 2007.

30.Mishra RK, Kushwaha A, Sahay PP. Influence of Cu doping on the structural, photoluminescence and formaldehyde sensing properties of SnO2nanoparticles. RSC Adv. 2014;4(8):3904-12.

31.Das S, Kar S, Chaudhuri S. Optical properties of SnO2 nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process. Journal of Applied Physics. 2006;99(11):114303.

32.Ahmed A, Siddique MN, Ali T, Tripathi P. Defect assisted improved room temperature ferromagnetism in Ce doped SnO2 nanoparticles. Applied Surface Science. 2019;483:463-71.

33.Bakalova R, Ohba H, Zhelev Z, Ishikawa M, Baba Y. Quantum dots as photosensitizers? Nature biotechnology. 2004;22(11):1360-1.

34.Buytaert E, Dewaele M, Agostinis P. Molecular effectors of multiple cell death pathways initiated by photodynamic therapy. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer. 2007;1776(1):86-107.

35.Theurich J, Bahnemann DW, Vogel R, Ehamed FE, Alhakimi G, Rajab I. Photocatalytic degradation of naphthalene and anthracene: GC-MS analysis of the degradation pathway. Research on Chemical Intermediates. 1997;23(3):247-74.

36.Trandafilović LV, Jovanović DJ, Zhang X, Ptasińska S, Dramićanin MD. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;203:740-52.

37.Yang Y, Xu L, Wang H, Wang W, Zhang L. TiO2/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. Materials & Design. 2016;108:632-9.