

## BİOLOGİYA

ЭНДОГЕННЫЕ ЭПР-ДЕТЕКТИРУЕМЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ  
НАНОЧАСТИЦЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

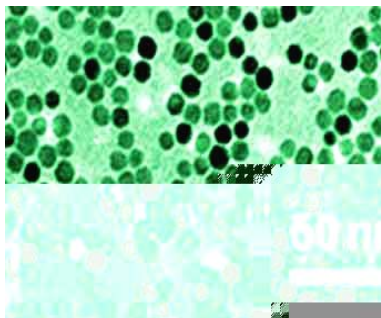
Р.И.ХАЛИЛОВ\*, А.Н.НАСИБОВА\*\*

\* Бакинский Государственный Университет

\*\* Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

hrovshan@hotmail.com

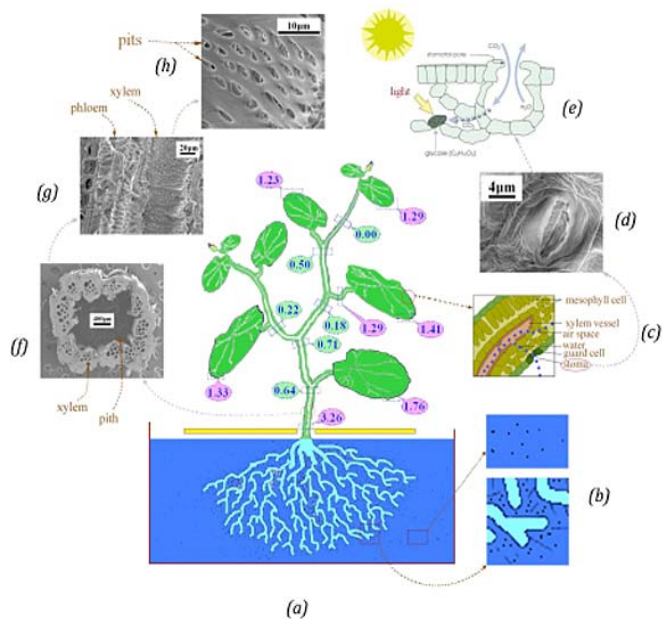
*В статье сообщается об обнаружении методом ЭПР частиц магнетита в 5 видах растений произрастающих на территории Йодового завода в поселке Рамана Абшеронского полуострова. По своим ЭПР характеристикам эти частицы оказались близкими синтезированным наночастицам магнетита. Наши результаты показали, что растения могут синтезировать наночастицы магнетита. Нам впервые удалось показать существование наночастиц магнетита в растениях методом ЭПР по характерному для них широкому сигналу ЭПР.*



Впервые ученые из Университета Делавэра (Янь Цзинь, профессор физики почвы и Джон Сяо профессор физики и астрономии с коллегами) показали, что наночастицы могут попадать в растения, накапливаться в них и, соответственно, попадать в пищевую цепочку (3). Ученые выбрали влаголюбивую тыкву (*Cucurbita maxima*), которая быстро растет. Растения выращивали на гидропонике в водной среде, в которую были добавлены наночастицы оксида железа

или магнетита. Через двадцать дней растения разрезали на кусочки и высушили в вакуумном эксикаторе. Затем с помощью магнетометра проверили наличие магнитных частиц в растении.

Достаточное количество магнетита накопили разные части тыквы. А выращенная по такому же методу фасоль, например, практически не содержала магнитных наночастиц. Это позволило ученым прийти к такому выводу, что растения избирательно поглощают наночастицы. Тыква же, выращенная на песке с магнитными наночастицами, впитала совсем небольшое количество магнетита, а выращенная в почве - и вовсе оказалась без наночастиц.



**Рис.1.** Схематическое распределение  $Fe_3O_4$  частиц в различных тканях тыквы.

Ученые из Университета Аллахабада (Индия) в своих работах (8) описывают синтез наночастиц серебра используя экстракт листьев растений *Parthenium*.

Нами были проведены исследования методом ЭПР. Мы обнаружили частицы магнетита в 5 видах растений (*Foeniculum vulgare M.* (фенхель), *Scirpus lacustris L.* (камыш), *Alhagi Pseudoalhagi* (верблюжья колючка), *Zygophyllum fabago* (парнолистник), *Eleagnus angustifolia* (лох)), произрастающих на территории Йодового завода в поселке Рамана Абшеронского полуострова. По своим ЭПР характеристикам эти частицы оказались близкими синтезированным наночастицам магнетита. Сильное радиоактивное загрязнение многих участков этого полуострова, позволило изучить влияние длительного радиационного излучения на уровень частиц магнетита, аккумулирующихся в растениях.

### Материал и методы

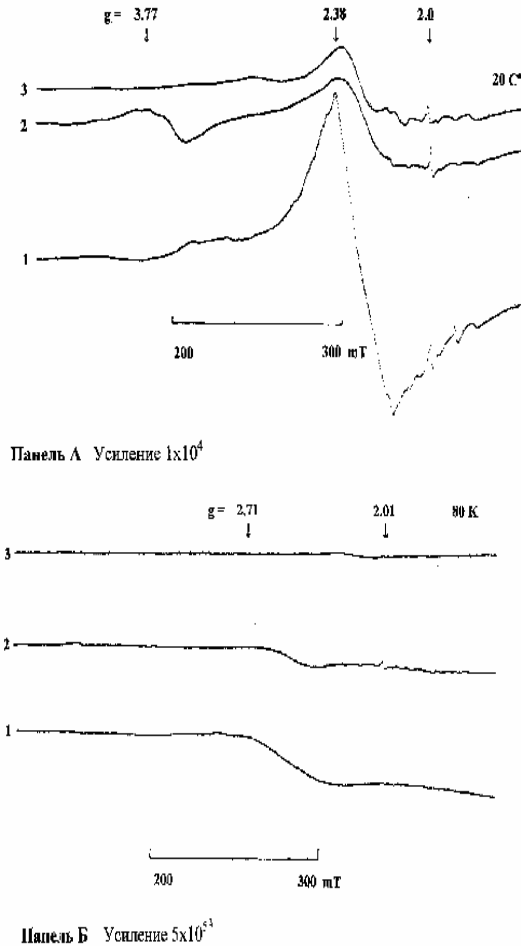
Исследования проведены на доминантных видах растений (вышеуказанных) Абшеронского полуострова, контрольных (10 мкР/час) и выросших на радиоактивно загрязнённых (170 и 220 мкР/час) почвах. Исследования проводили на высушенных при  $60^{\circ}C$  растениях.

Спектры ЭПР растительных объектов регистрировали при комнатной температуре (293K) и температуре 80K на ЭПР спектрометре ECS-106 фирмы Bruker (Германия) X-диапазона при условиях, указанных в подписи к соответствующим рисункам.

В составе рассмотренных растительных объектов методом атомно-абсорбционного анализа определено количество некоторых металлов (Fe, Mn, Cu).

## Результаты

В первую очередь, мы просмотрели спектры ЭПР высушенной смеси листьев и стеблей вышеуказанных растений. На рис.2 приведены эти спектры ЭПР растения *Alhagi Pseudoalhagi* (верблюжья колючка), зарегистрированные при комнатной температуре (293К) и температуре 80К, получаемой при охлаждении образца жидким азотом, отделённым от образца слоем ваты. Для образцов других видов растений наблюдались аналогичные спектры ЭПР.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР высушенной смеси листьев и стеблей *Alhagi Pseudoalhagi*: 1- контрольные растения (радиационный фон 10 мкР/час), 2,3 – растения выращены на радиационно загрязнённой почве при фоне радиации, соответственно, 170 и 220 мкР/час. Условия регистрации: амплитуда ВЧ-модуляции магнитного поля 0,5 мТл, СВЧ мощность 20 мВт, центр поля 260 мТл, развёртка поля 290 мТл, температура 293К (Панель А) и 80К (панель В), усиление, соответственно,  $10^4$  и  $5 \times 10^5$ .

Как следует из рисунка, основной вклад в эти спектры вносит широкий сигнал ЭПР, положение максимума низкополевой компоненты которого изме-

нялось от величины  $g=2,38$  и полуширины сигнала 32 мТл при регистрации спектра при комнатной температуре до  $g=2,71$  и 50-55 мТл при регистрации сигнала при 80К. Кроме этого сигнала в спектре представлены слабый сигнал комплексов марганца при  $g=2,01$ , характеризующийся шестикомпонентной сверхтонкой структурой (СТС), узкий интенсивный сигнал свободных радикалов и иногда регистрируемый в некоторых образцах слабый сигнал комплексов трёхвалентного железа при  $g=4,3$  (запись при 80К).

Амплитуда широкого сигнала ЭПР, регистрируемого в высушенной смеси листьев и стеблей растений при комнатной температуре, резко снижалась при снижении температуры регистрации до 80К, что могло быть обусловлено уширением сигнала при низкой температуре.

Во всех растениях, произраставших на радиационно загрязнённой почве при мощности экспозиционной дозы 170 и 220 мкР/час, интенсивность широкого сигнала ЭПР в листьях была заметно сниженной по сравнению с аналогичным сигналом в контрольных образцах. При снижении температуры регистрации от комнатной до 80К наблюдалось уширение этих сигналов и снижение их амплитуды, такое же как и для листьев тех же контрольных растений.

Мы также просмотрели спектры ЭПР, регистрируемые в препаратах синтезированных наночастиц магнетитов. Во всех препаратах наночастиц магнетитов ( $Fe_3O_4 + ПЭ$ ) были зарегистрированы широкие сигналы ЭПР, у которых значения максимумов низкополевых компонентов и их полуширина изменялись, соответственно, от 2,67-2,40 и 75-93 мТл при регистрации сигналов при комнатной температуре до 2,08 и 112-129 мТл при 80К регистрации.

Уширение сигналов при низкой температуре регистрации сопровождалось снижением их амплитуды по сравнению с сигналами, зарегистрированными при комнатной температуре. Таким образом, по характеру изменения широких сигналов ЭПР наночастиц при снижении температуры регистрации они совпадали с аналогичными сигналами, зарегистрированными в листьях растений.

Методом атомно-абсорбционного анализа в составе во всех вышеуказанных растениях мы определили количество некоторых металлов (Fe, Mn, Cu). Эти растения собраны из контрольных и радиоактивно загрязнённых участков исследуемой территории. В таблице 1 показан полученный результат анализа проведенный с растением вида *Foeniculum vulgare*.

Таблица 1

**Количество некоторых металлов в высушенных образцах растения вида *Foeniculum vulgare***

Название металлов	Фон радиации (мкР/час)	Количество (мг/кг)
Fe	10-12	420.0
Mn	10-12	72.1
Cu	10-12	9.63
Fe	170	378.0
Mn	170	53.1
Cu	170	10.62
Fe	220	267.0
Mn	220	24.75
Cu	220	5.93

## Обсуждение

Оригинальность нашего исследования состоит в том, что впервые удалось показать существование наночастиц магнетита в растениях методом ЭПР по характерному для них широкому сигналу ЭПР полушириной 32 мТл и g-фактором максимума низкополевой компоненты сигнала при  $g=2,38$  (рис.2) при регистрации высушенного препарата листьев растений при комнатной температуре. Понижение температуры регистрации по крайней мере до 80К приводило к заметному уширению этого сигнала и, соответственно, к резкому снижению его амплитуды.

Уширение сигнала при понижении температуры регистрации широкого сигнала ЭПР в растительных объектах могло быть обусловлено усилением спин-спинового взаимодействия между агрегатами железа в наночастицах магнетита с организацией параллельной ориентации суммарных спинов этих агрегатов, аналогичной типу ориентации магнитных доменов в ферромагнетиках. Естественно, что уширение сигнала должно приводить к снижению его амплитуды. С другой стороны, это снижение могло быть обусловлено организацией антипараллельной ориентации спинов доменов железа в наночастицах, обеспечивающей переход системы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. В результате суммарный спин системы снижается, что и приводит к снижению интенсивности широкого сигнала ЭПР, в чём собственно и состоит явление антиферромагнитного резонанса. В какой мере эти предположения справедливы – этот вопрос требует дальнейших исследований.

Характерно, что параметры широкого сигнала ЭПР, зарегистрированного нами в листьях растений и его изменение при понижении температуры регистрации, оказались идентичными с характеристиками широких сигналов ЭПР в синтезированных наночастицах магнетита. В особенности это касается уширения и снижения амплитуды этих сигналов при понижении температуры их регистрации до 80К.

Атомно-абсорбционный анализ показал, что разница в количестве железа у контрольных и экспериментальных растений небольшая.

Проведенные нами исследования и некоторые литературные материалы (1, 2, 4-8) позволяют нам прийти к такому выводу, что наночастицы оксида железа или магнетита синтезируются в растениях. Железо накапливается в растениях в виде иона, а затем происходит синтезирование наночастиц оксида железа. Даже если наночастицы накапливаются в растениях из почвы, то очень в малом количестве.

Авторы глубоко признательны А.Ф.Ванину, В.А.Сереженкову и Б.А.Сулейманову за внимание к работе и ценные советы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. // Успехи химии 74 (6), 2005, с.549-575.
2. Черничко Д.И., Хомутов Г.Б. Образование организованных ансамблей наночастиц оксида железа в планарных комплексах молекул ДНК. // Неорганические материалы, 2009, т.45, №11, с.1-7.

3. Zhu H., Han J., John Q.Xiao, Y.Jin. Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. // Journal of Environmental monitoring. 2008, v.10, №6, p.713-717.
4. Eichert T, Kurtz A, Steiner U, Goldbach HE: Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles. *Physiol Plant*. 2008, 134: 151-160.
5. Bottini M, Bruckner S, Nika K, Bottini N, Bellucci S, Magrini A, Bergamaschi A, Mustelin T: Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis. *Toxicol Lett* 2006, 160:121-126.
6. Panessa-Warren BJ, Warren JB, Wong SS, Misewich JA: Biological cellular response to carbon nanoparticle toxicity. *J Phys-Condens*, 2006, 18:S2185-S2201.
7. Torney F, Trewyn BG, Lin VS-Y, Wang K: Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants. *Nature Nanotech* 2007, 2:295-300.
8. Parashar V., Parashar R., Sharma B., Pandey A. Parthenium leaf extract mediated sintesis of silver nanoparticles: a novel approach towards weed utilization.// *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2009, №1, v. 4, p. 45-50.

**BİTKİ OBYEKTlərİNDƏ ENDOGEN EPR-DETEKTƏDƏN  
DƏMİRTƏRKİBLİ NANOHISSƏCİKLƏR**

**R.İ.XƏLİLOV, A.N.NƏSİBOVA**

**XÜLASƏ**

Məqalədə Abşeron yarımadasının Ramanı qəsəbəsində yerləşən Yod zavodunun ərazisində bitən 5 növ bitkidə maqnit nanohissəciklərinin EPR üsulu ilə tapılmasından bəhs olunur. Öz EPR xüsusiyyətlərinə görə bu nanohissəciklər sintez olunmuş maqnit nanohissəciklərinə yaxın olmuşlar. Nəticələr göstərir ki, bitkilər maqnit nanohissəciklərini sintez edə bilirlər. İlk dəfə olaraq EPR üsulu ilə bitkilərdə maqnit nanohissəciklərinin mövcud olması xarakterik geniş EPR signalı ilə göstərilir.

**ENDOGENOUS EPR-DETECTED FERRIFEROUS  
NANOPARTICLES IN VEGETATIVE OBJECTS**

**R.I.KHALILOV, A.N.NASIBOVA**

**SUMMARY**

The article deals with the detection of magnetic particles in 5 kinds of plants growing on the territory of Iodine factory in the settlement Ramana in Apsheron by EPR method. On the EPR characteristics these particles have appeared relative to synthesised magnetic nanoparticles. Our results have shown that plants can synthesise the magnetic nanoparticles. For the first time we have shown the existence of magnetic nanoparticles in plants by EPR method on the wide EPR signal characteristic for them.