ISSN 2079-1704. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2026. Т. 17. № 1. С. 119-135

УДК 620.3:60+544.7 doi: 10.15407/hftp17.01.119

Л.С. Рєзніченко, В.І. Подольська, Л.М. Якубенко, Т.Г. Грузіна, Н.І. Грищенко, О.Ю. Войтенко, С.М. Дибкова

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕКСТРАКТІВ ЛІКАРСЬКИХ РОСЛИН

Інститут біоколоїдної хімії імені Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України
бул. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, E-mail: vi.podolska@gmail.com

Екстракти лікарських рослин містять набір специфічних сполук, які здатні забезпечити формування наночастинок металів і одночасно надати їм корисні властивості для ефективного використання у різних галузях біотехнології, зокрема у аграрному виробництві. Метою даної роботи був синтез і дослідження електрокінетичного потенціалу і структурних властивостей продуктів «зеленого» синтезу – наночастинок срібла, золота, оксиду цинку і оксиду заліза, в залежності від складу використаної рослинної сировини та умов синтезу. Синтезовано 18 зразків наночастинок металів із застосуванням водних і спиртових екстрактів лікарських рослин: евкаліпту прутоподібного (Eucalyptus viminalis Labill), алое деревоподібного (Aloe arborescens Mill), алое вера (Aloe vera L.), м'яти перцевої (Mentha×piperita L.), подорожника великого (Plantago major L.), ромашки лікарської (Matricaria chamomilla L.), кропиви дводомної (Urtica dioica L.), іван-чаю (Chamerion angustifolium L.), нагідок лікарських (Calendula officinalis), гібіскуса (Hibiscus sabdariffa L.), а також водного розчину таніну. Усі зразки охарактеризовано за вмістом поліфенольних сполук. Наночастинки досліджено методами мікроелектрофорезу, спектроскопії в Уф-видимому діапазоні, динамічного світлорозсіювання (DLS), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та рентгенівської дифракції (XRD). Згідно одержаних значень електрокінетичного потенціалу, найбільш стійким серед отриманих зразків наночастинок ZnO виявився зразок, синтезований з використанням водного екстракту іван-чаю. Серед НЧ Fe_xO_y найбільш стійкими виявилися наночастинки, синтезовані за допомогою водних екстрактів гібіскусу і подорожника великого. Найбільш стабільними наночастинками Ау були зразки, синтезовані за допомогою таніну, а також спиртового екстракту Aloe vera L. Щодо наночастинок срібла, танін, спиртовий екстракт евкаліпту і водний екстракт алое деревоподібного сприяли формуванню найбільш стабільних наночастинок. Зазначені зразки наночастинок Ag, Au, Fe_xO_y, ZnO є найбільш перспективними для їхнього подальшого практичного застосування, зокрема в агроекології і рослинництві для боротьби з фітопатогенами і забезпечення здоров'я ґрунтів.

***Ключові слова**: «зелений» синтез, наночастинки золота, наночастинки срібла, наночастинки оксиду цинку, наночастинки оксиду заліза, електрокінетичний потенціал, екстракти лікарських рослин*

ВСТУП

«Зелений» або біологічний синтез наночастинок (НЧ) металів - новий екологічно чистий метод, який використовує рослинні компоненти або бактерії для відновлення іонів та стабілізації НЧ [1]. «Зелений» синтез має переваги, пов'язані з його безпечністю, чистотою і невисокою вартістю отримуваних наночастинок, що робить перспективним їхнє застосування у різних галузях біотехнології, зокрема захисті рослин і ремедіації ґрунтів. Синтезовані «зеленим» способом з використанням екстрактів лікарської рослинної сировини наночастинки срібла, золота, оксиду цинку, оксиду заліза виявляють широкий спектр бактерицидної, фунгіцидної і противірусної активності [2–4]. Найбільше робіт присвячено застосуванню наночастинок золота і срібла як протизапальних, протипухлинних і антимікробних препаратів, ефективних проти широкого спектра збудників інфекцій людини і тварин [5, 6]. Значний потенціал демонструють наночастинки металів – продукти «зеленого» синтезу, у боротьбі із фітопатогенами як активні складові препаратів для захисту рослин, як нанодобрива – стимулятори росту рослин тощо [1].

Технології «зеленого» синтезу спрямовані в першу чергу на досягнення ефективності, біосумісності і стабільності наночастинок. При доборі НЧ металів і сполук металів,

© Л.С. Рєзніченко, В.І. Подольська, Л.М. Якубенко, Т.Г. Грузіна, Н.І. Грищенко, О.Ю. Войтенко, С.М. Дибкова, 2026

синтезованих методом «зеленого» синтезу, спрямованих на контроль за фітопатогенами (захист рослин) та ремедіацію ґрунтів, особлива увага приділяється наступним параметрам. По-перше, агрегатній і хімічній стійкості НЧ [7], що визначає умови їхнього застосування. По-друге, надзвичайно важливою є біологічна активність синтезованих НЧ, зокрема їхня біобезпечність і біосумісність, яка реалізується регулюванням розміру НЧ, а також типом і складом використаної нетоксичної біологічної сировини з відновлювальними і стабілізуючими властивостями [8]. Стабілізуючі агенти значно модифікують властивості колоїдних суспензій «зелених» наночастинок і підвищують їхню сумісність із живими системами [9]. Біологічна активність є надзвичайно важливим параметром, який необхідно враховувати в широкому спектрі галузей, включаючи біотехнологію, фармацевтику, медицину, ветеринарію, агроекологію, косметологію, очищення води тощо.

Фізико-хімічні властивості НЧ металів суттєво впливають на їхню біологічну активність, зокрема біобезпечність і біосумісність [2]. Ефективність використання НЧ пов'язана з їхніми електроповерхневими властивостями. Стабільність наносистеми досягається не лише за рахунок іонно-електростатичної взаємодії, а також завдяки складу органічних компонентів, які використовуються при синтезі і можуть забезпечити адсорбційно - сольватну оболонку на поверхні НЧ. Дослідження ζ-потенціалу разом з іншими методами, зокрема з дослідженням спектральних характеристик в UV-Vis діапазоні, визначенням розміру частинок, дає розуміння фізико-хімічних властивостей гетерогенної наносистеми [10]. Зміна таких параметрів, як розмір і заряд поверхні, може мати значний вплив на взаємодію НЧ з біологічними об'єктами, зокрема мікроорганізмами. Відповідно, ζ-потенціал може впливати на біологічні властивості наносистем. Універсальність наночастинок разом з широким набором хімічного складу модифікуючих добавок робить їх корисними для використання як бактерицидних і фунгіцидних агентів, платформ-носіїв тощо [11, 12]. В попередніх дослідженнях нами встановлено значну антибактеріальну активність і одночасно малу цито- і генотоксичність «зелених» наночастинок срібла [13]. У практиці агроекології і рослинництва наразі найбільш активно вивчаються і впроваджуються НЧ Ag, Au, FeO, ZnO, проте питання ефективного застосування таких наночастинок металів – продуктів «зеленого» синтезу дотепер залишається недостатньо дослідженим.

Метою даної роботи було дослідження процесів синтезу і вивчення електрокінетичного потенціалу та структурних властивостей наночастинок срібла, золота, оксиду цинку, оксиду заліза, сформованих методом «зеленого» синтезу, в залежності від складу використаної рослинної сировини та умов синтезу. Такий аналіз є необхідним при формуванні та доборі нанокомпозиційних препаратів, які можуть бути ефективними у боротьбі з фітопатогенами і забезпеченні здоров'я ґрунтів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Формування «зелених» наночастинок срібла, золота, оксиду цинку і оксиду заліза проводили згідно наведених нижче умов. Як відновники використовували водні (в.е.) і спиртові (с.е.) екстракти лікарських рослин: евкаліпту прутоподібного (*Eucalyptus viminalis* Labill), алое деревоподібного (*Aloe arborescens* Mill), алое вера (*Aloe vera* L.), м'яти перцевої (*Mentha×piperita* L.), подорожника великого (*Plantago major* L.), ромашки лікарської (*Matricaria chamomilla* L.), кропиви дводомної (*Urtica dioica* L.), іван-чаю (*Chamerion angustifolium* L.), нагідок лікарських (*Calendula officinalis*), гібіскуса (*Hibiscus sabdariffa* L.), а також водний розчин таніну. Водні і спиртові екстракти лікарських рослин, використані для синтезу НЧ, характеризували за сумарним вмістом поліфенольних сполук методом Фоліна-Чокальтеу згідно [14]. Як стандарт використовували розчин галової кислоти. Сумарний вміст поліфенольних сполук у екстрактах виражали як еквівалент мг галової кислоти у перерахунку на 1 г сухої сировини (якщо не вказано інакше).

№1. AgНЧ-евкаліпт (в.е.). (0.8 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ 50 мл $15 \cdot 10^{-3}$ М розчину $AgNO_3$ змішували з 50 мл відфільтрованого водного екстракту листя

евкаліпта прутоподібного (*Eucalyptus viminalis* Labill, ПрАТ Ліктрави, Україна). Суміш автоклавували 15 хв за температури 121 °С і тиску 1.04 атм. Екстракт отримували настоюванням 6 г сухої рослинної сировини в 200 мл дистильованої води (70 °С, 45 хв). Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 32.4 мг/г.

№2. AgНЧ- евкаліпт (с.е.). (0.8 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ 80 мл $9\cdot10^{-3}$ М розчину $AgNO_3$ змішували з 15 мл $15\cdot10^{-3}$ М розчину K_2CO_3, додавали 5 мл спиртової настоянки листя евкаліпту прутоподібного (*Eucalypti folium,* фарм. компанія «Віола», Україна). Суміш (pH = 5.2) автоклавували 15 хв за температури 121 °С і тиску 1.04 атм. Використано спиртову настойку листя евкаліпту 1 : 5, екстрагент – етанол 70 %. Сумарний вміст поліфенольних сполук в спиртовому екстракті становив 25.7 мг/г.

№3. AgНЧ-м'ята (с.е.), (0.8 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ 80 мл $9\cdot10^{-3}$ М розчину $AgNO_3$ змішували з 15 мл $15\cdot10^{-3}$ М розчину K_2CO_3, потім додавали 5 мл спиртової настоянки м'яти перцевої (*Menthae piperitae folium,* ПрАТ Ліктрави, Україна). Суміш автоклавували 15 хв за температури 121 °С і тиску 1.04 атм. Використано спиртову настойку м'яти перцевої 1 : 20, екстрагент – етанол 90 %. Сумарний вміст поліфенольних сполук в спиртовому екстракті становив 11.6 мг/г.

№4. AgНЧ-подорожник (в.е.). (0.8 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ 50 мл $15\cdot10^{-3}$ М розчину $AgNO_3$ змішували з 50 мл відфільтрованого екстракту листя подорожника великого (*Plantaginis majoris folia,* ПрАТ Ліктрави, Україна). Суміш автоклавували 15 хв за температури 121 °С і тиску 1.04 атм. Екстракт отримували настоюванням 6 г сухої рослинної сировини у 200 мл дистильованої води (70 °С, 45 хв). Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 24.9 мг/г.

№5. AgНЧ–алое (в.е.), (0.43 мг/мл за металом). Для синтезу НЧ до 5 мл $1\cdot10^{-2}$ М розчину $AgNO_3$ додавали 2.5 мл 30 % розчину аміаку, 5 мл водного екстракту алое деревоподібного (*Aloe arborescens* Mill.), доводячи об'єм до 50 мл водою. Екстракт алое готували таким способом: 25 г промитого листя алое нарізали, кип'ятили у 100 мл дистильованої води, фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 0.82 мг/г сирої сировини.

№6. AgНЧ-танін, (0.8 мг/мл за металом). Для синтезу НЧ 50 мл $15\cdot10^{-3}$ М водного розчину $AgNO_3$ змішували з 25 мл 0.07 % розчином таніну і 25 мл $13\cdot10^{-3}$ М розчину K_2CO_3. Умови синтезу НЧ: температура 121 °С, тиск 1.04 атм, час 15 хв. Сумарний вміст поліфенольних сполук 835.9 мг/г.

№7. AgНЧ-ромашка (в.е.), (9.8 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ 0.1 М розчин $AgNO_3$ змішували з екстрактом ромашки лікарської (*Matricaria chamomilla* L., ПрАТ Ліктрави, Україна) у співвідношенні 10 : 1 і інкубували при 80 °С протягом 30 хв згідно [12] у модифікації. Водний екстракт отримували настоюванням сушених квітів ромашки у воді у співвідношенні 1 : 10 (80 °С, 30 хв), фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 9.0 мг/г.

№1. AuНЧ-танін, (38.6 мкг/мл по металу). Для синтезу НЧ до $3\cdot10^{-2}$ М розчину $HAuCl_4\cdot3H_2O$ додавали 0.05 % розчин таніну. НЧ отримували у водному середовищі під впливом мікрохвильового випромінювання (НВЧ) потужністю 320 Вт: 3 імпульси з перервами по 10 сек. Сумарний вміст поліфенольних сполук 835.9 мг/г.

№2. AuНЧ-танін, (38.6 мкг/мл по металу). Синтезували аналогічно до зразка AuНЧ №1. Водне середовище містило додатково $15\cdot10^{-3}$ М K_2CO_3. Сумарний вміст поліфенольних сполук 835.9 мг/г.

№3. AuНЧ-алое (с.е.), (38.6 мкг/мл по металу). Для синтезу НЧ до $3\cdot10^{-2}$ М розчину $HAuCl_4\cdot3H_2O$ додавали спиртовий екстракт листя алое вера (*Aloe vera* L.) у присутності $15\cdot10^{-3}$ М K_2CO_3. Умови синтезу НЧ: нагрівання при 60–70 °С протягом 1 год. Для отримання екстракту 8 г подрібненого листя алое 2 год настоювали у 50 мл 96 % розчину етилового спирту за кімнатної температури і 12 год за температури 4 °С, фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук в спиртовому екстракті становив 0.11 мг/г сирої сировини.

№4. AuНЧ-алое (в.е.), (38.6 мкг/мл по металу). Для синтезу НЧ до $3\cdot10^{-2}$ М розчину $HAuCl_4\cdot3H_2O$ додавали водний екстракт листя алое вера (*Aloe vera* L.) в присутності $15\cdot10^{-3}$ М K_2CO_3. Умови синтезу НЧ: 1) попереднє нагрівання за температури 50–60 °С при перемішуванні 15 хв;

2) нагрівання НВЧ-випромінюванням потужністю 320 Вт (6 імпульсів з перервами по 10 сек). Для отримання екстракту 6 г подрібненої серцевини листя алое 2 год настоювали у 50 мл дистильованої води за кімнатної температури, 12 годин за температури 4 °С, фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 0.11 мг/г сирої сировини.

№1. Fe_xO_yНЧ-кропива (в.е.), (2.2 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до 30 мл 0.1 М розчину $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при перемішуванні додавали 45 мл екстракту кропиви дводомної (*Urtica dioica* L., ПрАТ «Ліктрави», Україна). Температура 45–60 °С, тривалість 45 хв Екстракт готували настоюванням 10 г сухої сировини листя кропиви у 200 мл води дистильованої (1 год, 80 °С), фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 12.0 мг/г.

№2. Fe_xO_yНЧ-іван-чай (в.е.), (1.6 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до 50 мл екстракту іван-чаю (*Chamerion angustifolium* L., ПрАТ «Ліктрави», Україна) додавали 20 мл 0.1 М розчину $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Тривалість 30 хв, температура 85 °С. Екстракт готували настоюванням 10 г висушеної сировини (листя, квіти і стебла іван-чаю) у 200 мл дистильованої води (40 хв, 70–80 °С), фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 21.0 мг/г.

№3. Fe_xO_yНЧ-подорожник (в.е.), (1.9 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до 50 мл екстракту подорожника великого (*Plantaginis majoris folia,* ПрАТ «Ліктрави», Україна) додавали 25 мл 0.1 М розчину $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Тривалість 30 хв, температура 40–60 °С. Екстракт готували настоюванням 10 г рослинної сировини у 200 мл води дистильованої (1 год, температура 80 °С), фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 24.9 мг/г.

№4. Fe_xO_yНЧ-гібіскус (в.е.), (1.9 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до 50 мл 0.1 М розчину $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в умовах постійного перемішування додавали по краплинам 100 мл екстракту гібіскусу (*Hibiscus sabdariffa* L.). Тривалість 40 хвилин, температура 75 °С. Екстракт гібіскусу готували настоюванням 10 г висушеної сировини у 200 мл дистильованої води (40 хв, температура 70–80 °С), фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 16.4 мг/г.

№1. ZnO НЧ-іван-чай (в.е.), (4.4 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до 1.0 М розчину $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ додавали водний екстракт іван-чаю (*Chamerion angustifolium* L., ПрАТ «Ліктрави», Україна). Умови реакції: 30 хв, температура 40–60 °С. Водний екстракт готували аналогічно описаному для зразка №2 Fe_xO_yНЧ – іван-чай. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 20.5 мг/г.

№2. ZnO НЧ-кропива (в.е.), (2.2 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до 0.1 М розчину $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ додавали водний екстракт листя кропиви дводомної (*Urtica dioica* L., ПрАТ «Ліктрави», Україна). Умови реакції: 30 хв перемішування, температури 40–60 °С. Водний екстракт готували аналогічно описаному для зразка №1 Fe_xO_yНЧ-кропива. Сумарний вміст поліфенольних сполук у водному екстракті становив 11.2 мг/г.

№3. ZnO НЧ-нагідки (с.е.), (5.9 мг/мл по металу). Для синтезу НЧ до спиртового екстракту сушених квітів нагідок лікарських (*Calendula officinalis* ПрАТ «Ключі Здоров'я Тов», Україна) додавали 0.1 М розчин $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (температура реакції 80 °С, час – 30 хв. Співвідношення екстракт : розчин становило 1 : 10. pH реакції регулювали 4 М розчином гідроксиду натрію (NaOH). Екстракт нагідок готували екстрагуванням рослинної сировини в 96 % етиловий спирт (співвідношення (1 : 10) та залишали у холодильній камері при 4±1 °С на одну добу, фільтрували. Сумарний вміст поліфенольних сполук в спиртовому екстракті становив 4.8 мг/г.

Вимірювання електрокінетичного потенціалу (ζ) синтезованих НЧ металів проводилось методом мікроелектрофорезу в комірці закритого типу. ζ розраховували за формулою Гельмгольца-Смолуховського [15]. Середовищем для вимірювання (фоновим розчином) слугувала дистильована вода або 0.01 М NaCl у випадку НЧ золота. Для регулювання величини pH використовували 0.5 М розчин NaOH і концентровані хлоридну або нітратну кислоти.

Спектральні характеристики синтезованих наночастинок визначали методом спектроскопії в УФ-видимому діапазоні за

допомогою скануючого спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan).

Вимірювання розміру НЧ (середній гідродинамічний діаметр Z-average) проводили методом динамічного розсіювання світла (DLS) за допомогою системи фотонної кореляційної спектроскопії BeNano 90 Zeta (Bettersize Instruments Ltd., Chine). Кут розсіювання 90°, кювета з полістиролу 10×10 мм, температура 25 °С.

Електронні зображення НЧ одержували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (MIRA 3, TESCAN, Чехія). Препарати НЧ наносили на кремнієву підкладку з подальшим напиленням золотом.

Мікроаналіз хімічного складу НЧ виконано методом енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDXS). Детектор X-Max 80, Oxford Instruments Analytical, Великобританія.

Використано реагенти аналітичної чистоти: $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, ≥ 99.9 %, (Sigma-Aldrich); $AgNO_3$ (ч.д.а.), NaOH (ч.д.а.), $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (хч), танін (танінова кислота) (фарм.), галова кислота моногідрат (ч.д.а.), Na_2CO_3 (х.ч.), реактив Фоліна-Чокальтеу (ч.д.а.). Розчини готували на очищеній воді, використовуючи Millipore Milli-Q систему.

Вимірювання ζ-потенціалу і гідродинамічного діаметра Z-ave для кожного типу наночастинок проводили тричі, а результати представляли у вигляді середнього значення ± стандартне відхилення (Std Dev).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Виходячи з поставленого задання – синтезувати і зробити добір стабільних «зелених» НЧ металів для застосування в агроекології, – синтезовані НЧ не відділяли від середовища, в якому проводили синтез. Такий підхід підвищував внесок рослинної сировини у формування біологічно активних нанокомпозитів. Шляхом екстракції у водне або спиртове середовище з рослинної сировини виділяли відповідні біологічно активні сполуки з відновлювальними і стабілізуючими властивостями.

Електрокінетичний потенціал є ключовим показником стабільності НЧ. За ним можна ефективно оцінити електростатичну стабілізацію. Згідно [16], значенням ζ-потенціалу ± 5 мВ відповідає швидка коагуляція, при ± 10–30 мВ зароджується нестабільність. Значенням ± 30–40 мВ відповідає помірна стабільність, а ± 40–60 мВ – висока стабільність наночастинок.

В Таблиці 1 наведено результати вимірювання ζ-потенціалу зразків НЧ срібла №1 – №7, синтезованих з використанням водних і спиртових екстрактів листя евкаліпту прутоподібного, м'яти перцевої, подорожника великого, алое деревоподібного, а також водного екстракту квітів ромашки і водного розчину таніну. В таблиці також наведено значення середнього гідродинамічного діаметра наночастинок (Z-ave), виміряного з розподілу інтенсивності світлорозсіювання методом DLS. При порівнянні методів оцінювання розміру НЧ [17, 18] зазначається, що метод DLS, а також спектральні характеристики в УФ-видимому діапазоні (ППР) виявляються більш інформативними щодо зміни поверхні частинок, а саме прикріплення біомолекул, їхньої агрегації або агломерації відносно методів електронної мікроскопії.

З наведених в табл. 1 даних видно, що зразки №1 – №4 Ag НЧ в кислому середовищі мали невисокі значення негативного ζ-потенціалу: -11.3, -15.8, -9.0 і -14.0 мВ, відповідно. Величина гідродинамічного діаметра для цих НЧ становила від 119 до 261.5 нм, що вказувало на полідисперсність системи і можливість агрегації частинок. Зразок №3 AgНЧ-м'ята показав значне підвищення ζ-потенціалу від -9.0 до -31.9 мВ при збільшенні pH від 3.7 до 8.7. Це можна пояснити депротонізацією присутніх в листях м'яти тритерпенових кислот: урсулової, олеанолової, аскорбінової, а також флавоноїдів апігеніну, лютеоліну [19]. Величина виміряного середнього гідродинамічного діаметра склала 148.7 нм. НЧ срібла, синтезовані за участі водного екстракту ромашки лікарської, мали ζ-потенціал -20.5 мВ. Екстрактивні сполуки з м'яти і ромашки у депротонованому стані забезпечували високі значення від'ємного заряду модифікованих НЧ срібла. Проте одночасно НЧ мали досить високий показник гідродинамічного діаметра.

Таблиця 1. Електрокінетичний потенціал і середній гідродинамічний діаметр (Z-ave) наночастинок срібла, синтезованих методами «зеленого» синтезу

Назва зразка	Середовище вимірювання /pH	ζ-потенціал, мВ	Z-ave (*d*, нм)
№1 AgНЧ-евкаліпт (в.е.)	Дист. вода / 4.1	-11.3±0.8	136.4±13.9
№2 AgНЧ-евкаліпт (с.е.)	Дист. вода / 4.7 7.6	-15.8±1.1 -20.5±1.4	119.5±0.7 -
№3 AgНЧ-м'ята (с.е.)	Дист. вода / 3.7 8.7	-9.0±0.6 -31.9±2.2	148.7±5.6
№4 AgНЧ –подорожник (в.е.)	Дист. вода / 5.4	-14.0±0.9	261.6±24.0
№5 AgНЧ-алоє *Aloe arborescens* (в.е.)	Дист. вода / 7.0	-28.6±2.0	93.0±11.6
№6 AgНЧ-танін	Дист. вода / 2.9 8.4	-18.0±1.3 -27.5±1.9	50.5 ±1.1 -
№7 AgНЧ-ромашка (в.е.)	Дист. вода / 4.4	-20.5±1.4	232.9±8.6

Примітка: в.е. – водний екстракт, с.е. – спиртовий екстракт. Z-ave – середній гідродинамічний діаметр, визначений з розподілу інтенсивності

Зразок №5 AgНЧ-алоє при pH 7.0 показав ζ-потенціал -28.6 мВ і значення Z-ave 93.0 нм. Визначене невелике значення (0.82 мг/г) сумарного вмісту поліфенольних сполук для водного екстракту *Aloe arborescens* вказує на те, що формування поверхневого заряду стабільних наночастинок відбувається за рахунок інших сполук. Сік *Aloe arborescens* Mill містить антраглікозиди, амінокислоти, саліцилову кислоту, полісахариди [20–22], які сприяють відновленню іонів срібла, зумовлюють високі значення ζ-потенціалу, стійкість НЧ до агломерації в певному діапазоні pH.

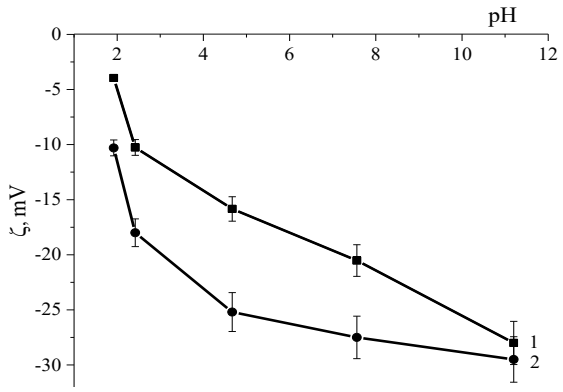


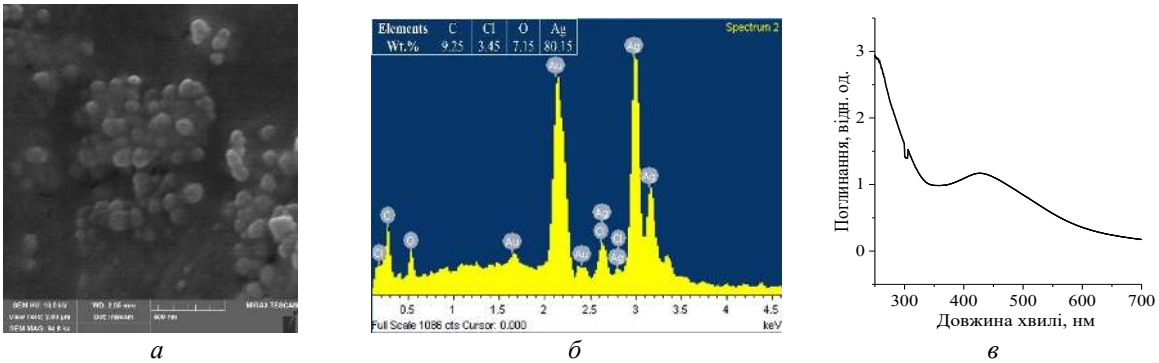
Рис. 1. Залежність електрокінетичного потенціалу (ζ) наночастинок срібла, синтезованих за допомогою спиртового екстракту евкаліпту (*1*) та розчину таніну (*2*), від величини pH водного розчину

На рис. 1 на прикладі зразків №2 AgНЧ-евкаліпт (с.е.) і №6 AgНЧ-танін показано вплив величини pH на ζ-потенціал наночастинок. В діапазоні 2.6÷11.2 залежність була практично лінійною, перезарядка НЧ срібла не спостерігалася. Листя евкаліпту містить танін, а також різні типи фенольних метаболітів: кислоти (елагову кислоту), катехін, флавоноїди тощо, які визначають їхні відновлювальні властивості [23, 24]. При цьому спиртові екстракти містять більше фенолів порівняно з водними. Значну частину вказаних речовин складають прості і поліциклічні похідні фенолу, який містить електроно-донорну гідроксильну групу, що вказує на слабкі кислотні властивості. Завдяки легкості розриву O–H зв'язку, протонізація провокує сильнішу нуклеофільність фенолят-

аніона [25]. Це корелює з визначеними нами показниками вмісту сумарних поліфенольних сполук, які для екстрактів евкаліпту і таніну були найвищими серед інших, використаних для синтезу НЧ срібла, відповідно 32.4 та 835.9 мг/г. Особливості компонентів, які входять до складу екстракту евкаліпту, визначали хід залежності ζ-потенціалу зразка AgНЧ-евкаліпт від величини pH в середовищі.

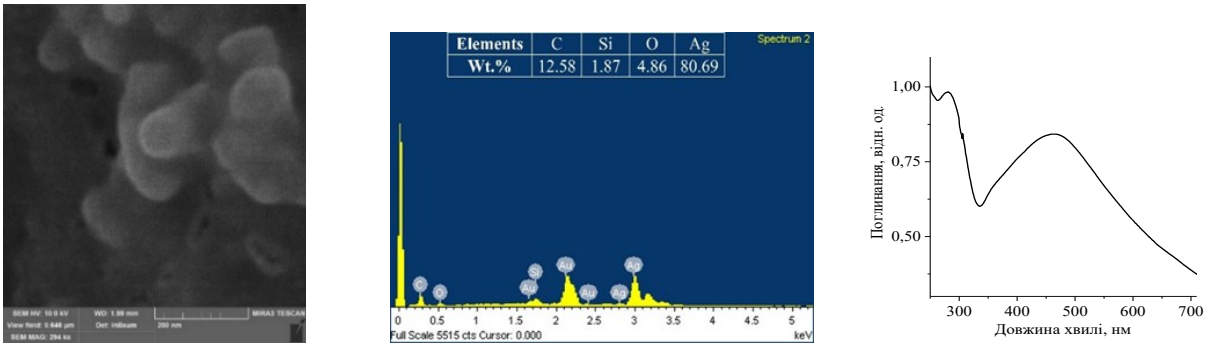
Подібний вигляд мала залежність ζ-потенціалу від pH середовища зразка №6 AgНЧ-танін (рис. 1, крива 2). Проте величина від'ємного заряду була більшою. Танін, або танінова кислота – речовина рослинного походження з групи поліфенолів, яка складається з одиниць слабкої галової кислоти [26, 27]. За рахунок депротонованих кислотних груп оболонки, утвореної з таніну, НЧ срібла мали від'ємний ζ-потенціал ≥ -20.0 мВ в діапазоні pH ≥ 4. Завдяки високим значенням ζ-потенціалу наносистема AgНЧ–танін мала високу стійкість до агломерації. Середній гідродинамічний діаметр зразка №6 AgНЧ-танін склав 50.5 нм, що відповідає середнім розмірам, які можна визначити з положення смуги збудження поверхневих плазмонних коливань (ППР) на спектрі поглинання в УФ-видимому діапазоні хвиль.

Зразки №7 AgНЧ-ромашка і №2 AgНЧ-евкаліпт досліджено методами СЕМ мікроскопії, EDX спектроскопії і спектроскопії в УФ-видимому діапазоні. Результати наведені на рис. 2 і рис. 3. На спектрах поглинання обох препаратів (рис. 2 *в* і рис. 3 *в*) спостерігалась широка смуга поглинання в області 350–550 нм, зумовлена наявністю ППР [28]. Зразок №7 з ромашкою демонстрував максимум при λ_{max} = 426 нм, зразок №2 з евкаліптом при λ_{max} = 461 нм. Симетричність смуги поглинання для обох НЧ добре узгоджується з даними літератури щодо оптичних властивостей НЧ срібла [29]. Розширення смуги поглинання і зміщення максимуму в червону область пов'язане із збільшенням розміру НЧ зеленого синтезу, обумовленим наявністю оболонки з органічної речовини і можливою агрегацією [30], утворенням дублетів або триплетів НЧ. Такий висновок узгоджується з результатами електронної мікроскопії і DLS вимірювань. Середній розмір частинок з евкаліптом склав 110 нм. Розмір AgНЧ-ромашка був майже вдвічі більшим ~ 200 нм (рис. 2 *а* і рис. 3 *а*). Зауважимо, що при цьому вміст сумарних поліфенольних сполук в екстракті ромашки був значно нижчим (9.0 мг/г), порівняно із відповідним показником для спиртового екстракту листя евкаліпту (25.7 мг/г). Результати аналізу СЕМ-зображень вказують на несферичність певної фракції НЧ, для яких осьове співвідношення > 1.0. Феномен збільшення показника гідродинамічного діаметру НЧ, які мають симетрію, відмінну від сферичної, досліджений в інших роботах [17]. Невід'ємне обмеження методу DLS полягає в тому, що він не може точно описати розміри несферичних об'єктів.



а *б* *в*

Рис. 2. СЕМ зображення, EDX спектри, елементний аналіз і спектри поглинання наночастинок срібла, синтезованих з використанням водного екстракту ромашки лікарської *Matricaria chamomilla* L.



а *б* *в*

Рис. 3. СЕМ-зображення (*а*), EDX спектри і елементний аналіз (*б*) та спектри поглинання (*в*) наночастинок срібла, синтезованих з використанням спиртового екстракту листя евкаліпту прутоподібного *Eucalyptus viminalis*

За даними EDX-аналізу (рис. 2 *б* і рис. 3 *б*) виявлено характерні піки та високий відсотковий вміст срібла в обох зразках, що підтверджує хімічну природу синтезованих НЧ. Наявність вмісту вуглецю (С) та кисню (О) на EDX-спектрах пов'язана з адсорбцією (біокапсулюванням) органічних сполук. Це узгоджується із даними про значний вміст С і О в НЧ Ag, одержаних за допомогою інших рослинних екстрактів, наприклад екстракту насіння *Acacia farnesiana* [31].

Результати дослідження електро-поверхневих і розмірних характеристик синтезованих НЧ золота наведені в табл. 2. Спостережені відмінності між двома зразками НЧ золота, одержаних різними способами із використанням екстракту алое вера. Зразок №3 AuНЧ-алое (в.е.) синтезований із застосуванням 2-х ступеневого нагрівання: спочатку 15 хв при 50–60 °С з наступним нагріванням НВЧ імпульсами по 10 с, мав невеликий ζ-потенціал -10.8 мВ і Z-ave = 66.4 нм. Зразок №4 AuНЧ-алое (с.е.), синтезований при температурі 70 °С, pH 5.1, мав вищий ζ = -21.6 мВ і менше значення Z-ave = 49.8 нм. З огляду на невеликі значення сумарного вмісту поліфенолів (0.11 мг/г), можна зробити припущення, що у формуванні стабільних частинок приймають участь інші компоненти-антиоксиданти екстрактів алое, що було зазначено вище. В роботі [32] встановлено, що відповідальними за відновлювальні властивості екстракту алое вера є карбонільні і спиртові групи екстрагованих компонентів з молекулярною вагою менше 3 kDa. Ймовірно, нагрівання імпульсами НВЧ-хвиль зумовило розщеплення і окиснення $–CH_2OH$ груп антрахінонових сполук, що супроводжувалось зменшенням загального від'ємного ζ-потенціалу. При цьому формувались НЧ золота більшого розміру.

Таблиця 2. Електрокінетичний потенціал і середній гідродинамічний діаметр (Z-ave) наночастинок золота, синтезованих методами «зеленого» синтезу

Назва зразка	Середовище вимірювання/pH	ζ-потенціал, мВ	Z-ave (*d*, нм)
№1 Au-НЧ-танін	0.01M NaCl / 2.3 9.4	-9.0±0.6 -32.4±2.3	37.3±2.9
№2 AuНЧ-танін + K_2CO_3	Дист. вода / 3 0.01 M NaCl / 7	- 4.0±0.3 -23.9±1.7	-
№3 AuНЧ-алое (*Aloe vera* L.) (с.е.)	Дист. вода / 5.0	-21.6±1.5	49.8±5.6
№4 AuНЧ-алое (*Aloe vera* L.) (в.е.)	Дист. вода / 5.1 8.6	-10.8±0.8 -18.2±1.3	66.4±4.9

Дослідження спектральних характеристик синтезованих «зелених» AuНЧ в УФ-видимому діапазоні дають додаткову інформацію про їхні розмір, форму і взаємодію з екстрактивними речовинами, виходячи з положення і форми смуги поверхневих плазмонних коливань. В певному діапазоні розмірів НЧ існує кореляція між максимумом поглинання і розміром НЧ [33]. Представлені на рис. 4 спектри поглинання 2-х досліджених зразків AuНЧ-алое (№3, №4, табл. 2) і AuНЧ-танін (№1, табл. 2) закономірно підтверджують наведені вище закономірності. Зразки AuНЧ-алое відрізнялись між собою величною ζ-потенціалу і гідродинамічного діаметра, а також формою спектрів. Для AuНЧ-алое (с.е.) відмічена симетрична смуга ППР з максимумом при $\lambda = 528$ нм (рис. 4, крива 4), що може свідчити про формування сферичних AuНЧ з розміром ~ 30 нм, який є достатньо близьким до значення Z-ave = 49.8 нм. Для AuНЧ-алое (в.е.) зафіксована дуже широка смуга поглинання з максимумом в області 556 нм, зсунутим в червону область (рис. 4, крива 3), що вказує на широкий розподіл частинок за розміром (Z-ave = 66.4 нм). При малих значеннях ζ-потенціалу це може супроводжуватись агрегацією модифікованих НЧ.

Умови синтезу двох зразків НЧ золота з використанням розчину таніну (табл. 2, №1 і №2 Au-НЧ-танін) відрізнялися наявністю в середовищі 0.03 М K_2CO_3. ζ-потенціал НЧ, синтезованих без додавання K_2CO_3, був дещо більший і більше залежав від pH. Спектр AuНЧ-танін (рис. 4, крива 5) мав смугу поглинання з максимумом при $\lambda = 532$ нм. При цьому визначений методом DLS середній діаметр НЧ склав 37.3 нм. Також зафіксовано плече в ближньому УФ-діапазоні хвиль, що може свідчити про формування нано-кластерних утворень з розміром частинок менше 2 нм [34]. Виникнення таких структур спостерігали в присутності органічних молекул, в тому числі поліпептидів [35].

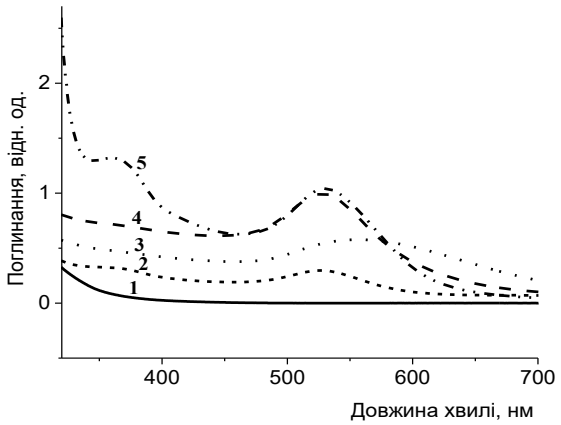


Рис. 4. Спектри поглинання: *1* – прекурсор $HAuCl_4$, *2* – зразок №2 AuНЧ-танін + K_2CO_3, *3* – зразок №4 AuНЧ-алое (в.е.), *4* – зразок №3 AuНЧ-алое (с.е.), *5* – зразок №1 Au-НЧ-танін

Що стосується «зеленого» синтезу наночастинок оксиду заліза, аналіз відомих даних вказує на певну складність одержання методом хімічної конденсації стабільних нанопрепаратів у водній дисперсії [36, 37]. Важливими є склад відновлювальних і захисних компонентів, а також умови синтезу. При додаванні водних екстрактів листя кропиви, іван-чаю, подорожника, гібіскусу до розчину $FeCl_3$ спостерігалась зміна кольору з світло-жовтого на чорний, що візуально підтверджувало формування наночастинок.

Точний хімічний склад синтезованих наночастинок Fe_xO_y не визначали. Для зазначеної рослинної сировини основними активними компонентами екстрактів є флавоноїди (антоціани, антоціанидини), полісахариди, дубильні речовини [38]. При цьому кожен екстракт містить компоненти, які визначають специфічну терапевтичну дію рослин: секреторну, знеболювальну, кровоспинну, ранозагоювальну, бактеріостатичну, седативну, гіпотензивну, протиалергенну.

На рис. 5 наведено спектри поглинання синтезованих зразків №1-4 Fe_xO_yНЧ в УФ-видимому діапазоні. Як показано в [39] для ізольованих частинок магнетиту Fe_3O_4 характерним є пік абсорбції при 200 нм. Для FeНЧ зафіксовано поверхневий плазмонний пік при 390 нм [40]. На спектрах, наведених на рис. 5, спостерігались піки поглинання в зазначеному діапазоні, що підтверджує утворення наночастинок і вказує на змішаний склад оксидів заліза, які формуються за участі рослинних екстрактів різного складу.

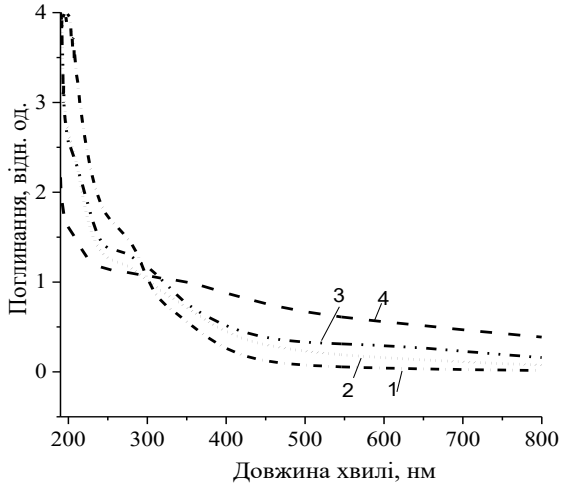


Рис. 5. Спектри поглинання: *1* – прекурсор $FeCl_3$, *2* – зразок №4 Fe_xO_y НЧ-гібіскус (в.е.), *3* – зразок №1 Fe_xO_y НЧ-кропива (в.е.), *4* – зразок №2 Fe_xO_y НЧ-іван-чай, *5* – зразок №3 Fe_xO_y НЧ– подорожник (в.е.)

Розглянемо наведені в таблиці 3 результати вимірювання ζ-потенціалу і розміру Fe_xO_yНЧ. Синтезовані зразки (табл. 3, №1–№4) мали кислу реакцію pH 2.0÷3.4. Вимірювання ζ-потенціалу встановило від'ємні, невеликі за величиною значення: -5.4, -10.3 і -9.5 мВ для зразків №1–3, відповідно. Зразок №4 Fe_xO_yНЧ-гібіскус відрізнявся від інших більшим значенням ζ-потенціалу -21.6 мВ при pH 2.9.

Таблиця 3. Електрокінетичний потенціал і середній гідродинамічний діаметр (Z-ave) наночастинок оксиду заліза, синтезованих методами «зеленого» синтезу»

Назва зразка	Середовище вимірювання/pH	ζ-потенціал, мВ	Z-ave (*d*, нм)
№1 Fe_xO_y НЧ-кропива (в.е.)	Дист. вода / 3.3	-5.4±0.4	690.1±50.9
№2 Fe_xO_y НЧ-іван-чай (в.е.)	Дист. вода /3.4	-10.3±0.7	990.3 ±64.9
№3 Fe_xO_y НЧ-подорожник (в.е.)	Дист. вода / 3.0 10.0	-9.5±0.7 -15.3±1.1	212.7±53.8
№4 Fe_xO_y НЧ-гібіскус (в.е.)	Дист. вода / 2.9	-21.6±1.8	353.1±19.0

При вимірюванні ζ-потенціалу зразків Fe_xO_yНЧ №1 і №2 (табл. 3) методом мікроелектрофорезу в лужних розчинах наночастинки не спостерігались. Отже, зазначені зразки мали невисоку агрегатну і седиментаційну стійкість в кислому середовищі і, ймовірно, розчинялись в лужному. Такий висновок підтверджується великими показниками гідродинамічного діаметра Z-ave для зразків №1 Fe_xO_yНЧ-кропива та №2 Fe_xO_yНЧ-іван-чай. Притягання між магнітними частинками призводить до їхньої агрегації. Екстрактивні речовини з кропиви і іван-чаю не сприяли формуванню зарядженої оболонки, здатної забезпечити

їхню електростатичну стабілізацію і відповідно агрегатну і седиментаційну стійкість НЧ. Більшу стабільність встановлено для наносистеми №3 Fe_xO_yНЧ-подорожник. Даний зразок продемонстрував невелике зростання від'ємного значення ζ-потенціалу з -9.5 мВ (pH 3) до -15.3 мВ (pH 10) при збільшенні pH і, одночасно, стабільність в лужному середовищі. Таку поведінку НЧ можна пов'язати з підвищеним вмістом полісахаридів ~ 20 % у листях подорожника, які представлені пектиновими речовинами і нейтральними гліканами, тобто високомолекулярними слабко зарядженими сполуками. Сорбція зазначених сполук створює умови для поєднання стеричного і електростатичного факторів, сприяє захисту наночастинок і підвищенню стабільності нанодисперсії [41]. Слід зазначити, що показник сумарного вмісту поліфенолів, визначений для екстракту подорожника (24.9 мг/г), був вищим серед інших екстрактів, використаних для синтезу наночастинок оксидів заліза. Середній гідродинамічний діаметр Fe_xO_yНЧ-подорожник становив 212.7 нм.

Зразок №4 Fe_xO_yНЧ-гібіскус показав найбільше від'ємне значення ζ = -21.6 мВ при pH 2.9. Такий показник є дещо неочікуваним. Листя гібіскусу разом з флавоноїдами і антиціанами містить до 15–30 % органічних кислот – лимонної, бурштинової, аскорбінової, яблучної, винної, гібіскусової [42], відомих своїми відновлювальними властивостями. В кислому середовищі карбоксильні групи мало дисоційовані. Проте, ймовірно, завдяки великому відносному вмісту вказаних кислот зразки Fe_xO_yНЧ-гібіскус мають середні за величиною від'ємні значення ζ-потенціалу і певну агрегатну стійкість в широкому діапазоні значень pH. Середній гідродинамічний діаметр досліджених наночастинок склав 353.1 нм.

В табл. 4 наведені результати дослідження НЧ оксиду цинку (ZnO), синтезованих із застосуванням екстрактів лікарської рослинної сировини.

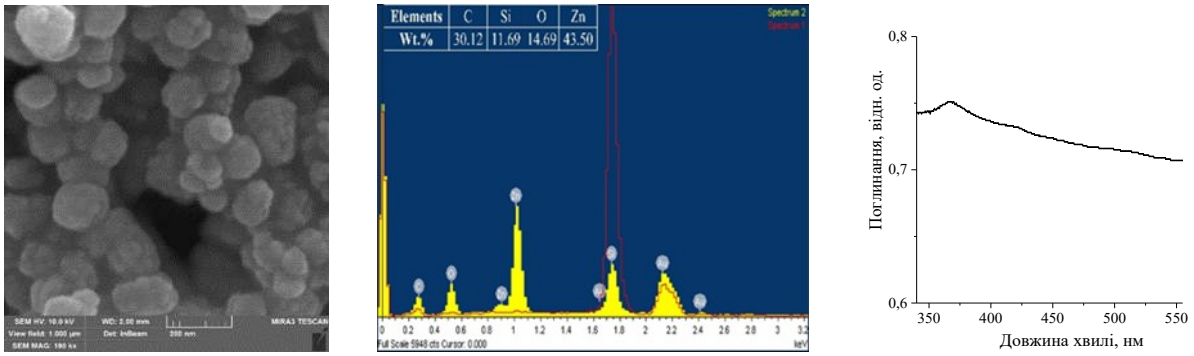
Таблиця 4. Електрокінетичний потенціал і середній гідродинамічний діаметр (Z-ave) наночастинок оксиду цинку, синтезованих методами «зеленого» синтезу

Назва зразка	Середовище вимірювання /pH	ζ-потенціал, мВ	Z-ave (*d*, нм)
№1 ZnO НЧ-іван чай (в.е.)	Дист. вод / 4.0	-22.5±1.6	306.1±61.5
	6.6	-26.1±1.8	
№2 ZnO НЧ-кропива (в.е.)	7.5	-12.6±0.9	260.1±8.6
№3 ZnO НЧ-нагідки (с.е.)	7.7	-14.5±1.0	217.5±54.7

Зразок №1 ZnO НЧ- іван чай (в.е.), синтезований у водному екстракті з листя іван-чаю, мав ζ = -22.5÷-26.1 мВ в діапазоні pH 4.0÷6.6, що відповідає середній агрегатній стабільності. Гідродинамічний діаметр Z-ave становив 306.1 нм. Подібно до подорожника дана фітосировина містить полісахариди, пектини і одночасно органічні кислоти, а саме аскорбінову кислоту [42]. Визначене значення сумарного вмісту поліфенолів для екстракту іван-чаю, використаного для синтезу наночастинок ZnO, становило 20.5 мг/г, що може свідчити про роль цих сполук у підвищенні стабільності ZnO НЧ. Зростання значень від'ємного ζ-потенціалу НЧ з підвищенням pH вказує на збільшення кількості депротонованих карбоксильних груп. Отже, екстракт з іван-чаю показав ефективність при формуванні ZnO НЧ, однак виявився малоефективним при формуванні Fe_xO_yНЧ, про що йшла мова вище (див. табл. 3).

Невисокі значення ζ-потенціалу -12.6 мВ встановлено для зразка №2 ZnOНЧ, синтезованого з використанням водного екстракту кропиви, а також ζ = -14.5 мВ для зразка №3 ZnOНЧ, синтезованого з використанням спиртового екстракту квітів нагідок при нейтральних значеннях pH. Зазначені НЧ показали себе аналогічно до зразків Fe_xO_yНЧ-кропива (табл. 3). Оболонка з екстрактивних речовин кропиви і нагідок не

сприяла формуванню високого заряду на поверхні наночастинок і, відповідно, агрегатної стійкості нанодисперсій ZnO. Показники середнього гідродинамічного діаметра складали відповідно 260.1 і 217.5 нм. Одержані значення виглядають завищеними у порівнянні з результатами СЕМ аналізу зразка №3 ZnOНЧ-нагідки (с.е.), наведеними на рис. 6 *а*, згідно якому розмірний діапазон для наночастинок ZnOНЧ становив 20–100 нм. Як видно з мікрофотографії, спостерігається значна полідисперсність, частинки ZnO агреговані і багато з них мають форму, відмінну від сферичної.



а *б* *в*

Рис. 6. СЕМ-зображення (*а*), EDX спектр, елементний аналіз (*б*) і спектр поглинання (*в*) наночастинок оксиду цинку синтезованих із застосуванням спиртового екстракту квітів нагідок

Хімічний склад наночастинок №3 ZnO НЧ підтверджено даними EDX-аналізу (рис. 6 *б*). Високий вміст вуглецю і кисню підтверджує формування оболонки з органічних компонентів екстракту квітів нагідок. Як наведено на рис. 6 *в*, спектр поглинання наночастинок оксиду цинку (ZnO НЧ), синтезованих з використанням спиртової витяжки сушених квітів нагідок лікарських (*Calendula officinalis,*), демонструє зростання інтенсивності поглинання при довжині хвилі 367 нм. Це вказує на утворення НЧ оксиду цинку, що узгоджується з даними для аналогічних зразків, наведеними в роботах [43–45] для частинок ZnO НЧ.

ВИСНОВКИ

В даному досліджені методом «зеленого» синтезу синтезовано 18 зразків наночастинок металів (срібла, золота, оксиду цинку і оксиду заліза) із застосуванням водних і спиртових екстрактів лікарських рослин: евкаліпту прутоподібного (*Eucalyptus viminalis* Labill), алое деревоподібного (*Aloe arborescens* Mill), алое вера (*Aloe vera* L.), м'яти перцевої (*Mentha×piperita* L.), подорожника великого (*Plantago major* L.), ромашки лікарської (*Matricaria chamomilla* L.), кропиви дводомної (*Urtica dioica* L.), іван-чаю (*Chamerion angustifolium* L.), нагідок лікарських (*Calendula officinalis*), гібіскусу (*Hibiscus sabdariffa* L.), а також водного розчину таніну. Охарактеризовано їхній електрокінетичний потенціал, розмірні, спектральні властивості і зроблені висновки щодо агрегатної стабільності.

Нами встановлено, що склад і спосіб вилучення екстрактивних речовин (водні або спиртові екстракти), поряд із фізико-хімічними умовами синтезу (температурний режим, обробка НВЧ хвилями, гідротермальний синтез, величина pH), виражено впливають на електроповерхневі властивості, структурні і спектральні характеристики синтезованих наночастинок. Показано, що при поєднанні стеричного і електростатичного факторів захисту наночастинок, наприклад в екстрактах подорожника і іван-чаю, досягається підвищена стабільність нанодисперсії.

Проведені дослідження вказують на перспективність використання лікарської рослинної сировини для формування наночастинок металів. Показано, що метод дослідження електрокінетичного потенціалу «зелених» наночастинок в комплексі із їхніми спектральними і структурними характеристиками є доволі інформативним при доборі природних екстрактів з різним хімічним складом відновлювальних і стабілізуючих

компонентів для синтезу відповідних нанопрепаратів на основі рослинної (лікарської) сировини.

Згідно одержаних значень електрокінетичного потенціалу синтезованих наночастинок металів, загалом стабільність нанодисперсій була задовільною. Найбільш стійким серед отриманих наночастинок ZnO виявився зразок, синтезований з використанням водного екстракту іван-чаю у середовищі, близькому до нейтрального. Серед НЧ Fe_xO_y найбільш стійкими виявилися наночастинки, синтезовані за допомогою водних екстрактів гібіскусу (в кислому середовищі) і подорожника великого (в лужному середовищі). При синтезі НЧ Au найбільш стабільними виявилися наночастинки, синтезовані за допомогою таніну в слабко лужному розчині, а також спиртового екстракту *Aloe vera* L. Щодо срібла, всі досліджені рослинні екстракти, за винятком подорожника, сприяли формуванню стабільних наночастинок. Найкращі результати показали танін і водний екстракт *Aloe arborescens*. Зазначені зразки наночастинок Ag, Au, FeO, ZnO є найбільш перспективними для їхнього подальшого практичного застосування, зокрема в агроекології і рослинництві для боротьби з фітопатогенами і забезпечення здоров'я ґрунтів.

Synthesis and study of the electrokinetic potential of metal nanoparticles obtained using medicinal plant extracts

L.S. Rieznichenko, V.I. Podolska, L.M. Yakubenko, T.G. Gruzina, N.I. Grishchenko, O.Yu. Voitenko, S.M. Dybkova

F.D. Ovcharenko Institute for Biocolloidal Chemistry of National Academy of Science of Ukraine
42 Academician Vernadsky Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine, vi.podolska@gmail.com

Extracts of medicinal plants contain a set of specific compounds that can ensure the formation of metal nanoparticles and at the same time provide them with useful properties for effective use in various fields of biotechnology, in particular in agricultural production. The main goal of this work was to synthesize and study the electrokinetic potential and structural properties of green synthesis products - silver, gold, zinc oxide, and iron oxide nanoparticles, depending on the composition of the plant material used and the synthesis conditions. 18 samples of metal nanoparticles were synthesized using aqueous and alcoholic extracts of medicinal plants: eucalyptus (Eucalyptus viminalis Labill), aloe (Aloe arborescens Mill and Aloe vera L.), peppermint (Mentha×piperita L.), plantain (Plantago major L.), chamomile (Matricaria chamomilla L.), nettle (Urtica dioica L.), willow-herb (Chamerion angustifolium L.), calendula (Calendula officinalis), hibiscus (Hibiscus sabdariffa L.), and an aqueous tannin solution. All samples were characterized by the content of polyphenolic compounds. The nanoparticles were studied by microelectrophoresis, UV-visible spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). According to the obtained values of the electrokinetic potential, the sample synthesized using an aqueous extract of willow-herb tea proved to be the most stable among the obtained ZnO nanoparticles. Among the Fe_xO_y NPs, the most stable were nanoparticles synthesized using aqueous extracts of hibiscus and plantain. The most stable Au nanoparticles were the samples synthesized using tannin and an alcoholic extract of Aloe vera L. As for silver nanoparticles, tannin, an alcoholic extract of eucalyptus, and an aqueous extract of Aloe arborescens contributed to the formation of the most stable nanoparticles. These samples of Ag, Au, Fe_xO_y, and ZnO nanoparticles are the most promising for their further practical application, in particular in agroecology and crop production to combat phytopathogens and ensure soil health.

***Keywords**: "green" synthesis, gold nanoparticles, silver nanoparticles, zinc oxide nanoparticles, iron oxide nanoparticles, electrokinetic potential, medicinal plant extracts*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Rasmiya Begum S.L., Jayawardana Nadeeka U.* Green synthesized metal nanoparticles as an ecofriendly measure for plant growth stimulation and disease resistance // Plant Nano Biology. – 2023. – V. 3. – P. 100028.
2. *Tungmunnithum D., Thongboonyou A., Pholboon, A., Yangsabai A.* Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: An overview // Medicines. – 2018. – V. 5, N 3. – P. 93.
3. *Bordiwala R.V.* Green synthesis and applications of metal nanoparticles. A review article // Results Chem. – 2023. – V. 5. – P. 100832.
4. *Puja A.M., Rupa E.J., Kim Y.J., Yang D-C.* Medicinal plant enriched metal nanoparticles and nanoemulsion for inflammation treatment: a narrative review on status and future perspective // Immuno. – 2023. – V. 3, N 2. – P. 182–194.
5. *Mittal A.K., Chisti Y.C., Banerjee U.C.* Synthesis of metallic nanoparticles using plant // Biotechnol. Adv. – 2013. – V. 31, N 2. – P. 346–356.
6. *Sameeh M.Y.* An overview of nanoparticles from medicinal plants: synthesis, characterization and bio-applications // Adv. Biosci. Biotechnol. – 2023. – V. 14, N 10. – P. 439–455.
7. *Saxena M., Shaikh A.* Green synthesis and zeta potential measurement of silver nanoparticles // IJARIIE. – 2021. – V. 7, N 3. – P. 3448–3452.
8. *Krishnamoorthi R., Bharathakumar S., Malaikozhundan B., Mahalingam P.U*. Mycofabrication of gold nanoparticles: Optimization, characterization, stabilization and evaluation of its antimicrobial potential on selected human pathogens // Biocatal. Agric. Biotechnol. – 2021. – V. 35. – P. 102107.
9. *Kyriakides T.R., Raj A., Tseng T.H. et al.* Biocompatibility of nanomaterials and their immunological properties // Biomed. Mater. – 2021. – V. 6, N 4. – P. 42005.
10. *Ostolska I., Wisniewska M.* Application of the zeta potential measurements to explanation of colloidal Cr_2O_3 stability mechanism in the presence of the ionic polyamino acids // Colloid. Polym. Sci. – 2014. – V. 292. – P. 2453–2464.
11. *Jabr-Milane L., van Vlerken L., Yadav S., Amiji M.* Multi-functional nanocarriers to overcome tumor drug resistance // Cancer Treatment Reviews. – 2008. – V. 34, N 7. – P. 592–602.
12. *Parlinska–Wojtan M., Kus–Liskiewicz M., Depciuch J., Sadik O*. Green synthesis and antibacterial effects of aqueous colloidal solutions of silver nanoparticles using chamomile terpenoids as a combined reducing and capping agent // Bioprocess. Biosyst. Eng. – 2016. – V. 39, N 8. – P. 1213–1223.
13. *Dybkova S., Goncharuk O., Rieznichenko L. et al.* Aqueous dispersions of ‘green’ silver nanoparticles for eco-applications: Synthesis, structure and biosafety // J. Mol. Liq. – 2024. – V. 415, Part A. – P. 126319.
14. *Ainsworth E.A., Gillespie K.M.* Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin-Ciocalteu reagent // Nat. Protoc. – 2007. – V. 2, N 4. – P. 875–877.
15. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. – Москва: Наука, 1976. – 328 с.
16. *Pochapski D., Santos C., Wosiak G.L. et al*. Zeta potential and colloidal stability predictions for inorganic nanoparticle dispersions: effects of experimental conditions and electrokinetic models on the interpretation of results // Langmuir. – 2021. – V. 37, N 45. – P. 13379–13389.
17. *Hinterwirth H., Wiedmer S K., Moilanen M. et al.* Comparative method evaluation for size and size-distribution analysis of gold nanoparticles // J. Sep. Sci. – 2013. – V. 36, N 17. – P. 2952–2961.
18. *Car J., Blažeka D., Krstulovi N*. Advanced quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2022. – V. 290. – P. 108318.
19. Лікарські рослини: Енциклопедичний довідник / Відп. ред. А.М. Гродзінський. – Київ: Видавництво «Українська Енциклопедія» ім. М.П. Бажана, Український виробничо-комерційний центр «Олімп», 1992. – 756 с.
20. *Kurizaki A., Watanabe T., Devkota H.P.* Chemical constituents from the flowers of *Aloe arborescens* // Nat. Prod. Commun. – 2019. – V. 14, N 5. – P. 1934578X1984413.
21. *Olennikov D.N., Ibragimov T.A., Chelombit'ko V.A.* Chemical composition of *Aloe arborescens* and its change by biostimulation // Chem. Nat. Compd. – 2009. – V. 45. – P. 478–482.
22. *Sierra-García G.D., Castro-Ríos R., González-Horta A. et al.* Acemannan, an extracted polysaccharide *from Aloe vera*: A literature review // Nat. Prod. Commun. – 2014. – V. 9, N 8. – P. 1217–1221.
23. *Park J.Y., Kim J.Y., Son Y.G. et al.* Characterization of chemical composition and antioxidant activity of *Eucalyptus Globulus* leaves under different extraction conditions // Appl. Sci. – 2023. – V. 13, N 17. – P. 9984.
24. *Qiujian Y., Zongcai F., Liping H. et al.* Ellagic acid (EA), a tannin was isolated from Eucalyptus citriodora leaves and its anti-inflammatory activity // Med. Chem. Res. – 2021. – V. 30. – P. 2277–2288.
25. *Федорова Г.В.* Конспект лекцій з дисципліни «Хімія (органічна, фізична, колоїдна)» для студентів І курсу спеціальності 207 «Водні біоресурси та аквакультура. – Одеса: ОДЕКУ, 2018. – 135 с.

26. *Priyadarsini K.I., Khopde S.M., Kuma, S.S., Mohan H.* Free radical studies of ellagic acid, a natural phenolic antioxidant // J. Agric. Food Chem. – 2002. – V. 50, N 7. – P. 2200–2206.
27. *Lopes L.C.S., Lucas M., Brito L.M. et al*. Silver and gold nanoparticles from tannic acid: Synthesis, characterization and evaluation of antileishmanial and cytotoxic activities // Annals of the Brazilian Academy of Sciences. – 2018. – V. 90, N 3. – P. 2679–2689.
28. *Shankar S., Ahmad A,. Sastry M.* Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles // Biotechnol. Prog. – 2003. – V. 19, N 6. **–** P. 1627–1631.
29. *Mahmudin L., Suharyadi E., Utomo A., Abraha K.* Optical properties of silver nanoparticles for surface plasmon resonance (SPR)-based biosensor applications // J. Mod. Phys. – 2015. – V. 6, N 8. – P. 1071–1076.
30. *Berezhnytska O.S., Snihur M.D., Chygyrynets O.E., Rohovtsov O.O.* Green synthesis of silver nanoparticles and their spectral properties // UCJ. – 2022. – V. 88, N 9. – P. 42–51.
31. *Yallappa S., Manjanna J., Peethambar S.K. et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using *Acacia farnesiana* (*Sweet Acacia*) seed extract under microwave irradiation and their biological assessment // J. Clust. Sci. – 2013. – V. 24. – P. 1081–1092.
32. *Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R. et al.* Synthesis of gold nanoparticles and silver nanoparticles using *Aloe Vera* plant extract // Biotechnol. Prog. – 2006. – V. 22, N 22. – P. 577−583.
33. *Car J., Krstulovi´c N.* Analytical Model for determination of size-distribution of colloidal silver nanoparticles from surface plasmon resonance wavelength and dielectric functions // Nanomaterials. – 2022. – V. 12, N 19. – P. 3474.
34. *Matus M., Häkkinen H*. Understanding ligand-protected noble metal nanoclusters at work // Nat. Rev. Mater. – 2023. – V. 8. – P. 372–389.
35. *Tan S.C.L., He Z., Wang G., Yu Y., Yang L.* Protein-templated metal nanoclusters: molecular-like hybrids for biosensing, diagnostics and pharmaceutics // Molecules. – 2023. – V. 28, N 14. – P. 5531.
36. Нейтронографія магнітних рідинних систем: монографія / Л.А. Булавін, М.В. Авдєєв, О.О. Ключников та ін. / – Чорнобиль (Київ. обл.): Ін-т проблем безпеки АЕС. – 2015. – 244 с.
37. *Herrera-Becerra R., Rius J., Zorrilla C.* Tannin biosynthesis of iron oxide nanoparticles // Appl. Phys. A. – 2010. – V. 100. – P. 453–459.
38. *Аннамухаммедова О.О., Аннамухаммедов А.О.* Лікарські рослини. Навчальний посібник. – Житомир: ЖДУ ім. Івана Франка, 2014. – 204 с.
39. *Kumar B., Smita K., Cumbal L., Debut A.* Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication // J. Saudi Chem. Soc. – 2014. – V. 18, N 4. – P. 364–369.
40. *Madivoli E.S., Kareru P.G., Maina E.G. et al*. Biosynthesis of iron nanoparticles using *Ageratum conyzoides* extracts, their antimicrobial and photocatalytic activity // SN Appl. Sci. – 2019. – V. 1. – P. 500.
41. *Demirezen D.A., Yilmaz S., Yılmaz D.D., Yıldız Y.Ş.* Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Ceratonia siliqua* L. aqueous extract: improvement of colloidal stability by optimizing synthesis parameters, and evaluation of antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria // Int. J. Mater. Res. – 2022. – V. 13, N 10. – P. 849–861.
42. *Фармацевтична енциклопедія*. [Електронний ресурс http://www.pharmencyclopedia.com.ua.] Національний фармацевтичний університет: 1999-2024 / ТОВ «МОРІОН».
43. *Yusof H.M., Rahman N.A., Mohamad R. et al.* Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by cell-biomass and supernatant of *Lactobacillus plantarum* TA4 and its antibacterial and biocompatibility properties // Sci. Rep. – 2020. – V. 10. – P. 19996.
44. *Pehlivanoglu S., Acar C.A., Donmez S*. Characterization of green synthesized flaxseed zinc oxide nanoparticles and their cytotoxic, apoptotic and antimigratory activities on aggressive human cancer cells // Inorg. Nano-Metal Chem. – 2021. – V. 53, N 9. – P. 1022–1031.
45. *Senthilkumar N., Nandhakumar E., Priya P. et al.* Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of *Tectona grandis* (L.) and their anti-bacterial, anti-arthritic, anti-oxidant and *in vitro* cytotoxicity activities // New J. Chem. – 2017. – V. 41, N 18. – P. 10347–10356.

REFERENCES

1. Rasmiya Begum S.L., Jayawardana Nadeeka U. Green synthesized metal nanoparticles as an ecofriendly measure for plant growth stimulation and disease resistance. *Plant Nano Biology*. 2023. **3**: 100028.
2. Tungmunnithum D., Thongboonyou A., Pholboon A., Yangsabai A. Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: An overview. *Medicines*. 2018. **5**(3): 93.

3. Bordiwala R.V. Green synthesis and applications of metal nanoparticles. A review article. *Results Chem*. 2023. **5**: 100832.
4. Puja A.M., Rupa E.J., Kim Y.J., Yang D-C. Medicinal plant enriched metal nanoparticles and nanoemulsion for inflammation treatment: a narrative review on status and future perspective. *Immuno*. 2023. **3**(2): 182.
5. Mittal A.K., Chisti Y.C., Banerjee U.C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant. *Biotechnol. Adv*. 2013. **31**(2): 346.
6. Sameeh M.Y. An overview of nanoparticles from medicinal plants: synthesis, characterization and bio-applications. *Adv. Biosci. Biotechnol*. 2023. **14**(10): 439.
7. Saxena M., Shaikh A. Green synthesis and zeta potential measurement of silver nanoparticles. *IJARIIE*. 2021. **7**(3): 3448.
8. Krishnamoorthi R., Bharathakumar S., Malaikozhundan B., Mahalingam P.U. Mycofabrication of gold nanoparticles: Optimization, characterization, stabilization and evaluation of its antimicrobial potential on selected human pathogens. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2021. **35**: 102107.
9. Kyriakides T.R., Raj A., Tseng T.H., Xiao H., Nguyen R., Mohammed F.S., Halder S., Xu M., Wu M.J., Bao S., Sheu W.C. Biocompatibility of nanomaterials and their immunological properties. *Biomed. Mater*. 2021. **6**(4): 42005.
10. Ostolska I., Wisniewska M. Application of the zeta potential measurements to explanation of colloidal Cr_2O_3 stability mechanism in the presence of the ionic polyamino acids. *Colloid. Polym. Sci*. 2014. **292**: 2453.
11. Jabr-Milane L., van Vlerken L., Yadav S., Amiji M. Multi-functional nanocarriers to overcome tumor drug resistance. *Cancer Treatment Reviews*. 2008. **34**(7): 592.
12. Parlinska–Wojtan M., Kus–Liskiewicz M., Depciuch J., Sadik O. Green synthesis and antibacterial effects of aqueous colloidal solutions of silver nanoparticles using chamomile terpenoids as a combined reducing and capping agent. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 2016. **39**(8): 1213.
13. Dybkova S., Goncharuk O., Rieznichenko L., Terpiłowski K., Borysenko L., Tamara G., Dybkova K., Szewczuk-Karpisz K. Aqueous dispersions of 'green' silver nanoparticles for eco-applications: Synthesis, structure and biosafety. *J. Mol. Liq.* 2024. **415**: 126319.
14. Ainsworth E.A., Gillespie K.M. Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin-Ciocalteu reagent. *Nat. Protoc.* 2007. **2**(4): 875.
15. Dukhin S.S., Deryagin B.V. *Electrophoresis.* (Moscow: Nauka, 1976). [in Russian].
16. Pochapski D., Santos C., Wosiak G.L., Pulcinelli S., Santilli C. Zeta potential and colloidal stability predictions for inorganic nanoparticle dispersions: effects of experimental conditions and electrokinetic models on the interpretation of results. *Langmuir*. 2021. **37**(45): 13379.
17. Hinterwirth H., Wiedmer S.K., Moilanen M., Lehner A., Allmaier G., Waitz Th., Lindner W., Lämmerhofer M. Comparative method evaluation for size and size-distribution analysis of gold nanoparticles. *J. Sep. Sci*. 2013. **36**(17): 2952.
18. Car J., Blažeka D., Krstulovi N. Advanced quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. **290**: 108318.
19. Medicinal plants: Encyclopedic guide. (Ed. A.M. Hrodzinsky. Kyiv: Ukrainian Encyclopedia, Olimp, 1992). [in Ukrainian].
20. Kurizaki A., Watanabe T., Devkota H.P. Chemical constituents from the flowers of *Aloe arborescens. Nat. Prod. Commun*. 2019. **14**(5): 1934578X1984413.
21. Olennikov D.N., Ibragimov T.A., Chelombit'ko V.A. Chemical composition of *Aloe arborescens* and its change by biostimulation. *Chem. Nat. Compd*. 2009. **45**: 478.
22. Sierra-García G.D., Castro-Ríos R., González-Horta A., Lara-Arias J., Chávez-Montes A. Acemannan, an extracted polysaccharide *from Aloe vera*: A literature review. *Nat. Prod. Commun*. 2014. **9**(8): 1217.
23. Park J.Y., Kim J.Y., Son Y.G., Kang S.D., Lee S.W., Kim K.D., Kim J.Y. Characterization of chemical composition and antioxidant activity of *Eucalyptus Globulus* leaves under different extraction conditions. *Appl. Sci*. 2023. **13**(17): 9984.
24. Qiujian Y., Zongcai F., Liping H., Jingwei H., Zhongliu Zh., Fang L. Ellagic acid (EA), a tannin was isolated from Eucalyptus citriodora leaves and its anti-inflammatory activity. *Med. Chem. Res*. 2021. **30**: 2277.
25. Fedorova H.V. *Synopsis of lectures on the discipline "Chemistry (organic, physical, colloidal)".* (Odesa: ODEKU, 2018). [in Ukrainian].
26. Priyadarsini K.I., Khopde S.M., Kuma, S.S., Mohan H. Free radical studies of ellagic acid, a natural phenolic antioxidant. *J. Agric. Food Chem.* 2002. **50**(7): 2200.
27. Lopes L.C.S., Lucas M., Brito L.M., Bezerra T.T., Gomes K.N., Carvalho F.A.A., Chaves M.H., Cantanhêde W. Silver and gold nanoparticles from tannic acid: Synthesis, characterization and evaluation of antileishmanial and cytotoxic activities. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences.* 2018. **90**(3): 2679.

28. Shankar S., Ahmad A., Sastry M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol. Prog*. 2003. **19**(6): 1627.
29. Mahmudin L., Suharyadi E., Utomo A., Abraha K. Optical properties of silver nanoparticles for surface plasmon resonance (SPR)-based biosensor applications. *J. Mod. Phys*. 2015. **6**(8): 1071.
30. Berezhnytska O.S., Snihur M.D., Chygyrynets O.E., Rohovtsov O.O. Green synthesis of silver nanoparticles and their spectral properties. *UCJ*. 2022. **88**(9): 42.
31. Yallappa S., Manjanna J., Peethambar S.K., Rajeshwara A.N., Satyanarayan N.D. Green synthesis of silver nanoparticles uing *Acacia farnesiana* (*Sweet Acacia*) seed extract under microwave irradiation and their biological assessment. *J. Clust. Sci.* 2013. **24**: 1081.
32. Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M. Synthesis of gold nanoparticles and silver nanoparticles using *Aloe Vera* plant extract. *Biotechnol. Prog*. 2006. **22**(22): 577.
33. Car J., Krstulovi´c N. Analytical model for determination of size-distribution of colloidal silver nanoparticles from surface plasmon resonance wavelength and dielectric functions. *Nanomaterials.* 2022. **12**(19): 3474.
34. Matus M., Häkkinen H. Understanding ligand-protected noble metal nanoclusters at work. *Nat. Rev. Mater*. 2023. **8**: 372.
35. Tan S.C.L., He Z., Wang G., Yu Y., Yang L. Protein-templated metal nanoclusters: molecular-like hybrids for biosensing, diagnostics and pharmaceutics. *Molecules*. 2023. **28**(14): 5531.
36. Neutronography of magnetic fluid systems: a monograph. (Chernobyl: Institute for Safety Problems of NPP, 2015). [in Ukrainian].
37. Herrera-Becerra R., Rius J., Zorrilla C. Tannin biosynthesis of iron oxide nanoparticles. *Appl. Phys. A*. 2010. **100**: 453.
38. Annamuhhamedova O.O., Annamuhammedov A.O. *Medical plants.* Hand book. (Zhytomyr: Ivan Franko ZhSU, 2014). [in Ukrainian].
39. Kumar B., Smita K., Cumbal L., Debut A. Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication. *J. Saudi Chem. Soc.* 2014. **18**(4): 364.
40. Madivoli E.S., Kareru P.G., Maina E.G., Nyabola A.O., Wanakai S.I., Nyang'au J.O. Biosynthesis of iron nanoparticles using *Ageratum conyzoides* extracts, their antimicrobial and photocatalytic activity. *SN Appl. Sci.* 2019. **1**: 500.
41. Demirezen D.A., Yilmaz S., Yılmaz D.D., Yıldız Y.Ş. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Ceratonia siliqua* L. aqueous extract: improvement of colloidal stability by optimizing synthesis parameters, and evaluation of antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Int. J. Mater. Res*. 2022. **13**(10): 849.
42. Pharmaceutical encyclopedia. [Electronic resource http://www.pharmencyclopedia.com.ua]. (National Pharmaceutical University: MORION, 1999–2024). [in Ukrainian].
43. Yusof H.M., Rahman N.A., Mohamad R., Zaidan U.H., Samsudin A.A. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by cell-biomass and supernatant of *Lactobacillus plantarum* TA4 and its antibacterial and biocompatibility properties. *Sci. Rep.* 2020. **10**: 19996.
44. Pehlivanoglu S., Acar C.A., Donmez S. Characterization of green synthesized flaxseed zinc oxide nanoparticles and their cytotoxic, apoptotic and antimigratory activities on aggressive human cancer cells. *Inorg. Nano-Metal Chem.* 2021. **53**(9): 1022.
45. Senthilkumar N., Nandhakumar E., Priya P., Soni D., Vimalane M., Potheher I.V. Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of *Tectona grandis* (L.) and their anti-bacterial, anti-arthritic, anti-oxidant and *in vitro* cytotoxicity activities. *New J. Chem*. 2017. **41**(18): 10347.

Надійшла 17.06.2025, прийнята 25.02.2026