

بررسی تولید رادیکال‌های آزاد در پرتوگیری امواج فرابنفش با استفاده از

نانوذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$

احسان صادقی^{1*}، مرآت کریمی²، مرضیه شریفی² و مصطفی زاهدی^{فر¹}

¹گروه فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

²پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

* اصفهان، کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، کدپستی: 87317-53153

پست الکترونیکی: sdgh@kashanu.ac.ir

چکیده

در انجام موارد مربوط به ایمنی در پرتوگیری امواج فرابنفش (UV)، یکی از مخاطرات ایجاد شده به واسطه این امواج امکان ایجاد انواع رادیکال‌های آزاد در داخل بدن می‌باشد. در این پژوهش روشی برای تخمین میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده توسط پرتوهای فرابنفش با استفاده از نانوذرات اکسیدقلع آلائیده شده با یوروپیم بررسی شد. در این روش از تغییر در شدت جذب معرف شیمیایی متیلن‌بلو، به‌عنوان آشکارساز رادیکال‌های آزاد تولیدشده، استفاده شد. ابتدا نانوذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ با استفاده از روش شیمیایی هم‌رسوبی ساخته شده و به‌وسیله پراش‌سنجی اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شدند. سپس تغییرات در شدت منحنی جذب متیلن‌بلو بررسی و مشخص شد که این شدت در حضور نانوذرات کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تشکیل رادیکال‌های آزاد در پرتوگیری پرتو فرابنفش می‌باشد. از نتایج این روش می‌توان برای سنجش مقدار پرتو فرابنفش دریافتی نیز استفاده نمود.

کلیدواژگان: رادیکال هیدروکسیل، پرتو فرابنفش، متیلن‌بلو، نانوذرات، آشکارساز.

1. مقدمه

UV بر مولکول‌های DNA به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم است، با این حال اثرات بیولوژیکی که ایجاد می‌کند به‌صورت غیرمستقیم می‌باشد [4]. دو فرآیندی که در تأثیر غیرمستقیم رخ می‌دهد، تولید رادیکال‌های آزاد و گونه‌های فعال اکسیژن هستند [2]. گونه‌های فعال اکسیژن شامل: رادیکال پروکسیل، رادیکال سوپراکسید، رادیکال هیدروپروکسیل، رادیکال هیدروکسیل، هیدروژن پراکسید، اکسیژن یگانه و هیپوکلوروس

باوجود اینکه پرتو فرابنفش در گروه پرتوهای غیریونیزان جای می‌گیرد، ولی به‌طور کامل به مولکول‌های DNA آسیب می‌رساند و طیف گسترده‌ای از سرطان‌ها را ایجاد می‌کند [1، 2]. نوع این آسیب به طول‌موج اعمال‌شده وابسته است. با توجه به اثرات بیولوژیکی متفاوتی که در بردارد می‌توان طیف UV را به سه دسته UVA، UVB و UVC تقسیم کرد که UVA کمترین و UVC بیشترین انرژی را دارد [3]. نحوه تأثیر

یوروپیم به محلول اضافه شد و به مدت 30 دقیقه هم زده شد. پس از آن آمونیاک به محلول اضافه شد و به مدت 3 ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به صورت کامل یکنواخت شود. در ادامه، رسوب حاصل از محلول با آب یونزدایی شده، شست و شو داده شد و سانتریفیوژ گردید. پس از آن رسوب به دست آمده در دمای 80 درجه سانتی گراد در آون خشک شد و در نهایت محصول به دست آمده در دمای 650 درجه سانتی گراد کلسینه شد.

تصویر میکروسکوپی ذرات برای تعیین اندازه و ریخت‌شناسی نانوذرات توسط دستگاه SEM مدل MIRA3 FEG-SEM-TESCAN تهیه گردید. از طیف‌نگار فرابنفش و مرئی برای آنالیز طیف جذبی استفاده شد. الگوی پراش نمونه‌ها توسط دستگاه Philips X Port با استفاده از پرتونگاری $CuK\alpha$ فیلترشده با نیکل، اندازه‌گیری شد.

3. نتایج

شکل 1 طرح پراش پرتویکس نمونه $SnO_2:Eu$ کلسینه‌شده در دمای 650 درجه را نشان می‌دهد. قله‌های اصلی مربوط به صفحات (110)، (101)، (200) و (211) است که با کارت مرجع به شماره 21-1250 مطابقت دارد. این الگو نشان می‌دهد ساختار بلوری نانوذرات به صورت تتراگونال است.

به منظور محاسبه‌ی اندازه ذرات می‌توان از رابطه‌ی دبای شرر استفاده کرد که این رابطه عبارت است از:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

در این رابطه D_{hkl} اندازه ذرات، λ طول موج پرتویکس، β_{hkl} نیم‌پهنای قله‌ها برای دسته صفحات hkl و θ_{hkl} زاویه براگ است. اندازه تقریبی با جایگذاری داده‌های مربوط به قله اصلی متناظر با صفحه (110) در فرمول دبای شرر تقریباً 14 نانومتر تخمین زده شد.

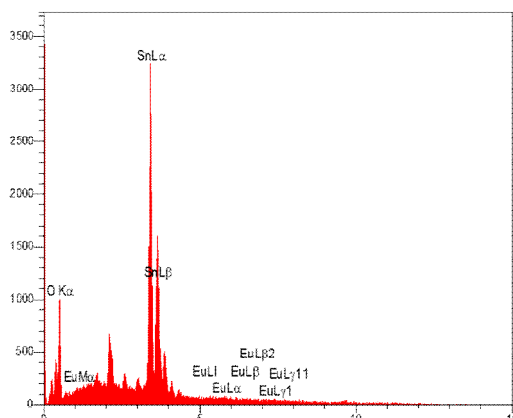
دارای واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به اکسیژن مولکولی هستند [5]. رادیکال آزاد به‌عنوان یک مولکول یا ساختار مولکولی با نیمه‌عمر کوتاه تعریف می‌شود که یک یا چند الکترون جفت نشده در لایه بیرونی خود دارد و در حین شکل‌گیری می‌تواند یک واکنش زنجیره‌ای ایجاد کند [6, 7]. بیشتر واکنش‌های رادیکال‌های آزاد به سلول آسیب می‌رساند. رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان یکی از فعال‌ترین رادیکال‌های آزاد می‌تواند در واکنش‌هایی شامل جذب هیدروژن و انتقال الکترون شرکت کند [8]. امروزه استفاده از نانوساختارها در شاخه‌های مختلف از جمله درمان انواع سرطان‌ها توجه زیادی به خود جلب کرده است [9, 10]. در این مطالعات در حقیقت از ایجاد رادیکال‌های آزاد ایجاد شده به واسطه نانوذرات به‌عنوان عامل تخریب سلول‌های سرطانی بهره گرفته شده است.

در تحقیق حاضر با توجه به اهمیت هرگونه آسیب ناشی از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در حضور پرتو فرابنفش، روشی جهت سنجش رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در پرتوگیری فرابنفش معرفی شده است که برمبنای واکنش بین نانوذرات تولیدشده با پرتو فرابنفش و معرف متیلن‌بلو می‌باشد. همچنین می‌توان با توجه به نتایج به‌دست آمده تخمینی از مقدار پرتو فرابنفش دریافتی نیز به‌دست آورد.

2. روش کار

برای ساخت نانوذرات $SnO_2:Eu$ به روش شیمیایی هم‌رسوبی از کلراید قلع $(SnCl_2 \cdot H_2O)$ ، یوروپیم نیترات $(Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O)$ ، ستیل تری متیل آمونیوم برمید $(C_{19}H_{42}BrN)$ ، آمونیاک و آب یونزدایی شده استفاده شد. در این روش ابتدا یک محلول 0/01 مولار از سورفکتانت CTAB تهیه شد. سپس درحالی که محلول بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت کلراید قلع به آن اضافه گردید و در ادامه ناخالصی

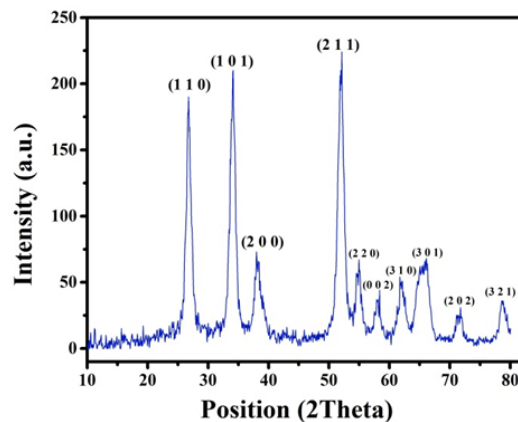
این ترتیب است که شدت قله‌های نشر یا جذب این معرف در کنار رادیکال آزاد نسبت به موقعی که این رادیکال‌ها نبودند کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل تغییر در ساختار شیمیایی متیلن بلو است که هر چه این ساختار بیشتر تغییر یابد، شدت نشر یا جذب نیز کاهش بیشتری می‌یابد و این خود مشخص می‌کند که رادیکال آزاد بیشتری در آن محلول وجود داشته است.



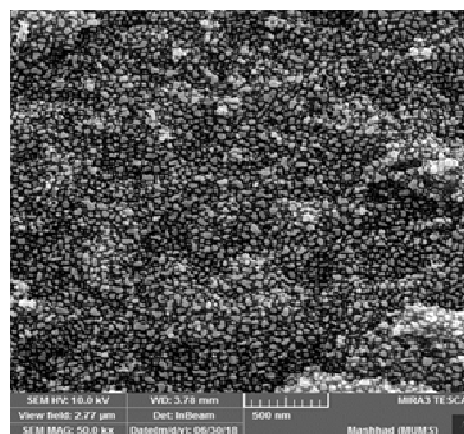
شکل (3): طیف EDS نانوذرات اکسید قلع با ناخالصی یوروپیم.

برای انجام این کار ابتدا طیف جذب محلول متیلن بلو قبل و بعد از یک ساعت پرتودهی با اشعه فرابنفش ثبت شد. با مقایسه این دو طیف مشاهده شد که کاهش بسیار کمی در شدت رخ می‌دهد و نشان می‌دهد که رادیکال آزاد چندانی در این نمونه به وجود نیامده است.

در گام بعد مجدداً این طیف این بار در حضور نانوذرات ساخته شده قبل و بعد از پرتودهی با پرتو فرابنفش ثبت شد و کاهش قابل توجهی در این شدت مشاهده شد. این نتایج در شکل 4 دیده می‌شود و مشخصاً موارد بیان شده قابل مشاهده است. در شکل 5 نتیجه به دست آمده از میزان کاهش مقدار جذب محلول متیلن بلو و نانوذره در زمان‌های پرتوگیری متفاوت پرتو فرابنفش مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل 5 مشاهده می‌شود می‌توان با داشتن میزان این کاهش، تخمینی از مقدار پرتوگیری به دست آورد.



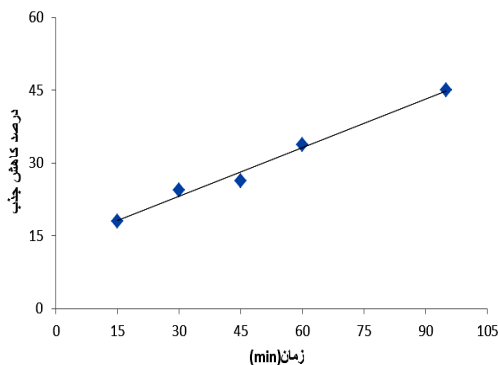
شکل (1): الگوی XRD نانوذرات اکسید قلع با ناخالصی یوروپیم کلسینه شده.



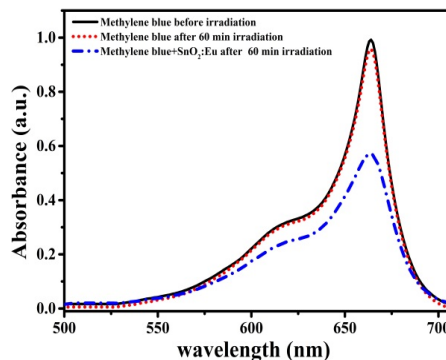
شکل (2): تصویر SEM نانوذرات اکسید قلع با ناخالصی یوروپیم.

تصاویر SEM برای نمونه‌ها با ناخالصی یوروپیم در شکل 2 نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود نانوذرات توزیع بسیار مناسبی دارد و اندازه گزارش شده تقریباً 20 نانومتر است که به صورت نسبی با مقدار به دست آمده از معادله دبای شرر هم‌خوانی دارد. به منظور تعیین دقیقتر عناصر موجود در نمونه ساخته شده آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس به عمل آمد و نتایج در شکل 3 نشان داده شده است که به خوبی حضور عناصر تشکیل دهنده Sn، Eu و O را تأیید می‌کند.

متیلن بلو معرف شیمیایی با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ است که در مجاورت با انواع رادیکال‌های آزاد شدت طیف‌های جذب و نشر آن دچار تغییر می‌شود. این تغییرات به



شکل (5): میزان کاهش مقدار جذب محلول متیلن بلو و نانوذره در زمان‌های پرتوگیری متفاوت پرتو فرابنفش.



شکل (4): طیف جذب متیلن بلو و متیلن بلو نانوذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ قبل و بعد از پرتودهی با منبع UVC.

4. نتیجه گیری

اطمینان داشت که وجود این نانوذرات است که به تشکیل رادیکال‌های آزاد انجامیده است. بنابراین یکی از مواردی که در ایمنی پرتوهای فرابنفش باید در نظر گرفته شود امکان تولید گونه‌های رادیکال آزاد و اکسیژن یگانه است.

5. قدردانی

از دانشگاه کاشان به خاطر حمایت‌های صورت گرفته در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی می‌گردد.

نتایج این پژوهش از دو منظر قابل توجه است. مورد اول آنکه نانوذرات ساخته شده در اثر پرتودهی با پرتو فرابنفش قادر به ایجاد گونه رادیکال هیدروکسیل است. مورد دوم آنکه برخی از مواد در مواجهه با پرتو فرابنفش می‌توانند گونه‌های فعال رادیکال هیدروکسیل یا انواع اکسیژن‌های فعال را تولید کنند که برای سلول‌های بافتی بسیار سمی و کشنده می‌باشند [8]. روش ساخت نانوذرات با توجه به طیف‌های XRD و SEM روشی مناسب بوده است. از آنجایی که طیف جذب متیلن بلو بدون حضور نانوذرات دچار کاهش چندانی نشده است می‌توان

6. مراجع

- [1] A.K. Tasoglu, O. Ates, M. Bakac. Prospective Physics Teachers' Awareness of Radiation and Radioactivity. *European Journal of Physics Education*. 6 (2015) 1–14.
- [2] D.R. Grimes. Ultraviolet radiation therapy and UVR dose models. *Medical physics*. 42 (2015) 440–455.
- [3] B.L. Diffey. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*. 28 (2002) 4–13.
- [4] J.-L. Ravanat, T. Douki, J. Cadet. Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 63 (2001) 88–102.
- [5] A. Gomes, E. Fernandes, J.L. Lima. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *Journal of biochemical and biophysical methods*. 65 (2005) 45–80.
- [6] M. Vishal-Tandon, B. Gupta, R. Tandon. Free radicals/reactive oxygen species. *JK Practitioner*. 12 (2005) 143–148.
- [7] K. Urata, H. Narahara, Y. Tanaka, T. Egashira, F. Takayama, I. Miyakawa. Effect of endotoxin-induced reactive oxygen species on sperm motility. *Fertility and sterility*. 76 (2001) 163–166.
- [8] B. Halliwell, J.M. Gutteridge. Biologically relevant metal ion-dependent hydroxyl radical generation An update. *FEBS letters*. 307 (1992) 108–112.
- [9] M. Zahedifar, E. Sadeghi, M.M. Shanei, A. Sazgarnia, M. Mehrabi. Afterglow properties of $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ nanoparticles and its potential application in photodynamic therapy. *J. Lumin*. 171 (2016) 254–258.
- [10] F. Tavakkli, M. Zahedifar, E. Sadeghi. Effect of $\text{LaF}_3:\text{Ag}$ fluorescent nanoparticles on photodynamic efficiency and cytotoxicity of Protoporphyrin IX photosensitizer. *Photodiagnosis. Photodyn*. 21 (2018) 306–311.