

Tổng hợp vật liệu nano sắt bằng dịch chiết lá bàng (*Terminalia catappa* L.) và ứng dụng kích thích nảy mầm hạt ngô

Nguyễn Đắc Bình Minh¹, Đào Văn Minh², Nguyễn Thị Hồng Phương³, Lê Đức Dương⁴, Nguyễn Hoài Phương³, Nguyễn Thị Việt Quỳnh², Phan Thị Vân Anh^{2*}

¹Viện Đổi mới sáng tạo Quốc gia, C6 Thanh Xuân Bắc, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Phát triển Khoa học và Công nghệ Vùng, C6 Thanh Xuân Bắc, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bạch Mai, Hà Nội, Việt Nam

⁴Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm, phường Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/11/2024; ngày chuyển phân biện 6/11/2024; ngày nhận phân biện 19/11/2024; ngày chấp nhận đăng 26/11/2024

Tóm tắt:

Tổng hợp vật liệu nano bằng phương pháp hóa học xanh đang trở thành xu hướng nổi bật nhờ tính thân thiện môi trường và khả năng ứng dụng cao trong nông nghiệp bền vững. Trong nghiên cứu này, dịch chiết lá bàng (*Terminalia catappa* L.) được sử dụng làm tác nhân khử sinh học để khử ion sắt (III) thành sắt kim loại (Fe⁰), qua đó tổng hợp vật liệu nano sắt. Dịch chiết được thu nhận bằng phương pháp chiết siêu âm với dung môi ethanol 70%, có hàm lượng polyphenol và flavonoid lần lượt đạt 85,12±0,97 mg GAE/g chất khô và 104,6±8,72 mg QE/g chất khô. Các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp, bao gồm nồng độ tiền chất Fe³⁺, nhiệt độ và thời gian phản ứng, được khảo sát và tối ưu thông qua thử nghiệm đánh giá khả năng kích thích nảy mầm của hạt ngô. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu được xác định bằng các phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy, vật liệu thu được có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe⁰ tại 2θ=45,7°, kích thước hạt dao động trong khoảng 20-100 nm, trung bình ~80 nm. Nano sắt tổng hợp bằng phương pháp xanh thể hiện khả năng kích thích nảy mầm đáng kể, gợi mở tiềm năng ứng dụng làm chế phẩm sinh học hỗ trợ tăng trưởng cây trồng.

Từ khóa: dịch chiết lá bàng, hạt ngô, kích thích nảy mầm, nano sắt, tổng hợp xanh.

Chỉ số phân loại: 2.9, 4.1, 4.6

Synthesis of iron nanomaterials using *Terminalia catappa* L. leaf extract and their application in stimulating maize seed germination

Dac Binh Minh Nguyen¹, Van Minh Dao², Thi Hong Phuong Nguyen³, Duc Duong La⁴, Hoai Phuong Nguyen³, Thi Viet Quynh Nguyen², Thi Van Anh Phan^{2*}

¹National Academy for Advanced Technology and Innovation, C6 Thanh Xuan Bac Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

²Institute of Science and Technology Development for Regions, C6 Thanh Xuan Bac Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

³School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Mai Ward, Hanoi, Vietnam

⁴Institute of Chemistry and Materials, Vietnam Academy of Military Science and Technology, 17 Hoang Sam Street, Cau Giay Ward, Hanoi, Vietnam

Received 4 November 2024; revised 19 November 2024; accepted 26 November 2024

Abstract:

Green chemistry-based synthesis of nanomaterials has emerged as a promising approach due to its environmental friendliness and high potential for sustainable agricultural applications. In this study, *Terminalia catappa* L. leaf extract was employed as a biological reducing agent to convert ferric ions (Fe³⁺) into metallic iron (Fe⁰), thereby synthesising iron nanoparticles. The extract was obtained by ultrasonic-assisted extraction using 70% ethanol, with total polyphenol and flavonoid contents of 85.12±0.97 mg GAE/g DW and 104.6±8.72 mg QE/g DW, respectively. The effects of Fe³⁺ precursor concentration, reaction temperature, and reaction time on nanoparticle synthesis were investigated and optimised based on experiments evaluating the germination-stimulating effects on maize seeds. The structural and morphological characteristics of the synthesised material were analysed using XRD, FTIR, and SEM techniques. The results revealed a distinct diffraction peak of Fe⁰ at 2θ=45.7°, with particle sizes ranging from 20 to 100 nm and an average size of ~80 nm. The green-synthesised iron nanoparticles exhibited a notable stimulatory effect on seed germination, suggesting their potential as a bioactive nanomaterial for stimulating plant growth.

Keywords: green synthesis, iron nanoparticles, maize seed, stimulate germination, *Terminalia catappa* L. leaf extract.

Classification numbers: 2.9, 4.1, 4.6

*Tác giả liên hệ: Email: ph.vananh98@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ gần đây, vật liệu nano được ứng dụng để giải quyết các thách thức cấp bách trong nhiều lĩnh vực như vật liệu, sức khỏe, môi trường và đặc biệt là nông nghiệp [1]. Sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano đã đẩy nhanh quá trình chuyển đổi trong nông nghiệp, góp phần nâng cao năng suất cây trồng thông qua việc tăng cường khả năng sinh trưởng, phục hồi, phòng trừ bệnh hại [2]. Vật liệu nano, với kích thước nhỏ hơn 100 nm, sở hữu các đặc tính độc đáo như diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cao, độ bền cơ học cao, điểm nóng chảy thấp và khả năng phân tán tốt [3, 4].

Sắt là một nguyên tố vi lượng thiết yếu, đóng vai trò quan trọng trong nhiều quá trình sinh lý của thực vật như quang hợp, truyền năng lượng, kích hoạt enzyme, tổng hợp RNA, DNA [5]. Mặc dù hàm lượng sắt trong đất thường cao, phần lớn tồn tại ở dạng không tan như Fe^{3+} và bị cố định trong các cấu trúc khoáng hoặc chất hữu cơ khiến cây trồng khó hấp thu [6]. Việc bổ sung sắt thông qua phân bón vô cơ truyền thống thường không mang lại hiệu quả cao, đặc biệt trong điều kiện đất trung tính hoặc kiềm, nơi Fe^{2+} dễ bị oxy hóa thành Fe^{3+} không tan, làm giảm khả năng hấp thu và vận chuyển của cây [7]. Để khắc phục hạn chế này, sắt ở dạng nano đã được nghiên cứu như một giải pháp tiềm năng, nhằm cung cấp sắt hiệu quả hơn cho cây trồng. Nano sắt có khả năng thúc đẩy quá trình quang hợp, tăng cường hấp thu dinh dưỡng và kích thích sự nảy mầm của hạt [8, 9]. Hiện nay, nano sắt thường được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học hoặc vật lý. Tuy nhiên, những phương pháp này thường sử dụng hóa chất độc hại làm chất khử và chất ổn định, không chỉ ảnh hưởng đến môi trường mà còn tiêu tốn nhiều năng lượng [10, 11]. Do đó, cần thiết phải phát triển các phương pháp tổng hợp bền vững, thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí.

Một hướng tiếp cận mới đầy tiềm năng là sử dụng các chất khử có nguồn gốc sinh học từ thực vật để tổng hợp nano sắt, nhờ ưu điểm nguyên liệu đa dạng, dễ tiếp cận và thân thiện với môi trường [12]. Chiết xuất thực vật chứa nhiều hợp chất sinh học như polyphenol, flavonoid, polysaccharide... có thể đóng vai trò là chất khử và chất ổn định trong quá trình tổng hợp hạt nano [13]. Trong những năm gần đây, nhiều loài thực vật đã được khai thác để tổng hợp nano sắt, sử dụng các bộ phận như lá, rễ, hoặc quả [14, 15]. Tuy nhiên, đến nay chưa có nghiên cứu nào được công bố về việc sử dụng dịch chiết lá bàng để tổng hợp nano

sắt. Cây bàng thuộc họ Trâm bầu (*Combretaceae*), bao gồm khoảng 250 loài phân bố rộng rãi ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới thuộc châu Á, châu Úc và châu Phi [16]. Lá bàng giàu polyphenol, flavonoid và tannin - những hợp chất có khả năng chống oxy hóa, kháng khuẩn và kháng nấm [17, 18]. Việc khai thác tiềm năng của lá bàng trong tổng hợp vật liệu nano sắt hứa hẹn mở ra những hướng đi mới trong phát triển nông nghiệp bền vững.

Từ những cơ sở trên, nghiên cứu này được thực hiện nhằm xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp nano sắt sử dụng dịch chiết lá bàng làm chất khử. Nano sắt sau tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp SEM, XRD và FTIR. Đồng thời, nghiên cứu cũng đánh giá ảnh hưởng của nano sắt đến khả năng nảy mầm và sức sống của hạt ngô.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Lá bàng (*Terminalia catappa* L.) thu hái ở giai đoạn sinh trưởng mạnh (tháng 7/2024 tại Hà Nội), lá có màu xanh đậm, già nhưng chưa chuyển sang giai đoạn úa vàng. Lá bàng được lựa chọn có hình dạng bình thường, phát triển hoàn chỉnh.

Hạt giống ngô lai đơn F1 NK6253 Hãng Syngenta được mua từ các đại lý bán hạt giống tại Hà Nội.

Các hoá chất phân tích gồm: sắt (III) clorua (Merck, Đức), ethanol 96 (Việt Nam), Folin-ciocalteu (Nhật Bản) và natri cacbonat, aluminum chloride, axit quercetin, natri nitrit, natri hydroxit, axit gallic được cung cấp bởi Xilong, Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị dịch chiết lá bàng

Lá bàng được làm sạch bằng nước, sấy khô và nghiền mịn thu bột nguyên liệu. Bột lá bàng khô (5 g) được khuấy trong 100 ml ethanol 70%, sau đó siêu âm trong bể siêu âm 30 phút. Quá trình tách chiết được tiến hành ở nhiệt độ 60°C trong 2 giờ, kết hợp với máy lắc có tốc độ 180 vòng/phút. Hỗn hợp chiết sau đó được lọc thu dịch chiết đặc, bảo quản ở nhiệt độ 6°C trong suốt quá trình nghiên cứu và được pha loãng tỷ lệ 1/10 với nước cất.

2.2.2. Xác định hàm lượng phenolic tổng số

Hàm lượng phenolic tổng số trong dịch chiết lá bàng được xác định bằng phương pháp sử dụng thuốc thử Folin-

ciocalteu theo mô tả của R. Yadav và cs (2011) [19]. Trong nghiên cứu này, dịch chiết thực vật được pha loãng 100 lần bằng ethanol 70%. Xây dựng đường chuẩn axit gallic (GA) theo dãy nồng độ 20-120 $\mu\text{g/ml}$ và thuốc thử Folin-ciocalteu 10%. Hỗn hợp phản ứng gồm 5 ml Folin-ciocalteu 10%, 1 ml axit gallic đường chuẩn hoặc 1 ml mẫu dịch chiết thực vật và 4 ml dung dịch Na_2CO_3 (75 g/l), lắc đều và ủ phản ứng trong 30 phút, xác định độ hấp thụ ở bước sóng 765 nm.

2.2.3. Xác định hàm lượng flavonoid tổng số

Hàm lượng flavonoid tổng có trong dịch chiết lá bàng được xác định bằng phương pháp tạo màu với aluminum chloride (AlCl_3) [20]. Dịch chiết thực vật được pha loãng 100 lần bằng ethanol 70%. Xây dựng đường chuẩn quercetin (QE) theo dãy nồng độ 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 $\mu\text{g/ml}$. Hỗn hợp phản ứng gồm 1 ml axit quercetin hoặc 1 ml dịch chiết thực vật và 0,3 ml NaNO_2 5%, 0,3 ml AlCl_3 10%, 2 ml NaOH 1M vào lắc đều và định mức đến 10 ml. Xác định độ hấp thụ ở bước sóng 510 nm.

2.2.4. Tổng hợp vật liệu nano sắt

Dịch chiết lá bàng (60 ml) được nhỏ với tốc độ khoảng 4 giọt/giây xuống 30 ml dung dịch FeCl_3 . Nồng độ sắt (III), nhiệt độ và thời gian phản ứng được tối ưu ở các thí nghiệm trên. Phản ứng được khuấy từ gia nhiệt với tốc độ 700 vòng/phút. Kết thúc quá trình phản ứng, một phần dung dịch được lọc ly tâm ở 7000 vòng trong 10 phút, và được rửa 5 lần bằng ethanol và nước cất. Các mẫu cặn thu được được sấy chân không ở 60°C đến khối lượng không đổi để phân tích các đặc tính của vật liệu bằng các kỹ thuật hiện đại như SEM, XRD, FTIR. Phần còn lại của dung dịch nano sắt được sử dụng để đánh giá khả năng kích thích nảy mầm ở trên hạt ngô.

2.2.5. Khảo sát điều kiện tối ưu đến quá trình tổng hợp nano sắt

Tiến hành khảo sát điều kiện tối ưu để tổng hợp nano sắt từ lá bàng và tiền chất sắt bằng cách thay đổi nồng độ Fe^{3+} , nhiệt độ tạo nano sắt, thời gian tổng hợp nano sắt. Các điều kiện này được lựa chọn thông qua việc xác định khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô.

- Khảo sát nồng độ Fe^{3+} ban đầu đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô: Dịch chiết lá bàng được nhỏ từ từ với tốc độ khoảng 4 giọt/giây xuống dung dịch FeCl_3 ở các nồng độ khảo sát là 1; 2,5; 5; 7,5; 10 mM theo tỷ lệ thể tích là 2/1. Phản ứng được khuấy với tốc độ 700 vòng/phút ở điều

kiện nhiệt độ phòng ($25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$) trong 15 phút. Kết thúc quá trình, thu được 5 mẫu nano sắt tương ứng với các nồng độ Fe^{3+} ban đầu. Dung dịch sau tổng hợp thành công được sử dụng để xử lý hạt ngô giống và đánh giá khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô để xác định nồng độ Fe^{3+} ban đầu thích hợp.

- Khảo sát nhiệt độ tổng hợp nano sắt đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô: Dịch chiết thực vật được nhỏ xuống dung dịch FeCl_3 nồng độ tối ưu ở thí nghiệm trước, với tốc độ nhỏ giọt khoảng 4 giọt/giây theo tỷ lệ thể tích 2/1. Phản ứng được khuấy từ gia nhiệt ở các nhiệt độ khảo sát từ 30, 40, 50, 60, 70°C với tốc độ 700 vòng/phút trong 15 phút. Kết quả thu được 5 mẫu nano sắt được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau. Dung dịch sau tổng hợp được sử dụng để xử lý hạt ngô giống. Nhiệt độ tổng hợp nano sắt được xác định dựa vào khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô.

- Khảo sát thời gian tổng hợp nano sắt đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô: Dịch chiết lá bàng được nhỏ từ từ với tốc độ khoảng 4 giọt/giây xuống dung dịch FeCl_3 ở nồng độ, nhiệt độ phản ứng đã được tối ưu ở thí nghiệm trước theo tỷ lệ thể tích là 2/1. Phản ứng được khuấy với tốc độ 700 vòng/phút và gia nhiệt ở các thời gian khảo sát: 30, 40, 50, 60, 70 phút. Kết thúc quá trình, thu được 5 mẫu nano sắt được tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Dung dịch sau tổng hợp thành công được sử dụng để xử lý hạt ngô giống và đánh giá khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô, để xác định thời gian tổng hợp tối ưu.

2.2.6. Ảnh hưởng của nồng độ nano sắt đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô

Dung dịch nano sắt tổng hợp ở điều kiện tối ưu được xác định chính xác nồng độ bằng phương pháp phân tích AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Agilent AAS, Mỹ. Sau nghiên cứu sơ bộ, người ta thấy rằng nồng độ nano sắt nhỏ hơn 5 mg/l là đủ để tăng cường sự nảy mầm của hạt [21]. Do đó trong nghiên cứu này, nồng độ dung dịch nano sắt được thiết lập là 1, 2, 3, 4, 5 mg/l và tiến hành xử lý hạt ngô giống để đánh giá khả năng kích thích nảy mầm và sức sống của hạt ngô. Thí nghiệm đối chứng được thực hiện với nước cất.

2.2.7. Xử lý hạt ngô giống bằng nano sắt

Dung dịch nano sắt được siêu âm 10 phút để các hạt nano được phân tán đều. Các hạt ngô giống được lấy ngẫu nhiên, ngâm hạt trong 90 phút với 50 ml dung dịch nano sắt

pha loãng 10 lần. Sau đó lấy các hạt ra để hạt khô tự nhiên 15-20 phút. Gieo hạt vào môi trường hữu cơ (được chuẩn bị theo TCVN 8548:2011). Phun ẩm 2 lần/ngày. Điều kiện theo dõi ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Mẫu đối chứng không xử lý nano sắt được thực hiện tương tự với nước cất.

2.2.8. Xác định tỷ lệ nảy mầm và chỉ số sức sống

Thí nghiệm nảy mầm trên hạt ngô khi được xử lý bằng dung dịch nano sắt được thực hiện với 50 hạt ngô được lấy ngẫu nhiên, sau thời điểm gieo hạt 48 giờ, các hạt ngô được xác định số hạt nảy mầm đạt yêu cầu, xác định chiều dài rễ mầm và chiều dài chồi mầm của hạt giống.

Tỷ lệ nảy mầm trung bình (GP) được tính toán theo phương pháp Scott có điều chỉnh, được tính theo công thức: $GP(\%) = (A/B) \times 100$ với A là số hạt nảy mầm; B là tổng số hạt giống [22].

Chỉ số sức sống của hạt giống (VI) được xác định bằng công thức: $VI = GP \times [\text{Chiều dài rễ mầm (mm)} + \text{chiều dài chồi mầm (mm)}]$.

2.2.9. Các kỹ thuật phân tích đặc tính của vật liệu

Vật liệu sắt nano sau tổng hợp được phân tích hình thái bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị SM-6510LV (Jeol-Nhật Bản), phân tích đặc trưng các nhóm chức bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trên thiết bị Nicolet iS10 (Thermo Scientific - Mỹ) tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phân tích phổ XRD tại Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự bằng thiết bị X'Pert Pro.

2.2.10. Phân tích số liệu

Kết quả thí nghiệm được phân tích phương sai một nhân tố (ANOVA) trên phần mềm Minitab 16 và phần mềm Microsoft Excel. Sự khác biệt của giá trị trung bình giữa các công thức được đánh giá nhờ phép so sánh Tukey với mức tin cậy 95% ($p < 0,05$).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Chiết xuất, xác định hàm lượng phenolic tổng và flavonoid tổng trong lá bàng

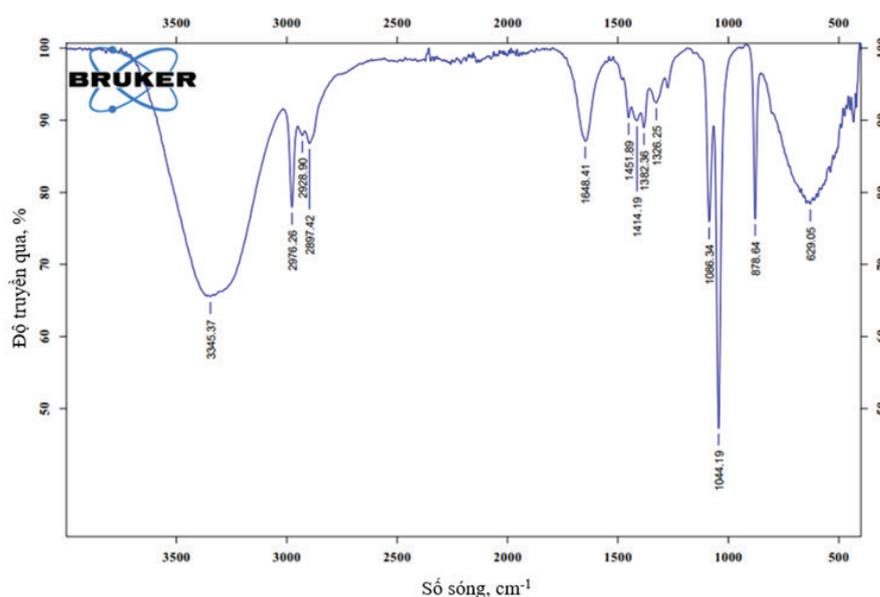
Quá trình chiết xuất dịch chiết lá bàng bằng ethanol 70% thu được dịch chiết có màu nâu đậm đặc trưng. Sự

hiện diện của các hợp chất polyphenol và flavonoid trong dịch chiết được xác định bằng phổ hồng ngoại (FTIR) và định lượng bằng các phương pháp hóa học được mô tả trong phần phương pháp nghiên cứu (hình 1).

Trong phổ FTIR của dịch chiết lá bàng (hình 2), các dải hấp thụ $1044,19 \text{ cm}^{-1}$ và $1382,36 \text{ cm}^{-1}$ là sự xuất hiện của nhóm chức C-N với axit béo và liên kết C-H [23], dải hấp thụ ở $1648,41 \text{ cm}^{-1}$ là đặc trưng của dao động nhóm C=C của vòng benzene [24]. Cường độ của các dải hấp thụ ở $3345,37 \text{ cm}^{-1}$ là do dao động kéo dài của nhóm chức O-H [25]. Các dao động được ghi nhận là các nhóm đặc trưng, chứng minh trong dịch chiết lá bàng có sự xuất hiện của phenolic và flavonoid.

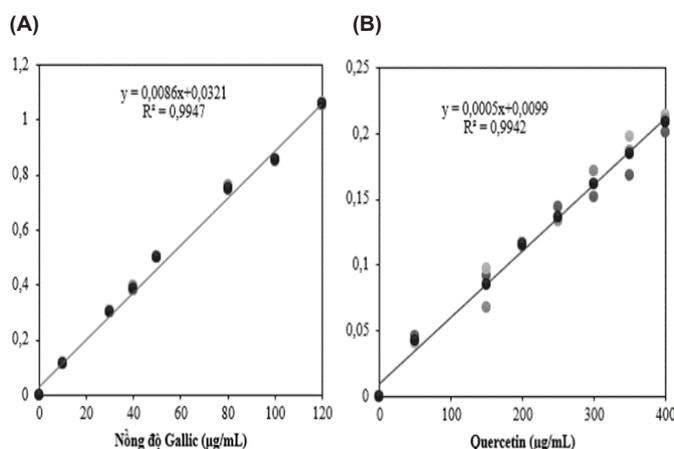


Hình 1. Dịch chiết lá bàng.



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của dịch chiết lá bàng.

Đường chuẩn axit gallic xây dựng trong khoảng nồng độ từ 20 đến 120 µg/ml là: $y=0,0086x+0,0333$, hệ số tương quan $R^2=0,9951$ (hình 3A). Đường chuẩn axit quercetin trong khoảng nồng độ từ 50 đến 400 µg/ml là $y=0,0005x+0,0107$, hệ số tương quan $R^2=0,9944$ (hình 3B). Dựa vào đường chuẩn axit gallic và quercetin, hàm lượng phenolic và flavonoid tổng số trong dịch chiết lá bàng được tính toán và chỉ ra tại bảng 1. Các hợp chất phenolic và flavonoid có trong dịch chiết lá bàng có tác dụng làm chất khử để tổng hợp nano. Cụ thể, hàm lượng phenolic có trong dịch bàng là $85,12 \pm 0,97$ mg axit gallic/g chất khô, hàm lượng flavonoid có trong dịch bàng là $104,6 \pm 8,72$ mg axit quercetin/g chất khô.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính giữa nồng độ chất chuẩn và độ hấp thụ quang: (A) Axit gallic; (B) Axit quercetin.

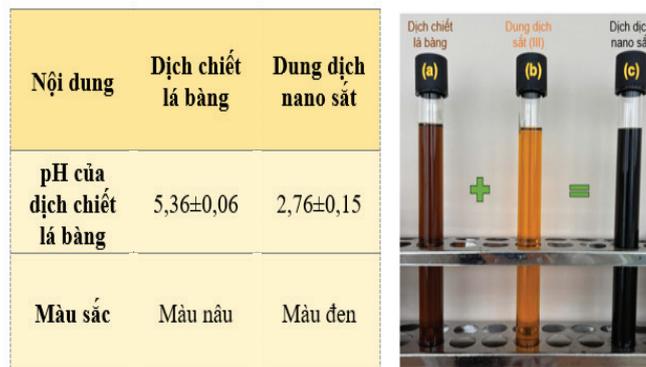
Bảng 1. Hàm lượng phenolic tổng và flavonoid tổng có trong dịch chiết lá bàng.

Thành phần	Hàm lượng (mg/g chất khô)
Phenolic tổng	$85,12 \pm 0,97$
Flavonoid tổng	$104,6 \pm 8,72$

3.2. Đặc điểm của vật liệu nano sắt

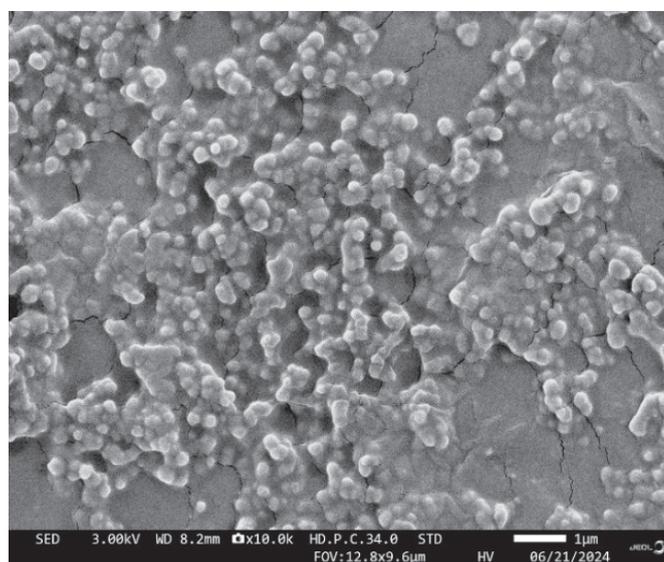
Màu của dung dịch sắt (III) biến đổi sang màu đen ngay khi được bổ sung thêm dịch chiết lá bàng, cho thấy sự hình thành của các hạt nano sắt sau phản ứng (hình 4). Độ pH của dịch chiết lá bàng thay đổi rõ rệt. Bảng 2 cho thấy sự thay đổi độ pH của dịch chiết lá bàng sau khi trộn dung dịch sắt (III). Độ pH giảm đột ngột từ 5,36 xuống 2,76 ngay sau khi phản ứng, chứng tỏ có sự hình thành nano sắt. Sự thay đổi độ pH sau khi thêm dung dịch sắt clorua cho thấy, các

thành phần từ chiết xuất lá bàng (phenolic, flavonoid...) đã phản ứng với các ion Fe^{3+} để tạo thành nano sắt. Kết quả kiểm tra này cũng tương tự như nghiên cứu của T. Kumari và cs (2023) [26] khi sử dụng dịch chiết thực vật để tổng hợp nano sắt từ tiền chất sắt, màu sắc dung dịch biến đổi từ màu vàng sang màu đen và đồng thời pH của dung dịch cũng giảm đột ngột.



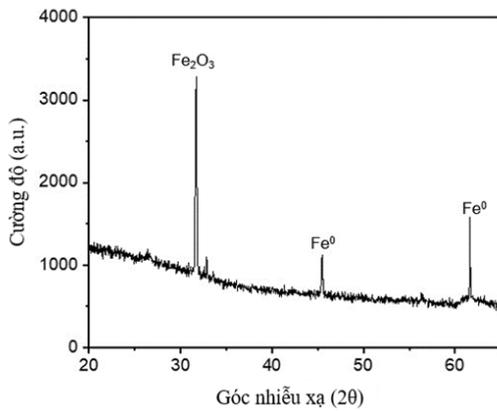
Hình 4. Sự thay đổi pH và màu sắc của dịch chiết lá bàng sau khi bổ sung dung dịch sắt (III).

Hình 5 là kết quả phân tích SEM của vật liệu nano sắt được tổng hợp dựa trên dịch chiết lá bàng. Kết quả cho thấy có sự hình thành các hạt nano sắt, các hạt có dạng hình cầu, phân tán thành các cụm hạt nano, kích thước trung bình từ 20 đến 100 nm. Do nano sắt được tổng hợp bằng dịch chiết lá bàng nên có thể quan sát thấy xung quanh các hạt nano có các lớp màng hữu cơ, đây có thể là các hợp chất polyphenol, flavonoid, polysaccharide... có trong dịch chiết thực vật.



Hình 5. Kết quả hiển vi điện tử quét của vật liệu nano sắt.

Hình 6 là kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của vật liệu nano sắt được tổng hợp bằng dịch chiết lá bàng. Các peak đặc trưng của nano sắt, cụ thể là nano sắt hoá trị 0 được thể hiện tại $2\theta=45,7^\circ$ và $61,6^\circ$ [27]. Ngoài ra, còn xuất hiện peak ở $2\theta=31,7^\circ$ chứng tỏ sự tồn tại của oxit sắt (Fe_2O_3 hoặc Fe_3O_4) [28] do vật liệu nano sắt hoá trị 0 có cấu trúc lõi - vỏ. Tại peak $2\theta=25^\circ$, xuất hiện dao động mạnh, cho thấy sự hiện diện của các hợp chất polyphenol, flavonoid hay polysacchride có trong dịch chiết lá bàng. Các hợp chất này tạo thành lớp màng bao quanh các hạt nano sắt, và có vai trò như chất hoạt động bề mặt làm giảm quá trình kết tụ của các hạt nano [29].

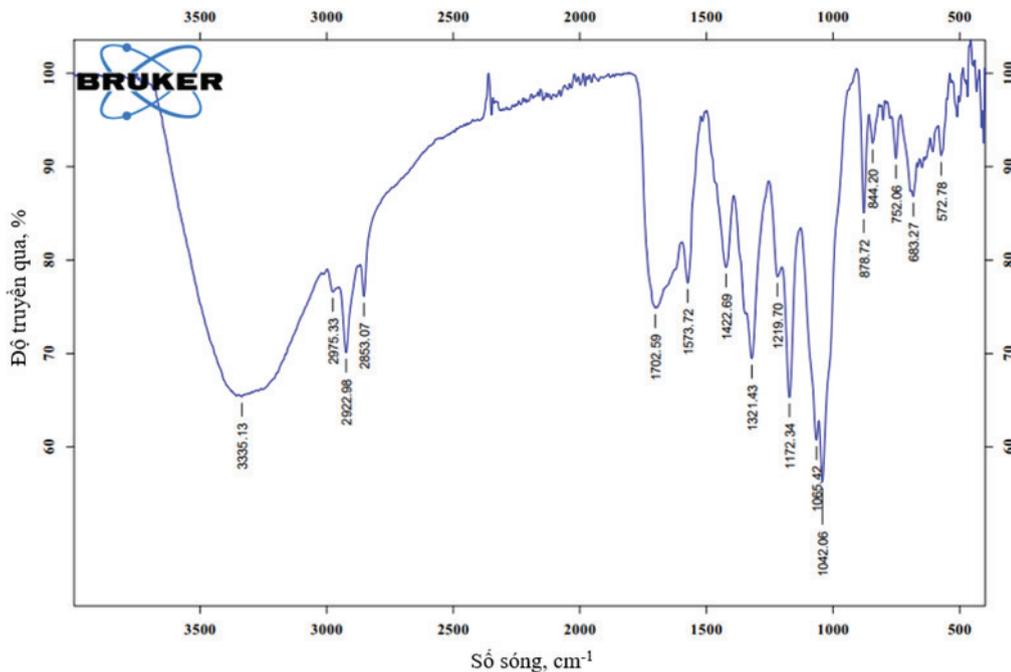


Hình 6. Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano sắt.

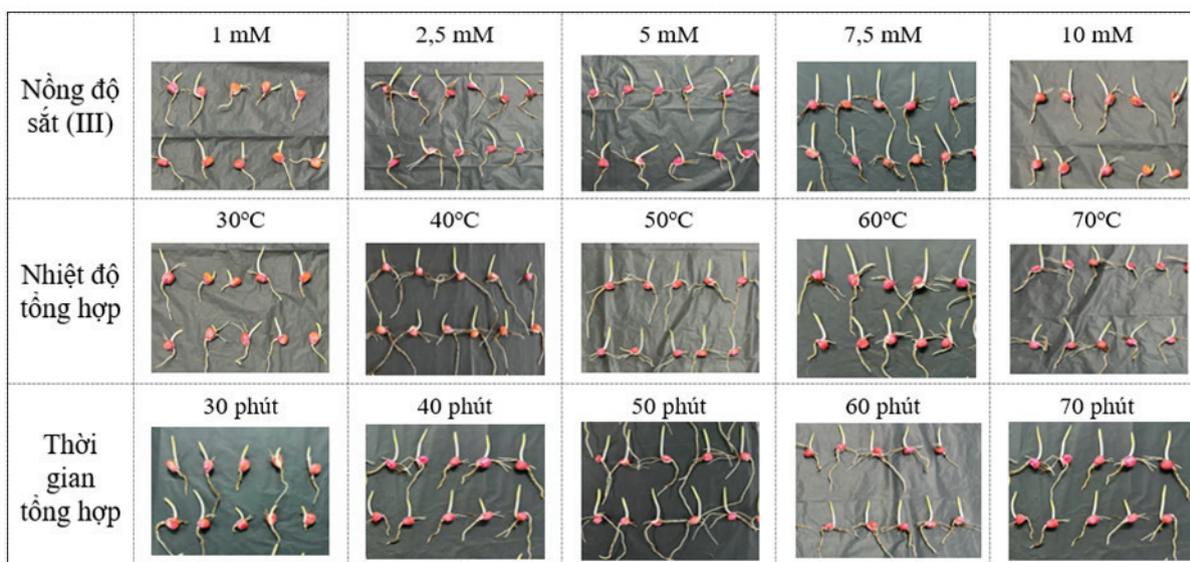
Các nhóm chức có trong hỗn hợp tương tác giữa dịch chiết lá bàng và sắt (III) được xác định thông qua phổ FTIR. Dựa vào các peak dao động, có thể xác định được các nhóm chức đặc trưng của vật liệu nghiên cứu. Trong phổ FTIR của nano sắt tổng hợp bằng dịch chiết lá bàng (hình 7), các đỉnh hấp thụ ở $1042,06$ và $1321,43$ cm^{-1} được cho là liên kết C-N và C-H có trong phenol và axit béo. Cũng có 1 đỉnh hấp thụ là $1573,72$ cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C của vòng benzene có trong hợp chất của flavonoid. Từ đó, ta có thể thấy các nhóm chức đặc trưng của liên kết C=C, C-H, C-N và O-H đều xuất hiện trong phổ FTIR của dịch chiết lá bàng và nano sắt, chứng tỏ là các hợp chất polyphenol, flavonoid và các axit béo là chất ổn định trong quá trình tổng hợp tạo ra nano sắt [23]. Đỉnh hấp thụ ở $683,27$ cm^{-1} cho thấy sự dao động của liên kết Fe-O, điều này cho thấy nguyên tử Fe và nguyên tử O có sự liên kết trên bề mặt các hạt nano sắt [30]. Điều này chứng minh rằng, đã tổng hợp thành công các hạt nano sắt từ dịch chiết lá bàng.

3.3. Hiệu quả tổng hợp nano sắt ở các điều kiện tối ưu

Các điều kiện khảo sát (nồng độ Fe^{3+} , nhiệt độ, thời gian) tổng hợp sắt nano được lựa chọn thông qua khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô. Hạt giống được xử lý bằng cách ngâm ủ hạt với dung dịch nano sắt sau tổng hợp ở các điều kiện khảo sát. Kết quả về ảnh hưởng của nồng độ sắt (III), nhiệt độ và thời gian tổng hợp nano sắt đến khả năng kích



Hình 7. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của nano sắt.



Hình 8. Hạt nảy mầm sau 48 giờ ở các điều kiện xử lý khác nhau.

thích nảy mầm hạt ngô được mô tả tại bảng 2. Hạt ngô nảy mầm sau 48 giờ gieo hạt trong môi trường hữu cơ ở các điều kiện xử lý khác nhau cũng được thể hiện tại hình 8.

Kết quả tại bảng 2 cho thấy, khi nano sắt được tổng hợp ở các nồng độ sắt (III) khác nhau, có ảnh hưởng tới các chỉ số tỷ lệ nảy mầm (GP) và chỉ số sức sống (VI) của hạt giống. Xử lý hạt bằng nano sắt ở các nồng độ sắt (III) ban đầu cho tỷ lệ nảy mầm khá cao, đều đạt trên 80%. Tại nồng độ sắt (III) ban đầu là 7,5 mM cho hiệu quả tổng hợp nano là tốt nhất khi tỷ lệ nảy mầm của hạt ngô đạt 91,67%, chỉ số sức sống là 288,12 mm.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ sắt (III) ban đầu đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô.

Nồng độ sắt (III)	Tỷ lệ nảy mầm (GP) (%)	Chỉ số sức sống (VI) (mm)
1 mM	80,33 ^d ±1,52	183,15 ^d ±9,65
2,5 mM	84,67 ^{bc} ±1,52	252,05 ^b ±4,46
5 mM	85,33 ^b ±0,58	261,81 ^b ±3,6
7,5 mM	91,67 ^a ±1,53	288,12 ^a ±9,27
10 mM	81,33 ^{cd} ±1,53	229,46 ^c ±5,43

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp sắt nano đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô.

Nhiệt độ (°C)	Tỷ lệ nảy mầm (GP) (%)	Chỉ số sức sống (VI) (mm)
30	83,33 ^b ±2,08	277,38 ^{cd} ±6,14
40	86,03 ^b ±2,65	282,87 ^{bc} ±6,75
50	89,12 ^{ab} ±3,0	296,75 ^b ±1,87
60	94,02 ^a ±2,64	338,06 ^a ±6,56
70	89,33 ^{ab} ±3,51	266,31 ^d ±6,18

Bảng 3 mô tả các kết quả ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp nano đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô, các điều kiện nhiệt độ được khảo sát từ 30 đến 70°C. Tại nhiệt độ tổng hợp là 60°C, hiệu quả tổng hợp nano sắt được cho là tốt nhất khi tỷ lệ nảy mầm (GP) và chỉ số sức sống (VI) ở điều kiện tổng hợp này là cao nhất, với các giá trị lần lượt là 94,02% và 338,06 mm. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp nano sắt đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô được trình bày tại bảng 4. Tại thời gian tổng hợp là 50 phút, nano sắt tạo thành có khả năng kích thích nảy mầm là tốt nhất, với tỷ lệ nảy mầm (GP) được ghi nhận là 98,33% và chỉ số sức sống của hạt ngô là 433,59 mm. Dựa vào các kết quả trên, lựa chọn điều kiện tổng hợp tối ưu để tổng hợp nano sắt như sau: nồng độ sắt (III) là 7,5 mM, nhiệt độ tổng hợp là 60°C, thời gian tổng hợp là 50 phút.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp sắt nano đến khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô.

Thời gian (phút)	Tỷ lệ nảy mầm (GP) (%)	Chỉ số sức sống (VI) (mm)
30	81 ^c ±2,65	211,71 ^c ±17,52
40	90,33 ^b ±3,06	297,06 ^b ±24,53
50	98,33 ^a ±1,53	433,59 ^a ±19,6
60	89,67 ^b ±2,52	317,59 ^b ±23,52
70	90,33 ^b ±3,51	322,44 ^b ±11,82

3.4. Ảnh hưởng của nano sắt đến quá trình nảy mầm và sức sống của hạt giống

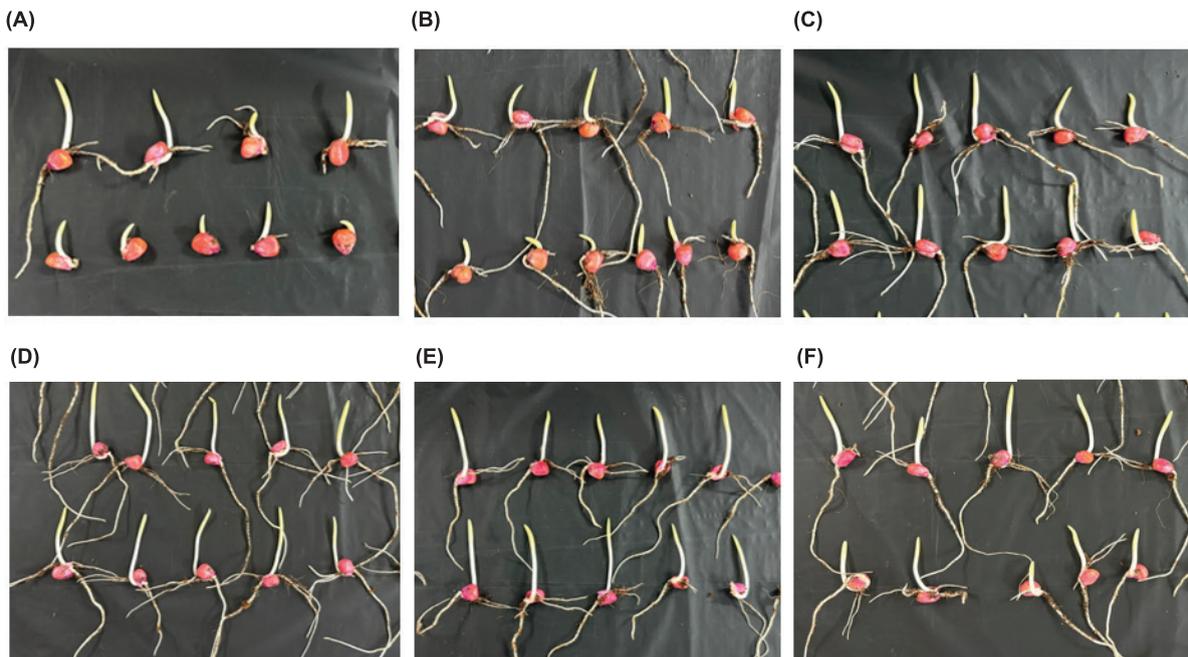
Vật liệu sắt nano sau tổng hợp ở điều kiện tối ưu, được đánh giá khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô thông qua tỷ lệ nảy mầm (GP) và chỉ số sức sống (VI). Hạt giống ngô được xử lý nano sắt ở các nồng độ khác nhau (1, 2, 3, 4, 5 mg/l) và được so sánh với hạt giống ngô không được xử lý nano sắt.

Kết quả được chỉ ra tại bảng 5 cho thấy, xử lý nano sắt đem lại sự thay đổi rõ ràng và làm tăng tỷ lệ nảy mầm của hạt ngô so với không xử lý. Ngoài ra, khi hạt giống được xử lý bằng nano sắt, chiều dài của mầm, rễ đều tăng lên đáng kể. Tại các nồng độ nano sắt xử lý đều có tỷ lệ nảy mầm lớn hơn 94%, đặc biệt tại hai nồng độ xử lý là 2 và 3 mg/l, tỷ lệ nảy mầm của hạt lớn hơn 98%, trong khi hạt không xử lý bằng nano sắt có tỷ lệ nảy mầm đạt 75,33%. Tỷ lệ nảy mầm của hạt ngô được xử lý nano cao hơn cũng có thể được giải thích do các nano khi tiếp xúc với hạt ngô trong quá trình xử lý, đã làm tăng độ ẩm của hạt giống và cũng có thể kích thích các mô mầm hấp thụ nước [31]. Sự hình thành các lỗ nano giúp tăng cường khả năng hấp thụ nước, tạo ra các loại oxy phản ứng (ROS), từ đó kích thích các quá trình phát triển tiếp theo của hạt giống, góp phần làm tăng tỷ lệ nảy mầm [32, 33]. Theo một nghiên cứu khác của R. Lorrai và cs (2018) [34] giải thích rằng, tỷ lệ nảy mầm của hạt tăng do các hạt nano đã thúc đẩy quá trình sản xuất axit gibberellic trong giai đoạn nảy mầm.

Bảng 5. Các chỉ số nảy mầm của hạt ngô khi được xử lý bằng dung dịch nano sắt.

Dung dịch xử lý hạt ngô	Tỷ lệ nảy mầm (GP) (%)	Chỉ số sức sống (VI) (mm)
Nước cất	75,33±3,055 ^b	223,2±31 ^d
Nano sắt 1 mg/l	94,67±1,53 ^{ab}	302,83±61,54 ^{cd}
Nano sắt 2 mg/l	98,00±2,00 ^a	418,79±26,52 ^{ab}
Nano sắt 3 mg/l	98,67±2,52 ^a	479,52±9,75 ^a
Nano sắt 4 mg/l	95±2,65 ^{ab}	409,50±20,07 ^{ab}
Nano sắt 5 mg/l	94,67±2,51 ^b	343,23±21,3 ^{bc}

Chỉ số sức sống (VI) của hạt giống ở các điều kiện xử lý khác nhau được chỉ ra tại bảng 5, kết quả cho thấy rằng, khi được xử lý bằng nano có chỉ số VI của hạt cao hơn so với mẫu đối chứng không xử lý. Tại nồng độ nano sắt 3 mg/l, hạt ngô có chỉ số VI lớn nhất là 479,52±9,75 mm, kết quả này có sự khác biệt có ý nghĩa với p<0,05. Hình 9 minh họa hạt giống xử lý bằng nước (hình 9A) và hạt giống được xử lý bằng dung dịch nano sắt ở các nồng độ (hình 9B-9F) sau 48 giờ gieo hạt. Hạt giống được xử lý bằng nano sắt có chiều dài mầm và rễ tốt hơn hạt giống xử lý bằng nước. Đặc biệt, hạt giống khi được xử lý bằng nano sắt có bộ rễ phát triển mạnh, sau 48 giờ số rễ 3-5 rễ, chiều dài rễ gấp 2 đến 3 lần chiều dài rễ của hạt giống chỉ xử lý hạt bằng nước. Kết quả này cho thấy, nano sắt được tổng hợp bằng dịch chiết lá bàng có hiệu quả kích thích quá trình nảy mầm ở hạt ngô và kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu khác khi đánh



Hình 9. Hạt được xử lý nano sắt ở các nồng độ. (A) Đối chứng bằng nước; (B) 1 mg/l; (C) 2 mg/l; (D) 3 mg/l; (E) 4 mg/l; (F) 5 mg/l.

giá khả năng kích thích nảy mầm đối với hạt ngô [21, 35]. Nghiên cứu của P. Acharya và cs (2020) [36] đã chỉ ra rằng, hạt giống được xử lý bằng nano là một trong những phương pháp thành công để cải thiện chỉ số sức sống của hạt giống, do các hạt nano giữ cho màng tế bào hạt giống khoẻ mạnh, nguyên vẹn, hoạt động hiệu quả hơn, từ đó dẫn đến hiệu suất phosphoryl hoá cao hơn, tạo ra năng lượng cao hơn để kích hoạt quá trình trao đổi chất, giúp tốc độ phát triển của hạt giống tăng lên. Xử lý hạt giống bằng nano cho thấy, tiềm năng thúc đẩy sự phát triển của hạt giống và cây con, tạo ra ảnh hưởng đáng kể đến sản lượng cây trồng. Điều này có thể chứng minh xử lý hạt giống bằng nano sẽ là một trong những công cụ đầy hứa hẹn để tối ưu hoá hiệu suất của hạt giống, qua đó góp phần vào việc phát triển phương pháp canh tác nông nghiệp bền vững.

4. Kết luận

Tổng hợp nano sắt bằng phương pháp sử dụng dịch chiết lá bàng làm chất khử với nồng độ sắt (III) là 7,5 mM, nhiệt độ 60°C, thời gian 50 phút cho hiệu quả nhất khi đánh giá khả năng kích thích nảy mầm hạt ngô. Vật liệu nano sắt tạo thành là các hạt có dạng hình cầu, phân tán thành các cụm hạt nano, kích thước trung bình 80 nm, có cấu trúc lõi - vỏ và các hợp chất polyphenol, flavonoid hay polysaccharide có trong dịch chiết lá bàng, tạo thành lớp màng bao quanh các hạt nano sắt, có vai trò như chất hoạt động bề mặt, làm giảm quá trình kết tụ của các hạt nano. Nano sắt tạo thành có khả năng kích thích khả năng nảy mầm của hạt giống ngô. Ở nồng độ xử lý hạt giống là 3 mg/l, nano sắt làm tăng tỷ lệ nảy mầm hạt ngô đạt 98,67±2,52% và chỉ số sức sống của hạt ngô đạt 479,52±9,75 mm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ kinh phí bởi đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ Khoa học và Công nghệ: “Nghiên cứu ứng dụng dịch chiết thực vật sản xuất chế phẩm nano bạc và nano sắt sử dụng trong trồng trọt” theo Hợp đồng số 01/2023/HĐ-ĐT/VPTV ngày 3/7/2023. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] P. Pramanik, P. Krishnan, A. Maity, et al. (2020), “Application of nanotechnology in agriculture”, *Environmental Nanotechnology*, **4**, pp.317-348, DOI: 10.1007/978-3-030-26668-4_9.

[2] A.A.H.A. Latef, A.K. Srivastava, M.S.A.E. Sadek, et al. (2018), “Titanium dioxide nanoparticles improve growth and enhance tolerance of broad bean plants under saline soil conditions”, *Land Degradation & Development*, **29(4)**, pp.1065-1073, DOI: 10.1002/ldr.2780.

[3] H. Agarwal, V. Shanmugam (2020), “A review on anti-inflammatory activity of green synthesised zinc oxide nanoparticle: Mechanism-based approach”, *Bioorganic Chemistry*, **94**, DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.103423.

[4] F. Dehghani, S.M. Shirazi, M. Shafiee, et al. (2023), “Antiviral and antioxidant properties of green synthesised gold nanoparticles using *Glaucium flavum* leaf extract”, *Applied Nanoscience*, **13**, pp.4395-4405, DOI: 10.1007/s13204-022-02705-1.

[5] S.M. Zargar, G.K. Agrawal, R. Rakwal, et al. (2015), “Quantitative proteomics reveals role of sugar in decreasing photosynthetic activity due to Fe deficiency”, *Frontiers in Plant Science*, **6**, DOI: 10.3389/fpls.2015.00592.

[6] J.H. Martin, S. Fitzwater (1988), “Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic”, *Nature*, **331**, pp.341-343, DOI: 10.1038/331341a0.

[7] G. Liang (2022), “Iron uptake, signaling, and sensing in plants”, *Plant Communications*, **3(5)**, DOI: 10.1016/j.xplc.2022.100349.

[8] A. Gogos, K. Knauer, T.D. Bucheli (2012), “Nanomaterials in plant protection and fertilization: Current state, foreseen applications, and research priorities”, *J. Agric. Food Chem.*, **60**, pp.9781-9792, DOI: 10.1021/jf302154y.

[9] B.S. Sekhon (2014), “Nanotechnology in agri-food production: An overview nanotechnol”, *Sci. Appl.*, **7**, pp.31-53, DOI: 10.2147/NSA.S39406.

[10] D.D. Suppiah, N.M. Julkapli, S. Sagadevan, et al. (2023), “Eco-friendly green synthesis approach and evaluation of environmental and biological applications of iron oxide nanoparticles”, *Inorganic Chemistry Communications*, **152**, pp.1-12, DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110700.

[11] S. Anchan, S. Pai, H. Sridevi, et al. (2019), “Biogenic synthesis of ferric oxide nanoparticles using the leaf extract of *Peltophorum pterocarpum* and their catalytic dye degradation potential”, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **20**, pp.1-10, DOI: 10.1016/j.bcab.2019.101251.

[12] S. Jadoun, R. Arif, N.K. Jangid, et al. (2021), “Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review”, *Environmental Chemistry Letters*, **19(1)**, pp.355-374, DOI: 10.1007/s10311-020-01074-x.

[13] N. Madubuonu, S.O. Aisida, A. Ali, et al. (2019), “Biosynthesis of iron oxide nanoparticles via a composite of *Psidium guajava* - *Moringa oleifera* and their antibacterial and photocatalytic study”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **199**, pp.1-9, DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2019.111601.

[14] D.A. Demirezen, Y.Ş. Yiliz, D.D. Yilmaz (2019), “Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus carica* (common fig) dried fruit extract”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **127(2)**, pp.241-245, DOI: 10.1016/j.jbiosc.2018.07.024.

[15] R. Ningthoujam, B. Sahoo, P. Ghosh, et al. (2023), “Green production of zero-valent iron nanoparticles using pomegranate peel extracts and its use in lindane degradation”, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, **8(2)**, pp.581-589, DOI: 10.1007/s41204-023-00313-0.

- [16] I.E. Cock (2015), “The medicinal properties and phytochemistry of plants of the genus Terminalia (Combretaceae)”, *Inflammopharmacology*, **23**, pp.203-229, DOI: 10.1007/s10787-015-0246-z.
- [17] Y.M. Fan, L.Z. Xu, J. Gao, et al. (2004), “Phytochemical and anti inflammatory studies on *Terminalia catappa*”, *Fitoterapia*, **75**(3-4), pp.253-260, DOI: 10.1016/j.fitote.2003.11.007.
- [18] M. Pinelo, M. Rubilar, J. Sineiro, et al. (2004), “Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*)”, *Food Chemistry*, **85**(2), pp.267-273, DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.06.020.
- [19] R. Yadav, M. Agarwala (2011), “Phytochemical analysis of some medicinal plants”, *Journal of Phytology*, **3**, pp.10-14.
- [20] C.C. Chang, M. Yang, H. Wen, et al. (2002), “Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods”, *Journal of Food and Drug Analysis*, **10**(3), DOI: 10.38212/2224-6614.2748.
- [21] F. Yasmeen, N.I. Raja, A. Razzaq, et al. (2016), “Gel-free/label-free proteomic analysis of wheat shoot in stress tolerant varieties under iron nanoparticles exposure”, *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics*, pp.1586-1598, DOI: 10.1016/j.bbapap.2016.08.009.
- [22] S. Scott, R. Jones, W. Williams (1984), “Review of data analysis methods for seed germination”, *Crop Science*, **24**, pp.1192-1199, DOI: 10.2135/cropsci1984.0011183X002400060043x.
- [23] Y. Wei, Z. Fang, L. Zheng, et al. (2016), “Green synthesis of Fe nanoparticles using *Citrus maxima* peels aqueous extracts”, *Materials Letters*, pp.384-386, DOI: 10.1016/j.matlet.2016.09.029.
- [24] S.B. Etika, Iryani (2019), “Isolation and characterisation of flavonoids from black glutinous rice (*Oryza sativa* L. var glutinosa)”, *EKSAKTA*, **20**(2), DOI: 10.24036/eksakta/vol20-iss2/186.
- [25] Z. Zhuang, L. Huang, F. Wang, et al. (2015), “Effects of cyclodextrin on the morphology and reactivity of iron-based nanoparticles using Eucalyptus leaf extract”, *Industrial Crops and Products*, pp.308-313, DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.02.027.
- [26] T. Kumari, D. Phogat, V. Shukla (2023), “Exploring the multipotentiality of plant extracts for the green synthesis of iron nanoparticles: A study of adsorption capacity and dye degradation efficiency”, *Environmental Research*, **229**, DOI: 10.1016/j.envres.2023.116025.
- [27] K.M. Cerda, E. Cruces, M.A. Rubio, et al. (2017), “Preparation of nanoscale iron (oxide, oxyhydroxides and zero-valent) particles derived from blueberries: Reactivity, characterisation and removal mechanism of arsenate”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **145**, pp.69-77, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.07.004.
- [28] S. Eslami, M.A. Ebrahimzadeh, P. Biparva (2018). “Green synthesis of safe zero valent iron nanoparticles by *Myrtus communis* leaf extract as an effective agent for reducing excessive iron in iron-overloaded mice, a thalassemia model”, *RSC Advances*, **8**(46), pp.26144-26155, DOI: 10.1039/C8RA04451A.
- [29] Y. Liu, X. Jin, Z. Chen (2018), “The formation of iron nanoparticles by Eucalyptus leaf extract and used to remove Cr (VI)”, *Science of The Total Environment*, **627**, pp.470-479, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.241.
- [30] P. Karpagavinayagam, C. Vedhi (2018), “Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Avicennia marina* flower extract”, *Vacuum*, pp.286-292, DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.11.043.
- [31] F. Shafiq, M. Iqbal, M. Ali, et al. (2019), “Seed pre-treatment with polyhydroxy fullerene nanoparticles confer salt tolerance in wheat through upregulation of H₂O₂ neutralising enzymes and phosphorus uptake”, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **19**, pp.734-742, DOI: 10.1007/s42729-019-00073-4.
- [32] H.A. Becerra, A.A.F. Perez, K. Esquivel, et al. (2022), “Nanomaterials as an alternative to increase plant resistance to abiotic stresses”, *Frontiers in Plant Science*, **13**, DOI: 10.3389/fpls.2022.1023636.
- [33] X. Ma, J.G. Lee, Y. Deng, et al. (2010), “Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: Phytotoxicity, uptake and accumulation”, *Science of The Total Environment*, **408**(16), pp.3053-3061, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.03.031.
- [34] R. Lorrai, A. Boccaccini, V. Ruta, et al. (2018), “Abscisic acid inhibits hypocotyl elongation acting on gibberellins, DELLA proteins and auxin”, *AoB Plants*, **10**(5), DOI: 10.1093/aobpla/ply061.
- [35] S.A. Hoang, L.Q. Nguyen, N.H. Nguyen, et al. (2019), “Metal nanoparticles as effective promoters for maize production”, *Scientific Reports*, **9**, DOI: 10.1038/s41598-019-50265-2.
- [36] P. Acharya, G.K. Jayaprakasha, K.M. Crosby, et al. (2020), “Nanoparticle-mediated seed priming improves germination, growth, yield, and quality of watermelons (*Citrullus lanatus*) at multi-locations in Texas”, *Scientific Reports*, **10**, DOI: 10.1038/s41598-020-61696-7.