

بررسی انتقادی نانومواد کربنی در کشاورزی

احمد خیرالدین، ماشالله دانشور^۲، حکمت اله غلامی ونوول^۳

^۱استادیار دانشکده کویرشناسی دانشگاه سمنان

^۲استادیار گروه مهندسی ژنتیک و تولید گیاهی دانشکده کشاورزی دانشگاه لرستان

^۳کارشناس کشاورزی و کارشناس ارشد شیمی معدنی

چکیده:

امروزه استفاده از نانومواد کربنی (CNM) در کشاورزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با اینحال، مطالعات موجود، اثرات مختلفی از تاثیر CNM بر گیاهان، از افزایش بازدهی محصولات زراعی گرفته تا مسمومیت سلولی حاد و تغییرات ژنتیکی را گزارش کرده اند. این پیامدهای مطالعاتی ظاهراً ناسازگار، به همراه محدودیتهای کنونی فناوری در تشخیص درجای CNM، موانع بیشماری برای کاربرد گسترده CNM در کشاورزی ایجاد کرده اند. هدف از این بازنگری، ارزیابی مطالعات موجود از جمله مطالعات مرتبط با اثرات مثبت و منفی CNMهای مختلف (مثل نانولوله های کربنی، فولرینها، نانوذرات کربن، و نانوشاخها) بر گیاهان و میکروبهای خاک یک منطقه میباشد. اثرات CNMها بر جذب آلاینده های مشترک متنوع نیز بررسی خواهد شد. و ما در پایان به کمبود اطلاعات و دانش خاصی مثل نیاز به بررسی بیشتر خاک تحت شرایط محیطی مرتبط اشاره خواهیم کرد. همچنین لازم است مطالعاتی با تمرکز بر درک بهتر مکانیسم زمینه ای اثرات متقابل بین گیاه و CNM انجام شوند.

کلمات کلیدی: نانومواد کربنی، سمیت، میکروبهای خاک، هم آلاینده ها، اثرات متقابل بین گیاه و CNM

مقدمه: نانومواد کربنی (CNM) دسته ای از نانومواد مهندسی (ENM) هستند که بعلا مشخصات نوری، الکتریکی، مکانیکی و گرمایی بی نظیرشان، کاربرد روزافزونی یافته اند (Hurt et.al., 2006; Bennet et.al., 2013; Srivastava et.al., 2015). سنتز CNMها تا حد چشمگیری در دو دهه اخیر گسترش یافته است. کشف فولرینهای باکمینستر (C_{60}) در ۱۹۸۵ به کشف نانولوله های کربنی در ۱۹۹۱ و خانواده گرافن در ۲۰۰۴ منجر گردید که در اکثر حوزه ها کاربرد زیادی پیدا کرده اند (Bergmann and Machado, 2015; Hong et.al., 2015).

کربن بسته به گرمای تشکیل و شرایط فشار، بلحاظ ترمودینامیکی آرایش مطلوبی از sp^3 تا sp^2 بخود میگیرد تا بتواند ساختارهایی مثل نانوالماسها و ورقهای گرافنی تولید کند (Mauter and Elimelech, 2008). CNMها بعلا مشخصه sp^3 پیوندهای C-C، ترکیبی از اثرات کوانتومی نانومقیاس، پایداری ساختارهای رزونانسی و ویژگیهای فیزیکی-شیمیایی متمایز تنظیم پذیری برجای میگذارند (Mauter and Elimelech, 2008). خانواده CNM شامل فولرینها، نانوپایازها، نانومخروطها، نانوشاخها، نقاط کربنی، نانولوله های کربنی (CNT)، نانوحبه ها، نانوالیاف، نانوالماسها و گرافن هستند (Sharon and Sharon 2010; Cha et.al., 2013; Baptista et.al., 2015). تنوع چشمگیری در ساختار و اندازه این خانواده وجود دارد که در تمام ابعاد منحصرأ به نانومقیاس ($< 100nm$) محدود نمیگردد. مثلاً گرافن یک ورق ضخیم

تک اتمی دویعدی از اتمهای کربن sp^2 در یک شبکه لانه زنبوری شش گوش بوده و اتمهای کربن sp^3 موقعیتهای ناقص این ساختار را اشغال کرده اند. این ساختار همچون یک بلوک ساختاری برای سایر نانوالیتروپهای گرافنی/ گرافیتی محسوب میشود (Georgakilas et.al., 2015). فولرینها، کراتی توخالی با شبکه شش گوش از اتمهای کربن به قطر $1nm \leq$ هستند (Chichiricco and Poma 2015). فولرینهای چند لایه هم-مرکز، تحت عنوان نانوپایاها، نیز کاربرد گسترده ای در حوزه زیستی-پزشکی و الکتروشمی پیدا کرده اند (Bartelmess and Giordani, 2014). گرچه تجاری سازی واقعی آنها محدود میباشد Benn و دیگران (۲۰۱۱) فولرینهای C_{60} خامی را در لوازم آرایشی-بهداشتی تجاری متفاوت با غلظت $0.04\mu g/g$ تا $1.1\mu g/g$ کشف کردند. CNT ها سازه هایی استوانه ای با دو انتهای باز یا بسته هستند که بسته به تعداد لایه های هم-مرکز ورقهای گرافنی لوله شده، به نانولوله های تک جداره (SWCNT) یا چندجداره (MWCNT) تقسیم میشوند (Yang et.al. 2010; De Volder et.al. 2013). قطر خارجی CNT برای SWCNT 0.8-2nm و برای MWCNT برابر با 5-20 nm میباشد (De Volder et.al. 2013). محدوده طول آنها بسته به کاربرد مورد نظر از 100 nm تا چند سانتیمتر متفاوت است (De Volder et.al. 2013). CNT ها و ترکیبات پلیمری مربوطه بعلت خواص فیزیکی تنظیم پذیرشان نسبت به لایه های گرافنی، ویژگی عاملدار شدن و کایرالیته، از آن دسته CNM هایی هستند که در حد زیادی تولید میشوند و در الکترونیک، آپتیک، نانوداروها و زیست حسگرها کاربرد فراوانی یافته اند (Mauter and Elimelech 2013; Yang et.al. 2010; Volder et.al. 2013; Keller et.al. 2013). همچنین آنها در حوزه های زیست محیطی مثل سلولهای خورشیدی، تولید انرژی تجدیدپذیر با بازدهی بالاتر، اهداف ترمیمی، تشخیص/ حسگری آلاینده ها و برای تجزیه آلاینده ها کاربرد دارند (Mauter and Elimelech 2008; Baptista et.al. 2015; Rasool and Lee 2015). همچنین CNM های توخالی مثل فولرینها، CNT ها، و نانو شاخها بعنوان مولکولهای حامل برای فلزات، اتمها یا اجزای سازنده فعال در حسگرها و حوزه های زیستی-پزشکی بکار میروند (Georgakilas et.al., 2015).

مطالعات اخیر دربارۀ تماس CNM ها با گیاهان به اثرات سودمند و تحریک کننده آنها بر گیاهان در شرایط آزمایشگاهی یا شرایط کشت واقعی اشاره کرده اند. گرچه این یافته ها تا حدی ناسازگار هستند، اما این نتایج سبب افزایش علاقمندی به کاربردهای بالقوه آنها در تولید خوراک و محصولات زراعی شده اند (Serag et.al. 2015). گزارش شده است که MWCNT ها درون ریشه گیاهان نفوذ میکنند (Liu et.al. 2009). اثبات شده است که SWCNT ها بخوبی از دیواره و غشاهای سلولی سلولهای گیاه توتون در محیط آزمایشگاهی عبور کرده و سپس به اندامکهای سلولی خاصی راه می یابند. این میتواند دلیلی بر کاربرد بالقوه آنها بعنوان یک ناقل نانو باشد (Samaj et.al. 2004; Liu et.al. 2009). همچنین گزارش شده که آلاینده های آلی در حضور CNM های منتخب توسط گیاهان جذب نمیشوند (Peterson et.al. 2009; De la Torre-Roche et.al., 2013).

عبارت کاربرد گسترده CNM ها در کشاورزی، اما چند عامل بازدارنده از کاربرد وسیع آنها جلوگیری میکنند. اولاً گرچه CNM های منتخب در محیطهای کشت مصنوعی گیاهان سبب مسمومیت فیزیولوژیکی، سلولی و ژنتیکی شده اند (Ghosh et.al. 2015) اما تعداد بسیار معدودی از مطالعات، این مسمومیت گیاهی مزمن CNM ها تحت شرایط محیطی مربوطه را ارزیابی کرده اند. مخصوصاً اینکه ارزیابی مسمومیت CNM در خاک با عوامل بیشمار از جمله حلالیت پایین، واکنشپذیری با مواد آلی خاک، و سابقه طولانی C باقیمانده در خاک درآمیخته است و همه این عوامل، تشخیص را دشوارتر کرده و درک سازوکار برهمکنشهای سلولی را پیچیده تر میکنند. ثانیاً اطلاعات اندکی درباره اثرات تغذیه ای و تغییرات / آسیبهایی ژنتیکی بالقوه مثل اثرات انتقال میان نسلی در گیاهانی که با CNM در تماس بوده اند وجود دارد (Lin et.al., 2009; Husen and Siddiqi 2014; Ghosh et.al., 2015). سوماً پایداری CNM ها در یک محیط پیچیده و شویش باقیمانده از فلزات و آلاینده های ضمیمه شده از CNM ها (Bennet et.al., 2013) بخوبی درک نشده اند. سرانجام اینکه چرخه انتقال CNM از خاک به گیاهان و سپس به تراز خوراکی گیاهخواران و گوشتخواران بزرگتر، کاملاً نامشخص است. بدین ترتیب، با این درک و شناخت ناچیز از سرنوشت CNM و اثرات آن بر اکوسیستمهای زراعی، کاربردهای زراعی مستقیم آنها همچنان در فاز آزمایشی خود باقی مانده است.

جالب اینجاست که با وجود دغدغه های اشاره شده در فوق، CNTها در بین ده ENM برتر تولید شده قرار دارند و همراه با گرافن، گزینه ای دایمی در کاربرد گسترده بخش تجاری محسوب میشوند (Keller et.al., 2013). با افزایش دامنه تولید و کاربرد، رهاسازی آنها به محیط زیست و تماس آتی انسان با آن، گریزناپذیر است. Peterson و دیگران (۲۰۱۱) بازنگری جامعی از تماس زیست محیطی، سرنوشت و خطرات مرتبط با کاربرد CNTها انجام دادند. درک کلی اثرات متقابل سازوکارانه CNMها با گیاهان و اجتماعات میکروبی مربوطه جهت ارزیابی خطر مرتبط با کاربرد گسترده آنها در کشاورزی ضرورت دارد. هدف از این بازنگری، انجام یک ارزیابی کلی از مطالعات موجود درباره سرنوشت CNM در خاک، مثل اثر آنها بر گیاهان و میکروارگانیسمهای خاک، میباشد. همچنین ما بطور خاص، نقاط ضعف مطالعات موجود را بررسی کرده و موضوعاتی که نیاز به بررسی بیشتر دارند را معرفی خواهیم نمود.

سرنوشت نانومواد کربنی در محیط زیست: علیرغم علاقمندی و تحقیقات گسترده در این زمینه، آژانسهای نظارتی نگران این هستند که نکند اثرات منفی بالقوه این مواد بر محیط زیست بر فواید آنها برتری داشته باشد. مطالعات مرتبط با مسمومیت اکوسیستمی CNMها در مقایسه با تحقیق و توسعه کاربرد-محور آنها، بسیار نایاب بوده و به طیف کوچکی از گونه ها و مواد آزمایشی، محیطهای رشد، و تکنیکهای تحلیلی محدود میشوند. بعلاوه خواص منحصر بفرد و واکنشپذیر CNMها، برخی تصور میکنند این مواد نه تنها میتوانند بر گونه های مجزا اثر بگذارند بلکه پویایی و سرزندگی اکولوژیکی را مختل میکنند (Jackson et.al., 2013). برای ارزیابی کامل خطرات CNM، شرح دقیق منابع، مسیرها و چاههای دفن این مواد ضرورت دارد. در سالهای اخیر، تولید جهانی CNTها در حد ۵۵ تا ۳۳۰۰ تن و تولید فولرین در حد ۰/۶ تا ۱۶۲۰ تن گزارش شده است (Sun et.al., 2014). این مواد از طریق نشت فراورده های کارخانه ای (Bello et.al., 2009) بطور تصادفی یا بواسطه تخلیه پسماند در هوا/آب/مدفن زباله ها به درون محیط زیست راه یافته اند.

مواجهه انسان با CNMها از طریق بسترهای اشتغال یا بواسطه تماس مستقیم با ماتریسهای زیست محیطی مثل هوا، آب و خاک/رسوبات صورت میگیرد. Nowack و دیگران (۲۰۱۳) نشان دادند که مسیر اصلی انتشار این مواد، در طی سنتز اولیه و مدیریت ENMها رخ میدهد که اگر مواد بطور تصادفی پراکنده شوند به تماس شغلی و شاید تماس زیست محیطی در مقیاس وسیع منجر خواهد شد. Ogura و دیگران (۲۰۱۳) مشخصات انتشار SWCNTها در یک مقیاس گیاهی آزمایشی را با استفاده از اندازه گیری میزان آئروسول در محل و آزمایشات خاک آلودگی با محفظه هایی با لرزش گردابی و انتقالی بررسی کردند. محققان گزارش کرده اند که مقدار کربن عنصری در طی سنتز افزایش می یابد که شامل ذرات ناشی از فرایند احتراق نیز میباشد. اما غلظت کربن عنصری، در محدوده مواجهه شغلی پیشنهادی مشخص شده توسط US NIOSH قرار دارد ($7 \mu g/m^3$). جالبتر اینکه آزمایش خاک آلودگی، به انتشار اندک و تاثیر فرونشست پایین SWCNT بعلاوه چگالیهای حجمی پایین آنها اشاره نموده است؛ و غالباً خوشه های CNT در اندازه میکرو با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شده اند. این نشان میدهد که SWCNTها شانس کمتری برای تجمع در خاک و رسوبات دارند. بخش بزرگی از فولرین و CNTهای تولید شده، بصورت ترکیبات پلیمری هستند بنابراین منبع مهمی برای انتشار CNMها محسوب میشوند. Peterson و دیگران (۲۰۱۱) مسیرهای انتشار گوناگون نانوکامپوزیتهای پلیمری ترکیب شده با CNT را در طی کاربرد و دفع آنها در یک بازنگری جامع بررسی کرده اند. محققان دیگری، شرایط طبیعی گوناگونی مثل تابش، پرتو UV، رطوبت، دما و میکروبهایی که موجب تجزیه ماتریس پلیمری نگهدارنده CNT میشوند و موجب انتشار ذرات میگردند را مورد بازبینی قرار داده اند. همچنین فعالیتهایی در طی ترکیب، مثل ساییدگی مکانیکی و سوختن، موجب انتشار نانومواد، به شیوه ای کنترل نشده میشوند. ولی مطالعات موجود تا حد زیادی درباره سناریوهای انتشار CNMهایی همچون فولرینها، گرافن و غیره و سرنوشت آنها در ماتریس زیست محیطی گوناگون سکوت کرده اند.

مهمترین نکته این است که پایداری و جابجایی CNM نه تنها به خواص مادی ذاتی بلکه به مشخصات هر کامپوزیت مزدوج و به شرایط محیط اطراف بستگی دارند (Nowack et.al., 2013). در سالهای گذشته، مطالعاتی درباره مدلسازی دبی جرمی انجام شده اند تا جریان ENMهای گوناگون در محیط با شروع از تولید جهانی / منطقه ای تا انتشار نامواد از طریق مصرف و دفع پسماند و در نهایت، بخش بندی شدن در ماتریسهای

اکولوژیکی مختلف ارزیابی گردد (Gottschalk et.al., 2009; Keller et.al., 2013; Mueller et.al., 2013; Sun et.al., 2014). Sun و دیگران (۲۰۱۴) با استفاده از شبیه سازیهای مونت-کارلو بر مبنای کاربرد کلی در منطقه تعیین شده (اتحادیه اروپا و سوئیس)، نشان دادند که اکثر CNM ها از تولید تا مرحله بازیابی و سوزاندن پسماند گیاهی و سرانجام تا مرحله انهدام پیش میروند. تجمع سالانه پیش بینی شده ای به اندازه $0.04 \mu g/kg$ و $0.8 \mu g/kg$ به ترتیب از فولرینها و CNT ها در رسوبات پذیرنده آبهای سطحی آلوده به ENM گزارش شده اند (Sun et.al., 2014). بعلت فقدان قوانین خاص برای معدوم سازی ENM ها، کامپوزیتهای CNM غالباً سوزانده میشوند و از اینرو آئروسولها یا ذرات حامل هوا که دربردارنده CNT ها هستند تشکیل میشوند (Peterson et.al., 2011; Nowack et.al., 2013; Muller). و دیگران (۲۰۱۳) با استفاده از مدلهای جرمی نشان دادند که ۹۴٪ از CNT ها در طی فرایند سوزاندن پسماندها کاملاً به شکل کانیهای معدنی درمی آیند و مقدار باقیمانده تخلیه شده به هوا و آب (در تصفیه خانه فاضلاب) بسیار ناچیز است (به ترتیب کمتر از ۰/۰۰۰۱ و ۰/۰۰۰۵ درصد) و ۵٪ بطور مستقیم درون مدفنهایی زباله از بین میروند. بنابراین تماس اولیه با CNM ها، بجای اینکه در طی فرایند ساخت بررسی شود در طی مصرف و دفع بررسی میگردد.

طبق مطالعات الگویابی چرخه عمر انتشار مواد، خاکها/ رسوبات و تل های زباله در واقع مدفنی برای انهدام ۸۰٪ از CNM های پخش شده در محیط زیست بحساب می آیند (Keller et.al., 2013). CNM ها بعلت آبریز بودنشان براحتی در حلالهای آلی حل میشوند ولی آبهای موجود در منافذ خاک و سایر اجزای گوناگون خاک یا هم آلاینده ها، بر سرنوشت و پایداری CNM اثر میگذارند (Bennet et.al., 2013). زیرلایه ها و مواد آلی طبیعی (NOM) میتوانند CNT ها را در فاز آبی پایدار کرده و تحرک ماده در سیستمهای خاک را افزایش دهند (Lecoanet et.al., 2004; Hyung et.al., 2007; Hyung and Kim 2008; Bennet et.al., 2013). مقدار رس و مقدار کربن آلی، بافت و کانی شناسی، بر تحرک CNM در محیط اثر میگذارند (Avanasi et.al., 2014). انتقال CNM ها به درون هر بخش از محیط زیست، به پایداری کلوییدی ذره ای و نیز تحولات درجای آنها بستگی دارد. ویژگیهای جذب سطحی و تحولات شیمیایی CNM ها منجر به تحرک در خاک و رسوبات و از اینرو زیست دسترس پذیری آنها میگردد. Zhang و دیگران (۲۰۱۲) همبستگی بین پراکندگی آبی MWCNT و کانیهای مختلف خاک (کائولینیت، اسمکتیک، یا شیل) را با مقادیر متغیر سدیم مورد ارزیابی قرار دادند. محققان با استفاده از مطالعات نشانه گذاری ^{14}C نشان دادند که حذف CNM ها از فاز آبی مستقیماً با قدرت یونی و آبریزی کانیها متناسب است. این نشان میدهد که نوع خاک یک عامل ویژه کنترل کننده حضور CNM در آب منفذی است که براحتی برای اجتماعات میکروبی خاک و گیاهان در دسترس است. Avanasi و دیگران (۲۰۱۴) در یک مطالعه مرتبط با فولرینهای C_{60} نشان دادند که CNM ها نسبت به معدنی شدن مقاوم بوده و به مدت حداقل ۱-۲ سال به همان صورت در خاک باقی میمانند.

از آنجا که فرایند به چند عامل مرتبط با مشخصات فیزیکی-شیمیایی و ترکیب خاک و به ویژگیهای CNM و هویت/ قابلیت گیرنده های بالقوه وابسته میباشد، نتیجه گیری کلی درباره سرنوشت CNM ها در محیط خاک دشوار است. ویژگیهای فیزیکی-شیمیایی متغیر CNM های تولید شده برای مقاصد خاص، قطعیت ارزیابی خطر این ذرات را کاهش میدهد. بنابراین قبل از نتیجه گیری درباره سرنوشت CNM در محیط زیست، تحقیقات بیشتر درباره تراکم و کلوخه شدن CNM، جذب سطحی در جامدات گوناگون، و برهمکنش با ترشحات ریشه گیاه و سیالات بیولوژیکی، ضرورت دارد. سنجش دقیق سرنوشت و خطرات مرتبط با CNM ها نه تنها به تنظیم کاربرد فعلی این مواد بلکه به ساخت نانومواد ایمنتر در طراحی نیز کمک میکند.

اثرات CNM ها بر گیاهان: عده ای از NM های کربنی متفاوت (CNM ها: فولرینها، NP های کربن، فولرول، SWCNT/MWCNT) بعلت کاربردهای احتمالی در تنظیم رشد گیاه اخیراً مورد توجه قرار گرفته اند (Khot et.al., 2012). و مهمتر اینکه مطالعات انجام شده، بسته به نوع و غلظت CNM، شرایط رشد و گونه های گیاهی، اثرات مثبت و منفی نامواد کربنی بر گونه های گیاهی را شرح میدهند. ما در این بخش این اثرات را بطور جداگانه شرح میدهم.

اثرات مثبت: گرچه اکثر مطالعات بر نقاط پایانی فیزیولوژیکی و مسمومیت شناسی تمرکز کرده اند اما چند مطالعه اولیه تلاش کرده اند تجمع CNM در گیاه را ارزیابی کنند (جدول ۱). در یک مطالعه آبکشتی، Lin و Xing (۲۰۰۷) افزایش قابل توجهی در طول ریشه تلخه (لولیوم پرنه) (۱۷٪) بر اثر مواجهه با 2000 mg/L MWCNT (تلخه) در مقایسه با نمونه های کنترل دست نخورده پیدا کردند. Canas و دیگران (۲۰۰۸) مسمومیت SWCNT های پوشیده و نپوشیده با {پلی-۳-آمینوبنزن سولفونیک اسید} (PABS) را با نسبت PABS: CNT = 65:35 (w/w) برای شش گونه زراعی خیار (کور کومیس ساتیووس)، هویج (دانوکوس کاروتا)، پیاز (آلیوم سپا)، گوجه (لیکوپرسیکان اسکولنتوم)، کلم (براسیکا اولراسا) و کاهو (لتوکا ساتیوا) بررسی کردند. گیاهان در شرایط آبکشتی به ترتیب به مدت ۲۴ و ۴۸ ساعت در تماس با CNT پوشیده (0، 160، 900، 5000mg/L) و نپوشیده (0، 104، 315، 1750mg/L) قرار گرفتند. در طی این مدت، CNT های نپوشیده در مقایسه با CNT های پوشیده، سبب افزایش طول ریشه پیاز و خیار شدند. گرچه تفاوت بسیار زیاد بود (۳۰-٪) برای CNT نپوشیده و ۸۳-٪ برای CNT پوشیده) یک نسبت معکوس بین زمان تماس و افزایش طول ریشه مشاهده گردید، مثلاً یک تماس یک روزه، اثرات آشکارتری نسبت به تماس دو روزه نشان میداد. جالبتر اینکه مطالعات میکروسکوپی نشان دادند که CNT نمیتواند درون ریشه گیاه نفوذ کند و تنها بصورت سطحی جذب میشود. از اینرو محققان فرض کردند که CNT ها اثرات غیرمستقیمی بر سیستم ریشه ای گیاه تحمیل میکنند مثل جلوگیری از اثر متقابل بین ریشه و میکروبهها، و ایجاد سمیت برای میکروبهها و تغییر فرایندهای بیوشیمیایی حیاتی مثل کسب مواد مغذی. Wild و Jones (۲۰۰۹) اشاره کردند که بر اثر تماس CNT با گندم، CNT ها روی سطح ریشه جذب شده آنگاه درون سلولهای اپیدرمال ریشه نفوذ کرده و درون بافت آن تجمع میکنند.

جدول ۱- اثرات مثبت نانومواد کربنی (CNM) بر گیاهان

اثر	آغشته سازی	CNM	مرجع
جذب از طریق اندوسیتوز	-	CNT	Samaj et.al., 2004
افزایش طول ریشه (۱۷٪)	2000mg/L در رایگریس (لوتیوم پرنه)	MWCNT	Lin and Xing 2007
CNT های نپوشیده در مقایسه با CNT های پوشیده، طول ریشه پیاز و خیار را افزایش داده اند.	CNT های پوشیده (0، 160، 900، 5000mg/L) و نپوشیده (0، 104، 315، 1750mg/L) به مدت ۲۴ و ۴۸ ساعت	SWCNT های نپوشیده و پوشیده با PABS	Canas et.al., 2008
SWCNT ها بعنوان متاع بالقوه ای برای چند مولکول درون اندامکهای سلول گیاهی مختلف	-	SWCNT	Liu et.al., 2009
CNT ها روی سطح ریشه جذب شده و همچنین درون سلولهای اپیدرمال ریشه رخنه کرده و درون بافت تجمع میکنند	-	MWCNT	Wild and Jones, 2009
مشاهده نفوذ ws-CNT پوشیده از طریق SEM و TEM	تماس ده روزه با 6mg/ml	CNT های محلول در آب پوشیده با سیترات	Tripathi et.al., 2011
افزایش مجموع زیست توده تازه	50mg/L	SWCNT و MWCNT	Khodakovskaya et.al., 2011
افزایش جوانه زنی، رشد شاخه و ریشه	در خردل (براسیکا جونکا) با غلظت 2.3 - 46 µg/L	MWCNT خام (قطر ۳۰ نانومتر) و اکسید شده	Mondat et.al., 2011

افزایش طول ریشه جوانه های گندم	40, 80, 160 mg/l به مدت ۳ تا ۷ روز	o-MWCNT	Wang et.al., 2012
افزایش رشد	جوانه زنی در آب به مدت ۵ تا ۷ روز با غلظت 10, 20, 30mg/l	نانوپایزهای کربنی محلول در آب	Sonkar et.al., 2012
افزایش جوانه زنی ۵۰٪ (در جو و سویا) و ۹۰٪ (در ذرت). در سویا، طول ریشه تا ۲۶٪ بلند میشود، در ذرت، طول شاخه ها و برگها به ترتیب تا ۴۰٪ و بیش از سه برابر زیاد میشود. نفوذ به درون ریشه از طریق طیف بینی رامان و TEM قابل مشاهده است.	به مدت ۱۰-۱۱ روز در غلظت 50, 100, 200 mg/l	MWCNT	Lahiani et.al., 2013
تماس با غلظت 60mg/l، افزایش زیست توده گیاهی (۴۳٪) و جذب بیشتر مواد مغذی (۲ برابر کلسیم و ۱/۶ برابر آهن)	5-60mg/l MWCNT برای ۷ روز در محیط ژل آگار	MWCNT	Tiwari et.al., 2013
افزایش زیست توده گیاهی و محتوای گیاهپزشکی در خربزه تلخ	0.943, 4.72, 9.43, 10.88, 47.2 nM از فولرول	فولرول $C_{60}(OH)_{20}$	Kole et.al., 2013
افزایش (۱۰ برابر) رشد ریشه در گندم	مواجهه ۱۰ روزه با 150mg/l نانوقط کربنی محلول در آب	نانوقط کربنی	Tripathi and Sarkar, 2014
رشد بهینه ای در 50mg/l مشاهده میشود که در آن، طول ریشه و شاخه تا سه برابر بلندتر میشود.	10-150mg/l ws-CNP در خاک تا بیش از ۲۰ روز	CNP محلول در آب	Saxena et.al., 2014
رشد سلولهای تنباکو ۷۸٪ زیاد میشود. جذب با TEM تایید میشود.	25, 50, 100mg/ml به مدت ۲۰-۱۰ روز در محیط کشت جو، ذرت، برنج، سویا، ترکه های علف، گوجه و تنباکو	نانوشاخهای کربنی (CNH)	Lahiani et.al., 2015
هم آلاینده ها			
جذب TCE با افزایش غلظت فولرین افزایش می یابد.	2-15mg/l فولرین در گیاه چوب پنبه شرقی	فولرین + تری کلرواتیلن (TCE)	Ma and Wang, 2010
برحسب تماس با فولرین در کدو سبز و سویا، یک افزایش ۲۹٪ و یک کاهش ۴۸٪ در جذب $p.p'$ - DDE مشاهده گردید.	100ng/ml DDE + 40mgC ₆₀ به مدت ۳ هفته	فولرین + DDE	Da La Torre-Roche et.al., 2012
CNT غیرعاملدار در کاهش تجمع ارگانوکلرین در ریشه گیاه (۸۸٪) و در شاخه گیاه (۷۸٪) موثر است	1000mg/l در مدت ۱۹ روز در کاهو	CNT + اجزای کلردان CNT + DDE	Hamdt et.al., 2015

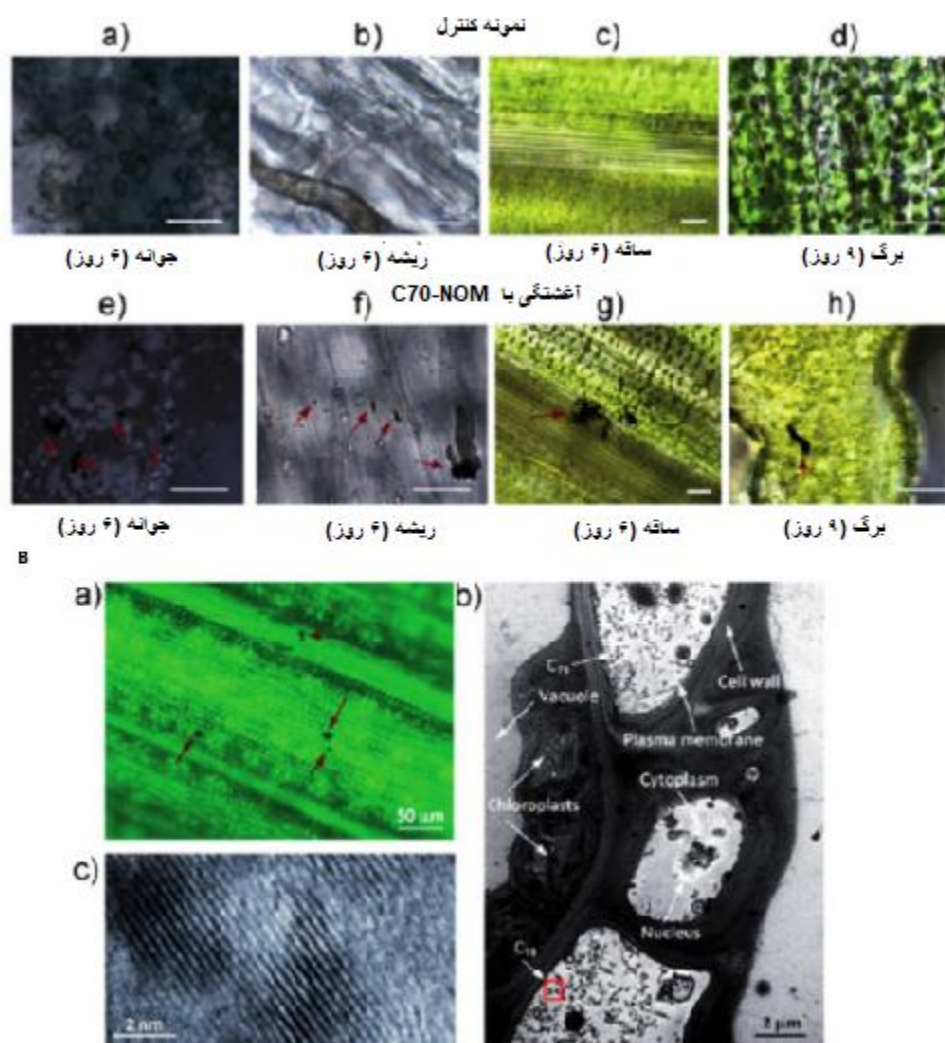
در مقابل، Tripathi و دیگران (۲۰۱۱) اثر CNTهای محلول در آب پوشیده با سیترات (ws-CNT) بر نخود (سیسر آریتنوم) را پس از تماس ده روزه با 0.6mg/ml CNT بررسی کرده و توانستند رخنه کردن CNT در ریشه را از طریق میکروسکوپ الکترونی مشاهده کنند. محققان فرض کردند که وقتی ws-CNT درون بافت عروقی ریشه نفوذ میکند شبکه همترازی بوجود می آید که بازدهی جذب آب را افزایش داده و مستقیماً موجب افزایش رشد گیاه میگردد (Tripathi et.al., 2011).

اینجا چند گزارش دیگر از افزایش رشد گیاه بر حسب تماس با CNT وجود دارد. Mondal و دیگران (۲۰۱۱)، اثر آغشتگی با $2.3-46 \mu\text{g/L}$ از MWCNT خام (به قطر ۳۰ نانومتر) و MWCNT اکسید شده (o-MWCNT، به قطر ۲۰ نانومتر) را بر گیاه خردل (ب. جونکا) بررسی کردند. محققان افزایشی در رویش و جوانه زنی و افزایشی در رشد ریشه و شاخه ها گزارش کردند. مشخص شد که o-MWCNT ها در پایینترین غلظت سبب جوانه زنی بیشتری (۹۹٪ در ۲۲ روز) نسبت به MWCNT خام (۹۴٪ در ۲۶ روز) میشوند. ولی نرخ رویش در مواجهه با مقادیر بیشتری از MWCNT کاهش می یابد. پس از ۵ تا ۱۰ روز آغشتگی با پایینترین غلظت، طول ریشه و شاخه ها در مقایسه با گونه های غیر آغشته، به ترتیب ۲/۵ و ۱/۶ برابر میشود. همچنین Khodakvskaya و دیگران (۲۰۱۱) نشان دادند که در محیط رشد مورا شیک و اسکوگ (MS)، تماس با $50 \mu\text{g/ml}$ از SWCNT و MWCNT، مجموع زیست توده جوانه های گوجه را به ترتیب به ۷۵٪ و ۱۱۰٪ در مقایسه با کربن فعال و گرافن افزایش میدهد. محققان در یک مطالعه پیگیری (Khodakvskaya et al., 2012)، اثرات تماس با MWCNT و کربن فعال با سلولهای تنباکو را مقایسه کرده و توضیح دادند که در مواجهه با $5-500 \mu\text{g/ml}$ از MWCNT در مقایسه با نمونه های غیر آغشته، رشد گیاه ۶۴-۵۵٪ افزایش می یابد. مهمتر اینکه گرچه کربن فعال، رشد سلولی را (۱۶٪) در غلظتهای پایین ($5 \mu\text{g/ml}$) افزایش میدهد اما در مواجهه با غلظتهای بالاتر ($100 - 500 \mu\text{g/ml}$)، رشد گیاه ۲۵٪ کم میشود. این گروه با انجام مطالعات بیشتر، یک تنظیم افزایشی از چند ژن در طی آغشته سازی با CNT گزارش کردند، از جمله اینکه یک آپوپورین (NtPIPI) و دو ژن CycB و WtLRK در حمل آب، تشکیل جداره سلولی و تقسیم سلولی درگیر هستند (Khodakvskaya et al., 2012). همچنین Wang و دیگران (۲۰۱۲) یک افزایش تقریبی ۵۰٪ و ۳۲٪ در طول ریشه جوانه های گندم به ترتیب پس از ۳ و ۷ روز تماس با $40 - 160 \mu\text{g/L}$ o-MWCNT گزارش کردند. Lahiani و دیگران (۲۰۱۳) اثرات آغشتن MWCNT ($50, 100, 200 \mu\text{g/ml}$) به مدت ۱۰ تا ۱۱ روز) بر جوانه زنی و رشد سبب، ذرت (ژنا مایس) و جو (هاردنوم ولگار) در محیط کشت آگار را گزارش کردند. بر حسب این آغشته سازی، تقریباً یک افزایش در نرخ جوانه زنی، ۵۰٪ (جو و سویا) و ۹۰٪ (ذرت)، در مقایسه با گونه های غیر آغشته مشاهده گردید. طول ریشه سویا تا ۲۶٪ بلندتر شده و طول شاخ و برگهای ذرت به ترتیب ۴۰٪ و سه برابر بلندتر میشود. علاوه بر این، نفوذ MWCNT ها درون اندام گیاه هم از طریق طیف بینی رامان و هم میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، شکل ۱) اثبات گردید. نتایج مشابهی توسط Tiwari و دیگران (۲۰۱۳) برای ذرت در طی تماس با $5-60 \text{mg/l}$ MWCNT به مدت ۷ روز در محیط آگار بدست آمدند. با آغشتن گیاه به 60mg/l از نانومواد، هم زیست توده گیاهی (۴۳٪) و هم جذب مواد مغذی (۲ برابر کلسیم و ۱/۶ برابر آهن) در مقایسه با گونه های کنترل افزایش می یابد. گرچه بسیاری از مطالعات اثرات مثبت آغشتگی با CNT را گزارش کرده اند ما خاطر نشان میکنیم که بخش زیادی از این کار بر مطالعات کوتاه مدتی با سطوح بالای آغشتگی با CNT غالباً در محیطهای رشد مصنوعی متمرکز میباشد. وابستگی این نتایج به شرایط زراعت واقعی مشخص نیست ولی سازگاری نتایج در تمام گونه های گیاهی بر حسب آغشتگی با CNT مسلماً نیاز به بررسی بیشتر دارد.

افزایش جوانه زنی و رشد به تماس با CNT محدود نمیشود. مشخص شده است که سایر CNM ها هم تاثیر مثبتی بر پارامترهای فیزیولوژیکی گیاه دارند. Tripathi و Sarkar (۲۰۱۴) افزایش (۱۰ برابر) رشد ریشه گندم را در طی تماس ۱۰ روزه با 150mg/l نانوقا کربنی محلول در آب (ws-CND) در مقایسه با نمونه های کنترل گزارش کرده اند. همچنین Sonkar و دیگران (۲۰۱۳) افزایشی در رشد گیاه نخود بواسطه آغشتن به نانوپایزهای کربنی محلول در آب (ws-CNO) که از پیرولیز پسماند چوب مشتق شده بودند گزارش کردند. مخصوصاً در مطالعات جوانه زنی آبکشتی ۵ و ۱۰ روزه، یک افزایش رشد وابسته به آغشتگی با $10, 20, 30 \mu\text{g/ml}$ در مقایسه با گونه های کنترل خام مشاهده گردید. علاوه بر نانوقا کربنی محلول در آب (ws-CNP)، مثل فولرولها، که مشتق فولرین $[C_{60}(OH)_{20}]$ هستند گزینه دیگری برای افزایش رشد گیاهی مبتنی بر کربن محسوب میشوند. Kole و دیگران (۲۰۱۳) مشاهده کردند که فولرول هم میزان زیست توده و هم محتوای گیاه پزشکی خربزه تلخ (موموردیکا چارانتیا) را افزایش داده است که منبعی از ترکیبات گوناگون بکار رفته در درمان بیماریهایی مثل AIDS، دیابت، و سرطان میباشد (Ng et al., 1992; Raman and Lau, 1996; Basch et al., 2003). مخصوصاً گیاهانی که تحت تاثیر $0.943, 4.72, 9.43, 10.88, 47.2 \text{nM}$ از فولرول قرار گرفته بودند به ترتیب یک افزایش ۵۴٪ و ۱۲۸٪ در زیست توده و بازدهی

تولید میوه نشان دادند. در مورد تولید میوه، آغشتگی با فولرول تا حد زیادی مقدار B-کوکوربیتاسین (۷۴٪) و لیکوپن (۸۲٪) را افزایش داده است که هر دوی آنها ترکیباتی ضد سرطان بودند و مولکولهای ضددیابتی چرانتین و انسولین به ترتیب ۲۰٪ و ۹۱٪ افزایش یافتند (Kole et.al., 2013). Saxena و دیگران (۲۰۱۴) اثرات وابسته به غلظت CNPهای محلول در آب (ws-CNP) را روی گندم بررسی کردند. ws-CNPها از CNPهای خامی که بصورت طبیعی شکل گرفته بودند و در زیست-سوخت وجود داشتند تفکیک شدند. گیاهان بیش از ۲۰ روز در معرض 10-150 mg/l ws-CNP در خاک قرار گرفتند. نتایج بدست آمده، رشد بهینه ای را تا سه برابر برای طول ریشه و شاخه ای که با 50 mg/l آغشته شده بودند در مقایسه با نمونه کنترل نشان میدادند.

نانوشاخهای کربنی (CNH) نیز تاثیر مثبتی بر رشد گیاهان منطقه ای نشان داده اند (Lahiani et.al., 2015). CNHها ساختارهایی کروی با ورقهای گرافنی تک لایه نامنظم با اندازه عرضی 10nm و یک فاصله بین لایه ای تقریباً 4-5Å هستند (Xu et.al., 2011). Lahiani و دیگران (۲۰۱۵) سلولهای تنباکو را به مدت ۲۴ ساعت در معرض 25. 50. 100 $\mu\text{g/ml}$ از CNHها قرار دادند و یک رشد ۷۸٪ در سلولهای تنباکوی کشت شده در 100 $\mu\text{g/ml}$ گزارش کردند؛ در حالیکه در 25 $\mu\text{g/ml}$ ، در مقایسه با نمونه های کنترل، هیچ تاثیر چشمگیری مشاهده نکردند. Zhang و دیگران (۲۰۱۵) جوانه های گوجه واقع در بطریهای شیشه ای مسدود شده با چوب پنبه را در معرض 40 $\mu\text{g/ml}$ گرافن قرار دادند. در طی این آغشتگی، نرخ جوانه زنی در مدت ۲، ۴ و ۶ روز به ترتیب ۲۶/۶٪، ۴۳/۴٪ و ۱۳/۵٪ در مقایسه با گونه های کنترل خام افزایش نشان داد.



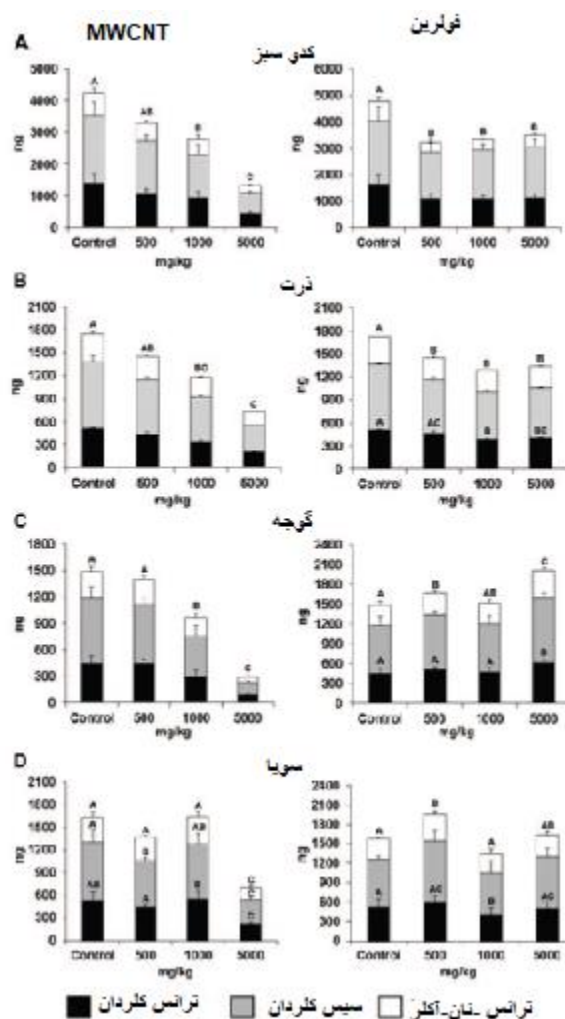
شکل ۱- تصاویر زمینه روشن گیاه برنج نشان دهنده جذب C_{70} . (A) تصاویر زمینه روشن بخشهایی از برگ و ریشه جوانه های یک هفته ای برنج. گیاهان کنترل فاقد C_{70} (a-d) و گیاهان آغشته که جذب C_{70} را نشان میدهند (e, f). فلشها به تراکم نانوذرات در بافتهای گیاهی متناظر و آغشته به C_{70} اشاره دارند. (میللهای مقیاس، $25\mu m$ هستند). (B) (a) تصویر زمینه روشن برگ یک گیاه برنج نسل دوم. C_{70} ها غالباً نزدیک سیستم عروقی برگ تجمع می یابند. (b) تصویر TEM سلولهای برگ نشان دهنده ذرات C_{70} ($20mg/l$). (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ذرات C_{70} با بزرگنمایی بیشتر. برگرفته از Husen و Siddiqi (۲۰۱۴).

CNMهای منتخب جدا از اثرات مثبت مستقیم بر فیزیولوژی و رشد، تاثیرات عمده ای بر سرنوشت و انتقال چند هم آلاینده آلی داشته اند. برای مثال، Wang و Ma (۲۰۱۰) جذب وابسته به فولرین را برای تری کلرواتیلن (TCE) در چوب پنبه شرقی (پاپولوس دلتوئیدس) گزارش کردند. نرخ افزایشی به ترتیب ۲۶٪ و ۸۲٪ در $2mg/l$ و $15mg/l$ از فولرین بدست آمد. در مقابل، De la Torre-Roche و دیگران (۲۰۱۲) اثرات فولرین C_{60} بر تراکم زیستی $p.p' - DDE$ بوسیله کدو سبز، سویا و گوجه در محیط ورمیکولیت را بررسی کرده و جذب افتراقی $p.p' - DDE$ را در تمام گونه های گیاهی مختلف مشاهده نمودند. در کدو سبز و سویا به ترتیب یک افزایش ۲۹٪ و یک کاهش ۴۸٪ در

جذب $p.p' - DDE$ بر حسب تماس با فولرین مشاهده شد اما هیچ اثری در گوجه مشاهده نگردید. در یک مطالعه پیگیری مبتنی بر خاک، انباشتگی کلردان هوازده و DDx (متابولیتها)، ۸۰-۲۱ درصد در ۴ گونه زراعی (کدو سبز، ذرت، گوجه، سویا) بر حسب تماس همزمان با 500-5000 mg/kg از MWCNT کاهش یافت (De la Torre-Roche et.al., 2013، شکل ۲). ولی آغشتگی همزمان با C_{60} ، اثرات مختلطی از افزایش ۳۴/۹٪ کلردان (سویا/ گوجه) تا آفت کامل جذب DDx (گوجه/ ذرت) نشان داده است. جذب DDE وابسته به گونه ها نیز توسط Hamdi و دیگران (۲۰۱۵) مشاهده گردید که در آن، اثرات تغییر سطحی CNTها بر جذب مولفه های کلردان (سیس و ترانس کلردان، ترانس-نان-آکالر) و $p.p' - DDE$ در کاهو ارزیابی گردید. پس از آغشتگی با 1000mg/l به مدت ۱۹ روز، CNT غیرعاملدار موجب کاهش ۸۸٪ و ۷۸٪ در محتوای کلر آلی در ریشه ها و شاخه های گیاهان گردید اما این میزان کاهش با CNT عاملدار شده با آمینو بسیار بیشتر بود (ریشه: ۵۷٪ و شاخه: ۲۳٪).

از مبحث فوق مشخص است که CNMها میتوانند رشد گیاه، جذب مواد مغذی، جوانه زنی، و کیفیت میوه را افزایش دهند. در بین CNMها، CNTها بطور گسترده تر مطالعه شده و اثرات مثبت امیدوار کننده ای نشان داده اند و دوزهای پایین تا متوسط رو به بالای آنها میتوانند رشد کلی گیاه را بهبود ببخشند. مشخص شده است که CNTها و فولرینها اثر مثبت ثانویه ای بر کاهش تراکم آفتکشها بر حسب گونه گیاهی منتخب دارند. ولی در تمام مطالعات، پاسخهای سودمند تا حد زیادی به گونه گیاهی، ماهیت محیط رشد، نوع/ غلظت CNM و شرایط رشد وابسته هستند.

اثرات منفی: بازنگری از مطالعات انجام شده، گزارشاتی از نمایش اثرات وارونه مواجهه گیاهان با محدوده ای از CNMها را افشا میکند (جدول ۲). مشخص شده است که مسمومیت، شبیه اثرات مثبت، تا حد زیادی به غلظت CNM، شرایط رشد/ تماس و گونه های گیاهی وابسته است. ولی تعداد اندک مطالعات مبتنی بر خاک، تلاش برای برونمایی این نتایج به شرایط میدانی را مغشوش ساخته است. نتایج حاصل از برخی مطالعات نمونه در ادامه ارائه شده اند.



شکل ۲- مجموع مقدار اجزای کلردان گیاهی در (A) کدوسبز، (B) ذرت، (C) گوجه و (D) سویای رشد یافته در خاک که بطور همزمان در معرض 10-5000mg/kg از MWCNT یا فولرین C_{60} قرار گرفته اند. میله های خطا، خطای استاندارد را نشان میدهند. در یک گونه گیاهی و یک نوع نانومواد، اجزای کلردان با نشانه های متفاوت، بسیار متفاوت از یکدیگر هستند. اگر هیچ نشانه ای مشخص نشود این تفاوت چشمگیر نخواهد بود. تجدید چاپ با مجوز از (De La Torre-Roche et.al, (2013

Stampouis و دیگران (۲۰۰۹) اثر آغشته سازی نخود با MWCNT را تحت شرایط آبکشتی بررسی کردند. طبق آغشته سازی ۱۵ روزه این گیاه با غلظت 1000mg/l از این نانوماده، یک کاهش ۶۰ درصدی در زیست توده در مقایسه با نمونه کنترل و کربن بالک مشاهده گردید. یک مطالعه آبکشتی مجزا توسط Mondal و دیگران (۲۰۱۱) به سمیت وابسته به دوز MWCNTها در خردل اشاره کرده است که در آن، MWCNT اکسید شده اثرات منفی بیشتری نسبت به MWCNTهای خام اعمال کرده است. در غلظت بالای آغشته سازی، هم MWCNT خام (46mg/l) و هم MWCNT اکسید شده (6.9mg/l) در مقایسه با پایینترین غلظت خود، سبب مسمومیت، کاهش نرخ جوانه زنی به ترتیب به ۴/۴٪ و ۷/۶٪ و کاهش زیست توده خشک به ترتیب به ۱/۶ برابر و ۲/۲ برابر میشوند. Begum و دیگران (۲۰۱۱) مسمومیت وابسته به گرافن محلول در آب {GO؛ گرافن اکسید (GO)} با یونهای سدیم بعنوان ضدیون {در کاهو، کلم، اسفناج قرمز، و گوجه را در طی دوره ۲۰

روزه بررسی کردند. در بالاترین غلظت (2000mg/l) گرافن تا حد زیادی رشد گیاه را (تا ۷۸٪) و زیست توده را (تا ۸۸٪) کاهش داده و تعداد و اندازه برگها را (به ترتیب تا ۵۳٪ و ۹۱٪) کاهش میدهند و موجب افزایش تولید گونه های اکسیژن واکنشیدیر (ROS) و علائم نکروتیک در تمام گیاهان بجز کاهو میشوند. در یک مطالعه آزمایشگاهی، سلولهای T87 آرابیدوپسیس تالیانا (اکوتیپ کلمبیا) رشد یافته در محیطها Jouanneau و Peaud-Lenoel (JPL) در معرض آغشته گی با 0-80mg/l گرافن قرار گرفتند (Begum and Feugetsu, 2013). افزایش چشمگیر در تکه تکه شدن هسته ها، آسیب غشایی، تولید ROS، اختلال میتوکندری و مرگ سلولی القا شده بر حسب آغشته سازی مشاهده گردید. همچنین Anjum و دیگران (۲۰۱۳) اثر GO بر سیستم ردوکس گلوکاتونیون باقلا (ویسیا فابا) که یک عامل تعیین کننده مهم هموستازی ردوکس سلولی است را ارزیابی کردند. یک پاسخ تنش وابسته به غلظت (ترتیب: $1600 > 200 > 100 \text{ mg/l GO}$) و نیز کاهشی در فعالیت آنزیم اکسیداتیو مشاهده گردید. در یک مطالعه پیگیری، Anjum و دیگران (۲۰۱۴) هیچ نوع مسمومیتی را در غلظت کمتر از 800mg/l GO گزارش نکردند. بالاترین غلظت (1600 mg/l) موجب کاهش رشد، کاهش فعالیت آنزیم ضد اکسایشی (مثل کاتالاز، اسکوربات پراکسیداز) و نشت بیشتر الکترولیت گردید.

غیر از CNT ها و GO ها، گزارشی نیز از مسمومیت فولرین بر گیاهان واقع در مناطق مرتفع تر ارائه شده اند. Liu و دیگران (۲۰۱۳) اثرات کربوکسی فولرینهای محلول در آب $\{C_{70}(C(COOH)_2)_{2-4}, ws - C_{70}\}$ در سلولهای BY-2 تنباکو (نیکوتینا توباکوم زرد درخشان) را مطالعه کردند. اینجا سلولهای BY-2 به مدت ۳ روز در معرض 0.01mg/ml از $ws - C_{70}$ در محیط کشت سلولی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده، اختلال در مرز سلولی و بازداری رشد را احتمالاً بعلت جذب سطحی $ws - C_{70}$ روی جداره سلولی از طریق برهمکنش هیدروستاتیک با گروههای کربوکسیلیک فولرینها گزارش کرده اند. در یک مطالعه درباره تماس با GO و آرسنات [As(V)]، Hu و دیگران (۲۰۱۴) دریافتند که آغشته سازی با 0.1-10 mg/l GO میتواند اثرات وارونه As(V) بر جوانه های گندم را افزایش داده و تا حد زیادی توده زیستی تازه، طول شاخه و میزان کلروفیل گیاهان آغشته را کاهش دهد. همچنین فعالیت پراکسیداز (POD) و سوپراکسید دیسموتاز (SOD)، بعنوان زیست نشانگرهای احتمالی برای پاسخ به تنش، به شیوه ای وابسته به غلظت، افزایش یافته اند.

در مجموع، اثرات منفی اعمال شده توسط CNM ها برای شرایط رشد و گونه گیاهی، اختصاصی هستند. ولی گزارشات محدود و متناقض موجود در مطالعات، با تلاش برای انجام مشاهدات سازگار تعمیم یافته نسبت به تماس با CNM درآمیخته اند. مسلماً لازم است تحقیقات بیشتری برای افشای مکانیسم برهمکنشهای CNM-گیاه انجام شوند و این مطالعات بنیادین بایستی در محدوده ای از شرایط رشد و با تعداد زیادی از گونه های گیاهی انجام شوند. آنگاه تنها میتوان اثرات منفی بالقوه را به شیوه ای تعمیم داد/ تعیین کرد که بتوان کاربرد ایمن CNM را در مقیاس بزرگ تحت شرایط میدانی تضمین کرد.

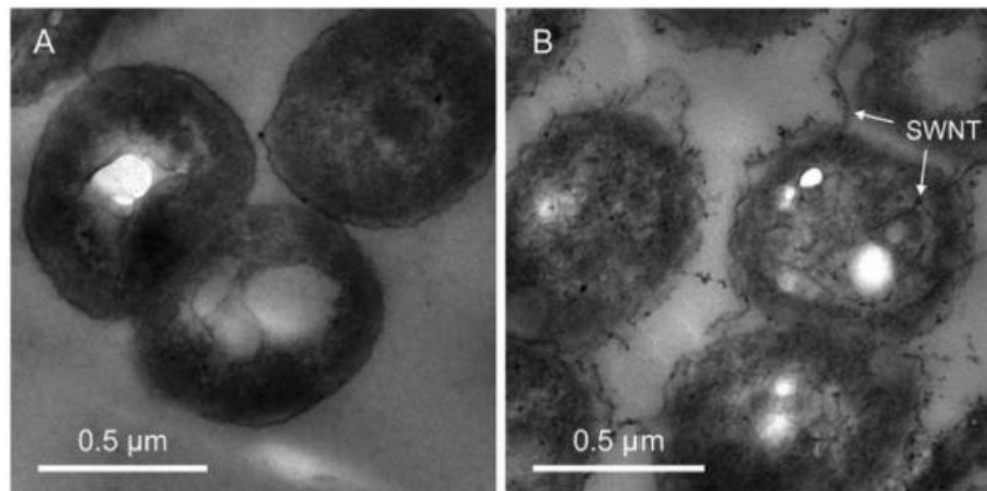
جدول ۲- اثرات منفی CNM ها بر گیاهان.

مرجع	CNM	آغشته سازی	اثر
Stampoulis et.al., 2009	MWCNT	آغشته سازی کدو سبز با غلظت 1000mg/l به مدت ۱۵ روز	کاهش ۶۰٪ در زیست توده
Mondal et.al., 2011	MWCNT اکسید شده	خردل آبکشتی	کاهش جوانه زنی و زیست توده خشک
Liu et.al., 2013	$ws - C_{70}$	سلولهای BY-2 تنباکو در محیط کشت سلولی به مدت ۳ روز با $ws - C_{70}$ 0.01mg/ml آغشته شدند.	اختلال مرز سلولی و بازداری رشد. جذب احتمالی $ws - C_{70}$ در جداره سلولی از طریق برهمکنش هیدروستاتیک با گروههای کربوکسیلیک فولرینها

Begum et.al., 2011	گرافن اکسید محلول در آب (ws-GO)	کاهو، کلم، اسفناج قرمز و گوجه در طی یک تماس ۲۰ روزه	در 2000mg/L، رشد گیاه تا حد زیادی (۰.۷۸٪) کاهش یافته، زیست توده (۰.۸۸٪) کم شده، تعداد و اندازه برگها (به ترتیب تا ۵۳٪ و ۹۱٪) کم میشود و ROS همراه با علائم نکروتیک افزایش می یابد.
Anjum et.al., 2013	گرافن اکسید (GO)	باقلائی و سیافا، در معرض 100-1600mg/l	کاهش وابستگی غلظت در فعالیت آنزیم اکسایشی
Anjum et.al., 2014	گرافن اکسید	باقلائی و سیافا، در معرض 100-1600mg/l	غلظت بالاتر (1600mg/l) موجب کاهش رشد، کاهش فعالیت آنزیم ضد اکسایشی (کاتالاز و آسکوربات پراکسیداز)، و افزایش نشت الکترولیت میشود.
هم آلاینده ها			
Hu et.al., 2014	GO + آرسنیک	0.1-10 mg/l GO	مواجهه همزمان با آرسنیک-GO، تا حد زیادی توده گیاهی، طول شاخه ها، مقدار کلروفیل را کاهش میدهد

اثرات CNM بر میکروبیهای خاکی وابسته به گیاه: اجتماعات میکروبی خاک از طریق فرایندهایی مثل چرخه تغذیه، تفکیک مواد آلی، و روابط همزیستی با گونه های گیاهی منطقه، تاثیر مستقیمی بر کیفیت خاک اعمال میکنند (Kennedy and Smith, 1995). بنابراین محافظت از زیست توده و تنوع میکروبی خاک، چالش بزرگی در کشاورزی محسوب میشود. در حال حاضر، اطلاعات محدودی درباره اثرات متقابل بین CNTها و اجتماع میکروبی خاک در دسترس میباشد (Simonet and Valcarcel, 2009; Dinesh et.al., 2012). ممکن است CNMها سمیت مستقیمی بر میکروارگانیسمهای خاک داشته باشند (شکل ۳)، ممکن است زیست دسترس پذیری مواد مغذی را تغییر دهند یا ممکن است مسمومیت ترکیبات آلی یا توکسینها را افزایش یا کاهش دهند (Dinesh et.al., 2012). همچنین مسمومیت گیاهان ممکن است تاثیر غیرمستقیمی بر اجتماعات میکروبی داشته باشد. ما در این بخش، مطالعات موجود درباره تعامل بین CNTها و میکروبیهای خاک را بازبینی میکنیم. و شبیه بخش مرتبط با گیاهان، اثرات مثبت و منفی را در دو بخش از کار پوشش میدهیم. شکل ۴ یک جمع بندی از اثرات مثبت و منفی CNMها بر گیاهان و میکروارگانیسمهای خاک وابسته به گیاه ارائه میدهد.

اثرات مثبت: گرچه بر خلاف گیاهان، اطلاعات معدودی در دسترس هستند بنظر میرسد CNMها بطور کلی برای میکروبیهای خاک سمی باشند (جدول ۳). با این وجود، چند مطالعه معدود به اثرات بیولوژیکی خنثی یا مثبت آنها بر میکروارگانیسمهای خاک پرداخته اند.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM سلولهای کاهنده نیتروژن پاراکوکس در غیاب (A) و حضور 50mg/l از SWCNT اصلاح شده با کربوکسیل (B) پس از مواجهه ۲۴ ساعته. Zhang و دیگران (۲۰۱۴)، گروه انتشاراتی طبیعت، شعبه ای از ناشران مسئولیت محدود مک میلان.

برای مثال، تاثیر فولرینها (C_{60}) بر جمعیت میکروبی خاک با کمک مجموع فسفات مشتق شده از فسفولیپید مورد ارزیابی قرار گرفته است (Tong et.al., 2007). هر گرم خاک در معرض $1\mu g$ و $1000\mu g$ از C_{60} قرار گرفت و نتایج نشان دادند که فولرینها هیچ تاثیری بر ساختار و عملکرد جوامع میکروبی خاک یا بر فعالیتهای آنزیمی خاک ندارند (Tong et.al., 2007). همچنین Nyberg و دیگران (۲۰۰۸) لجن حاصل از تصفیه بیهوازی فاضلاب را در معرض غلظتهای 50000 mg/kg فولرین (C_{60}) قرار دادند و بعد از چند ماه هیچ تغییر چشمگیری در جمعیت میکروبی مشاهده نکردند. Shrestha و دیگران (۲۰۱۳) اثرات متعدد یک تماس ۹۰ روزه با MWCNT را بر جمعیت میکروبی خاک (شن لومی) گزارش کردند. این محققان محدوده غلظتی گسترده ای از CNT (10-10000 mg/kg) را بکار گرفته بودند. و در غلظتهای پایینتر (10, 100, 1000 mg/kg) هیچ اثر مشهودی بر ترکیب میکروبی و فعالیت آنزیمی خاک مشاهده نکردند ولی در 10000 mg/kg، پاسخ مختلطی مشاهده گردید. کاهشی در فراوانی گونه های باکتریایی منتخب (مثل وادلیا، هولوفاز، درگزا، اوپیتوتوس) تشخیص داده شد. مخصوصاً مقدار ارگانیسهای تجزیه کننده هیدروکربن آروماتیک چند حلقه ای (PAH) (مثل سلولوموناس، رودوکوکوس، سودوموناس، نوکاردیویدس) به شدت افزایش یافت. این نتایج به یک جابجایی بالقوه به سمت ارگانیسهای مقاومتر به تنش، با افزایش غلظت MWCNT در خاک اشاره میکنند، گرچه مسلماً این یافته ها برای یک نتیجه گیری قطعی کافی نیستند. همچنین Wang و دیگران (۲۰۱۳) نشان دادند که تماس با 0.1g/l از GO، فعالیت باکتریهای بیهوازی اکسید کننده آمونیوم را ۱۰٪ افزایش میدهد. محققان، افزایش تولید وابسته به دوز پروتئین و کربوهیدرات را با غلظتهای 0.05-0.1 mg/ml از GO گزارش کرده اند (Wang et.al., 2013). Cordeiro و دیگران (۲۰۱۴) در یک بررسی بربط با گونه های گیاهی، شش کلونی باکتریایی گرم منفی جدا شده از کرم دهانه رودخانه، لائوتریس اکوتا (نریدیدا)، را مطالعه کرده و پس از ۲۴ ساعت آغشتگی به 0.01, 0.1, 1 mg/l از سوسپانسیونهای فولرین محلول در آب ($aq - C_{60}$) هیچ تغییری در رشد کلونیهها مشاهده نکردند. مکانیسمهای عامل این برهمکنشها مشخص نیستند ولی این مطالعات اندک نشان میدهند که تحت سناریوهای تماس خاص، CNM ها یا بر جمعیت میکروبی بی تاثیر بوده یا اینکه اثرات سودمند متوسطی دارند.

اثرات منفی: گرچه مکانیسم مسمومیت زایی CNT بخوبی درک نشده است اما فعالیت ضد میکروبی احتمالی آنها قابل مشاهده است (جدول ۴). مشخص است که CNT ها برهمکنشی قوی با غشاهای سلولی باکتریها انجام میدهند. این برهمکنشهای الکتروستاتیک قوی، یکپارچگی

ساختار غشا را از طریق تنش اکسایشی یا آسیب فیزیکی از بین میبرند (سوراخ شدن غشا، Jackson et.al., 2013). مثلاً مطالعات مرتبط با محدوده ای از باکتریها (اشرشیاکلی، و سودوموناس آئروژینوزای گرم منفی؛ و استافیلوکوکوس آئروس، و باسیلوس سابتیلیس گرم مثبت) سمیت SWCNT پراکنده (5 g/ml) در محلول نمکی Tween 20 را در مقایسه با SWCNT متراکم در این محلول نمکی ارزیابی کردند. نتایج، فعالیت ضدباکتریایی بالاتری از SWCNT پراکنده بر باکتریهای گرم مثبت نشان دادند. SWCNT های پراکنده در محلول نمکی Tween 20، فعالیت ضد باکتریایی $58.1 \pm 5\%$ برای ای.کلی، $65.1 \pm 1.8\%$ برای پ.آئروژینوزا، $87.5 \pm 6.5\%$ برای ب.سابتیلیس، و $85.6 \pm 5.3\%$ برای اس.آئروس نشان دادند. از سوی دیگر، SWCNT متراکم در محلول نمکی، فعالیت ضدباکتریایی کمتر $33.8 \pm 4\%$ برای ای.کلی، $27.7 \pm 5.9\%$ برای پ.آئروژینوزا، $53.9 \pm 2.8\%$ برای ب.سابتیلیس، و $50.3 \pm 3.5\%$ برای اس.آئروس نشان دادند. محققان گزارش کردند که افزایش فعالیت ضد میکروبی، بعلاوه اندازه کلی کوچکتر و تحرک بالاتر این مواد پراکنده در محلول در مقایسه با توده های متراکم آنها میباشد که منجر به آسیب فیزیکی بیشتر به غشاهای باکتری میشود (Liu et.al., 2009). همچنین فعالیت ضد میکروبی SWCNT بر باکتریهای نشسته بر روی سطوح و در سوسپانسیونها نیز گزارش شده است (Jackson et.al., 2013). Tong و دیگران (۲۰۱۲) بلحاظ کمی اثرات پوشش سطحی SWCNT ها بر جمعیت میکروبی خاک را در غلظتهای کم و زیاد مواد آلی بررسی کردند. محققان بر حسب یک تماس ۶ هفته ای با $6000 \mu\text{g/g}$ از SWNT های عاملدار (fSWCNT؛ پوشیده با پلی اتیلن گلیکول یا m-پلی آمینوبنزن سولفونیک اسید) مقداری تغییر در جمعیت میکروبی بدون تاثیر بر کل زیست توده مشاهده نمودند. مطالعات مرتبط با SWNT های خالص (کبالت کمتر از 0.8wt%) در غلظتهای متغیر از $1 - 50 \mu\text{g/ml}$ ، ویژگیهای ضد میکروبی قوی برای اشرشیاکلی گزارش کردند. نتایج نشان دادند که تماس مستقیم توده های متراکم SWNT با سلولهای اشرشیاکلی موجب کاهش ماندگاری و عدم فعالیت بعدی میگردد. همچنین محققان گزارش کردند که مسمومیت زایی به زمان انکوباسیون/تماس با SWNT ها وابسته است. میانگین کاهش مانایی برابر با $73.1 \pm 5.4\%$ ، $79.9 \pm 9.8\%$ و $87.6 \pm 4.7\%$ به ترتیب در ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه میباشد (Kang et.al., 2007). عامل مهم دیگری که بر مسمومیت زایی CNT ها بر باکتریها اثر میگذارد حضور ناخالصیهای باقیمانده است. CNT های تجاری با اسیدهای قوی سنتز میشوند و حاوی ۱۵-۴/۵٪ از فلزاتی مثل کبالت (Co)، آهن (Fe)، نیکل (Ni) و یتیم (Y) و ناخالصیهای دیگر هستند که ممکن است اثراتی سمی بر میکروبیها اعمال کنند (Kang et.al., 2007; Peterson et.al., 2014).

16

مکانیسم احتمالی دیگر مسمومیت زایی CNT، القای ROS است که مستقیماً با اندامکها برهمکنش کرده و موجب آسیب DNA میشود یا پروتئینها را غیرفعال میسازد که موجب آپوپتوز و مرگ سلولی میگردد (Jackson et.al., 2013). همچنین دیگر محققان، اثرات سمی متعددی از مواد کربنی بر باکتریهای خاک گزارش کرده اند. مثلاً Johansen و دیگران (۲۰۰۸) تنفس، زیست توده، و تنوع تمام باکتریها و تک یاختگان را در طی تماس با فولرین C_{60} در 0-50mg به ازای هر کیلوگرم خاک خشک ارزیابی کردند. نتایج بدست آمده پس از ۱۴ روز تماس با C_{60} ، یک کاهش ۳ برابر در تعداد باکتریهای با رشد سریع (ظاهر شونده ۳ روز پس از پلیت گذاری) نشان دادند در حالیکه جمعیت تک یاختگان در بالاترین غلظت فولرین، تنها در حد ناچیزی (و نه بطور عمده) تحت تاثیر قرار گرفته بود (Johansen et.al., 2008).

جدول ۳- اثرات مثبت / خنثی CNM ها بر میکروارگانیسمهای خاک

مرجع	CNM	ارگانیسم	آغشته سازی	اثر
Tong et.al., 2007	فولرین (C_{60})	جوامع میکروبی	$1\mu g$ و $1000\mu g(C_{60})/g$	بدون اثر بر ساختار، عملکرد و فعالیت آنزیمی
Nyberg et.al., 2008	فولرین (C_{60})	جوامع میکروبی	تا 50000 mg/kg	بدون اثر چشمگیر بر فعالیت جمعیت میکروبی
Shresiha et.al., 2013	MWCNT	جوامع میکروبی	10-100 mg/kg 10000 mg/kg	بدون اثرات مشهود بر ترکیب میکروبی خاک و فعالیتهای آنزیمی در غلظتهای پایینتر کاهش فراوانی گونه های باکتریایی منتخب
Wang et.al., 2013	گرافن اکسید	باکتریهای اکسید کننده غیرهوازی آمونیوم	0.1 g/l 0.06-0.1mg/ml	افزایش فعالیت ۱۰ درصدی باکتریهای بیهوازی اکسید کننده آمونیوم افزایش تولید پروتئین و کربوهیدرات
Cordeiro et.al., 2014	فولرین (C_{60})	کلونی باکتریایی گرم منفی	0.01, 0.1 , 1 mg/L	بدون تغییری در رشد کلونیهها پس از ۲۴ ساعت تماس

جدول ۴- اثرات منفی CNM ها بر میکروارگانیسمهای خاک

مرجع	CNM	ارگانیسم	آغشته سازی	اثر
Kang et.al., 2007	SWNTs	اشرشیاکلی	$1 - 50\mu g/ml$	ویژگیهای ضد میکروبی قوی
Fang et.al., 2007	تجمعات (C_{60})	باسیلوس سابتیلیس (گرم مثبت) و سودوموناس پوتیدا (گرم منفی)	0.01 mg/l	مقدار بسیار متاثر اسیدهای چرب شاخه دار ایزو و آنتی ایزو در باسیلوس سابتیلیس (گرم مثبت)
Johansen et.al., 2008	فولرین (C_{60})	جمعیت میکروبی و تک یاختگان	0-50 mg/kg	نتایج پس از ۱۴ روز یک کاهش ۳ برابر در تعداد باکتریهای با رشد سریع نشان دادند. هیچ تغییر قابل توجهی در جمعیت تک یاختگان مشاهده نشد.

فعالیت ضدباکتریایی بیشتری برای باکتریهای گرم مثبت در حضور SCNT پراکنده در مقایسه با توده های متراکم آن ثبت گردید.	5 g/ml	اشرشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزای گرم منفی، و استافیلوکوکوس آئروس و باسیلوس سابیتیلیس گرم مثبت	SWCNT پراکنده و کلوخه های SWCNT در محلول نمکی	Liu et.al., 2009
کاهش فعالیت آنزیمی پس از ۳۰ دقیقه انکوباسیون کاهش زیست توده میکروبی و فعالیت آنزیمی خارج سلولی (تا ۵۰٪)	0, 50, 500, 5000 $\mu g/g$	جمعیت میکروبی	MWCNT	Chung et.al., 2011
تغییر دما و سطوح انتقال فاز اسیدهای چرب غیراشباع در سودوموناس پوتیدا (گرم منفی) دوزهای بالاتر، بیشترین تلفات زیست توده را در مدت ۳ روز نشان میدادند و جمعیت قارچ حتی پس از ۱۴ روز قابل بازیابی نبود.	0.5 mg/l	جمعیت باکتری و قارچ	SWCNT عاملدار شده با کربوکسیل	Rodrigues et.al., 2013
کاهش زیست توده گروههای میکروبی و جمعیت قارچها	0.03-1 mg/g	باکتریهای گرم مثبت و گرم منفی، و جمعیت قارچ	SWCNT	Jin et.al., 2014
کاهش ۵۰٪ فعالیت آنزیمی پس از ۲۱ روز انکوباسیون	0.5-1 mg/kg	جوامع میکروبی/ آنزیمهای خاک	گرافن اکسید	Chung et.al., 2015
ترکیب جمعیت باکتری تحت تاثیر قرار گرفت اما پس از ۸ هفته بازیابی شد.	0-5000 mg/kg	جوامع میکروبی	MWCNTهای خام و آغشته به اسید یا عاملدار شده	Korfahl et.al., 2015

Fang و دیگران (۲۰۰۷) نشان دادند که 0.1mg/l از توده های متراکم C_{60} در آب تا حد زیادی مقدار اسید چرب شاخه دار ایزو و آنتی ایزو را از ۵/۸٪ به ۳۱/۵٪ و از ۱۲/۹٪ به ۳۲/۳٪ در ب.سابیتیلیس (گرم مثبت) افزایش میدهد که نشان دهنده سیالیت غشا بعنوان یک پاسخ سازش به C_{60} میباشد. بعبارت دیگر، $C_{60} - aq$ با غلظت 0.5mg/L موجب تغییر دماهای گذار فاز و مقادیر اسیدهای چرب موجود در غشای باکتری پ.پوتیدا (گرم منفی) میگردد. Rodrigues و دیگران (۲۰۱۳) اثر SWCNTهای عاملدار شده با کربوکسیل را بر اجتماعات قارچی و میکروبی گزارش کرده اند. خاک مورد نظر با 0, 250, 500 mg/kg از SWCNT عاملدار به مدت ۱۴ روز اصلاح شد و جمعیت میکروارگانیسمها در طول زمان مورد پایش قرار گرفت. محققان گزارش کردند که پس از سه روز، تعداد واحدهای تشکیل دهنده کلونی (CFU) تا حد زیادی کم میشود اما جمعیت پس از ۱۴ روز به حالت اول بازمیگردد. بعبارت دیگر، دوزهای بالاتر SWNT میزان افت مشابهی را در زیست توده در مدت ۳ روز نشان دادند و جمعیت قارچها حتی پس از ۱۴ روز احیا نشد. همچنین Jin و دیگران (۲۰۱۴) نشان دادند که در غلظتهای نسبتاً پایین (0.03-1 mg/g)، زیست توده باکتریهای گرم مثبت و گرم منفی و نیز جمعیت قارچها یک همبستگی منفی با غلظت SWCNT در خاک نشان داده اند. همچنین محققان در یک مطالعه سه هفته ای گزارش کردند که SWCNTها بغلت مساحت سطح بزرگتر لوله های تک جداره، یک پاسخ مسمومیت مشابه با MWCNTها اما در غلظت ۵ برابر کمتر ایجاد میکنند (Jin et.al., 2013). Chung و

دیگران (۲۰۱۱) اثر MWCNT بر جمعیت میکروبی آغشته به $0.50, 500, 5000 \mu\text{g/g MWCNT}$ را در دو نوع خاک مختلف (لومی شنی و شنی لومی) به مدت ۳۰ دقیقه و ۴، ۱ و ۱۱ روز بررسی کردند. فعالیت آنزیمی در مدت ۳۰ دقیقه انکوباسیون کاهش یافت و برای اکثر آنزیمها، این کاهش تا ۱۱ روز ادامه داشت. در هر دو خاک، زیست توده میکروبی و فعالیت آنزیمی برون سلولی (تا ۵۰٪) کاهش یافت و میزان کاهش در غلظتهای آغشتگی بالاتر ($500.5000 \mu\text{g/g}$) چشمگیرتر بود. اخیراً Kerfahi و دیگران (۲۰۱۵) اثرات MWCNTهای خام و عاملدار ($0-5000 \text{ mg/kg}$) بر باکتریهای خاک را بررسی کردند. محققان گزارش کردند که در مدت ۲ هفته، ترکیب جمعیت باکتری خاک تحت تاثیر بالاترین غلظت fMWCNT قرار گرفته است ولی پس از ۸ هفته، تنوع باکتریایی تحت تاثیر هیچ نوع نانولوله ای قرار نمیگیرد. محققان این اثر اولیه را به ماهیت اسیدی fMWCNT نسبت دادند که موجب کاهش PH خاک در غلظتهای بالاتر میشد و متعاقباً جوامع باکتریایی خاک را (بطور موقت) تغییر میداد (Kerfahi et.al., 2015). Chung و دیگران (۲۰۱۵) اثر $0.5-1 \text{ mg/kg GO}$ را مطالعه کرده و یک کاهش ۵۰ درصدی در فعالیت آنزیمهای اصلی خاک مثل زایلوسیداز، α -N-β-استیل گلوکز آمینیداز و فسفاتاز پس از ۲۱ روز گزارش کردند. مسلماً مطالعات چاپ شده نشان میدهند که CNMها تاثیر منفی چشمگیری بر جمعیت میکروبی خاک دارند (شکل ۴). ولی اطلاعات محدودی درباره تاثیر گسترده تر این اثرات وارونه از جمله عواقب مرتبط با گونه های گیاهی همزیست یا رشد یافته در یک منطقه وجود دارند. همچنین شکل ۴ به کم و کاستیهای این مطالعات درباره جذب و نفوذ CNMها و نیز اثرات آنها بر جانداران خاکی اشاره میکند.

محدودیتها و چشم انداز آینده

شرایط رشد غیر وابسته به محیط زیست: با توجه به کاربردهای متنوع CNTها و گستره کاربرد آنها در کشاورزی، طراحی سناریوهای مواجهه واقعی برای بررسی سرنوشت و اثرات CNM ضرورت دارد. که شامل تست غلظتهای واقعی زیست محیطی تحت شرایط محیطی مرتبط میباشد. در بررسی مطالعات موجود، مشخص شده است که به دلایلی بدیهی، هیچ یک از این پارامترها محقق نشده اند. تا به امروز همچنان اطلاعات اندکی درباره نانومواد پخش شده در محیط زیست بدست آمده اند. مطالعات مدلسازی پیش بینی کرده اند که غلظت CNT در پساب خروجی تصفیه خانه های خلیج سانفرانسیسکو تقریباً $0.01 - 0.05 \mu\text{g/L}$ میباشد در حالیکه این غلظت در زیست-جامدات خشک از $0.05 \mu\text{g/kg}$ تا $0.1 \mu\text{g/kg}$ متغیر است (Keller et.al., 2013). Gottschalk و دیگران (۲۰۰۹) از یک تحلیل جریان مادی احتمالاتی مبتنی بر مدل استفاده کردند تا برآورد کنند که غلظت CNT در خاکهای آغشته به لجن در $0.4 \mu\text{g/kg}$ ، US. سایر مطالعات، غلظت زیست محیطی NMهای مازاد را پیش بینی کرده اند (Gottschalk et.al., 2009). این برآوردها با طیفی از غلظتهای پیش بینی شده CNTها در محیط زیست منطبق هستند. مهمتر اینکه، اکثر مطالعات نانومسمومیت شناسی موجود، از آندسته غلظتهای آغشته سازی استفاده کرده اند که بزرگی کمتری نسبت به آنچه اکنون پیش بینی شده است دارند. مثلاً محدوده غلظتهای پر کاربرد در مطالعات خاک، 10 mg/kg تا 5000 mg/kg هستند (De La Torre-Roche et.al., 2013; Shrestha et.al., 2013)؛ در حالیکه در مطالعات آبکشتی، غلظتها از $2.3 \mu\text{g/l}$ تا 5000 mg/l متغیرند (Canas et.al., 2008; Mondal et.al., 2011). گرچه چنین غلظتهای بالایی برای تحلیل تطبیقی مسمومیت ذاتی NM سودمند هستند داده ها غالباً برای برآوردهای گسترده تر خطر واقعی، متناسب نیستند. عامل گیج کننده مهم دیگر در مطالعات کنونی، کمبود مطالعات مبتنی بر خاک با توجه به سرنوشت و اثرات CNT هستند. برهمکنشهای پیچیده CNT با NOMها و یا آلاینده های خاک در بخشهای قبل گزارش شده اند و میتوانند تاثیر قابل توجهی بر سرنوشت، رفتار و مسمومیت این مواد در محیط زیست داشته باشند. از دیدگاه تحلیلی، تعیین CNMها در مقادیر بسیار ناچیز ($\mu\text{g/kg}$ ، $\mu\text{g/l}$) و غلظتهای زمینه ای بسیار بالای کربن آلی و سایر ترکیبات آلی / معدنی ناشی از NOMها بسیار دشوار است. همچنین فرایند جمع آوری، جابجایی و نگهداری نمونه میتواند موجب دستکاری و خطای اندازه گیری CNMها شود. بسیاری از مطالعات منتشر شده، از واژه CNT اولیه یا خام استفاده کرده اند که اهمیت هواز دگی و دگرگونی در خاک و نیز این واقعیت که CNTها در اکثر حوزه ها، جزئی از یک پلیمر یا فرمولاسیون پیچیده تر و بزرگتر هستند را مشخص نمیسازند. در واقع، تنها معدودی از مطالعات از CNT آغشته به اسید استفاده کرده اند که در صنعت کاربرد فراوانی دارد و انتظار میرود در محیطی که

برهمکنش بین خاک و جانداران رخ میدهد وجود داشته باشد (Kerfahi et.al., 2015). از آنجا که مطالعات آزمایشگاهی جدید احتمالاً به پیش بینیهایی غیردقیقی از سرنوشت و اثرات CNT منتهی خواهند شد ارزیابی تحت شرایط واقعی و در سناریوهای بیولوژیکی پیچیده تر و مرتبطتر برای سنجش دقیق خطر ناشی از CNT پراکنده در بسترهای کشاورزی ضرورت دارد.

عدم درک سازوکار: عجیب نیست که بازنگری ما از مطالعات موجود نشان داده است که اکثر پژوهشها درباره مسمومیت زایی CNM بر ارزیابی سراسر اثرات فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی متمرکز هستند. اثرات متقابل بین پارامترهای محیطی گوناگون (محیطهای رشد، زمان تماس، و اختلافات گیرنده/ گونه گیاهی) و CNMها (نوع، شرایط سنتز، و غلظت) پیچیده بوده و تلاش برای اثبات رویه های سازگار و گسترده نسبت به اثرات و سرنوشت مواد، دشوار است. همچنین اثرات تصنعی ناشی از آماده سازی، ذخیره، و یا طراحی آزمایشی نمونه با نتایج بدست آمده مخلوط شده و موجب تفسیر غیردقیق و سوگیری شده داده ها میشوند (Peterson et.al., 2014). مهمتر اینکه، پیشرفت ناچیزی در خصوص درک مکانیسمهای زمینه ای مسمومیت در تراز مولکولی/ ژنتیکی صورت گرفته است. دلایل کمبود مطالعات در این مقیاس، بشمار بوده و شامل (i) محدودیت فناوریهای موجود برای تشخیص CNMها در محیطهای رشد پیچیده، (ii) عدم دسترسی به تکنیکهای پایش درجای فوری برای ردیابی CNMها درون بافتهای زنده و مولفه های محیطی مختلف، (iii) ماهیت پیچیده، ناهمگن و ناسازگار ماتریس خاک، (iv) شناخت محدود توزیع CNMها در محیط زیست و (v) وابستگی گونه ها و شرایط رشد به مسمومیت القا شده با CNM هستند. همچنین در مدت زمان مواجهه در محیطهای رشد، ویژگیهای سطحی NM تغییر میکنند که بعدها موجب تغییر در زیست دسترس پذیری مادی و عواقب مسمومیت میگردد (Mukherjee et.al., 2014a,b; Servin et.al., 2015). از سوی دیگر، اثر مواد اولیه زراعی بر سنتز، ساختار و واکنشپذیری نانومواد همچنان مشخص نیست. گزارشات معدودی وجود دارند که در آنها عصاره های آلی برگرفته از گونه های زراعی، مثل علف و چای، بطور موفق بعنوان منابع کربنی جایگزین برای سنتز درجای سبز CNM استفاده شده اند (Ruan et.al., 2011; Jacob et.al., 2015). با این وجود، درک سازوکار این رویکرد از پایین به بالا، غالباً مجهول است و به بررسی بیشتری نیاز دارد.

سه شیوه مهم برای برهمکنش NMها تعریف شده است: (i) انحلال (Bandyopadhyay et.al., 2015)، (ii) تماس مستقیم (Zhao et.al., 2013, 2014) و (iii) جابجایی همزمان سایر آلاینده ها (De La Torre-Roche et.al., 2012, 2013; Lynch et.al., 2014). CNMهای اولیه نسبت به انحلال مقاوم هستند (Garner et.al., 2015) ولی CNMهای عاملدار مثل CNTهای کربوکسیله و C_{60} با احتمال بیشتری در محیطهای رشد حل میشوند (Kole et.al., 2013; Saxena et.al., 2014). فلزات سنگین سمی (مثل NI، Fe، Co) همراه با CNMها (غالباً CNTها) میتوانند کل پروفیل مسمومیت زایی را تغییر دهند (Liu et.al., 2007). از اینرو شناخت جامعی از سینتیک انحلال / تجزیه CNMها در محیط زیست برای درک مسیر سازوکار زمینه ای ضرورت دارد. همچنین مشخص شده است که تماس فیزیکی مستقیم، پارامترهای فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی گیاه مثل زیست توده، رشد، نرخ جوانه زنی، و تولید ROS را تغییر میدهد. سرانجام چندین مطالعه، تغییر در جذب/ مسمومیت آفتکش در گیاهان منطقه مثل کدو سبز، سویا، گوجه، کاهو و ... با میانجیگری CNM را شرح میدهند (De La Torre-Roche et.al., 2012; Hamdi et.al., 2015).

بر خلاف NMهای فلزی، روشهای تحلیلی معتبر بسیار معدودی برای تشخیص CNM در محیط زیست در دسترس هستند (Peterson et.al., 2015). غلظت محیطی CNMها تا حد $0.05\mu g/kg$ (et.al., 2011; Bandyopadhyay et.al., 2012a,b, 2013; Guo et.al., 2015) کاهش می یابد (Keller et.al., 2013). محققان از تکنیکهای تحلیلی گوناگونی مثل SEM، TEM، AFM و طیف بینی رامان برای تعیین حضور CNMها درون بافت گیاه استفاده میکنند. این تکنیکها میتوانند ترکیبات را تا مقیاس کوچکتر از نانومتر شناسایی کنند. ولی تکنیک تصویربرداری مثل TEM و SEM به آماده سازی وسیع نمونه (مثل استخراج فاز جامد، استخراج مایع-مایع، تثبیت، رنگ آمیزی و ...) نیاز دارند که مورفولوژی CNMهای منفرد یا خوشه های آن را تغییر میدهند (Peterson et.al., 2014). همچنین تکنیکهای تصویربرداری نرمتری مثل طیف بینی رامان (با لیزر طول موج بلند) موجب تغییر سطحی CNMها میشوند. بنابراین محدودیت فناوری بسیار مشهود است و لازمست

پیشرفت فناوریهای تصویربرداری بدون از دست رفتن رزولوشن کوچکتر از نانومتر و بدون نیاز به آماده سازی قبلی یا با آماده سازی اندک، بیشتر مورد توجه قرار گیرند.

نتیجه گیری: از مبحث فوق مشخص است که اثرات و سرنوشت CNM در محیط زیست بخوبی درک نشده است. مطالعات محدودی هم که در این زمینه انجام شده اند برای اکثر گونه ها، مختلط هستند و به دلایل بیشماری (مثل سناریوهای مواجهه مختلف، شرایط رشد، نوع، غلظت ذره، گونه های گیاهی)، اثرات مختلطی اعم از مثبت و منفی گزارش کرده اند. بدین ترتیب، ارزیابی دقیق و موثق خطر که قبل از کاربرد گسترده CNM ها در کشاورزی، ضروری است، با مبنای دانش کنونی ممکن نیست. تنها بررسیهای جامعی از مواجهه مزمن تحت سناریوهای زیست محیطی واقعی، چنین تلاشهایی را ممکن میسازند. همچنین تحقیقات آتی باید بر مطالعات تراز مولکولی / ژنتیکی در شرایط محیطی مربوطه تمرکز کنند. اطلاعات بدست آمده از کل آنالیزهای ژنوم / پروتئوم / متابولوم ارگانیسیمهای مختلف (ارگانیسیم الگو یا گونه زراعی) اثبات کرده اند که منبع معتبری برای سنجش خطرات تماس با CNM هستند و بطور بالقوه عوامل درگیر در مکانیسمهای پاسخ سلولی برای جذب و ذخیره را آشکار میکنند. اثرات CNM ها بر جمعیت باکتریایی خاک (بر حسب تغییر در فراوانی نسبی گونه های مختلف یا جداسازی سویه های مقاوم/ بسیار حساس) همراه با تعیین مشخصات موثرتر برهمکنشهای بین CNM ها و مواد آلی / معدنی موجود در خاک، اطلاعات بیشتری را به حوزه مرتبطتر یک سناریوی بیولوژیکی واقعی اضافه میکنند. این امر، ذاتاً پیچیدگی مطالعات را بیشتر کرده و همزمان از خلاء بین شرایط محیطی و آزمایشگاهی میکاهد.

REFERENCES

- Anjum, N.A.,Singh,N.,Singh,M.K.,Sayeed,I.,Duarte,A.C.,Pereira,E.,etal.
 (2014). Single-bilayergrapheneoxidesheetimpactsandunderlyingpotential
 mechanismmassessmentingerminatingfababean(Viciafabab L.). Sci.Total
 Environ. 472, 834–841.doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.018

- Anjum, N.A.,Singh,N.,Singh,M.K.,Shah,Z.A.,Duarte,A.C.,Pereira,E.,etal.
 (2013). Single-bilayergrapheneoxidesheettoleranceandglutathioneredox
 system significanceassessmentinfababean(*Vicia faba* L.). *J. Nanopart.Res.*
 15:1770. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.018
- Avanasi,R.,Jackson,W.A.,Sherwin,B.,Mudge,J.F.,andAnderson,T.A.(2014).
 C60 fullerene soilsorption.Biodegradation,andplantuptake. *Environ.Sci.*
Technol. 48, 2792–2797.doi:10.1021/es405306w
- Bandyopadhyay,S.,Peralta-Videa,J.R.,andGardea-Torresdey,J.L.(2013).
 Advancedanalyticaltechniquesforthemeasurementofnanomaterialsin
 food andagriculturalsamples:areview. *Environ.Eng.Sci.* 30, 118–125.doi:
 10.1089/ees.2012.0325
- Bandyopadhyay,S.,Peralta-Videa,J.R.,Hernandez-Viezcás,J.A.,
 Montes,M.O.,Keller,A.A.,andGardea-Torresdey,J.L.(2012a).
 Microscopicandspectroscopicmethodsappliedtothemeasurements of
 nanoparticlesintheenvironment. *Appl.Spectrosc.Rev.* 47, 180–206.doi:
 10.1080/05704928.2011.637186
- Bandyopadhyay,S.,Peralta-Videa,J.R.,Plascencia-Villa,G.,José-Yacamán,M.,
 and Gardea-Torresdey,J.L.(2012b).Comparativetoxicityassessment
 of CeO₂ and ZnO nanoparticlestowards *Sinorhizobium meliloti*, a
 symbiotic alfalfaassociatedbacterium:useofadvancedmicroscopic
 and spectroscopic techniques. *J. Hazard.Mater.* 241-242, 379–386.doi:
 10.1016/j.jhazmat.2012.09.056
- Bandyopadhyay,S.,Plascencia-Villa,G.,Mukherjee,A.,Rico,C.M.,José-
 Yacamán,M.,Peralta-Videa,J.R.,etal.(2015).Comparativephytotoxicity
 of ZnONPs,bulkZnO,andioniczincontothealfalfaplantssymbiotically
 associatedwith *Sinorhizobium meliloti* in soil. *Sci.TotalEnviron.* 515–516,
 60–69. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.014

- Baptista, F.R., Belhout, S.A., Giordani, S., and Quinn, S.J. (2015). Recent developments in carbon nanomaterials sensors. *Chem. Soc. Rev.* 44, 4433–4453. doi: 10.1039/c4cs00379a
- Bartelmeß, J., and Giordani, S. (2014). Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 1980–1998. doi: 10.3762/bjnano.5.207
- Basch, E., Gabardi, S., and Ulbricht, C. (2003). Bitter melon (*Momordica charantia*): a review of efficacy and safety. *Am. J. Health Syst. Pharm.* 60, 356–359.
- Begum, P., and Fugetsu, B. (2013). Induction of cell death by graphene in *Arabidopsis thaliana* (Columbia ecotype) T87 cell suspensions. *J. Hazard. Mater.* 260, 1032–1041. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.06.063
- Begum, P., Ikhtari, R., and Fugetsu, B. (2011). Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce. *Carbon* 49, 3907–3919. doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.029
- Bello, D., Wardle, B.L., Yamamoto, N., de Villoria, R.G., Garcia, E.J., Hart, A.J., et al. (2009). Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. *J. Nanopart. Res.* 11, 231–249. doi: 10.1007/s11051-008-9499-4
- Benn, T.M., Westerhoff, P., and Herckes, P. (2011). Detection of fullerenes (C₆₀ and C₇₀) in commercial cosmetics. *Environ. Pollut.* 159, 1334–1342. doi: 10.1016/j.envpol.2011.01.018
- Bennett, S.W., Adeleye, A., Ji, Z., and Keller, A.A. (2013). Stability, metal leaching, photoactivity and toxicity in freshwater systems of commercial single wall carbon nanotubes. *Water Res.* 47, 4074–4085. doi: 10.1016/j.watres.2012.12.039
- Bergmann, C.P., and Machado, F. (2015). Carbon Nanomaterials as Adsorbents for

- Environmental and Biological Applications (Berlin: Springer), 1–122.
- Canas, J.E., Long, M., Nations, S., Vadan, R., Dai, L., Luo, M., et al. (2008). Effect of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1922–1931. doi: 10.1897/08-117.1
- Cha, C., Shin, S.R., Annabi, N., Dokmeci, M.R., and Khademhosseini, A. (2013). Carbon-based nanomaterials: multifunctional materials for biomedical engineering. *ACS Nano* 7, 2891–2897. doi: 10.1021/nl401196a
- Chichiricò, G., and Poma, A. (2015). Penetration and toxicity of nanomaterials in higher plants. *Nanomaterials* 5, 851–873. doi: 10.3390/nano5020851
- Chung, H., Kim, M.J., Ko, K., Kim, J.H., Kwon, H.A., Hong, I., et al. (2015). Effect of graphene oxides on soil enzyme activity and microbial biomass. *Sci. Total Environ.* 514, 307–313. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.077
- Chung, H., Son, Y., Yoon, T.K., Kim, S., and Kim, W. (2011). The effect of multi-walled carbon nanotubes on soil microbial activity. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 569–575. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.01.004
- Cordeiro, L.F., Marques, B.F., Kist, L.W., Bogo, M.R., Lopez, G., Pagano, G., et al. (2014). Toxicity of fullerene and nanosilver nanomaterials against bacteria associated to the body surface of the estuarine worm *Laonereis acuta* (Polychaeta: Nereididae). *Mar. Environ. Res.* 99, 52–59. doi: 10.1016/j.marenvres.2014.05.011
- De La Torre-Roche, R., Hawthorne, J., Deng, Y., Xing, B., Cai, W., Newman, L.A., et al. (2012). Fullerene-enhanced accumulation of p,p'-DDE in agricultural crop species. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9315–9323. doi: 10.1021/es301982w
- De La Torre-Roche, R., Hawthorne, J., Deng, Y., Xing, B., Cai, W., Newman, L.A., et al. (2013). Multi-walled carbon nanotubes and C₆₀ fullerenes differentially impact the accumulation of weathered pesticides in four agricultural plants.

Environ.Sci.Technol. 47, 12539–12547.doi:10.1021/es4034809

De Volder,M.F.,Tawfick,S.H.,Baughman,R.H.,andHart,A.J.(2013).Carbon nanotubes:presentandfuturecommercialapplications. Science 339, 535–539. doi: 10.1126/science.1222453

Dinesh,R.,Anandaraj,M.,Srinivasan,V.,andHamza,S.(2012).Engineered nanoparticlesinthesoilandtheirpotentialimplicationstomicrobialactivity.

Geoderma 173–174, 19–27.doi:10.1016/j.geoderma.2011.12.018

Fang,J.,Lyon,D.Y.,Wiesner,M.R.,Dong,J.,andAlvarez,P.J.(2007).

Effectofafullerenewatersuspensiononbacterialphospholipidsand membrane phasebehavior. Environ.Sci.Technol. 41, 2636–2642.doi:10.1021/es062181w

Garner,K.L.,Suh,S.,Lenihan,H.S.,andKeller,A.A.(2015).Speciessensitivity distributions forengineerednanomaterials. Environ.Sci.Technol. 49, 5753–5759. doi:10.1021/acs.est.5b00081

Georgakilas,V.,Perman,J.A.,Tucek,J.,andZboril,R.(2015).broadfamily of carbonnanoallotropes:classification,chemistry,andapplications of fullerenes,carbonds,nanotubes,graphene,nanodiamonds,and combined superstructures. Chem.Rev. 115, 4744–4822.doi:10.1021/cr500304f

Ghosh,M.,Bhadra,S.,Adegoke,A.,Bandyopadhyay,M.,andMukherjee,A. (2015). MWCNTuptakein Allium cepa root cellsinducescytotoxicand genotoxic responsesandresultsinDNAhyper-methylation. Mutat.Res. 774, 49–58. doi:10.1016/j.mrfmmm.2015.03.004

Gottschalk,F.,Sonderer,T.,Scholz,R.W.,andNowack,B.(2009).Modeled environmentalconcentrationsofengineerednanomaterials(TiO(2),ZnO,Ag, CNT,Fullerenes)fordifferentregions. Environ.Sci.Technol. 43, 9216–9222. doi: 10.1021/es9015553

- Guo, H.,Zhang,Z.,Xing,B.,Mukherjee,A.,Musante,C.,White,J.C.,etal.
 (2015). Analysisofsilvernanoparticlesinantimicrobialproductsusingsurface-enhancedramanspectroscopy(SERS). Environ.Sci.Technol. 49, 4317–4324.
 doi: 10.1021/acs.est.5b00370
- Hamdi,H.,DeLaTorre-Roche,R.,Hawthorne,J.,andWhite,J.C.(2015).Impact
 of non-functionalizedandamino-functionalizedmultiwallcarbonnanotubes
 on pesticideuptakebylettuce(Lactucasativa L.). Nanotoxicology 9, 172–180.
 doi: 10.3109/17435390.2014.907456
- Hong,G.,Diao,S.,Antaris,A.L.,andDai,H.(2015).Carbonnanomaterialsfor
 biologicalimagingandnanomedicinaltherapy. Chem.Rev. 115, 10816–10906.
 doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00008
- Hu, X.,Kang,J.,Lu,K.,Zhou,R.,Mu,L.,andZhou,Q.(2014).Graphene
 oxide amplifiesthephytotoxicityofarsenicinwheat. Sci.Rep. 4:6122. doi:
 10.1038/srep06122
- Hurt,R.H.,Monthieux,M.,andKane,A.(2006).Toxicologyofcarbon
 nanomaterials: status,trends,andperspectivesonthespecialissue. Carbon 44,
 1028–1033. doi:10.1016/j.carbon.2005.12.023
- Husen, A.,andSiddiqi,K.S.(2014).Carbonandfullerenenanomaterialsinplant
 system. J. Nanobiotechnol. 12:16. doi:10.1186/1477-3155-12-16
- Hyung,H.,Fortner,J.D.,Hughes,J.B.,andKim,J.H.(2007).Naturalorganic
 matter stabilizescarbonnanotubesintheaqueousphase. Environ.Sci.Technol.
 41, 179–184.doi:10.1021/es061817g
- 14 February 2016 | Volume7 | Article 172
- Mukherjee etal. Carbon NanomaterialsinAgriculture:ACriticalReview
- Hyung,H.,andKim,J.H.(2008).Naturalorganicmatter(NOM)adsorptionto
 multi-walled carbonnanotubes:effectofNOMcharacteristicsandwaterquality
 parameters. Environ.Sci.Technol. 42, 4416–4421.doi:10.1021/es702916h

- Jackson, P., Jacobsen, N. R., Baun, A., Birkedal, R., Kuhnel, D., Jensen, K. A., et al. (2013). Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes. *Chem. Cent. J.* 7:154. doi:10.1186/1752-153X-7-154
- Jacob, M. V., Rawat, R. S., Ouyang, B., Bazaka, K., Kumar, D. S., Taguchi, D., et al. (2015). Catalyst-free plasma enhanced growth of graphene from sustainable sources. *Nano Lett.* 15, 5702–5708. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01363
- Jin, L., Son, Y., Deforest, J. L., Kang, Y. J., Kim, W., and Chung, H. (2014). Single-walled carbon nanotubes alter soil microbial community composition. *Sci. Total Environ.* 466–467, 533–538. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.035
- Jin, L., Son, Y., Yoon, T. K., Kang, Y. J., Kim, W., and Chung, H. (2013). High concentration of single-walled carbon nanotubes lowers soil enzyme activity and microbial biomass. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 88, 9–15. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.10.031
- Johansen, A., Pedersen, A. L., Jensen, K. A., Karlson, U., Hansen, B. M., Scott-Fordsmand, J. J., et al. (2008). Effects of C₆₀ fullerene nanoparticles on soil bacteria and protozoans. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1895–1903. doi:10.1897/07-375.1
- Kang, S., Pinault, M., Pfefferle, L. D., and Elimelech, M. (2007). Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir* 23, 8670–8673. doi:10.1021/la701067r
- Keller, A. A., McFerran, S., Lazareva, A., and Suh, S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanopart. Res.* 15:1692. doi:10.1007/s11051-013-1692-4
- Kennedy, A. C., and Smith, K. L. (1995). Soil microbial diversity and the sustainability of agricultural soils. *Plant Soil* 170, 75–86. doi:10.1007/bf02183056
- Kerfahi, D., Tripathi, B. M., Singh, D., Kim, H., Lee, S., Lee, J., et al.

- (2015). Effectsoffunctionalizedanddrawmulti-walledcarbonnanotubes on soilbacterialcommunitycomposition. PLoS ONE 10:e0123042. doi: 10.1371/journal.pone.0123042
- Khodakovskaya,M.,Dervishi,E.,Mahmood,M.,Xu,Y.,Li,Z.,Watanabe,F., et al.(2009).Carbonnanotubesareabletopenetratplantseedcoatand dramaticallyaffectseedgerminationandplantgrowth. ACSNano 3, 3221–3227. doi: 10.1021/nn900887m
- Khodakovskaya,M.V.,DeSilva,K.,Biris,A.S.,Dervishi,E.,andVillagarcia,H. (2012). Carbonnanotubesinducegrowthenhancementoftobaccocells. ACS Nano 6, 2128–2135.doi:10.1021/nn204643g
- Khodakovskaya,M.V.,DeSilva,K.,Nedosekin,D.A.,Dervishi,E.,Biris, A. S.,Shashkov,E.V.,etal.(2011).Complexgenetic,photothermal,and photoacousticanalysisofnanoparticle-plantinteractions. Proc. Natl.Acad.Sci. U.S.A. 108, 1028–1033.doi:10.1073/pnas.1008856108
- Khot,L.R.,Sankaran,S.,Maja,J.M.,Ehsani,R.,andSchuster,E.W. (2012). Applicationsofnanomaterialsinagriculturalproductionandcrop protection:areview. Crop Protect. 35, 64–70.doi:10.1016/j.cropro.2012. 01.007
- Kole,C.,Kole,P.,Randunu,K.M.,Choudhary,P.,Podila,R.,Ke,P.C.,etal.(2013). Nanobiotechnologycanboostcropproductionandquality:firstevidence from increasedplantbiomass,fruityieldandphytomedicinecontentinbitter melon (Momordicacharantia). BMCBiotechnol. 13:37. doi:10.1186/1472- 6750-13-37
- Lahiani,M.H.,Chen,J.,Irin,F.,Puretzky,A.A.,Green,M.J.,andKhodakovskaya, M. V.(2015).Interactionofcarbonnanohornswithplants:uptakeand biologicaleffects. Carbon 81, 607–619.doi:10.1016/j.carbon.2014.09.095
- Lahiani,M.H.,Dervishi,E.,Chen,J.,Nima,Z.,Gaume,A.,Biris,A.S.,etal.

- (2013). Impact of carbon nanotube exposure to seeds of valuable crops. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 7965–7973. doi:10.1021/am402052x
- Lecoanet, H.F., Bottero, J. Y., and Wiesner, M.R. (2004). Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5164–5169. doi:10.1021/es0352303
- Lin, D., and Xing, B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environ. Pollut.* 150, 243–250. doi: 10.1016/j.envpol.2007.01.016
- Lin, S., Reppert, J., Hu, Q., Hudson, J.S., Reid, M.L., Ratnikova, T.A., et al. (2009). Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants. *Small* 5, 1128–1132. doi:10.1002/smll.200801556
- Liu, Q., Chen, B., Wang, Q., Shi, X., Xiao, Z., Lin, J., et al. (2009). Carbon nanotubes as molecular transporters for walled plant cells. *Nano Lett.* 9, 1007–1010. doi: 10.1021/nl803083u
- Liu, Q., Zhang, X., Zhao, Y., Lin, J., Shu, C., Wang, C., et al. (2013). Fullerene-INDUCED increase of glycosyl residue on living plant cell wall. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7490–7498. doi:10.1021/es4010224
- Liu, X., Gurel, V., Morris, D., Murray, D.W., Zhitkovich, A., Kane, A.B., et al. (2007). Bioavailability of nickel in single-wall carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 19, 2790–2796. doi:10.1002/adma.200602696
- Lynch, I., Weiss, C., and Valsami-Jones, E. (2014). A strategy for grouping of nanomaterials based on key physico-chemical descriptors as a basis for safer-by-design NMs. *Nano Today* 9, 266–270. doi:10.1016/j.nantod.2014.05.001
- Ma, X., and Wang, C. (2010). Fullerene nanoparticles affect the fate and uptake of trichloroethylene in phytoremediation systems. *Environ. Eng. Sci.* 27, 989–992. doi: 10.1089/ees.2010.0141
- Mauter, M.S., and Elimelech, M. (2008). Environmental application of

carbon-basednanomaterials. Environ.Sci.Technol. 42, 5843–5859.doi:

10.1021/es8006904

Mondal,A.,Basu,R.,Das,S.,andNandy,P.(2011).Beneficialroleofcarbon nanotubesonmustardplantgrowth:anagriculturalprospect. J. Nanopart.Res. 13, 4519–4528.doi:10.1007/s11051-011-0406-z

Mueller,N.C.,Buha,J., Wang,J.,Ulrich,A.,andNowack,B.(2013).Modeling theflowsofengineerednanomaterialsduringwastehandling. Environ.Sci. 15, 251–259. doi:10.1039/C2EM30761H

Mukherjee,A.,Peralta- Vide,J.R.,Bandyopadhyay,S.,Rico,C.M.,Zhao,L.,and Gardea-Torresdey,J.L.(2014a).PhysiologicaleffectsofnanoparticulateZnO in greenpeas(Pisumsativum L.) cultivatedinsoil. Metallomics 6, 132–138.doi: 10.1039/c3mt00064h

Mukherjee,A.,Pokhrel,S.,Bandyopadhyay,S.,Mädler,L.,Peralta- Vide,J.R., and Gardea-Torresdey,J.L.(2014b).Asoilmediatedphyto-toxicological study ofiron-dopedzinc-oxidenanoparticles(Fe@ZnO)ingreenpeas (Pisumsativum L.). Chem.Eng.J. 258, 394–401.doi:10.1016/j.cej.2014.06.112

Ng,T.B.,Chan,W.Y.,andYeung,H.W.(1992).Proteinswithabortifacient, ribosome inactivating,immunomodulatory,antitumorandanti-AIDSactivities from Cucurbitaceaeplants. Gen. Pharmacol. 23, 575–590.doi:10.1016/0306-3623(92)90131-3

Nowack,B.,David,R.M.,Fissan,H.,Morris,H.,Shatkin,J.A.,Stintz,M.,etal. (2013). Potentialreleasescenariosforcarbonnanotubesusedincomposites. Environ.Int. 59, 1–11.doi:10.1016/j.envint.2013.04.003

Nyberg,L.,Turco,R.F.,andNies,L.(2008).Assessingtheimpactofnanomaterials on anaerobicmicrobialcommunities. Environ.Sci.Technol. 42, 1938–1943.doi: 10.1021/es072018g

- Ogura, I., Kotake, M., Hashimoto, N., Gotoh, K., and Kishimoto, A. (2013). Release characteristics of single-wall carbon nanotubes during manufacturing and handling. *J. Phys.* 429, 012057.
- Petersen, E. J., Henry, T. B., Zhao, J., Maccuspie, R. I., Kirschling, T. L., Dobrovolskaia, M. A., et al. (2014). Identification and avoidance of potential artifacts and misinterpretations in nanomaterial ecotoxicity measurements. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4226–4246. doi:10.1021/es4052999
- Petersen, E. J., Pinto, R. A., Landrum, P. F., and Weber, J. W. Jr. (2009). Influence of carbon nanotubes on pyrene bioaccumulation from contaminated soils by earthworms. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4181–4187. doi:10.1021/es803023a
- Petersen, E. J., Zhang, L., Mattison, N. T., O'carroll, D. M., Whelton, A. J., Uddin, N., et al. (2011). Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9837–9856. doi:10.1021/es201579y
- Raman, A., and Lau, C. (1996). Anti-diabetic properties and phytochemistry of *Momordica charantia* L. (Cucurbitaceae). *Phytomedicine* 2, 349–362. doi:10.1016/S0944-7113(96)80080-8
- Rasool, K., and Lee, D. S. (2015). Influence of multi-walled carbon nanotubes on anaerobic biological sulfate reduction processes. *J. Nanoelectronics Optoelectronics* 10, 485–489. doi:10.1166/jno.2015.1787
- Rodrigues, D. F., Jaisi, D. P., and Elimelech, M. (2013). Toxicity of functionalized single-walled carbon nanotubes on soil microbial communities: implications for nutrient cycling in soil. *Environ. Sci. Technol.* 47, 625–633. doi:10.1021/es304002q
- 15 February 2016 | Volume 7 | Article 172
- Mukherjee et al. Carbon Nanomaterials in Agriculture: A Critical Review

- Ruan, G.,Sun,Z.,Peng,Z.,andTour,J.M.(2011).GrowthofGraphenefromFood, Insects,andWaste. ACSNano 5, 7601–7607.doi:10.1021/nn202625c
- Samaj,J.,Baluska,F.,Voigt,B.,Schlicht,M.,Volkman,D.,andMenzel,D.(2004). Endocytosis, actincytoskeleton,andsignaling. Plant Physiol. 135, 1150–1161. doi: 10.1104/pp.104.040683
- Saxena,M.,Maity,S.,andSarkar,S.(2014).Carbonnanoparticlesin‘biochar’ boost wheat(*Triticumaestivum*) plantgrowth. RSC Adv. 4:39948. doi: 10.1039/c4ra06535b
- Serag,M.F.,Kaji,N.,Tokeshi,M.,andBaba,Y.(2015).“Carbonnanotubes and modernnanoagriculture,”in NanotechnologyandPlantSciences, edsH. Manzer,H.Mohamed,andM.Firoz(Berlin:SpringerInternationalPublishing), 183–201.
- Servin,A.,Elmer,W.,Mukherjee,A.,DeLaTorre-Roche,R.,Hamdi,H.,White, J. C.,etal.(2015).Areviewoftheuseofengineerednanomaterialsto suppressplantdiseaseandenhancecropyield. J. Nanopart.Res. 17:92. doi: 10.1007/s11051-015-2907-7
- Sharon,M.,andSharon,M.(2010). CarbonNanoFormsandApplications. New York, NY:McGrawHillProfessional.
- Shrestha,B.,Acosta-Martinez,V.,Cox,S.B.,Green,M.J.,Li,S.,andCanas-Carrell, J. E.(2013).Anevaluationoftheimpactofmultiwalledcarbonnanotubeson soil microbialcommunitystructureandfunctioning. J. Hazard.Mater. 261, 188–197. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.031
- Simonet,B.M.,andValcarcel,M.(2009).Monitoringnanoparticlesinthe environment. Anal. Bioanal.Chem. 393, 17–21.doi:10.1007/s00216-008-2484-z
- Sonkar,S.K.,Roy,M.,Babar,D.G.,andSarkar,S.(2012).Watersolublecarbon nano-onions fromwoodwoolassgrowthpromotersforgramplants. Nanoscale

4:7670. doi:10.1039/c2nr32408c

Srivastava, V., Gusain, D., and Sharma, Y. C. (2015). Critical review on the toxicity of some widely used engineered nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 6209–6233. doi:10.1021/acs.iecr.5b01610

Stampoulis, D., Sinha, S. K., and White, J. C. (2009). Assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9473–9479. doi: 10.1021/es901695c

Sun, T. Y., Gottschalk, F., Hungerbühler, K., and Nowack, B. (2014). Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* 185, 69–76. doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.004

Tiwari, D. K., Dasgupta-Schubert, N., Villaseñor Cendejas, L. M., Villegas, J., Carreto Montoya, L., and Borjas García, S. E. (2013). Interfacing carbon nanotubes (CNT) with plants: enhancement of growth, water and ionic nutrient uptake in maize (*Zeamays*) and implications for nanoagriculture. *Appl. Nanosci.* 4, 577–591. doi:10.1007/s13204-013-0236-7

Tong, Z., Bischoff, M., Nies, L., Applegate, B., and Turco, R. F. (2007). Impact of fullerene (C60) on a soil microbial community. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2985–2991. doi:10.1021/es061953l

Tong, Z., Bischoff, M., Nies, L. F., Myer, P., Applegate, B., and Turco, R. F. (2012). Response of soil microorganisms to as-produced and functionalized single-wall carbon nanotubes (SWNTs). *Environ. Sci. Technol.* 46, 13471–13479. doi: 10.1021/es303251r

Tripathi, S., and Sarkar, S. (2014). Influence of water-soluble carbon dots on the growth of wheat plant. *Appl. Nanosci.* 5, 609–616. doi:10.1007/s13204-014-0355-9

Tripathi, S., Sonkar, S. K., and Sarkar, S. (2011). Growth stimulation of gram (*Cicer*

arietinum) plant by water soluble carbon nanotubes. *Nanoscale* 3, 1176–1181.

doi: 10.1039/c0nr00722f

Wang, D., Wang, G., Zhang, G., Xu, X., and Yang, F. (2013). Using graphene oxide to enhance the activity of an ammonia bacteria for nitrogen removal. *Bioresour. Technol.* 131, 527–530. doi:10.1016/j.biortech.2013.

01.099

Wang, X., Han, H., Liu, X., Gu, X., Chen, K., and Lu, D. (2012).

Multi-walled carbon nanotubes can enhance root elongation of wheat (*Triticum aestivum*) plants. *J. Nanopart. Res.* 14:841. doi:10.1007/s11051-012-0841-5

Wild, E., and Jones, K. C. (2009). Novel method for the direct visualization of in vivo nanomaterials and chemical interactions in plants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5290–5294. doi:10.1021/es900065h

Xu, J., Tomimoto, H., and Nakayama, T. (2011). What is inside carbon nanohorn aggregates? *Carbon* 49, 2074–2078. doi:10.1016/j.carbon.2011.01.042

Yang, W., Ratinac, K. R., Ringer, S. P., Thordarson, P., Gooding, J. J., and Braet, F. (2010). Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene? *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 2114–2138. doi:10.1002/anie.200903463

Zhang, L., Petersen, E. J., Zhang, W., Chen, Y., Cabrera, M., and Huang, Q. (2012). Interactions of ¹⁴C-labeled multi-walled carbon nanotubes with soil minerals in water. *Environ. Pollut.* 166, 75–81. doi:10.1016/j.envpol.2012.03.008

Zhang, M., Gao, B., Chen, J., and Li, Y. (2015). Effects of graphene on seed germination and seedling growth. *J. Nanopart. Res.* 17:78. doi:10.1007/s11051-015-2885-9

Zhao,L.,Hernandez-Viezcas,J.A.,Peralta-Videa,J.R.,Bandyopadhyay,S.,

Peng,B.,Munoz,B.,etal.(2013).ZnOnanoparticlefateinsoil
 and zincbioaccumulationincornplants(Zeamays) influenced
 by alginate. Environ.Sci. 15, 260–266.doi:10.1039/c2em3
 0610g

Zhao,L.,Peralta-Videa,J.R.,Peng,B.,Bandyopadhyay,S.,Corral-Diaz,B.,Osuna-
 Avila,P.,etal.(2014).).AlginatemodifiesthephysiologicalimpactofCeO₂
 nanoparticlesincornseedlingscultivatedinsoil. J. Environ.Sci. 26, 382–389.
 doi: 10.1016/S1001-0742(13)60559-8

Zheng,X.,Su,Y.,Chen,Y.,Wan,R.,Li,M.,Wei,Y.,etal.(2014).
 Carboxyl-modifiedsingle-walledcarbonnanotubesnegativelyaffectbacterial
 growthanddenitrificationactivity. Sci.Rep. 4:5653. doi:10.1038/srep0
 5653

Conflict ofInterestStatement: Theauthorsdeclarethattheresearchwas
 conducted intheabsenceofanycommercialorfinancialrelationshipsthatcould
 be construedasapotentialconflictointerest.

Copyright©2016Mukherjee,Majumdar,Servin,Pagano,DhankherandWhite.

Thisisanopen-accessarticledistributedunderthetermsofthe Creative Commons
 Attribution License (CCBY). Theuse,distributionorreproductioninotherforums
 is permitted,providedtheoriginalauthor(s)orlicensorarecreditedandthatthe
 originalpublicationinthisjournaliscited,inaccordancewithacceptedacademic
 practice.Nouse,distributionorreproductionispermittedwhichdoesnotcomply