



بررسی برخی کاربردهای فناوری نانو و نانو حسگرهای زیستی در کشاورزی و صنایع غذایی

علیرضا کشاورز¹، سعید پرهوده²، احمد ناصری جزه³

1- دانشگاه صنعتی شیراز (keshavarz@sutech.ac.ir)، 2- دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی

شیراز (saeed.parhoodeh@scu.ac.ir)، 3- دانشگاه پیام نور شیراز (nassa9@gmail.com)

چکیده

در این مقاله برخی کاربردهای فناوری نانو در حوزه های زراعت، اصلاح نباتات، تولید سموم و کود، گیاه پزشکی و آبیاری و نقش فناوری نانو در بازیافت مواد باقیمانده از محصولات کشاورزی و تبدیل آنها به انرژی و یا مواد شیمیایی صنعتی بررسی می گردد. همچنین در مورد کاربردهای نانو حسگرهای زیستی که شامل ترکیبات زیستی همچون یک سلول، آنزیم و یا آنتی بادی متصل به یک مبدل انرژی هستند و می توانند در همان مراحل ابتدایی ورود بیماری به گیاه، آن را شناسایی و تغییرات ایجاد شده در محیط اطراف خود را گزارش کنند مطالبی ارائه می گردد.

واژه های کلیدی: نانو تکنولوژی، کشاورزی دقیق، اصلاح نباتات، نانو حسگرها

مقدمه

نانوتکنولوژی در کنار بیوتکنولوژی، فناوری هسته ای و فناوری اطلاعات به عنوان تکنولوژی قرن 21 محسوب می شود و توانسته است سایر علوم را تحت تاثیر خود قرار دهد. کاربرد فناوری نانو در کشاورزی و صنایع غذایی، اولین بار در نقشه راه وزارت کشاورزی آمریکا در سپتامبر 2003 مورد بحث قرار گرفت. نانوتکنولوژی در بخش کشاورزی آمریکا در سال 2004 نسبت به سال 2003 از رشدی 900 درصدی برخوردار بوده و از 30 مارس 2006 تاکنون از 160 پروژه ارائه شده به بانک اطلاعات آمریکا، 14 مورد آن در ارتباط با فناوری نانو در کشاورزی بوده است. با توجه به این اهمیت، فناوری نانو توانایی به فعل رساندن پتانسیل های بالقوه کشاورزی در بسیاری از کشورهای در حال توسعه از جمله ایران را داراست. با این وجود ممکن است در نگاه اول چگونگی به کارگیری این فناوری در کلیه شاخه های کشاورزی تا حدودی مبهم به نظر رسد. فناوری نانو هیچ زمینه علمی را به حال خود رها نکرده است. علوم کشاورزی نیز از این قاعده جدا نیستند. تا به حال کاربردهای متعددی از فناوری نانو در کشاورزی، صنایع غذایی و علوم دامی مطرح شده است. رابطه میان فناوری نانو و علوم کشاورزی در زمینه های زیر قابل بررسی است:

1- نیاز به امنیت در کشاورزی و سیستم های تغذیه ای

2- ایجاد سیستم های هوشمند برای پیشگیری و درمان بیماریهای گیاهی

3- خلق وسایل جدید برای پیشرفت در تحقیقات بیولوژی و سلولی

4- بازیافت ضایعات حاصل از محصولات کشاورزی



طبق آخرین گزارش سازمان ملل متحد، حدود 800 میلیون نفر از جمعیت جهان دچار فقر غذایی هستند، شمار افراد قرار گرفته در زیر خط فقر (از نظر تامین انرژی مورد نیاز روزانه ی بدن) روز به روز در حال افزایش است. جدیدترین پیش بینی ها حاکی از آن است که این آمار تا سال 2020 میلادی به رقمی بالغ بر یک میلیارد نفر خواهد رسید و این بدان معناست که حفظ نوع بشر در بلند مدت و نجات خیل عظیم انسان ها از خطر گرسنگی، نیازمند توجه ویژه ی متخصصان و سیاستمداران امروز جهان به توسعه ی پایدار و همه جانبه ی صنعت کشاورزی است. در چند دهه ی اخیر ورود نسل اول فناوری ها به عرصه ی کشاورزی، منجر به وقوع انقلاب سبز و گذر از کشاورزی سنتی به کشاورزی صنعتی گردید، در این دوره افزایش چشمگیری در کیفیت و کمیت محصولات کشاورزی صورت گرفت که البته در کنار آن استفاده ی بی رویه از منابع مشکلاتی را نیز در پی داشت. اکنون با گذشت سالها از وقوع انقلاب سبز و کاهش مجدد نسبت رشد تولیدات کشاورزی به جمعیت جهان، لزوم به کارگیری فناوری های جدید در صنعت کشاورزی پیش از هر زمان دیگری آشکار است (1-7).

در این بین فناوری نانو به عنوان یک فناوری بین رشته ای و پیشتاز رفع مشکلات و کمبودها در بسیاری از عرصه های علمی و صنعتی، به خوبی جایگاه خود را در علوم کشاورزی و صنایع وابسته آن به اثبات رسانیده است. فناوری نانو کاربرد های وسیعی در همه مراحل تولید، فراوری، نگهداری، بسته بندی و انتقال تولیدات کشاورزی دارد. ورود فناوری نانو به صنعت کشاورزی و صنایع غذایی متضمن افزایش میزان تولیدات و کیفیت آن ها، در کنار حفظ محیط زیست و منابع کره ی زمین می باشد. در ادامه نگاهی دقیق تر به کاربرد های گسترده ی فناوری نانو در هریک از زیر شاخه های صنعت کشاورزی داریم.

1- کشاورزی دقیق (خاص مکانی)

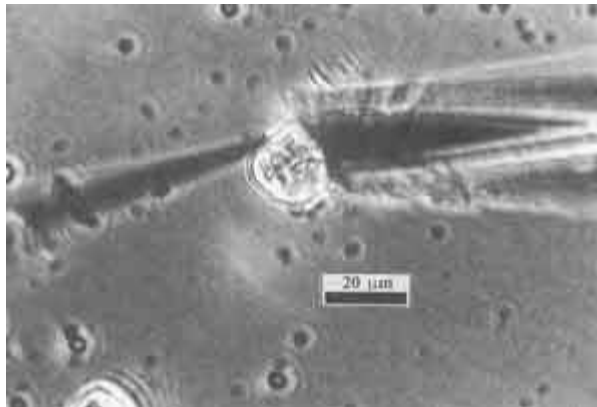
بطور کلی کشاورزی دقیق یک نوع نگرش جدید در مدیریت مزرعه است. کشاورزی دقیق که همواره آرزوی دیرینه بوده است، کمک می کند که بتوان با کمترین ورودی (کودها، آفت کش ها، علف کش ها و...) بیشترین خروجی (عملکرد محصولات) را به دست آورد؛ این هدف با بررسی متغیرهای محیطی و عملکردهای هدفمند قابل دستیابی است. در کشاورزی دقیق با استفاده از رایانه ها، سیستم های ماهواره ای مکان یاب جهانی (GPS) و دستگاه های حسگر کنترل از راه دور، می توان در مورد کیفیت رشد محصولات کشاورزی، تشخیص دقیق طبیعت منطقه و مشکلات آن، تصمیم صحیح گرفت. می توان به گونه ای تنظیم کرد که این کار علاوه بر کاهش هزینه، به کاهش ضایعات کشاورزی کمک کرده، آلودگی محیط زیست را به حداقل برساند. حسگرهای کوچک و سیستم های کنترل و پایش که با کمک فناوری نانو ساخته شده اند، می توانند تأثیر مهمی بر این شیوه جدید کشاورزی داشته باشند. یکی از نقش های اصلی ابزارهای مبتنی بر فناوری نانو، افزایش استفاده از حسگرهای خودکاری است که برای کنترل بلادرنگ به دستگاه های GPS متصل می شوند. این نانوحسگرها می توانند در سراسر کشتزار پخش شده و شرایط خاک و رویش محصول را کنترل و تنظیم کنند. در حال حاضر از حسگرهای بی سیم در بخش های خاصی از آمریکا و استرالیا استفاده می شود. ایجاد گلخانه های کم هزینه تر با هدف صرفه جویی در مصرف انرژی و دوام بیشتر در برابر رطوبت ساختارهای نانویی می توانند گلخانه هایی در حجم کم اما انبوه پدید آورند که تقریباً با اندازه ای برابر 10 درصد کل مزارع زیر کشت در حال حاضر، می توانند جمعیت کنونی جهان را تغذیه نمایند. در این صورت میلیونها هکتار از زمین های کشاورزی به محیط های طبیعی برای سکونت حیوانات در سراسر جهان باز گردانده می شوند.



اجتماع فناوری های نانو و بیو در حسگرها، ابزاری را خواهد ساخت که قادر به عکس العمل سریع در مقابل تغییرات محیطی باشد (12-8).

1-1- حسگرهای زیستی

با ظهور حسگرها و ورود آنها به عرصه تجزیه گونه های بیوشیمیایی، راهکار دیگری برای کنترل کیفیت درمان بیماران فراهم شد. این حسگرها که به طور الکتروشیمیایی کار می کنند و هنوز هم کاربردهای بسیاری دارند، به لحاظ ابعاد نسبتاً بزرگی که دارند عموماً در سنجش های خارج از بدن مورد استفاده قرار می گیرند و در اندازه گیری میزان چربی و رطوبت پوست، میزان تعریق بدن و... به کار می روند. با پیشرفت علوم و فناوری، بشر موفق به ساخت میکرو حسگرهای زیستی شد. از این ابزار در واکنش های بیوشیمیایی انجام شده در سطح الکتروود و ثبت میزان جریان یا دنبال کردن تغییرات پتانسیل بهره گیری می شود و این عوامل به غلظت گونه مورد نظر ارتباط داده می شوند. به عنوان نمونه ای از کارهای انجام شده در این سطح، می توان به سنجش میزان اپی نفرین توسط سلول آدرنال اشاره کرد که تصویر میکروسکوپی آن در شکل 1 نشان داده شده است. در این شکل دو الکتروود رشته کربنی را ملاحظه می کنیم که در مجاورت سلول مجزائی از غده فوق کلیوی واقع شده است (16-13).



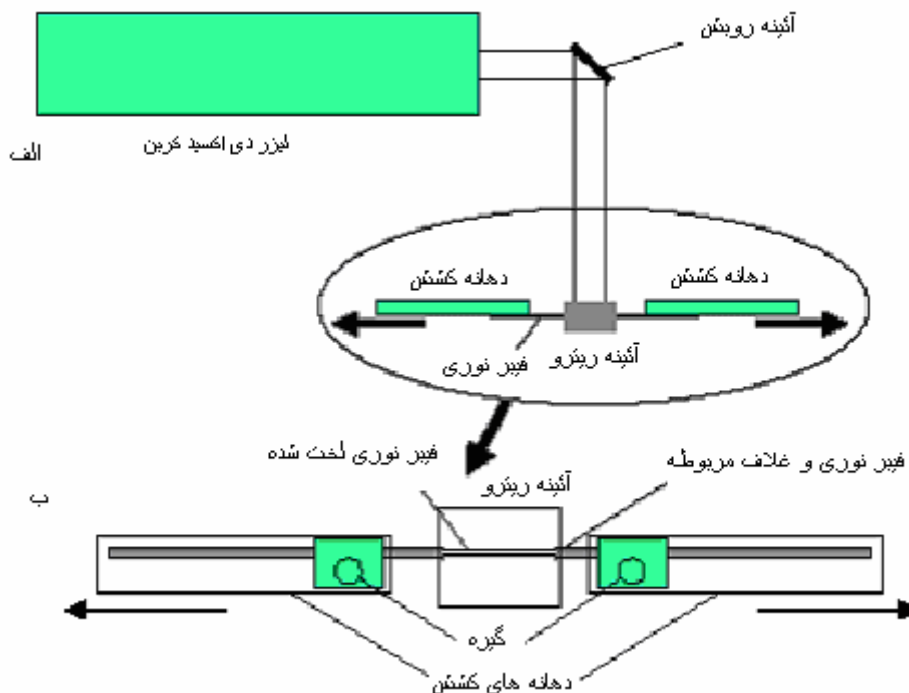
شکل 1: تصویری از دو الکتروود رشته کربنی که در مجاورت سلول آدرنال قرار گرفته اند

1-2- نانو حسگرهای زیستی

با ورود علوم و فناوری نانو و فراهم شدن امکان ساخت الکترودهایی در مقیاس بسیار کوچک، ساخت حسگرهای نانومتری نیز میسر شد. این حسگرها به لحاظ دارا بودن سایز نانومتری و کاربردهای زیستی، نانوبیوسنسور (نانوحسگر زیستی) نامگذاری شدند. نانوحسگرهای زیستی الکترودهای بسیار کوچکی در اندازه نانومتری و ابعاد سلولی هستند که از طریق تثبیت آنزیم های خاصی روی سطح آنها، نسبت به تشخیص گونه های شیمیایی یا بیولوژیک مورد نظر در سلول ها حساس شده اند. از این حسگرها برای آشکارسازی و تعیین مقدار گونه ها در سیستم های بیولوژیک استفاده می شود. این تکنیک، روش بسیار مفیدی در تشخیص عبور بعضی ملکول ها از دیواره یا غشای سلولی است.

1-3- تولید نانو حسگرهای زیستی نوری

برای تهیه این فیبر به عنوان نوک حسگر، می توانیم از دستگاه های مورد استفاده برای کشش فیبرهای نوری استفاده نماییم (شکل 2).



شکل 2: الف - شیوه کشیدن فیبر برای ساخت نانوفیبرها از نمای بالا ب - نمای جانبی از یک فیبر کشیده شده

در این دستگاه از لیزر دی اکسید کربن گرم کردن فیبر و از وسیله ای برای کشش فیبر در جهت محور اصلی آن استفاده می شود. محققان موفق شده اند با تغییر دما و میزان نیروی کششی اعمال شده به فیبر، نوک هایی برای حسگرهای زیستی بسازند که قطرشان بین 20 تا 500 نانومتر است (شکل 3). این تکنیک سرعت بالا (حدود 3 ثانیه) و روند تولید نسبتاً ساده ای دارد.



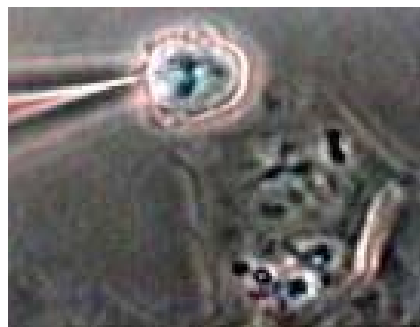
شکل 3 - تصویر یک نانوفیبر تولید شده به شیوه کشش لیزری

4-1- کاربرد حسگرهای زیستی

کاوشگر حسگرهای ساخته شده به این روش، می تواند بدون آسیب رساندن به غشای سلولی، به آن وارد شود و برای مطالعات بیوملکولی و بالینی مورد استفاده قرار گیرد (شکل 4). به طور کلی، مجموعه یک نانوحسگر زیستی، از یک ملکول گیرنده زیستی (مثل DNA یا پادتن) تشکیل شده که بر روی یک فیبر بسیار نازک نشانده شده است. از این



مجموعه می‌توان به عنوان یک کاوشگر برای وارد کردن گونه‌ی خاصی به سلول استفاده کرد و با به‌کارگیری روش‌های متداول آمپرومتری به تجزیه‌ی گونه‌ها در داخل سلول پرداخت. روش آمپرومتری یکی از روش‌های الکتروشیمیایی است که در آن حداقل یکی از گونه‌های اولیه یا محصولات واکنش در سطح میکروالکترواد اکسیده — یا کاهشیده — می‌شود. با به‌کارگیری نانولوله‌ها یا نانوحامل‌ها می‌توان نانوحسگرهایی ساخت که آنقدر کوچک هستند که می‌توانند اندازه یک پروتئین و یا حتی مولکول‌های کوچک‌تر را محاسبه کنند. می‌توان نانوسطوح یا نانوذره‌هایی ساخت که قادرند در مقابل آلوده‌کننده‌هایی مثل باکتری‌ها، سیگنال‌الکتریکی و شیمیایی تولید کنند. دیگر نانوحسگرها با واکنش‌های آنزیمی یا به کمک درخت‌سان‌هایی که به مواد شیمیایی و پروتئین‌های هدف متصل می‌شوند، کار می‌کنند. با به‌کارگیری حسگرهای هوشمند در این شیوه کشاورزی، می‌توان میزان تولید را بالا برده و به کشاورزان در تصمیم‌گیری بهتر کمک کرد (17-18).



شکل 4. تصویر ورود یک نانوحسگر زیستی به درون یک سلول

2- کاربردهای نانو در اصلاح نباتات

1-2- انتقال ژن‌های مورد نظر به سلول‌های گیاهی با استفاده از نانومواد:

در این روش از سامانه‌ی رسانش نانوذرات طلای پوشیده با DNA یا RNA به داخل سلول استفاده می‌شود.

2-2- ساخت ابزارهای جدید برای بیولوژی سلولی و مولکولی:

این ابزارها جهت تعیین مولکول‌های خاص، شناسایی و جداسازی آن‌ها استفاده می‌شوند و کاربری بسیاری دارند که از این بین می‌توان به موارد زیر اشاره کرد؛

تکنولوژی و علم تولید مثل، اصلاح نژاد حیوانات و گیاهان، تبدیل ضایعات به انرژی و محصولات جانبی مفید و علم و تکنولوژی کودسازی و اصلاح بذر به شیوه اتمی

3- کاربردهای نانو در تولید سموم و کودهای موثر و کم‌خطر

روش‌های کنترل زیستی در حال حاضر بسیار هزینه‌بر هستند. در این روش‌ها کنترل آفت از طریق یکی از دشمنان طبیعی آن آفت صورت می‌گیرد. امروزه مصرف بی‌رویه آفت‌کش‌ها مشکلات زیادی را ایجاد کرده‌اند. این مشکلات شامل اثرات سوء بر سلامت انسان (ایجاد مسمومیت‌های حاد یا بیماری‌های مزمن)، تاثیر این مواد بر حشرات گرده افشان و حیوانات اهلی مزارع و همچنین ورود این مواد به آب و خاک و تاثیر مستقیم و غیر مستقیم آن در این نظام‌های زیستی می‌باشد. مصرف بی‌رویه آفت‌کش‌ها محصولات کشاورزی را نیز به منبع ذخیره سم تبدیل می‌کند. ذرات سموم کشاورزی به وسیله عواملی از قبیل باد، وارد هوا شده و با ورود به سیستم



تنفسی انسان، آن را در معرض انواع بیماری های استنشاقی قرار می دهد، تحولات نانوفناوری، با افزایش میزان سوددهی و کاهش عوارض سموم کشاورزی، معضلات ناشی از این سموم را رفع می کند و آنها را به محصولاتی کاملاً مفید تبدیل می کند. استفاده از سموم عمدتاً در زمانی صورت می گیرد که علائم آفت همچون تغییر رنگ برگ ها و اندام گیاهی قابل مشاهده باشند، در نتیجه با سریعترین اقدامات هم مقداری از محصول از بین می رود. نانو حسگرهای زیستی ابزارهایی هستند که به کمک آنها می توان در همان مراحل ابتدایی ورود بیماری آنها را شناسایی و در نتیجه برای کنترل آنها اقدام نمود. نانو حسگرها شامل ترکیبات زیستی همچون یک سلول، آنزیم و یا آنتی بادی متصل به یک مبدل انرژی هستند و قادرند تغییرات ایجاد شده در محیط اطراف خود را گزارش کنند. این گزارش توسط سیگنال هایی که مبدل انرژی متناسب با مقدار آلودگی تولید میکند، توسط گیرنده ها دریافت می شوند. بنابراین در صورت تجمع زیادی عامل بیماری در اطراف این حسگرها سیگنال هایی قوی فرستاده شده و حضور آلاینده ها در محیط در ظرف چند دقیقه قابل تشخیص است. این در حالی است که تشخیص بیماری با استفاده از روش های رایج به حداقل 48 ساعت زمان نیاز دارد.

فناوری نانو با استفاده از فرایندهای طبیعی زیستی، شیمیایی و فیزیکی در بازیافت مواد باقیمانده از محصولات کشاورزی و تبدیل آنها به انرژی و یا مواد شیمیایی صنعتی نیز نقش دارد. به طور مثال از زمان برداشت پنبه تا تولید پارچه بیش از 25% الیاف به ضایعات تبدیل می شوند. در دانشگاه کرنل در آمریکا روشی تحت عنوان «ریسندگی الکتریکی» ابداع شده که با استفاده از این روش از ضایعات پنبه محصولاتی مانند کلافهای پنبه و نخ البته با کیفیت پایین تر تولید میکنند. دانشمندان علوم پلیمر از این روش برای تولید نانو فیبرها از سلولز که 90% الیاف پنبه را تشکیل می دهد استفاده کرده اند و الیافی کمتر از 100 نانومتر تولید کرده اند که 1000 بار کوچکتر از الیاف فعلی است. یکی از کاربردهایی که برای این الیاف ریز سلولزی بیان شده جذب آفت کش ها و کودهای شیمیایی از محیط برای جلوگیری از ورود آنها به اکوسیستم و رها کردن مجدد این مواد در محیط در مواقع مورد نیاز است.

3-1- تولید سموم و کودهای شیمیایی با استفاده از نانوذرات و نانوکپسول ها:

این نسل از سموم و کود ها قابلیت رهایش کنترل شده یا تاخیری، جذب و تاثیرگذاری بیشتر و سازگاری با محیط زیست را دارا هستند.

3-2- تولید کریستالهای نانویی جهت افزایش کارایی استفاده از آفت کش ها:

استفاده از کریستالهای نانویی امکان کاربرد آفت کش ها با دُز های کمتر را فراهم می آورد و این یعنی به حداقل رساندن ورود این ترکیبات خطرناک به طبیعت.

3-3- تولید نانو کودها¹: این ترکیبات نانویی به سرعت و به صورت کامل جذب گیاه شده و به خوبی نیازها و کمبود های غذایی آن را مرتفع می سازد (19-20).

4- کاربردهای نانو در گیاه پزشکی

4-1- کنترل فعالیت های اجزای سلولی گیاهان بدون آسیب رسانی به آنها:

¹ Nanofertilizers



شیوه های کنونی برای بررسی سلول ها بسیار ابتدایی است و دانشمندان برای شناخت آنچه که در سلول اتفاق می افتد ناگزیرند سلول ها را از هم بشکافند و در این حال بسیاری از اطلاعات مهم مربوط به سیالهای درون سلول یا ارگانهای موجود در آن از بین می رود. پیشرفت های نانوفناوری بطور خاص مطالعات بنیادی زیست شناسی را تقویت خواهد کرد. محققان امیدوارند در آینده ای نه چندان دور با استفاده از نانوفناوری موفق شوند فعالیت اجزای هر سلول را تحت کنترل خود در آورند. هم اکنون گام های بلندی در این زمینه برداشته شده، به عنوان نمونه دانشمندان می توانند فعالیت پروتئین ها و مولکول D.N.A را در درون سلول کنترل کنند. به کمک نانوفناوری روش جدیدی برای بررسی بیان ژن و آنالیز mR.N.A سلولهای زنده بدون مرگ یا تخریب آنها با استفاده از میکروسکوب نیروی اتمی AFM ارائه شده است.

4-2- حسگرهای هوشمند و سیستم های حمل هوشمند به منظور ردیابی و مبارزه ی سریع و مفید با ویروس ها و سایر عوامل بیماریزا گیاهی به کار می روند.

4-3- تیمار مولکولی بیماریها، ردیابی سریع بیماریها، افزایش توانمندی گیاهان برای جذب مواد مورد نیاز

5- کاربردهای نانو در تصفیه آب و ادوات آبیاری

5-1- نمک زدایی و تصفیه ی اقتصادی تر آبها جهت شرب و کشاورزی:

سازمان ملل پیش بینی کرده که در سال 2025 میلادی، 48 کشور جهان (معادل 32% جمعیت جهان) دچار کمبود آب آشامیدنی و کشاورزی می شوند، تخلیص و نمک زدایی آب به کمک نانوفناوری از زمینه های مورد توجه در دفاع پیشگیرانه و امنیت زیست محیطی است. سامانه های نانویی طراحی شده می توانند آب دریا را با صرف انرژی 10 برابر کمتر از دستگاه اسمز معکوس، و 100 برابر کمتر از دستگاه تقطیر، نمک زدایی کنند. استفاده از نانو ذرات و نانوفیلترها امکان تصفیه و بهسازی آب را با سرعت و دقت بیشتر فراهم می کند همچنین استفاده از نانو فیلترها در حذف آلودگیهای میکروبی آب¹ کاربری گسترده ای دارد.

5-2- بی خطر ساختن مواد آلاینده آب و خاک و قابلیت بازیافت آنها

5-3- ساخت سوپر جاذبهای آب از پلیمرها و مواد کامپوزیت

این مواد به منظور ذخیره و حفظ رطوبت بیشتر در خاک طراحی گردیده اند و استفاده از آنها به ویژه در مناطق خشک و کم آب در افزایش میزان عملکرد بسیار مفید خواهد بود.

5-4- ساخت مواد پوششی جدید و کارا برای پوشش درون لوله های فلزی:

این مواد پوششی به منظور جلوگیری از خوردگی ناشی از سیالات و کاهش زبری جداره لوله ها به کار می روند.

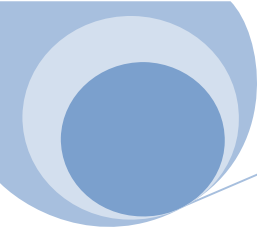
5-5- بکار گیری پلیمرها و مواد کامپوزیت برای تولید انواع قطره چکان:

قطره چکان های ساخته شده با این مواد قابلیت تنظیم دقیق فشار آب را دارند همچنین به واسطه ی نوع مواد اولیه ی مورد استفاده این قطره چکان ها نسبت به نفوذ ریشه گیاه مقاوم هستند (21-22).

نتایج

مجموعه ی یک نانوحسگر زیستی، از یک ملکول گیرنده ی زیستی (مثل DNA یا پادتن) تشکیل شده که بر روی یک فیبر بسیار نازک نشانده شده است. از این مجموعه می توان به عنوان یک کاوشگر برای وارد کردن گونه ی خاصی به

¹ Bioremediation



سلول استفاده کرد. با به کارگیری حسگرهای هوشمند در کشاورزی، می توان در همان مراحل ابتدایی ورود بیماری به گیاه، آن را شناسایی کرد همچنین می توان میزان تولید را بالا برده و به کشاورزان در تصمیم گیری بهتر کمک کرد.

منابع

- (1) <http://www.nanoclub.ir/>
- (2) <http://www.biodeliverysciences.com/>
- (3) <http://foodsci.rutgers.edu/caft/>
- (4) <http://www.buhlergroup.com/20809EN.htm>
- (5) <http://www.unilever.com/ourcompany/newsandmedia.../>
- (6) http://www.research.nestle.com/structure_network.../
- (7) <http://www.fcdf.nl/>
- (8) <http://www.engr.uiuc.edu/government/news/index.php?xId=065008480700>
- (9) <http://www.cargilldow.com/>
- (10) <http://www.degussa.com/downloads/en/pictures.../>
- (11) <http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/NEMS.html>
- (12) http://www.umich.edu/~koplab/bio_analytical_nanosensors.htm
- (13) Montelius, L. *Microelectronic Engineering* 53. (2000), pp. 521-524.
- (14) Brian, M. *Trends in Biotechnology*. (2000), vol. 18.
- (15) Malaquin, L. *Microelectronic Engineering* 73-74. (2004), pp. 887-892.
- (16) Shipway, E. *Chem. Phys. Chap.1*. (2000), p. 18.
- (17) Xia, Y. *Annu Rev. Mater. Sci.* 28. (1998), pp. 153-184.
- (18) Strom, A.J. *Appl. Phys. Lett.* 79. (2001), p. 3881.
- (19) Park, S.J. *Science* 295. (2002), p. 503.
- (20) Porath, D. *Nature* 403. (2000), p. 635.
- (21) Haes, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* 124. (2002), p. 10596.
- (22) Marie, R. *Microelectronic Engineering* 67-68. (2003), p. 893.