

TỔNG HỢP XANH NANO BẠC (AgNPs) TỪ DỊCH CHIẾT CHỨA ANTHOCYANINS VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH Pb(II), Zn(II)

Đến tòa soạn 18-03-2021

Trần Nguyễn An Sa, Đặng Tấn Hiệp

Trường Đại học công nghiệp thực phẩm TP. Hồ Chí Minh

Nguyễn Thị Kim Phụng

Viện Địa lý tài nguyên TP. Hồ Chí Minh

Phan Đình Tuấn

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. Hồ Chí Minh

SUMMARY

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES (AgNPs) USING EXTRACT OF ANTHOCYANINS AND APPLICATION IN ANALYSIS OF Pb(II), Zn(II)

In this study, silver nanoparticles (AgNPs) were bio-synthesized using extract of anthocyanin. The formation of silver nanoparticles (AgNPs) was confirmed by UV-visible spectroscopic analysis and recorded the localized surface plasmon resonance (SPR) at 420-446 nm. The hydrodynamic diameter (98.4 nm) was measured using the dynamic light scattering technique, was performed with a nanoparticle analyzer. Moreover, these green synthesized AgNPs were found to exhibit good sensing properties towards Zn^{2+} and Pb^{2+} ions in aqueous medium with $MDL_S = 0.036mM$, $LOQ = 0.111mM$ for Zn^{2+} and $MDL_S = 0.041mM$, $LOQ = 0.136 mM$ for Pb^{2+} .

Keywords: Silver nanoparticles, colorimetric sensors, ion Pb^{2+} , ion Zn^{2+} , anthocyanins.

1. MỞ ĐẦU

Nano bạc (AgNPs) là một trong những vật liệu kích thước nano, các hạt nano bạc thường có kích thước từ 1 đến 100 nm. Trong thời gian gần đây, nano bạc đã và đang được sử dụng rộng rãi trong một loạt các ứng dụng y sinh, bao gồm chẩn đoán, điều trị, dẫn truyền thuốc, phủ thiết bị y tế và chăm sóc sức khỏe cá nhân. Các nghiên cứu cho thấy, khi kích thước hạt giảm, tỉ lệ diện tích bề mặt trên thể tích của AgNPs tăng lên đáng kể, dẫn đến những thay đổi về tính chất vật lý, các đặc tính hóa học và sinh học, đặc biệt là hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm, kháng vi rút và chống viêm của các hạt nano bạc [1-3].

Bên cạnh ứng dụng trong y dược, AgNPs cũng có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác

nhau như vật lý, sinh học, khoa học vật liệu, hóa học... Đặc biệt là hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt, kích thước hạt AgNPs nhỏ ($\sim 10^{-9}$ m), nên AgNPs có một số tính chất quang, điện, nhiệt độc đáo như tính chất tán xạ và hấp thụ ánh sáng ở vùng UV/Vis. Do các đặc tính này, nên AgNPs còn được ứng dụng trong chế tạo các thiết bị quang học, cảm biến sinh học, cảm biến quang ứng dụng trong xác định các kim loại như Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} [4-10].

Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu để tổng hợp nano bạc như chiếu xạ, khử hóa học, khử sinh học, điện hóa, quang hóa... Tùy theo phương pháp tổng hợp mà kích thước, hình dạng, hình thái và độ ổn định của hệ nano bạc tạo thành cũng sẽ khác

nhau. Các phương pháp này có thể được phân thành ba loại lớn: tổng hợp vật lý, hóa học và sinh học (tổng hợp xanh). Trong đó, tổng hợp xanh (green synthesis) sử dụng chất khử từ thiên nhiên như các chiết xuất có nguồn gốc từ thực vật đã và đang được nghiên cứu rộng rãi trong tổng hợp nano bạc. Các chất chuyển hóa từ thực vật bao gồm terpenoid, polyphenol, đường, alkaloid, acid phenolic và protein đóng vai trò quan trọng trong việc khử các ion kim loại để hình thành các hạt nano. Trong đó, flavonoid là một nhóm lớn các hợp chất polyphenolic, bao gồm anthocyanin, isoflavonoid, flavonol, chalcone, flavone và flavanone, có thể tạo phức chelate và khử ion kim loại tạo thành các hạt nano bạc [11-28]. Các hợp chất hữu cơ có trong dịch chiết từ thực vật sẽ là chất khử để khử ion Ag^+ thành nano Ag đồng thời là chất ổn định tạo môi trường phân tán để các hạt AgNPs không bị keo tụ.

Tuy nhiên, việc sử dụng riêng anthocyanins được chiết xuất từ thực vật chưa được đề cập trong các báo cáo trước đây. Vì vậy, mục tiêu nghiên cứu của báo cáo này là hướng tới sử dụng chất khử thân thiện môi trường như anthocyanins (chiết xuất từ bắp cải tím) làm chất khử tổng hợp nano bạc và định hướng ứng dụng trong phân tích Pb(II) và Zn (II).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất, thiết bị

2.1.1. Nguyên liệu

Bắp cải tím được mua ở chợ Sơn Kỳ Tân Phú, thành phố Hồ Chí Minh. Mẫu nguyên liệu được xử lý sơ bộ bằng cách rửa sạch, cắt nhỏ và bảo quản trong điều kiện lạnh, tránh ánh sáng.

2.1.2. Hóa chất

Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này bao gồm: acid hydrochloric (Trung Quốc, 36-38%); natri hydroxid (Trung Quốc, 96%); kali hydroxid (Trung Quốc, 96%); acid citric (Trung Quốc, 99,5%); acid ascorbic (Trung Quốc, 98%); trisnatri citrate (Trung Quốc, 98%); natri acetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Trung Quốc, 99,5%), acid acetic (Trung Quốc, 99,5%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Pháp, 99,9%),

methanol (CH_3OH) (Pháp, 99,9%), diethyl ether (Trung Quốc, 98%), ethyl acetate (Trung Quốc, 98%).

Đệm pH = 1 (Kali chlorua 0,025 M): cân 1,86 g KCl vào cốc thủy tinh và thêm nước cất vào khoảng 980 mL, đo pH và chỉnh pH đến 1 ($\pm 0,05$) bằng HCl (khoảng 6,3 mL), định mức 1 L bằng nước cất [29].

Đệm pH = 4,5 (Natri acetat 0,4 M): cân 54,43 g CH_3COONa vào cốc thủy tinh và thêm nước cất vào khoảng 960 mL, đo pH và chỉnh pH đến 4,5 ($\pm 0,05$) bằng HCl (khoảng 20 mL), định mức 1 L bằng nước cất [29].

2.1.3. Thiết bị

Máy quang phổ hai chùm tia Jasco – double beam spectrophotometer model V530, với cell đo có chiều dài đường truyền 1 cm. Máy đo pH Handy Lab 100 (SI Analytics, Đức). Bể siêu âm Elmasonic S 100 H (Elma, Đức). Bể ổn nhiệt Menmert WNB22 (Mennert, Đức). Hệ thống cô quay chân không, Máy phân tích kích thước hạt SZ-100Z (DLS) 0.3nm-8.0 μm .

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp pH và sai xác định hàm lượng anthocyanin (AOAC 2005.02)

Theo AOAC 2005:02, anthocyanin có màu thay đổi theo pH, tại pH = 1 các anthocyanidin tồn tại ở dạng oxonium hoặc flavium có độ hấp thụ cực đại, và tại pH = 4,5 anthocyanidin tồn tại ở dạng carbinol không màu. Phổ hấp thụ của anthocyanin có cực đại hấp thụ ở 520 nm (đệm pH = 1 trong nước), độ hấp thụ tỉ lệ thuận với nồng độ anthocyanin có trong mẫu. Để xác định hàm lượng anthocyanin có trong dung dịch chiết, pha loãng dịch chiết anthocyan bằng đệm pH = 1 và đệm pH = 4,5 trong nước, đo độ hấp thụ A ở bước sóng hấp thụ cực đại, so với độ hấp thụ tại bước sóng 700 nm, hàm lượng anthocyanin được tính theo công thức (1) và (2) [29].

Hàm lượng anthocyanin trong nguyên liệu thô:

$$(\text{mg/g}) = \left(\frac{A}{\epsilon \times l} \times 100 \times M \right) \times f \times \frac{1}{m} \quad (1)$$

Nồng độ anthocyanin trong dịch chiết:

$$(\text{mg/mL}) = \left(\frac{A}{\epsilon \times l} \times 1000 \times M \right) \times f \times \frac{1}{V_m} \quad (2)$$

Trong đó: $A = (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH } 1,0} - (A_{520\text{nm}}$

– A_{700nm} pH 4,5; f: hệ số pha loãng, $l = 1\text{cm}$; M: KLPT của anthocyanin (449,2 g/mol); ε (hệ số hấp thụ phân tử mol) = $26\,900\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

2.2.2. Trích ly và tinh sạch anthocyanin

Anthocyanin được trích ly bằng phương pháp ngâm kết hợp đánh siêu âm trong điều kiện gia nhiệt.

Do mục tiêu trích ly là thu anthocyanin sử dụng trong tổng hợp nano Ag từ dung dịch AgNO_3 nên không thể sử dụng acid HCl như các nghiên cứu đã công bố [31-32], qui trình trích ly anthocyanin như sau: nguyên liệu bắp cải tím được rửa sạch, sau đó để ráo nước, xay nhuyễn, thêm dung môi methanol 20% và đánh siêu âm 30 phút ở nhiệt độ 60°C , tỉ lệ nguyên liệu/dung môi mỗi lần chiết là (1:5), lọc qua giấy lọc, thu lấy dịch trong.

Dịch chiết sau đó được xử lý bằng phương pháp chiết lỏng- lỏng với dung môi ether dầu hỏa và ethyl acetate. Dịch chiết chứa anthocyanin sau khi loại keo sẽ được cô quay loại dung môi, thu được cao thô chứa anthocyanin. Cao thô này sẽ được sử dụng để tổng hợp nano Ag với dung dịch AgNO_3

2.2.3. Tổng hợp nano bạc AgNPs

Qui trình tổng hợp như sau: hòa tan cao thô anthocyanin trong methanol, thêm dịch chứa anthocyanin vào 45 mL AgNO_3 1 mM, định mức 50 mL bằng nước cất đã loại ion. Các yếu tố khảo sát bao gồm: tỷ lệ dịch chiết, thời gian và điều kiện thực hiện phản ứng. Phổ hấp thụ UV/Vis, độ hấp thụ và kích thước hạt (phân tích kích thước hạt nano bạc thông qua thiết bị đo Horiba SZ-100) được dùng như là thông số kiểm soát quá trình thực nghiệm. Các yếu tố được khảo sát bằng phương pháp đơn yếu tố, các thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

2.2.4. Ứng dụng nano bạc AgNPs trong xác định Pb (II) và Zn (II)

Để đánh giá khả năng phát hiện ion kim loại Pb (II) và Zn (II) của dung dịch nano bạc tổng hợp từ AgNO_3 và dịch chiết chứa anthocyanin, các dung dịch chứa Pb^{2+} , Zn^{2+} với nồng độ khác nhau được thêm vào dung dịch AgNPs. Đo phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs trước và sau khi thêm Pb^{2+} , Zn^{2+} , đối sánh để đánh giá khả năng phản ứng. Đồng thời, xác định MDLs, LOQ và LOL cho từng trường hợp cụ thể theo US.EPA 2016 [30].

Các yếu tố khảo sát và đánh giá bao gồm: MDL, LOQ, LOL, (%) RSD, hiệu suất thu hồi

phương pháp, (%) độ lệch Bias. Trong đó, giới hạn phát hiện phương pháp (MDL_s) được US.EPA định nghĩa là nồng độ tối thiểu của một chất có thể được đo và cho kết quả với độ tin cậy 99%. Để xác định giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL), thực hiện các bước sau: (1) Pha dãy dung dịch chuẩn; (2) Pha dung dịch chuẩn có nồng độ nằm trong đường chuẩn, đo độ hấp thụ quang của dung dịch chuẩn từ 7 lần trở lên. (3) Thay A và đường chuẩn, tính nồng độ của dung dịch chuẩn và SD.

MDL được tính bằng công thức: $\text{MDL}_s = t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)} \times \text{SD}_s$ (3). Với MDL_s là giới hạn phát hiện phương pháp dựa trên mẫu chuẩn; $t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}$ là giá trị Student tương ứng với xác suất 99%; SD_s : Độ lệch chuẩn của các mẫu chuẩn được đo lặp lại nhiều lần.

MDL_s tính được phải thỏa điều kiện S/N phải nằm trong khoảng 3 – 5.

Giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị được xác định theo công thức sau: $\text{LOD} = 10 \times \text{SD}_s$ (2.3)

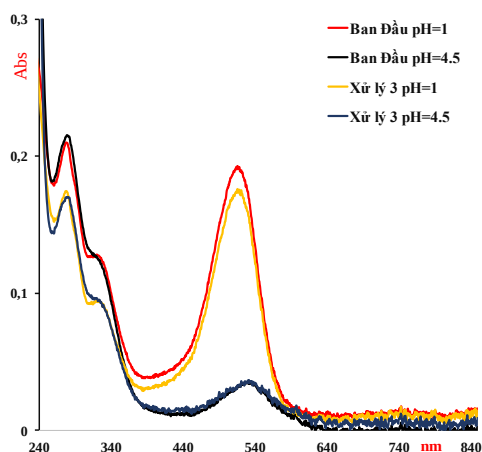
Khoảng tuyến tính (LOL) được tính từ LOQ đến nồng độ lớn nhất sao cho phương trình hồi qui tuyến tính $A = f(C)$ có $r \geq 0.99$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Trích ly và tinh sạch anthocyanin

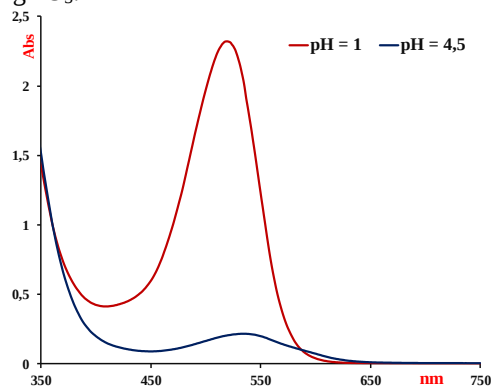
Các yếu tố ảnh hưởng đến qui trình trích ly anthocyanin từ bắp cải tím đã được khảo sát bao gồm: điều kiện xử lý mẫu ban đầu, dung môi chiết, tỉ lệ methanol: nước và điều kiện trích ly. Kết quả thu được qui trình trích ly có kết hợp đánh siêu âm với các thông số tối ưu như sau: dung môi methanol 20%, đánh siêu âm 30 phút ở nhiệt độ 60°C , tỉ lệ nguyên liệu/dung môi mỗi lần chiết là (1:5). Hiệu suất trích ly ở điều kiện tối ưu là $(0,994 \pm 0,010)\%$. Hiệu suất này thấp hơn so với các báo cáo đã công bố về trích ly anthocyanin trong bắp cải tím. Điều này được giải thích do qui trình đề xuất không sử dụng HCl, vì HCl sẽ phản ứng tạo tủa AgCl , ảnh hưởng qui trình tổng hợp nano bạc.

Dịch chiết sau đó được xử lý bằng phương pháp chiết lỏng- lỏng với dung môi ether dầu hỏa và ethyl acetate. Kết quả phổ hấp thụ ở Hình 1 cho thấy quá trình xử lý đã loại được các thành phần keo không phân cực trong dịch chiết.



Hình 1. Kết quả phổ đồ dịch chiết anthocyanin trước và sau xử lý

Dịch chiết chứa anthocyanin sau khi tinh sạch sẽ được cô quay loại dung môi, thu được cao chiết anthocyanin tinh khiết. Kết quả phổ hấp thụ của cao anthocyanin pha loãng bằng đệm pH = 1 và pH = 4,5 như Hình 2. Kết quả phân tích hàm lượng anthocyanin trong cao thô là $(1,905 \pm 0,012)$ mM. Cao thô này sẽ được sử dụng để tổng hợp nano Ag với dung dịch AgNO_3 .

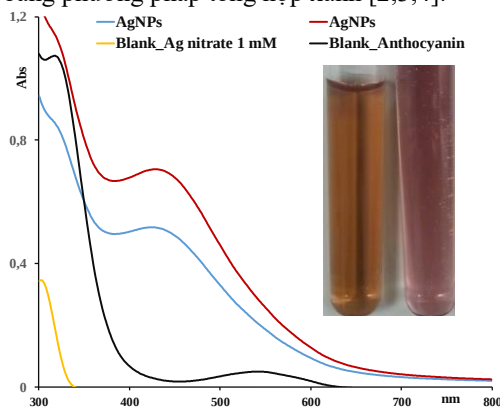


Hình 2. Kết quả phổ đồ dịch chiết anthocyanin tinh sạch ở pH = 1 và 4,5

3.2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp AgNPs từ AgNO_3 và anthocyanin

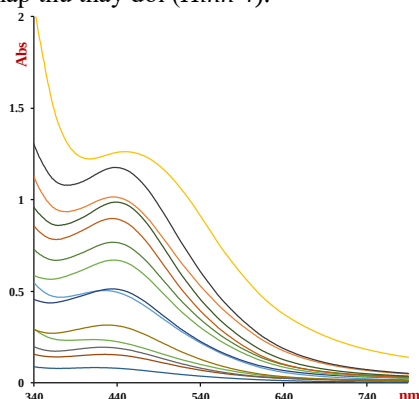
Kết quả khảo sát khi thêm 10 μL anthocyanin vào 45 mL AgNO_3 1 mM, định mức 50 mL bằng nước cất đã loại ion, để yên 24 giờ ở 25°C , đối sánh giữa mẫu không thêm và mẫu có thêm dung dịch AgNO_3 1mM nhận thấy có sự thay đổi màu ở mẫu có thêm dung dịch AgNO_3 , dung dịch chuyển từ màu hồng nhạt sang nâu nhạt (Hình 3). Sự thay đổi màu là do sự khử các ion Ag^+ dưới tác dụng của chất khử anthocyanin tạo ra Ag^0 . Sau đó, các nguyên tử này kết hợp với nhau tạo thành các hạt keo Ag^0 có kích thước nano nên màu dung dịch nano

bạc có màu nâu đậm hơn so với màu của anthocyanin (màu hồng nhạt). Kết quả đối sánh phổ hấp thụ UV/Vis giữa mẫu blank (10 μL anthocyanin pha loãng trong 50 mL nước), dung dịch AgNO_3 1mM và dung dịch gồm anthocyanin và AgNO_3 ở Hình 3 cho thấy có xuất hiện đỉnh hấp thụ ở bước sóng 425 nm với cường độ cao, tương ứng với hiện tượng cộng hưởng plasmon (SPR) trên bề mặt của kim loại bạc, qua đó chứng tỏ sự hình thành của các hạt keo nano. Kết quả nghiên cứu tương thích với các báo cáo đã công bố về tổng hợp nano Ag bằng phương pháp tổng hợp xanh [2,3,4].



Hình 3. Kết quả phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs đối sánh các mẫu blank

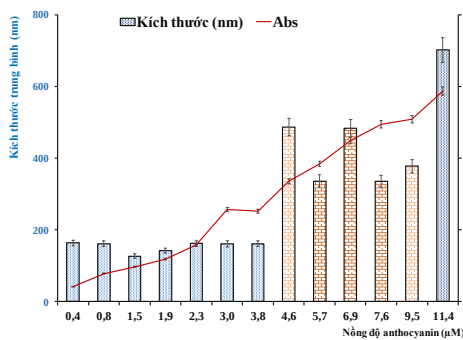
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ anthocyanin đến phổ hấp thụ UV/Vis của AgNPs tạo thành cho thấy khi tăng nồng độ anthocyanin, cực đại hấp thụ không thay đổi (dao động trong khoảng 420 – 446 nm), nhưng độ hấp thụ thay đổi (Hình 4).



Hình 4. Kết quả phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs (thay đổi nồng độ anthocyanin)

Kết quả khảo sát (Hình 5) cho thấy độ hấp thụ và kích thước hạt tăng khi tăng nồng độ anthocyanin. Nếu xét theo kích thước hạt thì nồng độ anthocyanin trong khoảng 0,4 | 3,8 $\mu\text{mol/L}$ là phù hợp, các hạt AgNPs có kích

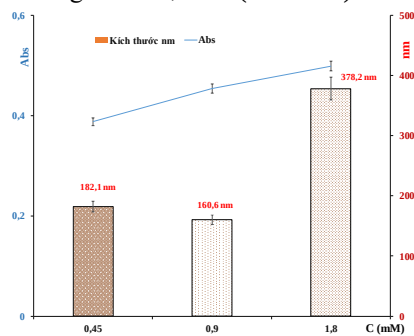
thước trung bình trong khoảng 130 | 160 nm. Nếu xét theo độ hấp thu và kích thước hạt thì anthocyanin có khoảng nồng độ từ 3,0 -3,8 $\mu\text{mol/L}$ là phù hợp vì có kích thước nhỏ thì độ hấp thu cao hơn so với các trường hợp khác. Kích thước hạt nano Ag tăng tương ứng độ hấp thu Abs tăng, điều này được giải thích do hiện tượng cộng hưởng plasmon trên bề mặt của kim loại bạc, nếu tiếp tục tăng nồng độ anthocyanin, có hiện tượng lắng các hạt Ag, điều này có thể giải thích là do hệ phân tán bị phá vỡ, các hạt kết tụ lại tạo hạt lớn và sa lắng.



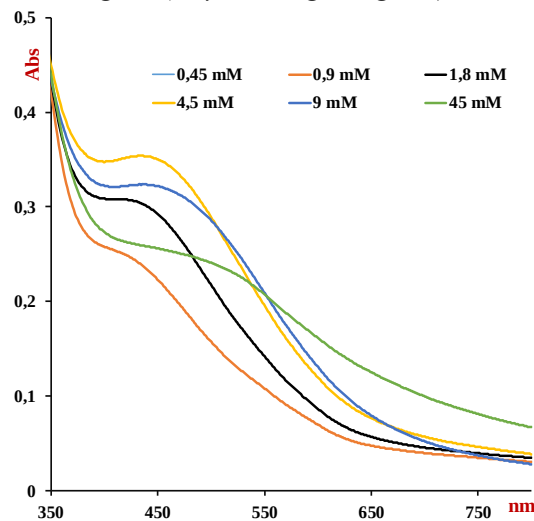
Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ anthocyanin đến độ hấp thu và kích thước hạt AgNPs

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ AgNO_3 cho thấy độ hấp thu và kích thước hạt tăng khi tăng nồng độ AgNO_3 tăng, ở nồng độ 45 mM có hiện tượng sa lắng ngay sau phản ứng. Ở nồng độ 4,5mM và 9 mM, hiện tượng sa lắng xuất hiện sau 4 giờ. Nồng độ AgNO_3

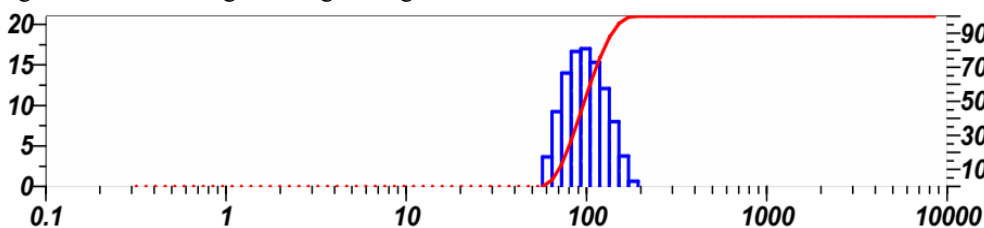
0,9mM là phù hợp, các hạt AgNPs có kích thước trung bình 98,4 nm (Hình 6-8).



Hình 6. Kết quả phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs (thay đổi nồng độ AgNO_3)



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO_3 đến độ hấp thu và kích thước hạt AgNPs

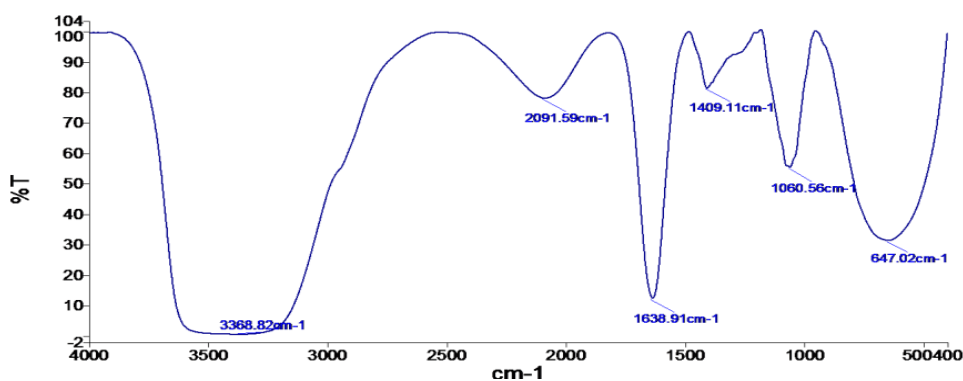


Hình 8. Kết quả khảo sát kích thước hạt AgNPs (phương pháp DLS)

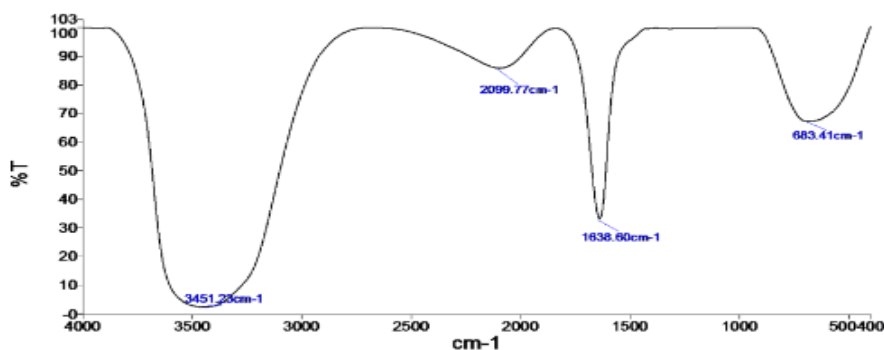
3.3. Kết quả phổ FT-IR và X-ray

Kết quả đối sánh phổ FT-IR giữa anthocyanin và AgNPs (Hình 10) cho thấy phản ứng khử xảy ra chủ yếu ở nhóm C-O-C ($1060,56 \text{ cm}^{-1}$). Peak tại $1638,91 \text{ cm}^{-1}$ là đặc trưng dao động giãn của liên kết C=O trong, trong khi dao động tại 3451 cm^{-1} thuộc về các nhóm -OH có trong phân tử. Các kết quả này hoàn toàn phù

hợp với kết quả của công trình nghiên cứu đã được công bố trước đó về sự hiện diện của AgNPs được tổng hợp từ thực vật [4]. Kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X (X-ray) của AgNPs (Hình 11) cho thấy AgNPs thu được đa phần có dạng vô định hình với các cụm đám trong vùng 2theta trong khoảng $20-50^\circ$

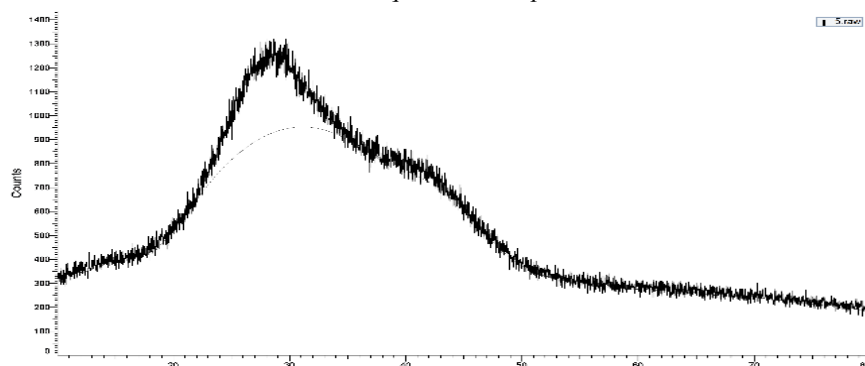


(a) Phổ FT-IR của anthocyanin chiết xuất từ bắp cải tím



(b) Phổ FT – IR của AgNPs

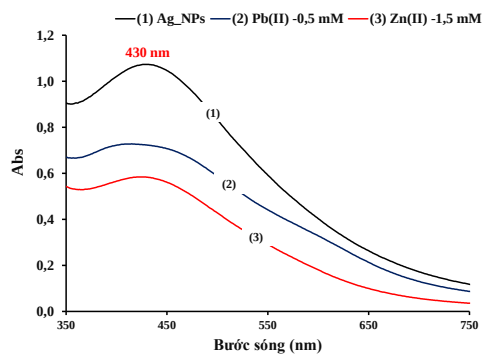
Hình 10. Kết quả đối sánh phổ FT-IR



Hình 11. Kết quả X – ray của hạt AgNPs

3.4. Kết quả khảo sát khả năng phản ứng của nano bạc với kim loại và định hướng ứng dụng trong phân tích

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi thêm dung dịch Pb^{2+} , Zn^{2+} ở các nồng độ khác nhau vào dung dịch AgNPs, màu dung dịch không thay đổi, tuy nhiên, kết quả đối sánh phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs trước và sau khi thêm Pb^{2+} , Zn^{2+} cho thấy có sự thay đổi cường độ hấp thụ, cường độ hấp thụ giảm tương ứng khi tăng nồng độ Pb^{2+} , Zn^{2+} (Hình 12).



Hình 12. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của dung dịch AgNPs (trước và sau khi thêm Pb^{2+} , Zn^{2+})

Kết quả khảo sát MDL, LOQ theo US.EPA [30] và khoảng tuyến tính (LOL) như ở Bảng 1. Kết quả khảo sát cho thấy nhờ vào hiện tượng hấp thu plasmon của nano Ag, dung dịch AgNPs có thể ứng dụng xác định các ion kim loại nặng (như Pb^{2+} , Zn^{2+}). Tuy nhiên, độ nhạy phương pháp thấp ($LOQ = 7,16$ ppm cho Zn^{2+} ; $14,69$ ppm cho Pb^{2+}) và khoảng tuyến tính hẹp.

Hình 10. Kết quả khảo sát MDLs, LOQ

Stt	SD	MDLs*	LOQ**
Zn²⁺	0,0111	0,036 mM	0,111 mM
Pb²⁺	0,0136	0,041 mM	0,136 mM

4. KẾT LUẬN

Kết quả thực nghiệm thu được qui trình với các điều kiện phù hợp tổng hợp AgNPs từ tác nhân khử anthocyanin (chiết xuất từ bắp cải tím) và $AgNO_3$. Qui trình với các thông số phù hợp như sau nồng độ $AgNO_3$ trong 50 mL dung dịch AgNPs là 0,9 mM, của anthocyanin dao động trong khoảng từ 3,0 - 3,8 $\mu\text{mol/L}$. Ở nồng độ Ag^+ 0,9mM và nồng độ anthocyanin là 3,8 μM , để ổn định 24 giờ ở nhiệt độ 25°C , hạt AgNPs có kích thước trung bình 98,4 nm. Các thông số của hạt AgNPs cũng đã được khảo sát như kích thước hạt, phổ FT-IR, phổ X-Ray. Kết quả khảo sát cũng cho thấy do hiệu ứng plasmon hấp thu quang, dung dịch AgNPs tạo thành có thể ứng dụng xác định ion kim loại Pb^{2+} và Zn^{2+} trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Liangpeng Ge, Qingtao Li, Meng Wang, Jun Ouyang, Xiaojian Li, Malcolm MQ Xing (2014). Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. Int J Nanomedicine, 9, 2399–2407. Published online 2014 May 16. doi: 10.2147/IJN.S55015
2. Hailemariam Gebru, Abi Taddesse, Jyotsna Kaushal, O. P. Yadav (2013). Green synthesis of silver nanoparticles and their antibacterial activity. J. Surface Sci. Technol., Vol 29, No. 1-2, 47-66.
3. M. Jannathul Firdhouse, P. Lalitha (2015).

Review article: biosynthesis of silver nanoparticles and its applications. Journal of Nanotechnology, Volume 2015, Article ID 829526, 18 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/829526>.

4. Subramanian L, Sabu Thomas, Obey Koshv (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous plant extracts and its application as optical sensor. International Journal of Biosensors & Bioelectronics, Volume 2, Issue 3.
5. M Firdaus, S Andriana, Elvinawati, W Alwi, E Swistoro, A Ruyani, A Sundaryono (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using *Carica Papaya* fruit extract under sunlight irradiation and their colorimetric detection of mercury ions. Journal of Physics: Conf. Series 817 <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/817/1/012029>
6. Luisa E. Silva-De Hoyos, Victor Sánchez-Mendieta, Alfredo R. Vilchis-Nestor, Miguel A. Camacho-López (2017). Biogenic silver nanoparticles as sensors of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions. Universal Journal of Materials Science 5(2): 29-37
7. M. Annadhasan, T. Muthukumara samyvel, V. R. Sankar Babu, N. Rajendiran (2014). Green synthesized silver and gold nanoparticles for colorimetric detection of Hg^{2+} , Pb^{2+} , and Mn^{2+} in aqueous medium. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/sc400500zA>. CS Sustainable Chem. Eng
8. R. Sithara, P. Selvakumar, C. Arun, S. Anandan P. Sivashanmugam (2017). Economical synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Acalypha hispida* and its application in the detection of Mn (II) ions. Journal of Advanced Research, 8, 561–568.
9. Swarnali Maiti, Gadadhar Barman, Jayasree Konar Laha (2016). Detection of heavy metals (Cu^{2+} , Hg^{2+}) by biosynthesized silver nanoparticles. Appl Nanosci, 6:529–538. DOI 10.1007/s13204-015-0452-4.

10. Subramanian L, Sabu Thomas, Obey Koshv (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous plant extracts and its application as optical sensor, International Journal of Biosensors & Bioelectronics, Volume 2 Issue 3.
11. Trần Nguyễn Minh Ân (2016). Tổng hợp xanh nano bạc từ AgNO₃ và dịch chiết lá diếp cá. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Tập 32, Số 3, 188-192,
12. Anal K. Jha & K. Prasad (2010). Green synthesis of silver nanoparticles using *Cycas* leaf. International journal of green nanotechnology: physics and chemistry, (1), 110 – 117.
13. Ghodsieh Bagherzade, Maryam Manzari Tavakoli, Mohammad Hasan Namaei (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus* L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 7(3), 227–233.
14. Peter Logeswari, Sivagnanam Silambarasan, Jayanthi Abraham (2015). Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property. Journal of Saudi chemical society, 19, 311–317.
15. G.M. Srirangam, K. Parameswara Rao (2017). Synthesis and characterization of silver nanoparticles from the leaf extract of *Malachra capitata* (L.), Rasayan J. Chem., 10(1), 46-53.
16. Peter Logeswari, Sivagnanam Silambarasan, Jayanthi Abraham (2015). Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property. Journal of Saudi chemical society, 19, 311–317
17. R. Veerasamy (2011). Biosynthesis of silver nanoparticles using mangosteen leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities. Journal of Saudi Chemical Society, 15, 113–120
18. Paramasivam Premasudha (2015). Biological synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Eclipta alba* leaf extract and evaluation of its cytotoxic and antimicrobial potential. Bull. Mater. Sci., Vol. 38, No. 4, 965–973
19. Is Fatimah (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Parkia speciosa* Hassk pods assisted by microwave irradiation. Journal of Advanced Research, 7, 961–969.
20. Chandrashekhar Singh (2019). Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous leaf extract of *Premna integrifolia* (L.) rich in polyphenols and evaluation of their antioxidant, antibacterial and cytotoxic activity. Biotechnology & Biotechnological equipment, Published online.
21. Jagpreet Singh, Navalpreet Singh, Aditi Rathi, Deepak Kukkar, Mohit Rawat (2017). Facile approach to synthesize and characterization of silver nanoparticles by using mulberry leaves extract in aqueous medium and its application in antimicrobial activity. J Nanostruct 7(2): 134-140.
22. Nguyễn Lâm Xuân Hương, Trần Văn Phú, Lê Văn Hiếu, Nguyễn Phước Trung Hòa, Tổng hợp hạt nano bạc sử dụng dịch chiết lá trà và ứng dụng diệt khuẩn, Báo cáo toàn văn Kỳ yếu hội nghị khoa học lần IX Trường Đại học
23. Trịnh Đình Khá, Lý A Hù, Đặng Duy Phong, Nguyễn Hữu Quyền, Hoàng Thị Thiên Hương (2017). Tổng hợp nano bạc bằng dịch chiết lá đào *Prunus persica* và hoạt tính kháng khuẩn của nó, Tạp chí Khoa học và công nghệ ĐH Thái Nguyên, ISSN 1859-2171, 164(04), 153-156
24. Ashok Bankar, Bhagyashree Joshi, Ameeta Ravi Kumar (2010). Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 368, 58–63
25. Ning Yang, Wei-Hong Li (2013). Mango

peel extract mediated novel route for synthesis of silver nanoparticles and antibacterial application of silver nanoparticles loaded onto non-woven fabrics. *Industrial Crops and Products* 48, 81–88

26. S. Najimu Nisha, O.S. Aysha, J. Syed Nasar Rahaman, Vinoth Kumar, S. Valli, P. Nirmala, A. Reena (2014). Lemon peels mediated synthesis of silver nanoparticles and its antidermatophytic activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 124, 194–198

27. Siriporn Phongtongpasuk, Sarinya Poadang, Niti Yongvanich (2016). Environmental-friendly method for synthesis of silver nanoparticles from dragon fruit peel extract and their antibacterial activities. *Energy Procedia* 89, 239 – 247

28. Eman H. Ismail, Mostafa M.H. Khalil, Fozia A. Al Seif, Fatma El-Magdoub (2014). Biosynthesis of gold nanoparticles using extract of grape (*Vitis vinifera*) leaves and seeds. *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, 2014, Vol. 3, 1-12

29. LEE et al. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of

fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC international* Vol.88, No.5, 1, 1269-1278

30. US.EPA (2016). Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2

31. Dương Thị Phượng Liên, Nguyễn Nhật Minh Phương (2014). Ảnh hưởng của biện pháp xử lý nguyên liệu đến khả năng trích ly và sự ổn định anthocyanin từ bắp cải tím (*Brassica Oleracea*), *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ Số chuyên đề: Nông nghiệp* (1): 1-7

32. Huỳnh Thị Kim Cúc, Nguyễn Thị Lan, Châu Thể Liễu Trang (2005). Tối ưu hóa điều kiện chiết tách chất màu anthocyanin từ bắp cải tím trong môi trường trung tính, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, số 4(12), 44 – 50

Huỳnh Thị Kim Cúc, Phạm Châu Quỳnh, Nguyễn Thị Lan, Trần Khôi Nguyên (2004). Xác định hàm lượng anthocyanin trong một số nguyên liệu rau quả bằng phương pháp pH vi sai. *Tạp Chí khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, số 3(7), 47-54