

TỔNG HỢP NANO BẠC TỪ CHIẾT XUẤT VỎ CHANH DÂY TÍM VÀ ỨNG DỤNG XÁC ĐỊNH ION Pb^{2+} , Zn^{2+} TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

**Đặng Tấn Hiệp, Trần Nguyễn An Sa*, Lê Thị Châu Phi,
Nguyễn Phúc Thúy, Mai Thị Thuỳ Trang**

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

*Email: *tnansacntp@gmail.com*

Ngày nhận bài: 21/10/2019; Ngày chấp nhận đăng: 13/12/2019

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, các hạt nano bạc (AgNPs) được tổng hợp bằng cách sử dụng chiết xuất vỏ chanh dây tím như là tác nhân khử. Sự hình thành các hạt nano bạc (AgNPs) từ dung dịch $AgNO_3$ và anthocyanin trong chiết xuất vỏ chanh dây tím đã được kiểm soát bằng phân tích quang phổ UV/Vis và ghi lại sự cộng hưởng plasmon bề mặt ở bước sóng 445 nm. Đường kính hạt nano (61,7 nm) được đo bằng kỹ thuật tán xạ ánh sáng với máy phân tích kích thước hạt nano. Hơn nữa, các hạt nano bạc được tạo thành có thể ứng dụng để phát hiện các ion Zn^{2+} và Pb^{2+} trong môi trường nước với giới hạn phát hiện (MDL), giới hạn định lượng (LOQ) lần lượt là: $MDL_s = 0,035$ mM, $LOQ = 0,10$ mM đối với Zn^{2+} và $MDL_s = 0,043$ mM, $LOQ = 0,137$ mM đối với Pb^{2+} .

Từ khóa: Nano bạc, anthocyanin, ion Pb^{2+} , ion Zn^{2+} , chiết xuất vỏ chanh dây tím.

1. MỞ ĐẦU

Theo các báo cáo đã công bố, các hạt nano bạc (AgNPs) có hoạt tính xúc tác và tác dụng diệt khuẩn nên AgNPs có nhiều ứng dụng trong y dược [1, 2]. Bên cạnh đó, do 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 độ cao 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+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} [1, 3-8].

Để tổng hợp nano bạc, có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu như phương pháp chiếu xạ, phương pháp khử hóa học, khử sinh học, phương pháp điện hóa, phương pháp quang hóa [1-2]. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều sử dụng các dung môi hữu cơ và các tác nhân khử độc hại, gây ảnh hưởng đối với môi trường. Do đó, các nghiên cứu mới về tổng hợp nano kim loại nói chung và nano bạc nói riêng ở trong nước và ở các nước trên thế giới đều có xu hướng sử dụng chất khử từ thiên nhiên. Kỹ thuật tổng hợp xanh (green synthesis) sử dụng các chiết xuất có nguồn gốc từ thực vật và thiên nhiên như vi sinh vật và enzyme là chất phản ứng tốt trong tổng hợp các hạt nano. 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. Các chiết xuất từ thực vật như: lá cây thiên tuế (*Cycas*) [9], măng tây (*Hyacinthus orientalis*),

cầm chướng (*Dianthus caryophyllus*) [10], hương nhu tím (*Ocimum tenuiflorum*), cà gai leo (*Solanum tricobatum*), trâm móc (*Syzygium cumini*), rau má (*Centella asiatica*) [11], măng cụt (*Garcinia mangostana*) [12], cỏ mực (*Eclipta alba*) [13], vỏ cây keo (*Parkia speciosa* Hassk) [14], lá cách (*Premna integrifolia* L.) [15], lá dâu [16], lá trà [17], lá đào (*Prunus persica*) [18], lá diếp cá (*Houttuynia cordata*) [19], lá chè trồi (*Camellia sinensis* O.Ktze) [20] và các phế phẩm như vỏ chuối [21], vỏ xoài [22], vỏ chanh [23], vỏ thanh long [24] đã và đang được nghiên cứu rộng rãi trong tổng hợp nano bạc. Các hạt nano bạc tạo thành từ chất khử thiên nhiên có kích thước < 200 nm và có hoạt tính kháng nhiều loại vi khuẩn Gram dương (*B. subtilis*, *S. aureus*) và Gram âm (*E. coli*, *P. aeruginosa*).

Chanh dây tím là nguồn cung cấp vitamin C dồi dào nên thường được sử dụng rộng rãi trong chế biến nước ép, là thức uống được ưa chuộng ở Việt Nam và trên thế giới. Vỏ chanh dây thường là phụ phẩm được loại bỏ nên gây ra gánh nặng đáng kể về môi trường. Do đó, trong thời gian gần đây ở Việt Nam và trên thế giới cũng đã có nhiều nghiên cứu chiết xuất pectin, anthocyanin từ vỏ chanh dây được công bố như là hướng nghiên cứu nhằm tận dụng phụ phẩm từ quá trình sản xuất thực phẩm [25-28]. Theo các nghiên cứu đã công bố, vỏ chanh dây rất giàu các chất có hoạt tính sinh học, có tính khử như bioflavonoids, phenolic acids, và anthocyanin [29]. Vì vậy, nghiên cứu này tiến hành khảo sát quá trình tổng hợp AgNPs từ dịch chiết vỏ chanh dây tím và ứng dụng làm cảm biến quang trong xác định Pb (II) và Zn (II).

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị

Máy quang phổ 2 chùm tia Jasco - double beam spectrophotometer model V530, với cell đo có chiều dài đường truyền 1 cm; thiết bị đo kích thước hạt Horiba SZ-100 và các thiết bị thông dụng khác.

2.2. Nguyên liệu và hóa chất

2.2.1. Nguyên liệu

Vỏ chanh dây tím được tách ra từ quả chanh dây tím trồng tại khu vực TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam. Các mẫu vỏ chanh dây được rửa sạch, bỏ phần ruột trắng phía trong, để ráo nước, cắt nhỏ và bảo quản ở 20 °C. Độ ẩm vỏ chanh dây được xác định bằng phương pháp khối lượng với cân sấy ẩm hồng ngoại.

2.2.2. Hóa chất

Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này là loại tinh khiết hóa học và tinh khiết dành cho phân tích: $AgNO_3$ (Meck, Đức, 99,9%); $NaCH_3COO.3H_2O$ (Xilong, Trung Quốc, 98%); CH_3COOH (Xilong, Trung Quốc, 99,8%); 2,6-Dichlorophenolindophenol (Merck, Đức, 99,8%), ethyl acetat (Xilong, Trung Quốc, 99,8%); methanol (Fisher, Mỹ, 99,9%)

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Chuẩn bị dịch chiết từ vỏ chanh dây và khảo sát sơ bộ hàm lượng tác nhân khử chính trong dịch chiết

Mẫu vỏ chanh dây sau khi được đồng nhất, cân chính xác khoảng 1 g mẫu cho vào cốc, thêm 100 mL nước cất siêu sạch đã loại ion, siêu âm 15 phút ở 40 °C. Lọc qua giấy lọc, thu dịch chiết. Xác định hàm lượng các chất khử trong vỏ chanh dây nguyên liệu và trong dịch chiết như vitamin C (phương pháp quang phổ UV/Vis với thuốc thử 2,6-Dichlorophenolindophenol (2,6 DCPIP)

theo TCVN 5246:1990), anthocyanin (phương pháp pH vi sai theo AOAC 2005.02, mẫu chiết bằng dung dịch HCl 2,27M trong methanol 20% (vỏ chanh dây nguyên liệu), đo A trong môi trường đệm pH 1 và pH 4,5 trong nước).

Hàm lượng anthocyanin trong dịch chiết được xác định theo công thức (1)

$$a \text{ (mg/L)} = \frac{A \times M \times F \times 10^{-3}}{\epsilon \times l} \quad (1)$$

Trong đó: A: mật độ quang được tính theo công thức (2)

$$A = \left(A_{\lambda_{\max}}^{\text{pH } 1} - A_{700\text{nm}}^{\text{pH } 1} \right) - \left(A_{\lambda_{\max}}^{\text{pH } 4,5} - A_{700\text{nm}}^{\text{pH } 4,5} \right) \quad (2)$$

M: khối lượng phân tử anthocyanin (M = 449,2 g/mol); F: hệ số pha loãng

2.3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp nano bạc (AgNPs) từ AgNO₃ và dịch chiết vỏ chanh dây

Các yếu tố được khảo sát bằng phương pháp đơn yếu tố, các thí nghiệm được lặp lại 3 lần. 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.

2.3.3. Ứng dụng 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 AgNO₃ và dịch chiết vỏ chanh dây, các dung dịch chứa Pb²⁺, Zn²⁺ với nồng độ khác nhau được thêm vào dung dịch AgNPs. Đo phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs trước và sau khi thêm Pb²⁺, Zn²⁺, đối sánh để đánh giá khả năng phản ứng. Đồng thời, xác định MDLs, LOQ và LOL cho từng trường hợp cụ thể.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

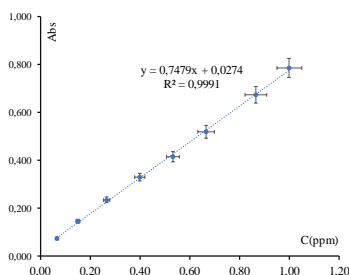
3.1. Kết quả phân tích thành phần hoá học trong vỏ chanh dây và chiết xuất từ vỏ chanh dây

3.1.1. Xác định độ ẩm của nguyên liệu vỏ chanh dây

Vỏ chanh dây sau khi xử lý được xác định độ ẩm bằng phương pháp sấy ở 105 °C đến khối lượng không đổi bằng cân sấy ẩm hồng ngoại, kết quả độ ẩm trong vỏ chanh dây tương đối lớn (80,58 ± 0,54)%.

3.1.2. Xác định hàm lượng vitamin C trong nguyên liệu vỏ chanh dây và trong chiết xuất với thuốc thử 2,6 DCPIP

Vitamin C phản ứng với lượng dư thuốc thử 2,6 DCPIP ở pH 2,5 (môi trường CH₃COOH 10%), chiết 2,6 DCPIP dư bằng ethyl acetat và đo độ hấp thụ ở bước sóng 526 nm, kết quả đường chuẩn vitamin C như ở Hình 1.

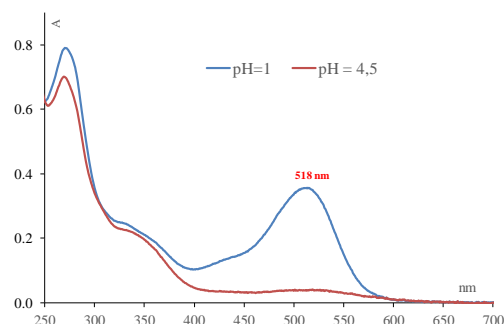


Hình 1. Đường chuẩn vitamin C (thuốc thử 2,6 DCPIP)

Kết quả phân tích vitamin C trong mẫu nguyên liệu vỏ chanh dây là $13,87 \pm 0,19$ (mg/kg nguyên liệu khô); trong dịch chiết không xác định được hàm lượng vitamin C.

3.1.3. Xác định hàm lượng anthocyanin trong nguyên liệu vỏ chanh dây và trong chiết xuất bằng phương pháp pH vi sai

Kết quả cảm quan màu của dịch chiết anthocyanin trong vỏ chanh dây ở pH 1 và pH 4,5 cho thấy dung dịch gần như không màu ở pH 4,5 và màu hồng ở pH 1, kết quả này phù hợp với quy luật đổi màu của anthocyanin như AOAC 2005.02 đã đề cập. Kết quả phổ hấp thụ của dịch chiết anthocyanin trong vỏ quả chanh dây ở pH 1 và pH 4,5 (Hình 2) cho thấy dịch chiết anthocyanin trong vỏ quả chanh dây ở môi trường đệm pH 1 có bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\max} = 518$ nm, phù hợp với báo cáo của AOAC 2005.02.



Hình 2. Kết quả phổ UV/Vis của anthocyanin từ vỏ chanh dây ở pH 1 và pH 4,5

Kết quả xác định hàm lượng anthocyanin trong mẫu nguyên liệu vỏ chanh dây bằng phương pháp pH vi sai theo AOAC 2005.02 là $10,35 \pm 0,46$ mg/g nguyên liệu khô. Kết quả xác định hàm lượng anthocyanin trong dịch chiết ban đầu là $4,94 \pm 0,45$ (mg/L) tương ứng $(0,0110 \pm 0,0010)$ mM.

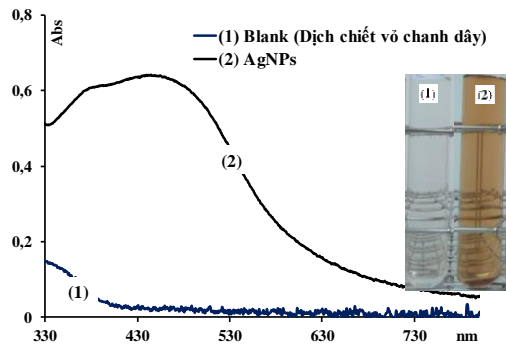
3.1.4. Nhận xét chung

Kết quả phân tích hàm lượng vitamin C và anthocyanin trong vỏ chanh dây cho thấy hàm lượng anthocyanin cao gấp 746 lần vitamin C (tính trên nguyên liệu khô). Trong dịch chiết vỏ chanh dây (1 g nguyên liệu tươi/100 mL nước cất), chỉ xác định được anthocyanin. Do đó, trong các khảo sát tiếp theo, chất khử Ag⁺ thành AgNPs sẽ được tính theo anthocyanin với nồng độ anthocyanin trong dịch chiết ban đầu là $(0,0110 \pm 0,0010)$ mM.

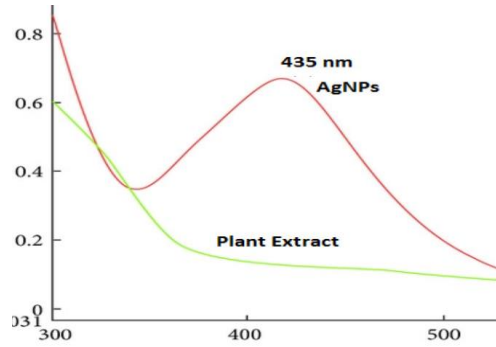
3.2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp nano bạc (AgNPs) từ AgNO₃ và dịch chiết vỏ chanh dây

3.2.1. Khảo sát sơ bộ khả năng tạo nano bạc từ dịch chiết vỏ chanh dây

Kết quả khảo sát cho thấy, khi thêm 3 mL AgNO₃ 1 mM vào 45 mL dịch chiết vỏ chanh dây, định mức 50 mL bằng nước cất đã loại ion, để cố định 1 giờ ở nhiệt độ phòng, dung dịch có sự thay đổi màu, chuyển từ không màu sang nâu nhạt (Hình 3). Sự thay đổi màu là do sự khử các ion Ag⁺ dưới tác dụng của chất khử của dịch chiết vỏ chanh dây tạo ra Ag⁰. Sau đó, các nguyên tử này kết hợp với nhau tạo thành các Ag có kích thước nano nên màu dung dịch nano bạc có màu nâu đậm hơn so với màu dịch chiết [1]. Kết quả đối sánh phổ hấp thụ UV/Vis giữa dịch chiết và dung dịch gồm dịch chiết và AgNO₃ ở Hình 3 cho thấy có xuất hiện đỉnh hấp thụ ở bước sóng 445 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 so sánh với phổ hấp thụ của dung dịch AgNPs tạo thành so với tài liệu tham khảo là phù hợp.



(a) Phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs (từ dịch chiết vỏ chanh dây)

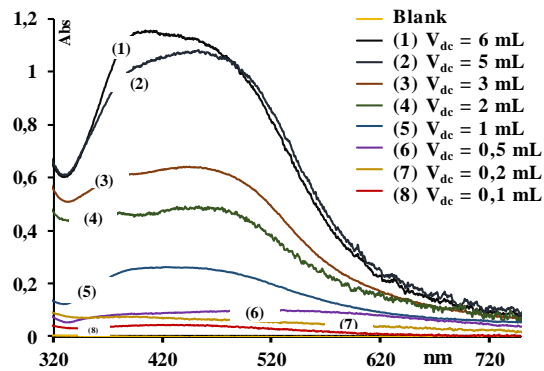


(b) Phổ UV/Vis của AgNPs từ dịch chiết lá *Malachra capitata* L. [30]

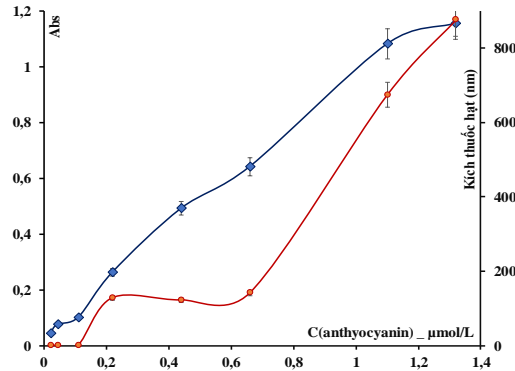
Hình 3. Kết quả phổ UV/Vis của dung dịch AgNPs (từ dịch chiết vỏ chanh dây) và phổ hấp thụ của AgNPs từ dịch chiết lá *Malachra capitata* L. [30]

3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích dịch chiết vỏ chanh dây hay nồng độ anthocyanin đến quá trình tạo AgNPs

Để khảo sát ảnh hưởng của thể tích dịch chiết vỏ chanh dây hay nồng độ anthocyanin đến quá trình tạo AgNPs, giữ cố định thể tích AgNO_3 1 mM là 45 mL, thêm một lượng khác nhau của dịch chiết vỏ chanh dây, định mức thành 50 mL bằng nước cất 2 lần đã loại ion, để cố định ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích dịch chiết đến phổ hấp thụ UV/Vis của AgNPs tạo thành (Hình 4) cho thấy, khi tăng thể tích dịch chiết, cực đại hấp thụ không thay đổi (dao động trong khoảng 420-446 nm), nhưng độ hấp thụ tăng. Kết quả thực nghiệm thu được khi $V_{dc} > 6$ mL, có hiện tượng keo tụ các hạt AgNPs.



Hình 4. Phổ ảnh hưởng của thể tích dịch chiết đến quá trình tạo nano bạc



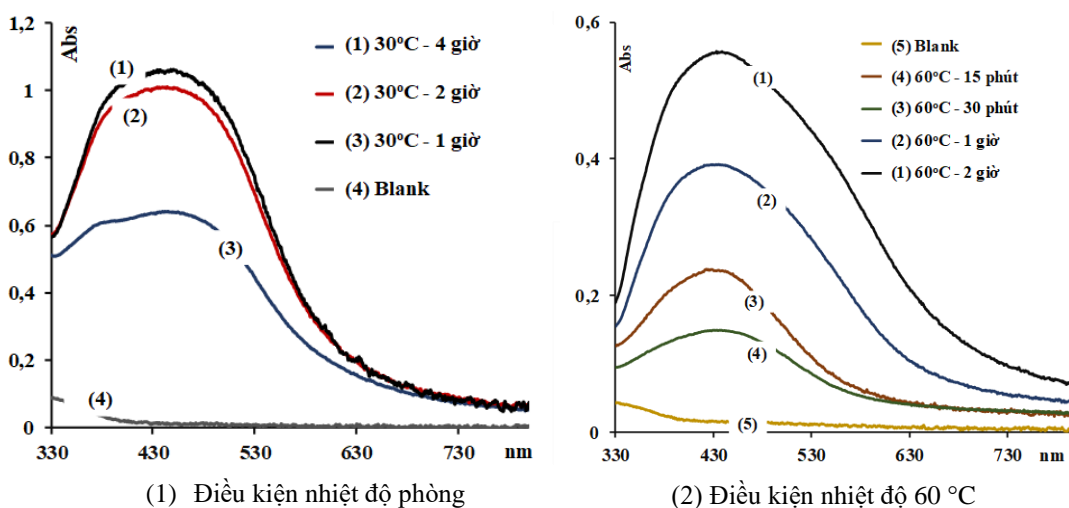
Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ dịch chiết (nồng độ anthocyanin) đến độ hấp thụ và kích thước hạt AgNPs

Kết quả khảo sát ở Hình 5 cho thấy độ hấp thụ và kích thước hạt tăng khi tăng nồng độ dịch chiết. Nếu tính theo nồng độ anthocyanin thì nồng độ anthocyanin trong khoảng 0,22-0,66 $\mu\text{mol/L}$ (tương ứng 1-3 mL dịch chiết, 45 mL AgNO_3 1 mM trong tổng thể tích 50 mL) là phù hợp, các hạt AgNPs có kích thước trung bình trong khoảng 120-140 nm.

3.2.3. Khảo sát điều kiện thực hiện phản ứng tạo nano bạc

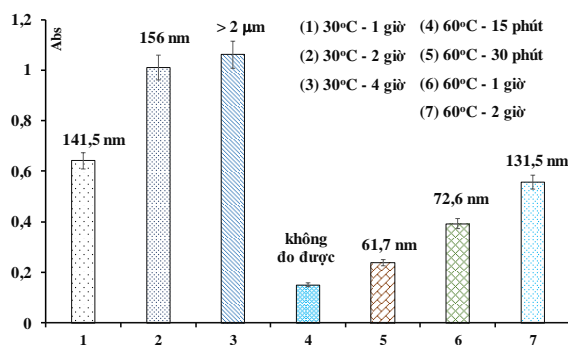
Các điều kiện thực hiện phản ứng tạo nano bạc bao gồm: (1) để ổn định ở nhiệt độ phòng (1 giờ, 2 giờ, 4 giờ); (2) ngâm nóng 60 °C (15 phút, 30 phút, 1 giờ, 2 giờ). Kết quả khảo sát phổ hấp thụ UV/Vis (Hình 6) cho thấy khi thay đổi điều kiện thực hiện phản ứng, phổ hấp thụ trong trường hợp có gia nhiệt (ở 60 °C) có đỉnh nhọn và hẹp hơn trong điều kiện nhiệt độ

thường. Cực đại hấp thụ của AgNPs ở nhiệt độ thường dao động trong khoảng 418-460 nm, trong khi đó, ở nhiệt độ 60 °C, cực đại hấp thụ dao động trong khoảng 438-445 nm



Hình 6. Phổ UV/Vis khảo sát điều kiện thực hiện phản ứng tạo nano bạc.

Kết quả khảo sát ở Hình 7 cho thấy, điều kiện thực hiện phản ứng ảnh hưởng đến độ hấp thụ và kích thước trung bình của hạt AgNPs. Độ hấp thụ và kích thước hạt trong tất cả các trường hợp gia nhiệt đều thấp hơn so với ở nhiệt độ thường ở cùng thời gian.

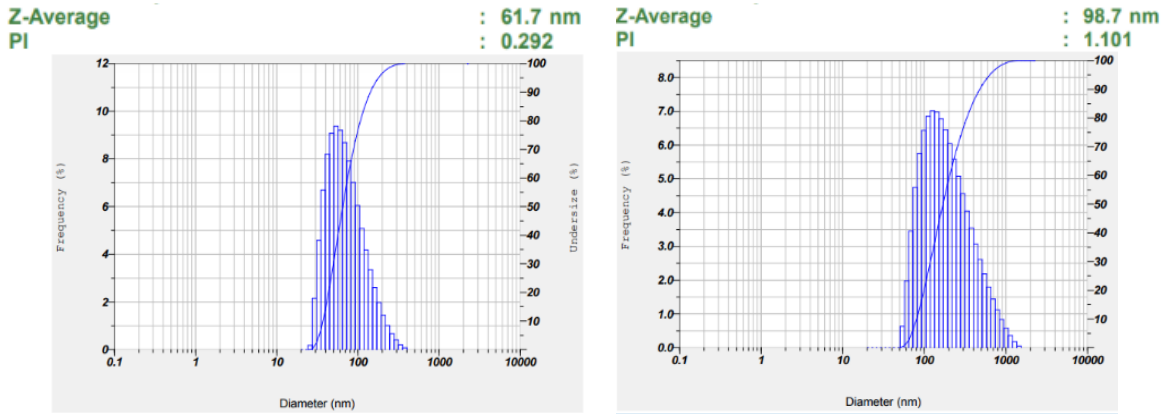


Hình 7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của điều kiện thực hiện phản ứng đến độ hấp thụ và kích thước trung bình của hạt nano bạc.

Các kết quả này có thể giải thích do điều kiện gia nhiệt làm các nguyên tử Ag mới tạo thành khó kết hợp với nhau, ảnh hưởng đến kích thước và hiệu ứng cộng hưởng plasmon (SPR) trên bề mặt nên kích thước trung bình của hạt AgNPs nhỏ và độ hấp thụ giảm, phổ hấp thụ nhọn và hẹp.

3.2.4. Khảo sát độ bền của hạt AgNPs

Dung dịch keo AgNPs tạo thành được bảo quản lạnh ở nhiệt độ 5 °C qua đêm (12 giờ) có kích thước hạt trung bình tăng không đáng kể từ 61,7 nm lên 98,7 nm (Hình 8) cho thấy sự ổn định của hạt nano bạc tạo thành. Kết quả thực nghiệm cho thấy có hiện tượng keo tụ nhưng không đáng kể sau 3-7 ngày (điều kiện bảo quản lạnh) đối với tất cả các mẫu khảo sát có kích thước hạt < 200 nm.



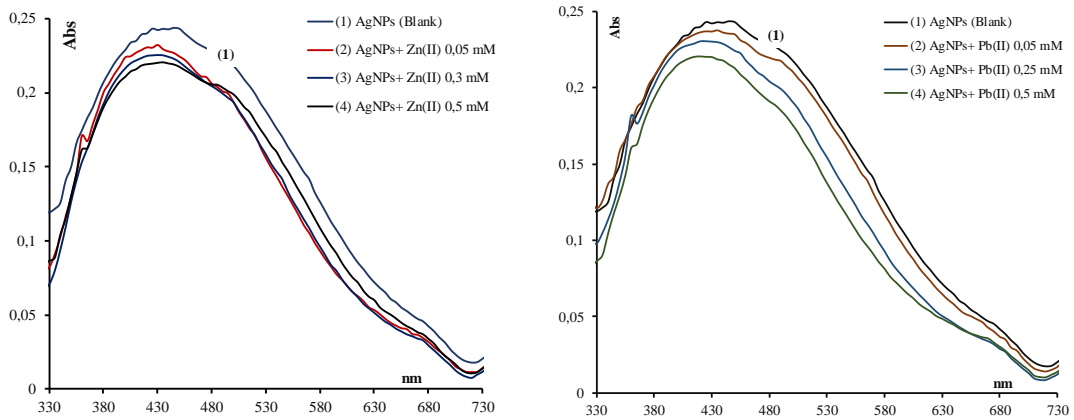
(a) Kích thước hạt AgNPs (60 °C) ban đầu

(b) Kích thước hạt AgNPs (60 °C) qua đêm

Hình 8. Kết quả khảo sát độ bền của hạt AgNPs

3.3. Ứng dụng AgNPs trong xác định Pb^{2+} và Zn^{2+} trong nước

Dựa vào kết quả khảo sát kích thước và phổ hấp thụ UV/Vis, AgNPs được tổng hợp ở 60 °C, thời gian 30 phút, với 3 mL dịch chiết và 45 mL $AgNO_3$ 1 mM trong tổng thể tích 50 mL được chọn cho các nghiên cứu cảm biến quang. Kết quả thực nghiệm cho thấy khi thêm dung dịch Pb^{2+} , Zn^{2+} ở các nồng độ khác nhau vào dung dịch AgNPs (200 μ L kim loại vào 10 mL 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 9). Các hợp chất nhóm anthocyanin trong dịch chiết vỏ chanh dây có khả năng tạo phức phối trí với các ion Pb^{2+} và Zn^{2+} , chính điều này làm giảm cường độ hấp thụ của dung dịch AgNPs.



(a) Trường hợp Zn^{2+}

(b) Trường hợp Pb^{2+}

Hình 9. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của dung dịch AgNPs (trước và sau khi thêm Pb^{2+} , Zn^{2+})

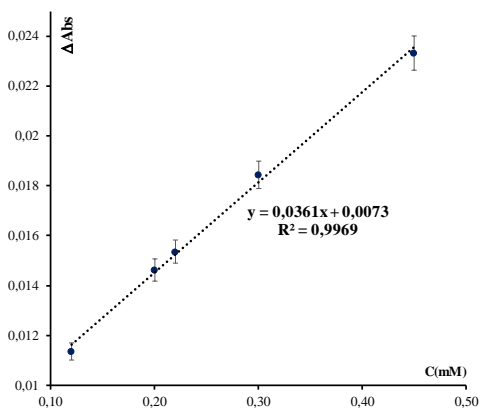
Kết quả khảo sát giới hạn phát hiện (MDLs), giới hạn định lượng (LOQ) theo US.EPA [31] và khoảng tuyến tính (LOL) như ở Bảng 1 và Hình 10. Kết quả khảo sát cho thấy nhờ vào hiện tượng hấp thụ plasmon của nano Ag, dung dịch AgNPs có thể ứng dụng xác định các ion kim loại nặng (như Pb^{2+} , Zn^{2+}). 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.

Bảng 1. Kết quả khảo sát MDL_s, LOQ

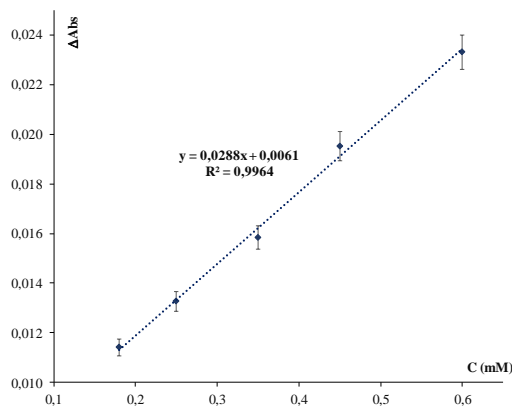
| STT | SD | MDL _s * | LOQ** | S/N |
|------------------|--------|--------------------|----------|-----|
| Zn ²⁺ | 0,0110 | 0,035 mM | 0,110 mM | 3,2 |
| Pb ²⁺ | 0,0137 | 0,043 mM | 0,137 mM | 3,6 |

* MDL được tính bằng công thức: $MDL_s = t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)} \times SD_s$ với $n = 7$ và $t_{n-1, 0,99} = 3,143$ [31]

**LOQ được tính theo công thức: $LOQ = 10 \times SD_s$ [31]



(a) LOL của Zn²⁺(0,12-0,45 (mM))



(b) LOL của Pb²⁺(0,18-0,60 (mM))

Hình 10. Kết quả khảo sát LOL của Zn²⁺ và Pb²⁺

4. KẾT LUẬN

Kết quả thực nghiệm thu được quy trình với các điều kiện phù hợp tổng hợp AgNPs từ tác nhân khử dịch chiết vỏ chanh dây (chứa anthocyanin) và AgNO₃. Dung dịch nano bạc tổng hợp được ở điều kiện thích hợp có kích thước 61,7 nm; hạt AgNPs tạo thành ổn định trong điều kiện bảo quản lạnh. Ngoài ra, do hiệu ứng plasmon hấp thụ quang, dung dịch AgNPs tạo thành có thể ứng dụng xác định ion kim loại Pb²⁺ và Zn²⁺ trong nước.

Tuy nhiên, nghiên cứu vẫn còn nhiều hạn chế, cần khảo sát thêm một số vấn đề sau: ảnh hưởng của pH đến phản ứng tổng hợp AgNPs, phản ứng AgNPs và kim loại, thời gian thực hiện phản ứng giữa AgNPs và kim loại; phổ FT-IR, XRD, hình dạng hạt (TEM) của AgNPs trước và sau phản ứng với kim loại nhằm tối ưu hoá các điều kiện, xác định cơ chế phản ứng, tăng độ nhạy phương pháp.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này do Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP. Hồ Chí Minh bảo trợ và cấp kinh phí theo Hợp đồng số 78/HĐ-DCT ngày 07/11/2018.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jannathul Firdhouse M., Lalitha P.- Review article: biosynthesis of silver nanoparticles and its applications, Journal of Nanotechnology **2015**, ID 829526, 18p., <http://dx.doi.org/10.1155/2015/829526>.
2. Hailemariam Gebru, Abi Tadesse, Jyotsna Kaushal, Yadav O. P. - Green synthesis of silver nanoparticles and their antibacterial activity, Journal of Surface Science and Technology **29** (12) (2013) 47-66.

3. Firdaus M., Andriana S., Elvinawati, Alwi W., Swistoro E., Ruyani A., Sundaryono A. - 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** (2017) <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/817/1/012029>.
4. Annadhasan M., Muthukumarasamyvel T., Sankar Babu V. R., Rajendiran N. - Green synthesized silver and gold nanoparticles for colorimetric detection of Hg^{2+} , Pb^{2+} , and Mn^{2+} in aqueous medium, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2** (4) (2014) 887-896. <http://dx.doi.org/10.1021/sc400500z>.
5. Swarnali Maiti, Gadadhar Barman, Jayasree Konar Laha - Detection of heavy metals (Cu^{2+} , Hg^{2+}) by biosynthesized silver nanoparticles, *Appl Nanosci* **6** (2016) 529-538, DOI 10.1007/s13204-015-0452-4.
6. Sithara R., Selvakumar P., Arun C., Anandan S., Sivashanmugam P. - 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** (2017) 561-568.
7. Subramanian L., Sabu Thomas, Obey Koshv - Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous plant extracts and its application as optical sensor, *International Journal of Biosensors & Bioelectronics* **2** (3) (2017) 82-85.
8. Luisa E. Silva De Hoyos, Víctor Sánchez Mendieta, Alfredo R. Vilchis Nestor, Miguel A. Camacho-López - Biogenic silver nanoparticles as sensors of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions, *Universal Journal of Materials Science* **5** (2) (2017) 29-37.
9. Anal K. Jha, Prasad K. - Green synthesis of silver nanoparticles using *Cycas* leaf, *International Journal of Green Nanotechnology: Physics And Chemistry* **1** (2) (2010) 110-117.
10. Bunghez I. R., Barbinta Patrascu M. E., Badea N. M., Doncea S. M., Popescu A., Ion R. M. - Antioxidant silver nanoparticles green synthesized using ornamental plants, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **14** (11) (2012) 1016-1022.
11. Peter Logeswari, Sivagnanam Silambarasan, Jayanthi Abraham - Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property, *Journal of Saudi Chemical Society* **19** (2015) 311-317.
12. Veerasamy R.- Biosynthesis of silver nanoparticles using mangosteen leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities, *Journal of Saudi Chemical Society* **15** (2011) 113-120.
13. Paramasivam Premasudha Paramasivam Premasudha, Mudili Venkataramana, Marriappan Abirami, Periyasamy Vanathi, Kadirvelu Krishna, Ramasamy Rajendran. - Biological synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Eclipta alba* leaf extract and evaluation of its cytotoxic and antimicrobial potential, *Bulletin of Materials Science* **38** (4) (2015) 965-973.
14. Is Fatimah - Green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Parkia speciosa* Hassk pods assisted by microwave irradiation, *Journal of Advanced Research* **7** (6) (2016) 961-969.
15. Singh C., Kumar J., Kumar P., Chauhan B.S., Tiwari K.N., Mishra S.K., Srikrishna S., Saini R., Gopal Nath G., Singh J. - 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* **33** (1) (2019) 359-371.
16. Jagpreet Singh, Navalpreet Singh, Aditi Rathi, Deepak Kukkar, Mohit Rawat - 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) (2017) 134-140.
 17. 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 taofn văn Kỹ yếu hội nghị khoa học lần IX Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HCM (2014) 3-11.
 18. Trịnh Đình Khá, Lý A Hù, Đặng Duy Phong, Nguyễn Hữu Quyền, Hoàng Thị Thiên Hương - 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 **164** (4) (2017) 153-156.
 19. Trần Nguyễn Minh Ân - Tổng hợp xanh Nano bạc từ $AgNO_3$ và dịch chiết lá diếp cá, Tạp chí Khoa học ĐHQG Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ **32** (3) (2016) 188-192.
 20. Ngô Xuân Trí - Nghiên cứu tổng hợp nano bạc từ dịch chiết lá chè trôi và bạc nitrat, Luận văn thạc sĩ Đại học Huế, 2016.
 21. Ashok Bankar, Bhagyashree Joshi, Ameeta Ravi Kumar, Smita Zinjarde - Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **368** (1-3) (2010) 58-63.
 22. Ning Yang, Wei-Hong Li - 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** (2013) 81-88.
 23. Najimu Nisha S., Aysha O.S., Syed Nasar Rahaman J., Vinoth Kumar, Valli S., Nirmala P., Reena A. - Lemon peels mediated synthesis of silver nanoparticles and its antidermatophytic activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **124** (2014) 194-198.
 24. Siriporn Phongtongpasuka, Sarinya Poadanga, Niti Yongvanichb - Environmental-friendly method for synthesis of silver nanoparticles from dragon fruit peel extract and their antibacterial activities, *Energy Procedia* **89** (2016) 239-247.
 25. Fernanda L. Seixas, Deise L. Fukuda, Franciele R.B. Turbiani, Patrícia S. Garcia, Carmen L. de O. Petkowicz, Sheeja Jagadevan, Marcelino L. Gimenes - Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) by microwave induced heating, *Food Hydrocolloids* **38** (2014) 186-92.
 26. Nguyen Thị Xuan Sam, Le Thi Huyen - Extraction of pectin from passion fruit peel for production of pectic oligosaccharides (POS), *Vietnam Journal of Science and Technology* **55** (5A) (2017) 195-201.
 27. Meng Liu, Yu-Jie Su, Yun-Liang Lin, Zhi-Wei Wang, Hong-Mei Gao, Feng Li, Xiang-Yu Wei, Hai-Long Jiang - Optimization of green extraction of anthocyanins from purple passion fruit peels by response surface methodology, *Journal of Food Processing and Preservation* **42** (10) 2018 e13756. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13756>
 28. Nguyễn Đình Dũng, Vũ Thị Hương, Lê Trung Thiên, Hoàng Quang Bình, Hồ Nam Chiến - Ảnh hưởng của xử lý siêu âm đến khả năng trích ly hợp chất polyphenol và

- anthocyanin từ vỏ chanh dây (*Passiflora incarnate*), Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm **17** (1) (2018) 66-75.
29. Kidoy L., Nygard A. M., Andersen O. M., Pedersen A. T., Aksnes D. W., Kiremire B. T. - Anthocyanins in fruits of *Passiflora edulis* and *P. suberosa*, Journal of Food Composition and Analysis **10** (1997) 49-54. <https://doi.org/10.1006/jfca.1996.0514>
30. Srirangam G.M., Parameswara Rao K. - Synthesis and characterization of silver nanoparticles from the leaf extract of *Malachra capitata* (L.), Rasayan J. Chem. **10** (1) (2017) 46-53.
31. US.EPA - Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2 (2016).

ABSTRACT

SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLES USING PEEL EXTRACT OF PURPLE PASSION FRUIT AND APPLICATION IN THE DETECTION OF Pb²⁺, Zn²⁺ IONS IN AQUEOUS MEDIUM

Dang Tan Hiep, Tran Nguyen An Sa*, Le Thi Chau Phi,
Nguyen Phuc Thuy, Mai Thi Thuy Trang
Ho Chi Minh City University of Food Industry
*Email: tansacntp@gmail.com

In this study, silver nanoparticles (AgNPs) were bio-synthesized using peel extract of purple passion fruit. Nanoparticles prepared with 1 mM AgNO₃ solution, using 3 mL of peel extract of purple passion fruit and at 60 °C. The formation of silver nanoparticles (AgNPs) was confirmed by UV-visible spectroscopic analysis and recorded the localized surface plasmon resonance (SPR) at 445 nm. The hydrodynamic diameter (61.7 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 Zn²⁺ and Pb²⁺ ions in aqueous medium with MDL_S = 0.035 mM, LOQ = 0.110 mM for Zn²⁺ and MDL_S = 0.043 mM, LOQ = 0.137 mM for Pb²⁺.

Keywords: Silver nanoparticles, colorimetric sensors, ion Pb²⁺, ion Zn²⁺, extract of purple passion fruit.