

## 목련잎 추출액을 이용한 Au Core-Ag Shell 합금 나노입자의 생물학적 합성

송재용 · 김범수<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410  
(2009년 9월 24일 접수, 2009년 12월 10일 채택)

### Biological Synthesis of Au Core-Ag Shell Bimetallic Nanoparticles Using *Magnolia kobus* Leaf Extract

Jae Yong Song and Beom Soo Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University,  
410 Seongbong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea  
(Received 24 September 2009; accepted 10 December 2009)

#### 요 약

목련잎 추출액을 이용하여 Au core-Ag shell 합금 나노입자를 합성하였다. 환원제인 식물잎 추출액을 먼저 HAuCl<sub>4</sub> 용액과 반응시키고 다음에 AgNO<sub>3</sub> 용액과 반응시켜 금 seed와 은 shell을 형성시켰다. 반응시간에 따른 UV-visible spectroscopy의 변화를 모니터링하여 합금 나노입자의 형성을 관찰하였다. 합성된 합금 나노입자를 transmission electron microscopy(TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 등으로 특성화하였다. TEM image로부터 관찰된 합금 나노입자는 삼각형, 오각형, 육각형 등의 평판과 구 구조의 혼합물이었다. EDS와 XPS 분석으로부터 결정된 금/은 합금 나노입자의 원자 은 함량은 각각 34와 65 wt%로 Au core-Ag shell 나노구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 이러한 core-shell 형태의 나노구조는 표면 강화 라만 분광 및 생물분자의 고감도 검출 등에 잠재적인 응용이 기대된다.

**Abstract** – *Magnolia kobus* leaf extract was used for the synthesis of bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles. Gold seeds and silver shells were formed by first treating aqueous solution of HAuCl<sub>4</sub> and then AgNO<sub>3</sub> with the plant leaf extract as reducing agent. UV-visible spectroscopy was monitored as a function of reaction time to follow the formation of bimetallic nanoparticles. The synthesized bimetallic nanoparticles were characterized with transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). TEM images showed that the bimetallic nanoparticles are a mixture of plate(triangles, pentagons, and hexagons) and spherical structures. The atomic Ag contents of the bimetallic Au/Ag nanoparticles determined from EDS and XPS analysis were 34 and 65 wt%, respectively, suggesting the formation of bimetallic Au core-Ag shell nanostructure. This core-shell type nanostructure is expected to have potential for application in surface enhanced Raman spectroscopy and in the sensitive detection of biomolecules.

Key words: Biological Synthesis, Nanoparticles, Au Core-Ag Shell, Plant Extract, *Magnolia kobus*

#### 1. 서 론

일반적으로 나노입자는 그 크기가 100 nm 이하이며, 덩어리 형태 또는 마이크로 이상의 큰 입자가 나노화되면 나노입자의 크기, 분포, 모양과 같은 특성들이 전혀 다른 새로운 특성을 나타내거나 개량된 성질을 보일 수 있다[1]. 금, 은, 백금 등의 금속 나노입자는 그들의 광학 또는 전기적 특성에 의해 촉매, DNA sequencing, 비선형 광학 장치, 바이오 센서, 정보 저장 등 여러 분야에 적용 가능하다[2,3]. 합금 또는 core-shell 나노구조 형태의 합금 나노입자 역

시 그들의 특별한 촉매, 전기적, 광학적 특성에 의해 점점 많은 연구가 진행되고 있다[4]. 이러한 core-shell 나노입자의 물리화학적 특성을 제어하기 위해 2차 금속인 shell 부분을 구성하는데 있어 상당한 관심을 가지게 되었다. 이들 나노입자를 core-shell 형태로 합성함으로써 금/은 나노입자에 관련된 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 또는 표면 강화 라만 산란(Surface enhanced Raman scattering, SERS)과 같은 특성들을 제어할 수 있음이 보고되었다[4].

나노입자는 일반적으로 화학적 방법에 의해 합성되며, 현재의 상용화된 나노 콜로이드 용액의 대부분은 여러 화학물질을 환원제로 사용한다. 기존의 나노입자 합성 공정에서 이들 독성물질의 사용은 피할 수 없으며, 나노입자의 오랜 보존과 뭉침 현상을 막기 위해 여

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bskim@chungbuk.ac.kr

러 종류의 안정화제도 사용되고 있다. 금, 은, 백금 나노입자들은 최근 의학, 제약 분야 외에도 삼푸, 비누, 치약 등의 생활용품에 광범위하게 이용되고 있다[1,5]. 따라서 이들 분야의 응용을 위해서는 나노입자의 합성방법에 있어 무독성의 환원제를 이용한 환경친화적 방법이 필요하며, 최근 생물학적 나노입자의 합성에 있어 미생물을 이용하거나[6-8], 효소[9], 식물[10], 식물 추출물[11] 등을 이용한 연구 결과들이 보고되고 있다. 미생물 또는 식물 전체를 이용하는 방법에 비해 식물 추출물을 환원제로 이용하여 금속 나노입자를 합성하는 공정은 미생물의 전 배양 단계가 필요 없으며, 식물 세포로부터 나노입자를 정제하기 위한 공정이 필요하지 않아 생산성, 생산단가 면에서 우수한 위치를 차지할 수 있다. 또한 식물 추출물의 간단한 추출공정과 빠른 환원반응 공정에 의해 대규모 나노입자 합성을 위한 최적의 환경친화적 나노입자 생산 방법이라 생각된다.

최근 10년 동안 구형 또는 막대형태의 core-shell 나노입자의 합성을 위한 연구가 많이 이루어졌다. 광 유도 방법에 의한 구 형태의 Au core-Ag shell 나노입자 합성이 Mandal 등에 의해 보고되었으며[12], 막대형태의 Au core-Ag shell의 다양한 shell 두께를 조절하기 위하여 금 나노 막대 형태에 은 이온을 노출시킨 후 구연산나트륨과 아스코르브산을 환원제로 이용하였다[13]. Huang 등은 금 나노 막대 형태의 seed 입자를 이용하여 아령 형태의 Au core-Ag shell 나노입자를 간단히 합성하였으며[14], Metraux 등은 삼각형 형태의 Au core-Ag shell 나노입자 형성을 보고하였다[15]. Senedrin 등은 아스코르브산을 환원제로 이용하여 Au core-Ag shell 나노프리즘을 합성하였다[16]. 또한 생물학적 방법으로 lemongrass 잎 추출물을 이용한 삼각형 형태의 Au core-Ag shell 나노입자 합성이 Rai 등에 의해 보고되었다[4].

본 연구진은 최근 감잎, 목련잎 등 스크리닝된 식물 잎의 추출물을 이용하여 금, 은, 백금 나노입자 및 합금 나노입자의 신속한 합성 및 반응 조건에 따른 입자 크기/모양 제어 등에 관해 보고하였다[17-20]. 이러한 선행 연구로부터 간단한 방법으로 core-shell 구조의 금/은 합금 나노입자 합성이 가능할 것으로 예측하였다. 본 연구에서는 목련잎 추출물을 환원제로 이용하여 HAuCl<sub>4</sub>로부터 금 seed 나노입자를 합성하고 여기에 AgNO<sub>3</sub> 수용액을 첨가함으로써 금/은 합금 나노입자를 합성하였으며, energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) 및 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 통하여 생성된 합금 나노입자의 구조를 예측하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1. 금/은 합금 나노입자의 합성

충북대학교 내 자생하는 목련 나무의 잎을 채집하여 잎에 묻은 이물질을 수도물로 깨끗이 세척한 후 작두를 이용, 2 cm<sup>2</sup> 이하 크기로 자르고 상온에서 2일간 건조시켰다. 건조된 목련 나뭇잎 5 g을 300 ml의 3구 둥근 플라스크에 넣고 멸균 증류수 100 ml를 첨가 후 끓는 상태로 5분간 세순환 관을 이용하여 목련 나뭇잎 추출물을 용출시켰다. 용출된 목련잎 추출액은 진공펌프를 이용, ADVANTEC사의 110 mm 종이 필터로 거른 후 4 °C 냉장 보관하여 1 주일 내에 사용하였다. 금 seed 나노입자 합성을 위해 총 200 ml 부피에 금과 은 이온의 농도가 1 mM이 되도록 HAuCl<sub>4</sub> 수용액 180 ml에 10 ml의 목련잎 추출액을 첨가 후 60 °C에서 30분간 반응시켰다. 이후 은 shell을 형성하기 위해 이 용액에 AgNO<sub>3</sub> 용액 10

ml을 첨가 후 60 °C에서 5시간 동안 반응시켜 금/은 합금 나노 콜로이드 용액을 얻었다.

### 2-2. 금/은 합금 나노입자의 특성 분석

금/은 합금 나노입자의 분말을 얻기 위해 위 과정을 거쳐 합성된 용액을 원심분리기를 이용하여 28,000 g에서 30분간 분리한 후 상등액을 버리고 다시 증류수를 첨가하여 재분산시킨 후 원심분리 과정을 두 번 반복하여 미반응 이온 또는 식물 추출성분을 제거하였다. 분리된 나노입자는 진공 동결 건조기를 이용하여 분말형태로 정제하였다. 금속 나노입자의 실시간 모니터링을 위해 합성된 나노 콜로이드 용액을 UV-1650CP Shimadzu spectrophotometer를 이용 1 nm의 분해능으로 200에서 1,100 nm까지 UV-visible spectrum을 측정하였다. 나노입자의 크기와 형태는 high resolution transmission electron microscopy(HR-TEM, JEOL-2010)을 이용, 금/은 합금 나노 콜로이드 용액을 200 mesh 구리 카본 그레이드에 떨어뜨린 후 건조하여 관찰하였다. 정제된 나노입자 분말은 EDS(Sigma)를 이용하여 정성 및 정량 분석하였고, XPS(ESCALAB 210)를 이용하여 나노입자 표면의 정성 및 정량 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 금/은 합금 나노입자의 합성

일반적으로 이온형태의 금속물질이 나노화되면 그 전기적, 광학적 특성들이 변화하게 된다. 목련잎 추출물을 환원제로 이용한 금, 은, 합금 나노입자의 합성 과정에서 광학적 특성 변화를 육안으로 관찰할 수 있다. 금 이온으로부터 금 나노입자의 합성 과정에서는 노란색의 금 이온 용액에서 빨간 포도주 색으로 변화하며[19], 은 나노입자의 경우 무색의 은 이온 용액에서 노란빛 갈색으로 변화하므로[18], UV-visible spectra 분석을 통하여 손쉽게 이러한 변화를 감지해낼 수 있다. 수용액 내 은 나노입자는 보통 400~450 nm 사이에서 최고 흡수 강도를 가지며, 금 나노입자의 경우 500~550 nm 사이에서 최고 흡수 강도를 나타낸다.

목련잎 추출액을 환원제로 이용한 금/은 합금 나노입자의 생물학적 합성과정에서는 용액의 색깔이 진한 보라빛으로 변함을 관찰할 수 있었다. Fig. 1은 반응시간에 따른 금/은 합금 나노 콜로이드 용액의 UV-visible spectra의 변화를 나타낸다. 60 °C 항온조에서 1 mM의 이온으로부터 합성된 순수한 은과 금 나노 콜로이드 용액의 흡수 파장은 각각 432와 542 nm를 나타내었다. 합성된 금/은 합금 나노 콜로이드 용액의 최대 흡수 파장은 시간이 경과함에 따라 은 나노 콜로이드 용액의 최대 흡수 파장은 나타나지 않고 금 나노 콜로이드 용액의 최대 흡수 파장 근처의 538~539 nm로 약간 이동하며 강도는 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 금 나노 seed 형성 후 은 이온을 첨가하였지만 은 나노입자가 금 나노입자 주위에 균일한 층을 형성하지 않았기 때문으로 생각된다. 본 연구자들의 선행 연구에서 감잎 추출물을 환원제로 이용하여 금과 은 이온의 물비를 1:1로 혼합하여 경쟁적으로 합금 입자를 합성한 결과에서도 유사한 spectra를 얻은 바 있다[17]. 이 연구에서는 크기가 50~500 nm 인 큐빅 형태를 포함한 큰 입자를 얻었으며, 합금의 합성 반응에 있어 시간의 경과에 따라 최대 흡수 peak이 550~563 nm으로 이동함을 나타내었다. Fig. 1의 UV-visible spectra에서 700 nm 이후의 흡수 파장이 증가함을 볼 수 있다. 본 연구자들이 앞서 발표한 논문으

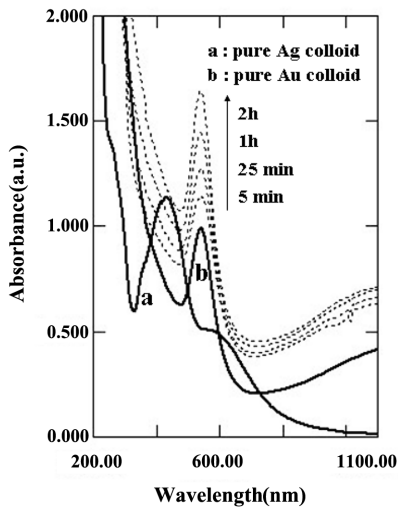


Fig. 1. UV-visible spectra recorded as a function of reaction time of Au/Ag bimetallic nanocolloids formed with 1 mM HAuCl<sub>4</sub> and then 1 mM AgNO<sub>3</sub> by 5% *Magnolia kobus* leaf broth at 60 °C. Curve a and b represent UV-visible spectra of pure silver and gold nanocolloids, respectively.

로부터 목련잎 추출액을 환원제로 이용한 금 나노입자 합성에 있어 60 °C 이하 온도에서 생성된 나노입자의 경우 삼각형을 비롯한 오각형, 육각형, 팔각형 등 평판 형태의 나노입자가 다수 생성됨을 알 수 있었다[19]. 반면 같은 방법으로 합성된 은 나노입자의 경우 그 형태는 모두 구형을 나타내었다[18]. Fig. 1의 금/은 합금 나노 콜로이드 용액도 순수한 금 나노 콜로이드 용액의 흡수 파장과 유사한 패턴으로 700 nm 이후의 흡수 파장이 증가함을 보이고 있다. 이는 금/은 합금 나노입자 역시 삼각형 등의 평판 형태의 나노입자들이 많이 존재함을 나타내며, 나중에 첨가된 은 이온들이 여러 평판 형태의 금 나노입자의 표면에 shell 형태로 합성됨을 추측할 수 있다.

3-2. Au core-Ag shell 나노구조 분석

Fig. 2(A)는 1 mM HAuCl<sub>4</sub>와 목련잎 추출액 5%를 환원제로 사용하여 60 °C에서 30분 반응시켜 합성한 순수한 금 나노입자의 TEM 이미지로써, 구형의 나노입자와 다양한 크기의 삼각형 평판 형태의 나노입자가 형성됨을 나타내고 있으며 입자의 평균 크기는 약 44 nm이다. Fig. 2(B)는 금/은 합금 나노입자의 TEM 이미지로써, 그

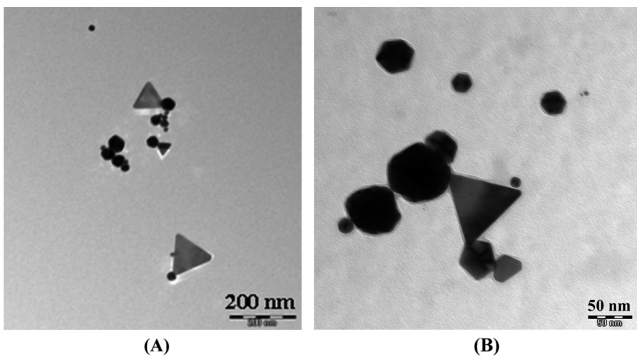
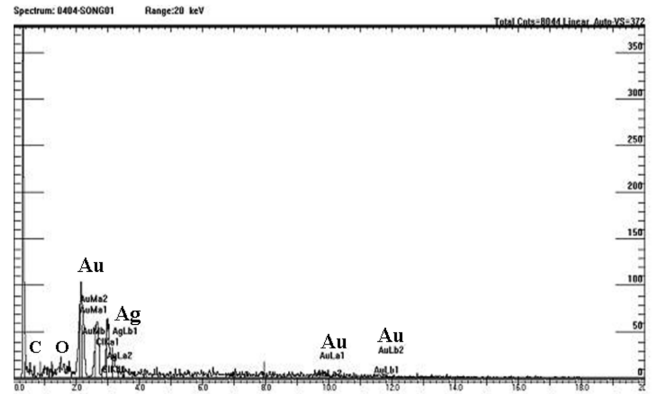
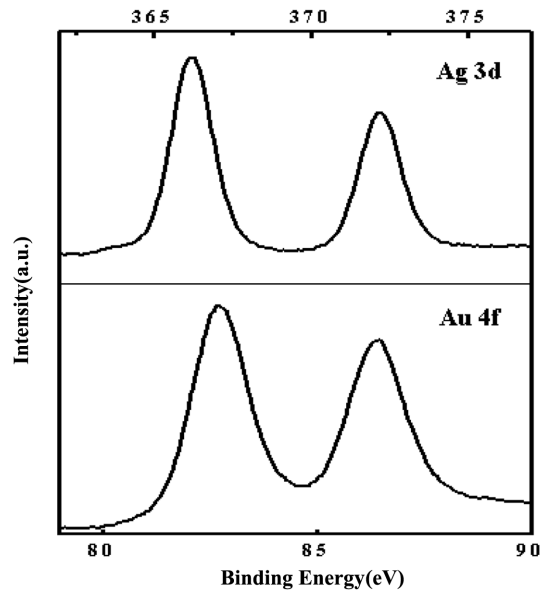


Fig. 2. TEM images of (A)gold seed nanoparticles and (b)Au/Ag bimetallic nanoparticles. Synthesis conditions of nanoparticles are same as in Fig. 1.



(A)



(B)

Fig. 3. Characterization of Au/Ag bimetallic nanoparticles. (A)Spot profile EDS spectrum and (B)XPS spectrum. Synthesis conditions of nanoparticles are same as in Fig. 1.

모양은 구형의 나노입자와 삼각형, 오각형, 육각형 모양의 나노입자를 나타내며 평균 크기는 48 nm이다. 이는 금 seed로 형성된 입자의 모양을 그대로 유지하며 금 나노입자의 표면에 얇은 shell 형태로 은 나노입자가 합성되었음을 의미한다.

Fig. 3은 금/은 합금 나노입자의 분말 형태를 EDS와 XPS로 분석하여 얻은 결과이다. EDS 분석 결과 금과 은의 합성이 모두 이루어졌음을 알 수 있으며, 산소와 탄소 원자의 존재 또한 확인되었다. 이는 식물 추출물 내의 유기성분들이 환원제 역할뿐만 아니라 나노입자의 형성과 동시에 나노입자를 둘러싸으로써 보호제 및 안정화제 역할까지 함을 나타낸다[17-19]. XPS 분석을 통하여 나노입자의 표면에 금 및 은 성분이 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 금/은 합금 나노입자의 EDS와 XPS의 원소 정량 분석을 통하여 얻은 원소 함량을 나타낸다. 은 이온과 금 이온의 투입량을 1:1 몰비로 하였을 때 형성된 나노입자의 EDS 분석 결과는 이론적으로 계산된 은과 금의 원소 함량과 거의 일치하였다. XPS를 이용한 표면의 원소 함량 분석 결과 은 원소의 함량이 상대적으로 많은 65 wt%를 차지하고 있음을 알 수 있었다. EDS 분석으로부터 전체

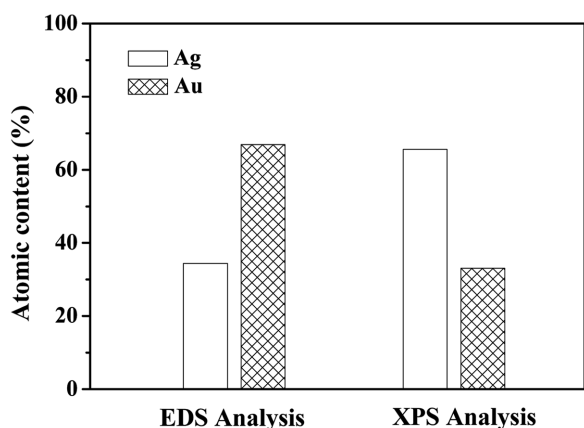


Fig. 4. Atomic content of Au/Ag bimetallic nanoparticles determined from EDS and XPS analysis. Synthesis conditions of nanoparticles are same as in Fig. 1.

나노입자의 은 원소 함량은 34 wt%로 금 원소 함량에 비해 적음에도 불구하고 표면의 은 원소 함량이 크다는 것은 금 나노입자의 표면에 shell 형태로 은 나노입자가 합성되었음을 의미한다. 이러한 core-shell 구조는 Rai 등이 보고한 바와 같이 2단계로 첨가된 은 이온과 식물잎 추출물로 싸여있는 금 seed 나노입자 표면 음전하와의 정전기적 인력에 의해 은이 금 seed를 감싸는 방법으로 입자가 형성된 것으로 보인다[4].

천연 생산물을 이용한 생물학적 나노입자의 합성은 순수 금속, 합금, core-shell 나노입자의 합성에 있어 새로운 장점을 부여한다. 그러나 아직 나노입자의 생물학적 합성 메카니즘은 완전히 밝혀지지 않았다. 곰팡이 종인 *Fusarium oxysporum*에 의해 분비되는 NADH-dependent reductase에 의해 금 나노입자가 합성됨이 보고되었다[21]. 또한 인도 자생 식물인 Neem 잎 추출물 성분 중 terpenoid들이 나노입자의 표면을 감싸서 안정화제 역할을 하며, 환원당 또는 terpenoid 성분들이 환원제 역할을 하는 것으로 추측되고 있다[11]. 향후 생물학적 나노입자의 합성 메카니즘을 밝히기 위한 더 많은 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

목련 나뭇잎 추출물을 이용한 환경친화적 방법에 의해 금/은 합금 나노입자의 합성을 수행하였다. 평균 크기가 48 nm이며, 구형, 삼각형, 오각형, 육각형 등이 혼합된 형태의 나노입자가 합성되었다. UV-visible spectra 분석과 TEM 분석을 통하여 금 seed로 형성된 입자의 모양을 그대로 유지하며 금 나노입자의 표면에 얇은 shell 형태로 은 나노입자가 합성됨을 알 수 있었다. EDS와 XPS 원소 분석을 통하여 합성된 합금 나노입자는 은 이온과 금 이온의 투입량을 1:1 몰비로 하였을 때 이론적으로 계산된 은과 금의 원소 함량과 거의 일치하였으며, 금 입자 표면의 상당부분이 은 원소로 덮여 있음을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 2009학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Kim, B. S. and Song, J. Y., in: C. T. Hou and J.-F. Shaw(Ed.) *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, CRC Press, 399-407 (2009).
- Seo, W.-S., Kim, T.-H., Sung, J.-S. and Song, K.-C., "Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 78-83(2004).
- Lim, J. H., Kang, K. Y., Im, B. and Lee, J. S., "Optimization of Silver Nanoparticles Synthesis Through Design-of-experiment Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 756-763(2008).
- Rai, A., Chaudhary, M., Ahmad, A., Bhargava, S. and Sastry, M., "Synthesis of Triangular Au Core-Ag Shell Nanoparticles," *Mat. Res. Bul.*, **42**, 1212-1220(2007).
- Bhumkar, D. R., Joshi, H. M., Sastry, M. and Pokharkar, V. B., "Chitosan Reduced Gold Nanoparticles as Novel Carriers for Transmucosal Delivery of Insulin," *Pharm. Res.*, **24**, 1415-1426(2007).
- Klaus, T., Joerger, R., Olsson, E. and Granqvist, C. G., "Silver-based Crystalline Nanoparticles, Microbially Fabricated," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 13611-13614(1999).
- Konishi, Y., Ohno, K., Saitoh, N., Nomura, T., Nagamine, S., Hishida, H., Takahashi, Y. and Uruga, T., "Bioreductive Deposition of Platinum Nanoparticles on the Bacterium *Shewanella algae*," *J. Biotechnol.*, **128**, 648-653(2007).
- Nair, B. and Pradeep, T., "Coalescence of Nanoclusters and Formation of Submicron Crystallites Assisted by *Lactobacillus* Strains," *Cryst. Growth Des.*, **2**, 293-298(2002).
- Willner, I., Baron, R. and Willner, B., "Growing Metal Nanoparticles by Enzymes," *Adv. Mater.*, **18**, 1109-1120(2006).
- Gardea-Torresdey, J. L., Parsons, J. G., Gomez, E., Peralta-Videa, J., Troiani, H. E., Santiago, P. and Jose-Yacaman, M., "Formation and Growth of Au Nanoparticles Inside Live Alfalfa Plants," *Nano Lett.*, **2**, 397-401(2002).
- Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A. and Sastry, M., "Rapid Synthesis of Au, Ag, and Bimetallic Au Core-Ag Shell Nanoparticles Using Neem(*Azadirachta indica*) Leaf Broth," *J. Colloid Interf. Sci.*, **275**, 496-502(2004).
- Mandal, S., Selvakannan, P. R., Pasricha, R. and Sastry, M., "Keggin Ions as UV-switchable Reducing Agents in the Synthesis of Au Core-Ag Shell Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8440-8441(2003).
- Liu, M. and Guyot-Sionnest, P., "Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/shell Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5882-5888(2004).
- Huang, C.-C., Yang, Z. and Chang, H.-T., "Synthesis of Dumbbell-shaped Au-Ag Core-shell Nanorods by Seed-mediated Growth Under Alkaline Conditions," *Langmuir*, **20**, 6089-6092(2004).
- Metraux, G. S., Cao, Y. C., Jin, R. and Mirkin, C. A., "Triangular Nanoframes Made of Gold and Silver," *Nano Lett.*, **3**, 519-522(2003).
- Senedrin, R. G., Georganopoulou, D. G., Park, S. and Mirkin, C.A., "Seed-mediated Growth of Bimetallic Prisms," *Adv. Mater.*, **17**, 1027-1031(2005).
- Song, J. Y. and Kim, B. S., "Biological Synthesis of Bimetallic Au/Ag Nanoparticles Using Persimmon (*Diopyros kaki*) Leaf Extract," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 808-811(2008).
- Song, J. Y. and Kim, B. S., "Rapid Biological Synthesis of Silver

- Nanoparticles Using Plant Leaf Extracts," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **32**, 79-84(2009).
19. Song, J. Y., Jang, H.-K. and Kim, B. S., "Biological Synthesis of Gold Nanoparticles Using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* Leaf Extracts," *Process Biochem.*, **44**, 1133-1138(2009).
20. Song, J. Y., Kwon, E.-Y. and Kim, B. S., "Biological Synthesis of Platinum Nanoparticles Using *Diopyros kaki* Leaf Extract," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **33**, 159-164(2010).
21. Mukherjee, P., Senapati, S., Mandal, D., Ahmad, A., Khan, M. I., Kumar, R. and Sastry, M., "Extracellular Synthesis of Gold Nanoparticles by the Fungus *Fusarium oxysporum*," *Chem. BioChem.*, **3**, 461-463(2002).