

巨大芽孢杆菌 D01 吸附金(Au^{3+})的谱学表征

林种玉^{*a}, 吴剑鸣^a 傅博强^a 薛茹^a
周剑章^a 郑泉兴^a 刘月英^b 傅锦坤^a

(^a 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 ^b 生物系 厦门 361005)

摘要 对休眠的巨大芽孢杆菌(*Bacillus megatherium*) D01 菌体吸附 Au^{3+} 的作用过程进行了谱学表征. 运用 AAS 考察了 pH、时间和温度对 D01 菌体吸附 Au^{3+} 过程的化学动力学和热力学相关参数的影响. D01 菌粉中硫元素含量的 EDX 分析说明该菌体中对 Au^{3+} 具有还原作用的 L-半胱氨酸和蛋氨酸的含量极少; D01 菌体水解后葡萄糖含量的 UV-vis 测定说明该菌体水解产物中含有一定量的还原糖. 空白的和吸附 Au^{3+} 的 D01 菌体的 FTIR 检测表明该菌体细胞壁肽聚糖层糖类化合物的羟基和肽链侧链氨基酸残基离子化羧基为吸附 Au^{3+} 的活性基团; 肽聚糖层部分多糖的水解产物低聚糖、二糖及单糖等还原糖的半缩醛羟基游离态醛基为电子供体, 将 Au^{3+} 原位还原成 Au^0 . 葡萄糖和 Au^{3+} 相互作用的 XRD 和 FTIR 表征证明 Au^{3+} 是在还原糖的醛基上直接被还原成 Au^0 .

关键词 生物吸附, 巨大芽孢杆菌, 金, 生物还原, FTIR

Spectroscopic Characterization on Interaction of Gold (Au^{3+}) Biosorption by *Bacillus megatherium* D01

LIN, Zhong-Yu^{*a} WU, Jian-Ming^a FU, Bo-Qiang^a XUE, Ru^a
ZHOU, Jian-Zhang^a ZHENG, Quan-Xing^a LIU, Yue-Ying^b FU, Jin-Kun^a

(^aDepartment of Chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces,

^bDepartment of Biology, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Biosorptive interaction of gold with resting cell of *Bacillus megatherium* D01 biomass has been characterized by spectroscopic techniques. The effects of pH, time and temperature on the correlation parameters of chemical kinetics and thermodynamics of the binding reaction has been investigated through the determination of the gold ion binding to the biomass using atomic absorption spectrophotometry (AAS). The analysis for sulfur content in dry powder of the D01 biomass by energy dispersive X-ray (EDX) shows that cysteine and methionine being capable of reducing Au^{3+} to Au^0 is very small, whereas the glucose content in hydrolysates of the biomass analyzed by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-vis) indicates that the amount of the reducing sugars in the biomass is much larger than 3.33%. The Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy on blank and gold-loaded biomass demonstrates that the active groups such as the hydroxyl group of saccharides and the ionized carboxyl group of amino acid residues on the cell wall seem to be the sites for Au^{3+} binding, and the free aldehyde group of the hemiacetalic hydroxyl group from reducing sugars, *i. e.* the hydrolysates of the polysaccharides, serving as the electron donor, *in situ* reduces the Au^{3+} to Au^0 . X-ray powder diffractometry (XRD) and FTIR spectroscopic characterizations of the interaction of Au^{3+} with glucose confirm that the reduction of Au^{3+} to Au^0 can directly occur in the aldehyde group of the reducing sugars.

Keywords biosorption, *Bacillus megatherium*, gold, bioreduction, FTIR

* E-mail: stzylin@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2183047.

Received March 25, 2004; revised June 24, 2004; accepted August 14, 2004.

细菌与金属离子之间的相互作用,是生物技术在环境治理^[1-3]和生物矿化^[4-7]等方面的应用基础.近年来,有关微生物在其中所扮演的角色一直为人们所关注^[8].我们曾在细菌湿法冶金法回收重金属的研究工作中,对地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*) R08 菌体吸附和还原钯(Pd^{2+})的作用机理进行较深入的探索研究^[9,10];有关金(Au^{3+})的微生物吸附和还原的特性及应用也作了系列报道^[11-15],但其生物吸附的作用机制及理论依据还有待进一步阐明.本文将在原有的基础上,进一步就 D01 菌体对 Au^{3+} 生物吸附的化学动力学和热力学行为及其微观作用过程进行报道,为生物除污、生物矿化以及改进还原法制备高分散度负载型金催化剂^[13]提供科学依据.

菌株 D01 从生态环境中分离筛选出,经鉴定属巨大芽孢杆菌(*Bacillus megatherium*).休眠的 D01 菌体对 Au^{3+} 具有较强的吸附和还原能力.在 30 °C 和 pH 3.0 条件下 D01 菌体(250 mg/L)与 0.5 mmol/L 氯金酸溶液作用 2 h 后,该菌体对 Au^{3+} 的吸附量达 300 mg/g.本文应用 AAS(原子吸收光谱法)分别考察了 pH、时间和温度对 D01 菌体吸附 Au^{3+} 的化学平衡、化学动力学和热力学参数的影响;EDX(能量分散 X 射线分析法)和 UV-vis(紫外-可见分光光度法)分析 D01 菌体中对 Au^{3+} 具有还原作用的氨基酸残基(半胱氨酸和蛋氨酸)以及还原糖的含量;FTIR(红外光谱法)及 XRD(X 射线衍射法)等谱学技术研究 D01 菌体对 Au^{3+} 吸附作用的微观机制.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

氯金酸($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); HCl; 葡萄糖; WFX-IE 型原子吸收分光光度计(国产); ISIS 300 型能谱仪(英国); 752 型紫外-可见分光光度计(国产); Nicolet-740SX 型 FTIR 红外光谱仪(美国); Rigaku Rotaflex D/max-RC 型多晶转靶 X 射线粉末衍射仪(日本).

1.2 实验方法

1.2.1 生物吸附剂的制备

菌株 D01 按文献^[13]报道的方法进行筛选和培养.处于生长期间的培养物用离心机以 3500 r/min 速度离心 15 min,弃去上层培养基,下层菌泥用去离子水洗涤 3 次,所得湿菌体经 80 °C 干燥 72 h,研成粉末,贮存于干燥器备用.

1.2.2 吸附实验

吸附实验按文献^[16]报道的方法进行.

pH 影响:取 25 mg D01 菌粉,用 0.01 mol/L HCl 洗涤,离心机离心去除干扰 Au^{3+} 分析的可溶性物质,加入 40 mL, 0.01 mol/L HCl 充分搅拌(最后菌体浓度为 0.625 mg/mL)并调 pH 2.0.各取 2 mL 该菌悬液(含 1.25 mg 菌体)于 3 支干净的试管中,离心分离出上层清液后各加入浓度为 0.5 mmol/L, pH 2.0 的氯金酸($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶液 5 mL,试样和对照物在 30 °C 下,以 130 r/min 速度进行振荡吸附 2 h,然后以 3000 r/min 速度离心 5 min.上层滤液用国产 WFX-IE 型原子

吸收分光光度计分析残留的和吸附的 Au^{3+} 浓度.下层糊状物(吸附 Au^{3+} 的菌泥)经 80 °C 干燥后,研成粉末,置于干燥器贮存备用.在 pH 分别为 3.0, 4.0, 5.0 和 6.0 条件下重复上述试验,分析 30 °C 及各不同 pH 下作用 2 h 后残留的和吸附的 Au^{3+} 浓度.

时间影响:在 30 °C, pH 3.0 以及吸附时间分别为:5, 15, 30, 60, 90 和 120 min 条件下,按照上述方法分析各不同时间残留的和吸附的 Au^{3+} 浓度.

温度影响:在 pH 3.0 以及温度分别为:10, 20, 30, 40 和 50 °C 条件下,作用 2 h 之后按照上述方法分析各不同温度下残留的和吸附的 Au^{3+} 浓度.

上述各组实验均重复 3 次.根据经典的化学平衡、化学动力学及热力学原理计算出 D01 菌体对 Au^{3+} 吸附的速率常数、平衡常数、半衰期和表面焓.

1.2.3 EDX 和 UV-vis 实验

EDX 实验:取少许 D01 干菌粉,用英国 ISIS 300 型能谱仪分析其中硫元素的含量.

UV-vis 实验:准确称取 12 mg 的 D01 干菌粉,用 0.01 mol/L HCl 洗涤(离心分离弃去上层清液)后,加入 15 mL 的稀 HCl,充分搅拌并调 pH 3.0.各取该菌悬液 5 mL(内含 4 mg 的菌体)加入 3 支试管中,离心分离弃去上层清液.分别于各试管中加入 pH 3.0 的去离子水 5 mL,在 30 °C 下振荡(130 r/min) 24 h,离心(3500 r/min) 5 min;取其上层清液,采用苯酚硫酸法^[17,18]用国产 752 型紫外-可见分光光度计,于 488 nm 波长处进行比色测定,分析其葡萄糖的含量.

1.2.4 FTIR 检测

空白的和吸附 Au^{3+} 24 h 的 D01 菌体干粉两个样品以及氯金酸粉末、葡萄糖粉末和氯金酸与葡萄糖粉末按 1:1.31 的重量比例制成饱和水溶液,经 37 °C 振荡近 60 h 并在 80 °C 下干燥过的 3 个样品采用 KBr 压片法制样,用美国 Nicolet 740SX 型 FTIR 光谱仪, MCF B 检测器,扫描波长范围:4000~625 cm^{-1} ,常规实验条件测谱.

1.2.5 XRD 检测

取上述葡萄糖与氯金酸饱和溶液在 37 °C 振荡近 60 h 并在 80 °C 下干燥过的样品 200 mg 左右,研磨后用 Rigaku Rotaflex D/max-RC 型多晶转靶 X 射线粉末衍射仪,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,石墨单色滤波.在电压 40 kV,电流 30 mA 条件下,以 6 ($^\circ$)/min 速率,在 $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$ 区间扫描.

2 结果与讨论

2.1 pH 值,时间和温度对 Au^{3+} 生物吸附速率常数、半衰期、平衡常数、和表面焓的影响

2.1.1 pH 的影响

D01 菌体对 Au^{3+} 的生物吸附可视为简单的基元反应.虽然菌体细胞表面不止有一种官能团可能吸附 Au^{3+} ;从数学的观点出发,可把所有参与吸附 Au^{3+} 的官能团视为同一

种的活性基团来处理. 根据经典的化学动力学方程速率公式:

$$- (d[Au^{3+}] / dt) = k_1 \cdot [a] \cdot [Au^{3+}]$$

式中菌体活性基团的浓度[a] 远远大于溶液中游离的金离子的[Au³⁺] 浓度, 即[a] >> [Au³⁺]; 反应过程中, 即使[Au³⁺] 已有相当大的变化, 但由于[a] 的量很大, 其浓度几乎不变, 可视为常数; 该方程式可简化为:

$$- (d[Au^{3+}] / dt) = k \cdot [Au^{3+}]$$

因此成为一级反应. 根据此公式可计算出各不同 pH 下, D01 菌体与 Au³⁺ 作用 2 h 的吸附速率常数(k) 和半衰期(参见图 1).

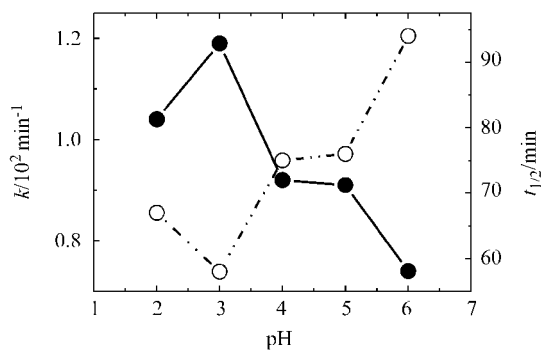


图 1 在 30 °C 及 pH 2, 3, 4, 5 和 6 条件下, D01 菌体对 Au³⁺ 吸附 2 h 的速率常数(●)和半衰期(○); 其误差分析的变异系数(相对标准差) ≤ 3.14%

Figure 1 Rate constants (●) and half life period (○) values of Au³⁺ bound by D01 biomass separately at 30 °C and pH 2, 3, 4, 5, and 6 for 2 h. Their coefficients of variation (C. V.) from statistical analysis ≤ 3.14%

从图中可看出 pH 对 Au³⁺ 的生物吸附速率有较大的影响. 在 pH 3.0 时, 出现了最大的吸附速率和最小的半衰期. 由于 pH 能直接影响菌体表面 -OH, -COO⁻ 和 =N-H 等活性基团的电荷, 这种依赖于 pH 的生物吸附很可能是通过上述活性基团进行离子交换作用的结果^[19-21].

2.1.2 时间的影响

图 2 示出各不同吸附时间 D01 菌体对 Au³⁺ 的吸附率(%) 和吸附速率. 从图中数据看出, 在最初的 5 min 内 Au³⁺ 的生物吸附率已达到约 69%, 随作用时间的延长该吸附率增加不是太大, 而其吸附速率随作用时间的延长而迅速下降, 吸附 120 min 时的吸附率和吸附速率与 90 min 的差别不大, 已接近平衡. 这种快速的生物吸附表明, Au³⁺ 在该吸附过程中并没有经过细胞壁的渗透和扩散作用^[22] 而是直接与细胞壁表面的官能团进行作用的结果.

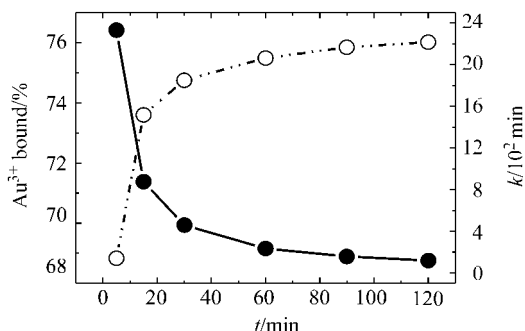


图 2 在 30 °C, pH 3.0 及吸附时间分别为 5, 15, 30, 60, 90 和 120 min 时, D01 菌体对 Au³⁺ 的吸附率(○)及吸附速率(●); 其误差分析的变异系数 ≤ 5.28%

Figure 2 Efficiency (○) and rate (●) values of Au³⁺ bound by D01 biomass respectively for intervals of 5, 15, 30, 60, 90 and 120 min at 30 °C and pH 3.0. Their coefficients of variation (C. V.) from statistical analysis ≤ 5.28%

2.1.3 温度的影响

实验表明, D01 菌体对 Au³⁺ 的吸附是一个快速过程, 吸附 2 h 时已达到平衡. 根据化学平衡方程:

$$K = [Au_a^{3+}] / [Au^{3+}]$$

式中[Au_a³⁺] 和[Au³⁺] 分别为吸附平衡时溶液中吸附的和游离金离子的浓度; Van't Hoff's 方程式:

$$\ln(K_2 / K_1) = \Delta H^\circ (T_2 - T_1) / RT_2 T_1$$

式中 R = 8.314 J / (K·mol), K₁ 和 K₂ 为各不同温度下的吸附平衡常数, 我们可计算出该生物吸附的热力学平衡常数表面焓.

表 1 示出 D01 菌体对 Au³⁺ 吸附的平衡常数和表面焓. 从表中数据看出, 吸附平衡常数及各不同温度区间的热力学平衡常数表面焓均随温度升高而略有增大, 该表面焓也均为较小的正值, 说明这种生物吸附所需的活化能较低. 较小的

表 1 不同温度的 D01 菌体对 Au³⁺ 吸附的平衡常数(K) 及其变异系数(C. V.) 和表面焓(ΔH)

Table 1 Equilibrium constants (K) and their coefficients of variation (C. V.), and apparent enthalpies (ΔH) of Au³⁺ binding to D01 biomass at pH 3.0 for 2 h

T / °C	K	C. V. / %	ΔH / (kJ·mol ⁻¹) ^a
10	3.00	5.31	
20	3.05	5.21	1.14 (10~ 20 °C)
30	3.19	5.09	3.31 (20~ 30 °C)
40	3.28	5.51	2.19 (30~ 40 °C)
50	3.45	5.68	4.24 (40~ 50 °C)

^aa measure of apparent ΔH.

正焓值是金属离子与含氧官能团配位的典型特征,而与氨基和巯基将会产生很大的负焓值^[23].这一结果暗示在该吸附条件下, Au^{3+} 很可能只与 D01 菌体细胞壁官能团的氧原子发生作用.

透射电子显微镜观察到吸附 Au^{3+} 1 h 的 D01 菌体细胞表面有 Au^0 纳米粒子形成, 粒子大小在几个纳米到 150 纳米的范围内^[24]. 这一结果说明, 在该生物吸附过程中 D01 菌体本身以某种方式起着加速或催化还原 Au^{3+} 的作用.

2.2 D01 菌体中硫元素和葡萄糖含量的分析

EDX 分析得出, D01 干菌粉中硫元素的含量约占 0.38%, 其原子含量仅约占 0.17%. 说明该菌体中含硫羧配体的半胱氨酸和蛋氨酸的含量很少. UV-vis 实验测出 D01 菌体水解后仅葡萄糖的含量就占菌体干重的 3.33%, 而该菌体的水解产物中还应该含有其它的单糖、二糖和低聚糖等还原糖, 因此其还原糖的总含量应该大大超过 3.33%.

2.3 Au^{3+} 生物吸附的 FTIR 表征

D01 菌体的 IR 谱主要是细胞壁肽聚糖层糖、肽的特征吸收带, 其他组分(总共约占 10%)的红外谱带被掩盖. Au^{3+} 的生物吸附主要发生在肽聚糖层, 因此利用红外光谱法能较好地表征 Au^{3+} 与该菌体细胞壁上糖、肽之间的相互作用情况.

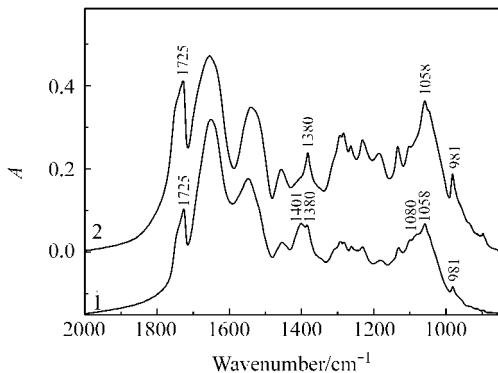


图3 D01 菌体(1)和吸附 Au^{3+} 24 h 的 D01 菌体(2)的红外光谱

Figure 3 IR spectra of blank D01 biomass (1) and that exposed to Au^{3+} for 24 h (2)

D01 菌体对 Au^{3+} 的固定作用与该菌体细胞壁成分中含氧、氮配位原子的化学功能基有关^[25-28]. 图3曲线1和2分别示出空白的和吸附 Au^{3+} 24 h 的 D01 菌体的红外光谱. 曲线1在 1080 cm^{-1} 处出现一小肩峰, 可归属于糖类羟基 ($\text{C}-\text{O}-\text{H}$) 的 $\text{O}-\text{H}$ 变形振动和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动偶合产生的吸收带 $\delta_{\text{O}-\text{H}} + \nu_{\text{C}-\text{O}}$ ^[29]. 当吸附了 Au^{3+} 之后, 1080 cm^{-1} 小肩峰消失(图3曲线2). 很可能由于该基团的氧原子同 Au^{3+} 发生吸附、配位作用而引起该谱带红移. 图3曲线1的 1401 cm^{-1} 谱带可指认为肽链侧链的氨基酸残基离子化羧基 ($-\text{COO}^-$) 的 $\text{C}(=\text{O})_2$ 对称伸缩振动带 $\nu_{\text{C}(=\text{O})_2}$ ^[29, 30]. 当与 Au^{3+} 发生作用之后, 1401 cm^{-1} 吸收谱带几乎完全消失. 这是

羧酸盐阴离子同金属阳离子配位作用的明显特征^[31]. 很可能由于大部分羧酸盐阴离子上的氧原子同 Au^{3+} 发生配位作用, 引起 $\nu_{\text{C}(=\text{O})_2}$ 对称伸缩振动带向低频位移^[31], 导致 1401 cm^{-1} 吸收带消失(图3曲线2).

值得注意的是图3曲线1和2在 1725 cm^{-1} 和 981 cm^{-1} 处均出现可分别归属于羧基 ($-\text{COOH}$) 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 和 $\delta_{\text{O}-\text{H}}$ 吸收带, 曲线2的谱带强度明显增强. 已经了解到控制在生长期收获的菌体的细胞壁肽聚糖层肽链在该条件下不易水解成分子量较小的肽段和氨基酸, 因此上述羧基谱带强度增强并不是由于肽链水解而引起的. 图3曲线1, 2均在 1058 cm^{-1} 处出现可归属于糖类羟基的吸收带 $\delta_{\text{O}-\text{H}} + \nu_{\text{C}-\text{O}}$, 曲线2的吸收带强度明显比1的增强, 说明曲线2的游离羟基量增多. 这是由于 D01 菌体细胞壁的多糖在该条件下已部分水解, 生成分子量较小的低聚糖、二糖或单糖(如葡萄糖等)的缘故, 这与 UV-vis 的分析结果相一致. 贵金属离子生物吸附机制包含着明显的还原过程^[21, 25, 26, 32], 引起羧基谱带强度增强的原因很可能由于多糖水解产物中的还原糖与 Au^{3+} 发生氧化还原反应的缘故.

为了证明还原糖的游离醛基能被直接被 Au^{3+} 氧化为羧基, 我们研究了葡萄糖与 Au^{3+} 的相互作用情况. 图4为氯金酸、葡萄糖和葡萄糖与氯金酸相互作用的红外光谱. 室温下氯金酸和葡萄糖的 IR 谱在 $2000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 区间, 分别只在 1626 和 1646 cm^{-1} 处出现可归属于水分子的 $\delta_{\text{O}-\text{H}}$ 振动带(图4曲线1, 2). 葡萄糖与氯金酸相互作用过的红外光谱除在 1638 cm^{-1} 处出现可归属为水分子的吸收带外, 还出现了可指认为羧基 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的 1712 cm^{-1} 新谱峰(图4曲线3). 说明在该条件下, 葡萄糖的醛基已被氯金酸的 Au^{3+} 氧化为羧基. 这一结果暗示在上述生物吸附过程中, Au^{3+} 在 D01 菌体表面也发生了类似的氧化还原反应.

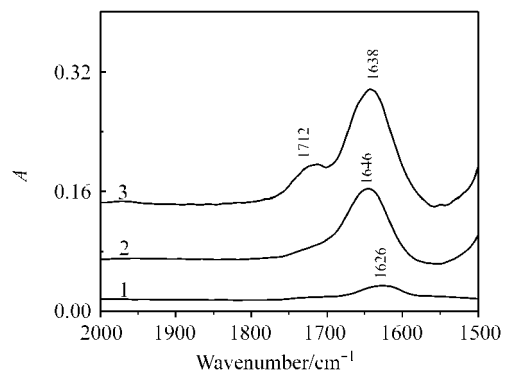


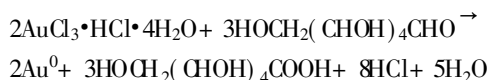
图4 氯金酸(1)、葡萄糖(2)和氯金酸与葡萄糖在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 作用近 60 h 并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥过(3)的红外光谱

Figure 4 IR spectra of auric chloride acid (1), glucose (2), and glucose reacted on Au^{3+} at $37\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 h and then dried at $80\text{ }^\circ\text{C}$ (3)

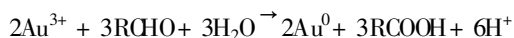
2.4 氯金酸与葡萄糖相互作用的 XRD 表征

为了进一步证明还原糖对 Au^{3+} 的作用, 采用 X 射线粉

未衍射对葡萄糖与 Au³⁺ 相互作用过的样品进行物相分析, 发现该 X 射线衍射特征信号(图 5) 的 5 个谱峰位置与标准 Au⁰ 的 XRD 谱线(图中的垂直线) 完全叠合. 说明在该条件下, Au³⁺ 确实被葡萄糖还原为 Au⁰. 葡萄糖与 Au³⁺ 之间的氧化还原反应可表示为:



Au³⁺ 在 D01 菌体上被还原为 Au⁰ 的作用过程与直接被葡萄糖还原为 Au⁰ 的微观机制相一致. 该菌体在吸附过程中既作为电子供体又起着催化还原 Au³⁺ 的作用. 当 Au³⁺ 被该菌体细胞壁上 O—H 和 COO⁻ 基团的氧原子吸附后, 逐渐与细胞表面的各种还原糖发生氧化还原反应, 金在细胞表面的还原可表示为:



通常还原糖在 IR 中没有羰基吸收带, 因此对羧基不产生干扰(图 4 曲线 2). 在 Au³⁺ 生物吸附过程中, 随着氧化还原反应的进行, 吸附在 D01 菌体表面的 Au³⁺ 不断被各种还原糖游离的醛基还原为 Au⁰, 而各种还原糖的半缩醛羟基也不停地转化为游离的醛基并不停地被 Au³⁺ 氧化为羧基, 导致其 IR 谱中羧基吸收谱带增强(图 3 曲线 2).

据文献报道含硫羟配体的半胱氨酸^[33] 和蛋氨酸^[34] 能将 Au³⁺ 还原为 Au⁺ 或 Au⁰. 但是 D01 菌体中硫元素的原子含量仅约占 0.17%, 说明该菌体中半胱氨酸和蛋氨酸的含量很少, 而对 Au³⁺ 具有还原作用的游离态的半胱氨酸和蛋氨酸的含量就更少. 因此该体系还原 Au³⁺ 为 Au⁺ 或 Au⁰ 的主要物质是多糖的水解产物还原糖.

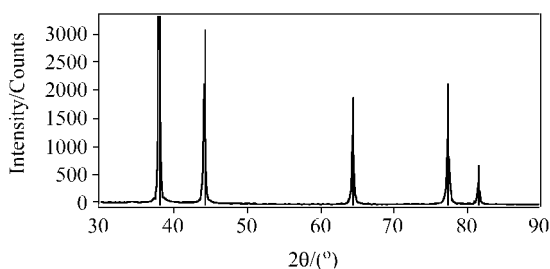


图 5 经 37 °C 振荡近 60 h 后, 在 80 °C 下干燥过的氯金酸与葡萄糖饱和溶液的 XRD 谱图

Figure 5 X-ray diffraction pattern of glucose reacted on auric chloride acid at 37 °C for 60 h and then dried at 80 °C

3 结论

本文运用谱学手段表征了休眠的巨大芽孢杆菌 D01 与 Au³⁺ 之间的吸附作用过程. 该菌体对 Au³⁺ 具有很强的吸附

能力归因于其细胞壁上含氧的化学官能团. Au³⁺ 的生物吸附机制包含着明显的氧化还原过程. D01 菌体细胞壁肽聚糖层多糖的水解产物低聚糖、二糖及单糖等还原糖的半缩醛羟基游离态醛基为电子供体, 将 Au³⁺ 原位还原为 Au⁰. 揭示 D01 菌体与 Au³⁺ 的相互作用将有助于进一步开发利用微生物吸附法净化环境、回收贵金属离子、研制金属纳米材料以及改进还原法制备高分散度负载型金催化剂.

致谢 感谢厦门大学生物系姚炳新和翁绳周教授对该菌种各生长阶段特点的研究所给予的帮助.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

References

- 1 Stephen, J. R.; Macnaughton, S. J. *Curr. Opin. Biotechnol.* **1999**, *10*, 230.
- 2 Volesky, B.; Holan, Z. B. *Biotechnol. Prog.* **1995**, *11*, 235.
- 3 Watanabe, K. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2001**, *12*, 237.
- 4 Dickson, D. P. E. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *203*, 46.
- 5 Naik, R. R.; Stringer, S. J.; Agarwal, G.; Jones, S.; Stone, M. O. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 169.
- 6 Zierenberg, R. A.; Schiffman, P. *Nature* **1990**, *348*, 155.
- 7 Mann, S. *Nature* **1993**, *365*, 499.
- 8 Klaus-Joerger, T.; Joerger, R.; Olsson, E.; Granqvist, C.-G. *Trends Biotechnol.* **2001**, *19*, 15.
- 9 Liu, Y.-Y.; Fu, J.-K.; Zhou, Z.-H.; Lin, Z.-Y.; Li, R.-Z. *Chem. J. Internet.* **2000**, *2*, 13.
- 10 Lin, Z.-Y.; Zhou, C.-H.; Wu, J.-M.; Cheng, H.; Lu, B.-L.; Ni, Z.-M.; Zhou, J.-Z.; Fu, J.-K. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, *47*, 1262.
- 11 Hu, R.-Z.; Zhang, W.-D.; Liu, Y.-Y.; Fu, J.-K. *Anal. Commun.* **1999**, *36*, 147.
- 12 Fu, J.-K.; Hu, R.-Z.; Zhang, W.-D.; Yu, X.-S.; Fu, J.-Y. *Chin. Chem. Lett.* **1999**, *10*, 311.
- 13 Liu, Y.-Y.; Fu, J.-K.; Hu, R.-Z.; Yao, B.-X.; Weng, S.-Z. *Acta Microbiol. Sin.* **1999**, *39*, 260 (in Chinese). (刘月英, 傅锦坤, 胡荣宗, 姚炳新, 翁绳周, 微生物学报, **1999**, *39*, 260.)
- 14 Liu, Y.-Y.; Fu, J.-K.; Luo, X.-F.; Ni, Z.-M.; Chen, P.; Yu, X.-S. *J. Chin. Electron Microsc. Soc.* **2000**, *19*, 695.
- 15 Liu, Y.-Y.; Fu, J.-K.; Hu, H.-B.; Tang, D.-L.; Ni, Z.-M.; Yu, X.-S. *Chin. Sci. Bull.* **2001**, *46*, 1709.
- 16 Gardea-Torresdey, J. L.; Tiemann, K. J.; Gonzalez, J. H.; Henning, J. A.; Townsend, M. S. *J. Hazard. Mater.* **1996**, *48*, 181.
- 17 Zhou, C.-J.; Wang, J.; Guo, Y.-E.; Gao, W.-L. *Chin. Herb. Drugs* **1998**, *29*, 15 (in Chinese). (周采菊, 王静, 郭永恩, 高文兰, 中草药, **1998**, *29*, 15.)
- 18 Cuesta, G.; Suarez, N.; Bessio, M. I.; Ferreira, F.;

- Massaldi, H. *J. Microbiol. Methods* **2003**, *52*, 69.
- 19 Gardea-Torresdey, J. L.; Hernandez, A.; Tiemann, K. J.; Babb, J.; Rodriguez, O. *J. Hazard. Substance Research* **1997**, *1*(3), 1.
- 20 Matheickal, J. T.; Yu, Q. *Dev. Chem. Eng. Mineral Proc.* **1997**, *5*, 101.
- 21 Kuyucak, N.; Volesky, B. *Biotechnol. Lett.* **1988**, *10*, 137.
- 22 Gardea-Torresdey, J. L.; Gonzalez, J. H.; Tiemann, K. J.; Rodriguez, O.; Gamez, G. *J. Hazard. Mater.* **1998**, *57*, 29.
- 23 Gardea-Torresdey, J. L.; Tiemann, K. J.; Amendariz, V.; Bess-Oberto, L.; Chianelli, R. R.; Rios, J.; Parsons, J. G.; Gamez, G. *J. Hazard. Mater.* **2000**, *80*, 175.
- 24 Fu, J.-K.; Zhang, W.-D.; Liu, Y.-Y.; Lin, Z.-Y.; Yao, B.-X.; Weng, S.-Z.; Zeng, J.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 1452 (in Chinese).
(傅锦坤, 张伟德, 刘月英, 林种玉, 姚炳新, 翁绳周, 曾金龙, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 1452.)
- 25 Greene, B.; Hosea, M.; Mepheron, R.; Henzl, M.; Alexander, M. D.; Damall, D. W. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 627.
- 26 Huang, S.-H. *Microbiol. Bull.* **1992**, *19*, 171 (in Chinese).
(黄淑惠, 微生物学通报, **1992**, *19*, 171.)
- 27 Fourest, E.; Volesky, B. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 277.
- 28 Liu, R.-X.; Tang, H.-X.; Lao, W.-X. *Prog. Chem.* **2002**, *14*, 87 (in Chinese).
(刘瑞霞, 汤鸿霄, 劳伟雄, 化学进展, **2002**, *14*, 87.)
- 29 Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall, London, **1978**, pp. 107~125, 183~202.
- 30 Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., Eds.: Sawicki, D.; Stiefel, J., Wiley, New York, **1991**, p. 118.
- 31 Zhou, W.-J.; Wang, Y. In *Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Its Applications*, Part II, Ed.: Wu, J.-G., Literature of Science and Technology Press, Beijing, **1994**, pp. 273~280 (in Chinese).
(周维金, 王毅, 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用, 下卷, 吴瑾光主编, 科学技术文献出版社, 北京, **1994**, pp. 273~280.)
- 32 Brierley, J. A.; Vance, D. B. In *Biohydrometallurgy: Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium. Science and Technology Letters*, Eds.: Norris, P. R.; Kelly, D. P., Kew, Surrey, UK, **1988**, pp. 477~486.
- 33 Sadler, P. J. *Struct. Bonding (Berlin)* **1976**, *29*, 171.
- 34 Bordignon, E.; Cattalini, L.; Natile, G.; Scatturin, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 878.

(A0403253 SHEN, H.)