

• 研究报告 •

曲媛媛 大连理工大学，教授，主要从事典型环境污染物的生物转化及微生物生态效应机制研究。2013年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”，2009年入选辽宁省“百千万人才工程”千人层次，2008年荣获第13届国际生物技术大会青年科学家奖。主持国家自然科学基金3项、城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金3项，参与国家高技术研究发展计划（863计划）1项、国家自然科学基金1项等。2016年获得辽宁省自然科学学术成果论文奖二等奖。2013年获得国家级开放课题优秀成果奖。近五年以第一作者或通讯作者发表SCI论文30余篇，ESI高被引论文2篇。第一发明人授权专利5项。已指导博士毕业6人，在读6人。2017年获得优秀博士学位论文单项奖学金优秀指导教师称号。



Mariannaea sp. HJ 合成纳米金银合金的特性考察

房皓¹，闫永全¹，居子逸¹，廉昇阳¹，裴晓芳¹，马桥²，曲媛媛¹

1 大连理工大学 环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室，辽宁 大连 116024

2 大连海事大学 环境科学与工程学院 环境系统生物学研究所，辽宁 大连 116026

房皓，闫永全，居子逸，等. *Mariannaea* sp. HJ 合成纳米金银合金的特性考察. 生物工程学报, 2019, 35(11): 2061–2068.

Fang H, Yan YQ, Ju ZY, et al. Characterization of Au-Ag nanoparticles biosynthesized by fungus *Mariannaea* sp. HJ. Chin J Biotech, 2019, 35(11): 2061–2068.

摘要：利用微生物合成纳米金银合金 (Au-AgNPs) 具有操作简便、生态友好等特点，但目前利用真菌合成的相关研究较少。本研究利用真菌 *Mariannaea* sp. HJ 胞内提取物合成纳米金银合金，考察了不同的金银离子浓度比例对生物合成纳米金银合金特性的影响。实验表明，金银离子浓度比例对生物纳米金银合金的组成影响较大，随着银离子浓度比例的增加，反应体系颜色会由浅紫色逐渐变为棕色，紫外-可见特征吸收峰发生了明显的蓝移，合成的纳米金银合金中银的比例也会逐渐增加。透射电子显微镜表明纳米金银合金的形貌主要为球形和伪球形，在 0.5 : 0.5、0.5 : 1.5 以及 0.5 : 3.0 三种金银离子浓度比例下，纳米颗粒的平均粒径分别为 19.24 nm、15.99 nm 和 19.33 nm。X 射线衍射光谱结果显示纳米金银合金的晶胞为面心立方结构。利用傅里叶转换红外光谱表征推测参与纳米金银合金还原稳定的官能团可能为 -OH、-NH₃、-COOH。此外，本研究以 4-硝基苯酚为底物探究生物纳米金银合金的催化特性，结果表明纳米金银合金对 4-硝基苯酚具有良好的催化活性，其催化反应速率常数为 $7.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。上述结果表明，真菌 *Mariannaea* sp. HJ 能够合成分散性较好的纳米金银合金，在催化还原硝基芳烃污染物方面具有潜在的应用价值。

关键词：纳米金银合金，生物合成，*Mariannaea* sp.，催化活性，4-硝基苯酚

Received: April 25, 2019; **Accepted:** August 19, 2019

Supported by: The Open Project of State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology (No. QAK201943), National Natural Science Foundation of China (No. 31970107).

Corresponding author: Yuanyuan Qu. E-mail: qyy@dlut.edu.cn

哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放课题 (No. QAK201943)，国家自然科学基金 (No. 31970107) 资助。

Characterization of Au-Ag nanoparticles biosynthesized by fungus *Mariannaea* sp. HJ

Hao Fang¹, Yongquan Yan¹, Ziyi Ju¹, Shengyang Lian¹, Xiaofang Pei¹, Qiao Ma², and Yuanyuan Qu¹

¹ Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China

² Institute of Environmental Systems Biology, College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China

Abstract: Biosynthesis of gold-silver alloy nanoparticles (Au-AgNPs) is a simple operation and ecological friendly, but with limited reports on the availability of fungal resources. In this study, cell-free extracts of *Mariannaea* sp. HJ was used to synthesize Au-AgNPs, and the effects of the different ratios of Au and Ag ion concentrations on the synthesis of Au-AgNPs were also studied. The results clearly showed that the ratio of Au and Ag ion concentrations had an impact on the composition of Au-AgNPs. With the Ag ion increasing, the color of culture supernatant changed from light purple to brown and an obvious blue shift of characteristic absorption peak was observed in UV-vis spectra, indicating an increase of the percentage of Ag in the Au-AgNPs. Transmission electron microscope showed that the morphologies of the Au-AgNPs were mainly spherical and pseudo spherical, and the average particle sizes of the Au-AgNPs at three different ion concentrations, including 0.5:0.5, 0.5:1.5 and 0.5:3.0, were 19.24 nm, 15.99 nm and 19.33 nm, respectively. X-ray diffraction results showed that the Au-AgNPs had a surface-centered cubic structure. Fourier transform infrared spectroscopy was used to characterize and speculate the involvement of -OH, -NH₃ and -COOH functional groups in the reduction and stability process of Au-AgNPs. Furthermore, 4-nitrophenol (4-NP) was used to explore catalytic activity of Au-AgNPs. Catalytic experiments demonstrated that the Au-AgNPs had a good catalytic activity on 4-NP reduction with a catalytic reaction rate constant of $7.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. In brief, the present study suggested that *Mariannaea* sp. HJ could synthesize Au-AgNPs with good dispersity, and had a potential application in the catalytic reduction of nitro aromatic hydrocarbons.

Keywords: gold-silver alloy nanoparticles, biosynthesis, *Mariannaea* sp., catalytic ability, 4-nitrophenol

近年来, 纳米材料凭借其独特的物理化学性质备受关注, 广泛应用于催化、能源、生物医学、光学和传感器等诸多领域。传统的纳米材料合成方法主要为能耗较高的物理合成法和使用大量试剂的化学合成法^[1], 而生物合成法凭借操作简便、反应条件温和及生态友好等特点, 成为当前纳米材料合成领域的研究热点^[2]。目前已报道的生物合成资源包括细菌、真菌、藻类等, 但真菌的相关报道相对较少^[3-4]。在众多纳米材料中, 纳米贵金属复合材料如纳米金银合金呈现出高催化活性和抗菌活性^[5], 得到研究者的广泛青睐。2004年 Shanker 等首次利用印度楝树 *Azadirachta indica* 叶子提取物作为天然的还原剂和稳定剂成功合成

纳米金银合金^[6], 开启了生物合成纳米复合贵金属新材料的新篇章。然而迄今为止, 对于生物合成纳米金银合金的研究报道仍较少, 因此尚有很大的探索空间。

众所周知, 污水中诸如硝基苯酚和偶氮染料等污染物难以生物降解且具有较强的生物毒性^[7]。对于此类污染物传统的治理方法包括化学沉淀、离子交换、吸附和过滤等, 但是这些方法很难将污染物完全降解且易造成二次污染^[8]。许多研究表明, 金属纳米颗粒在污水处理方面, 能够作为有效的催化剂, 催化硝基苯酚和彻底降解偶氮染料^[9-10], 其催化活性依赖于纳米金属的尺寸、形状和用量^[11]。生物纳米贵金属复合材料不仅整合了单金属纳米

材料的功能,而且大大增加了其独特的结构特性和表面活性,在环境领域具有潜在的应用价值。探究利用生物合成纳米金银合金的可行性,并对其催化还原特性进行考察,将有助于为污染物降解提供绿色无毒、高效可行的新方法。

本实验室前期从活性污泥中分离得到一株真菌 *Mariannaea* sp. HJ^[12],通过相关实验已验证其同时具有合成纳米金及纳米银的能力。本研究首先考察菌株 HJ 合成纳米金银合金的能力,随后考察不同金银离子浓度比例对合成纳米金银合金过程的影响,通过紫外-可见光谱扫描、透射电子显微镜、X 射线衍射和傅里叶红外光谱等手段对纳米金银合金进行表征和分析,并选取 4-硝基苯酚为底物探究纳米金银合金的催化活性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 菌株

本实验所用菌株 *Mariannaea* sp. HJ 为本实验室前期从活性污泥中筛选分离得到^[12],现保存于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心,保藏号为 CGMCC No. 10030。菌株 HJ 的 26S rRNA 基因序列 (521 bp) 已提交到 GenBank 数据库,登录号为 KP330204^[12]。

1.1.2 实验所用试剂

实验所用氯金酸购自百灵威科技有限公司(纯度 99.9%, Au 49% 最低),硝酸银和 4-硝基苯酚购自国药集团化学试剂有限公司。其余使用的药品均为分析纯及以上。

1.1.3 溶液配制

HAuCl₄ 溶液:称取 1 g HAuCl₄ 溶于超纯水中,定容至 50 mL,得到浓度为 50 mmol/L 的 HAuCl₄ 溶液,4 °C 条件下避光保存备用。

AgNO₃ 溶液:称取 0.169 9 g AgNO₃ 溶于超纯水中,定容至 10 mL,得到浓度为 100 mmol/L 的

AgNO₃ 溶液,4 °C 条件下避光保存备用。

4-硝基苯酚溶液:称取 0.002 8 g 4-硝基苯酚溶于 10 mL 去离子水中,配制浓度为 2 mmol/L 的溶液,于 4 °C 冰箱内保存备用。

NaBH₄ 溶液:称取 0.189 2 g NaBH₄ 溶于 10 mL 去离子水中,得到浓度为 50 mmol/L 的溶液,现配现用。

1.2 实验方法

1.2.1 菌株培养

Mariannaea sp. HJ 采用改良马丁培养基 (MMB) 培养,培养基主要成分包括:(NH₄)₂SO₄ 1.0 g/L, KH₂PO₄ 1.0 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.5 g/L, 葡萄糖 1.0 g/L, pH 7.0, 培养基于 115 °C、15 min 灭菌后使用。接菌量为 1%, 接菌后的培养基于 30 °C、150 r/min 恒温摇床中振荡培养。

1.2.2 纳米金银合金的合成

收集培养 24 h 的菌株 HJ 进行实验,用定性滤纸过滤菌体,超纯水冲洗数次以去除残余培养基组分。称取适量清洗后的菌体,加入适量磷酸盐缓冲溶液 (PBS, 50 mmol/L, pH 7.0) 重悬,利用超声破碎仪 (Ultrasonic Processor CPX 750, 美国) 破碎 40 min。将破碎后得到的混合液于 10 000 r/min、4 °C 条件下离心 10 min,取上清液过膜 3 次后 (0.45 μm, 水膜),得到菌株 HJ 的细胞提取物。

利用考马斯亮蓝法测定提取物中的蛋白浓度,并用 PBS 溶液调节蛋白浓度为 300 mg/L。取 5 mL 细胞提取物于 10 mL 小管中,加入 HAuCl₄ 与 AgNO₃ 溶液,将小管密封后置于 30 °C、150 r/min 摇床中避光反应。Au : Ag 浓度分别为 0.5 : 0.5、0.5 : 1.0、0.5 : 1.5、0.5 : 2.0、0.5 : 3.0, 以及不加入 HAuCl₄ 与 AgNO₃ 的细胞提取物作为空白对照。

1.2.3 纳米金银合金的表征

紫外-可见分光光度计:将合成的纳米金银合金用紫外-可见分光光度计 (UV-vis, JASCO

V-560, 日本) 在 250–500 nm 波长范围进行全波长扫描, 扫描间隔 1 nm。

透射电子显微镜: 取适量纳米金银合金溶液于 10 000 r/min 条件下离心 5 min, 弃上清, 沉淀用去离子水清洗 3 遍以去除游离蛋白, 将得到的样品于 80 °C 下干燥 24 h 备用。另取菌株 HJ 破碎后的提取物于 80 °C 下干燥 24 h 作为对照。最后将样品进行透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G220 S-Twin 型, 美国 FEI 公司) 表征分析。

傅立叶红外光谱仪: 将干燥后的纳米金银合金和提取物分别与溴化钾混合, 于玛瑙研钵中充分混合研磨, 将研磨好的粉末压片, 在室温下用傅立叶红外光谱仪 (FTIR, Shimadzu IR Prestige-21, 日本岛津公司) 400–4 000 cm^{-1} 范围内测量其吸收光谱, 扫描速度为 5 kHz。

X 射线衍射光谱: 使用 X-射线衍射仪 (XRD, DMAX-2000, Rigaku 公司) 进行纳米金银合金样品的物相分析, 射线源为 Cu-K α 辐射 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), Ni 滤液, 石墨单色器, 管电流 40–60 mA, 管电压 40 kV。在测样前把催化剂样品研磨成粉末状, 然后固定在载玻片上测定, 扫描速率为 4°/min。

1.2.4 纳米金银合金对 4-硝基芳烃的催化还原

利用 4-硝基苯酚的催化还原反应考察合成的纳米金银合金催化特性。取 100 μL 的 4-硝基苯酚溶液 (2 mmol/L) 与 400 μL 的 NaBH_4 溶液 (50 mmol/L) 混合。由 TEM 图分析可知, 当加入金银离子比例为 0.5 : 1.5 时, 合成的纳米金银合金平均粒径最小, 相对表面积大, 表面共振等离子体效应强, 据文献报道纳米粒子粒径越小催化性能越强, 故我们选择加入金银离子比例为 0.5 : 1.5 合成的纳米金银合金催化降解 4-硝基苯酚。加入 10 μL 纳米金银合金溶液, 最后用超纯水调节反应体系总体积为 2 mL。使用紫外可见分光光度计监测这一反应过程, 于 250–500 nm 处定时连续全波扫描, 扫描间隔 1 nm。

2 结果与分析

2.1 不同金银离子比例对合成产物的影响

本实验探究了不同比例的 Au、Ag 离子浓度对真菌 *Mariannaea* sp. HJ 合成纳米金银合金的影响。在实验中分别选取 Au : Ag 离子浓度比为 0.5 : 0.5、0.5 : 1.0、0.5 : 1.5、0.5 : 2.0、0.5 : 3.0 时加入反应体系, 待稳定后观察其颜色变化以及 UV-vis 光谱图的变化。结果如图 1A 所示, 在不同比例的金银离子浓度条件下合成的纳米金银合金有明显的颜色差异, 与空白组对照可观察到反应体系中均产生了紫色及深紫色的物质。当金银离子浓度比为 0.5 : 0.5、0.5 : 1.0 时溶液呈现浅紫色和紫色, 而随着银离子浓度的增加, 反应后体系颜色逐渐变深, 当金银离子浓度比为 0.5 : 3.0 时, 反应体系颜色最深, 呈棕色。不同反应体系的 UV-vis 如图 1B 所示, 当金银离子浓度比为 0.5 : 0.5 和 0.5 : 1.0 时, 反应体系在 550 nm

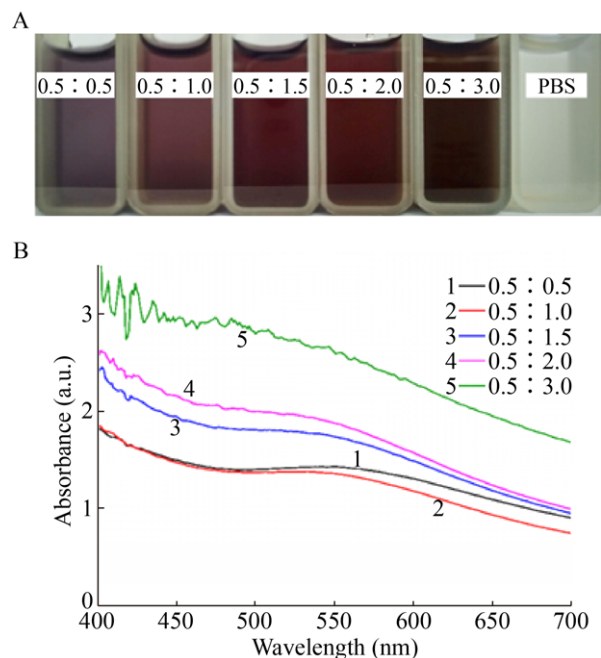


图 1 不同金银离子浓度比例下菌株 HJ 合成纳米金银合金的颜色 (A) 及 UV-vis 光谱图 (B)

Fig. 1 Color (A) and UV-vis spectra (B) of nano-gold and silver alloy synthesized by strain HJ under different concentration ratios of gold and silver ions.

左右有明显的特征吸收峰,而当金银离子浓度比为 0.5 : 1.5、0.5 : 2.0 和 0.5 : 3.0 时,反应体系在 530 nm 左右有明显的特征吸收峰。通常纳米金的特征吸收峰值范围为 500–600 nm,而纳米银的特征吸收峰值范围为 400–500 nm^[13]。而我们观察到随着混合体系中银离子浓度的增加,其特征吸收峰值发生明显的蓝移,从 550 nm 变为 530 nm,结合纳米金和纳米银的特征吸收峰值的范围推测这是由于合成的纳米金银合金中银的比例逐渐增加而形成的。

2.2 纳米金银合金的表征

为进一步观察合成的纳米合金的形貌,本研究利用透射电子显微镜对合成的纳米金银合金进行表征,结果如图 2 所示。该方法合成的纳米金银合金尺寸与形貌都较为均一且分散性良好,主要为球形和伪球形。利用粒径分析软件计算可得菌株 HJ 在 3 种不同的金银离子浓度比例下合成的纳米颗粒的平均粒径分别约为 19.24 nm、15.98 nm 和 19.33 nm。

对合成的纳米金银合金进行 XRD 表征分析,结果如图 3 所示。其 2θ 在 26.38° 、 33.28° 、 38.62° 、 44.83° 、 65.69° 以及 78.79° 处出现的 6 个衍射峰分别与金银合金面心立方 (FCC) 结构标准对比卡

(ICDD card No. 87-0597) 的 (111)、(200)、(111)、(220)、(311) 晶面对应,以 (200) 晶面为主,说明菌株 HJ 合成的纳米金银合金晶体结构为面心立方结构^[14-15]。

为探索在合成纳米金银合金过程中所起作用的生物大分子,本研究利用 FTIR 分别对菌株 HJ 胞内提取物以及纳米金银合金的表面官能团进行检测,表征结果如图 4 所示。菌株 HJ 胞内提取物在 $\sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处出现特征吸收峰。其中, $\sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 可能是 -OH 伸缩振动产生; $\sim 2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 可能是 -CH₃ 与 -CH₂ 伸缩振动峰; $\sim 1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 可能为 -COOH 或 -COOR 特征吸收峰; $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰可能为氨基 I 的特征峰; $\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 可能是 -C-H 的变形振动产生的结果; $\sim 1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处可能为 -C-N 的伸缩振动的特征吸收峰^[16]。通过对比发现与菌株 HJ 胞内提取物相比合成的纳米金银合金在 $\sim 1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 出现了特有的特征吸收峰,其对应的官能团为氨基 II。由此可以推断,在纳米金银合金合成与稳定的过程中 -OH、-NH₃、-COOH 等官能团可能参与反应^[17-18]。

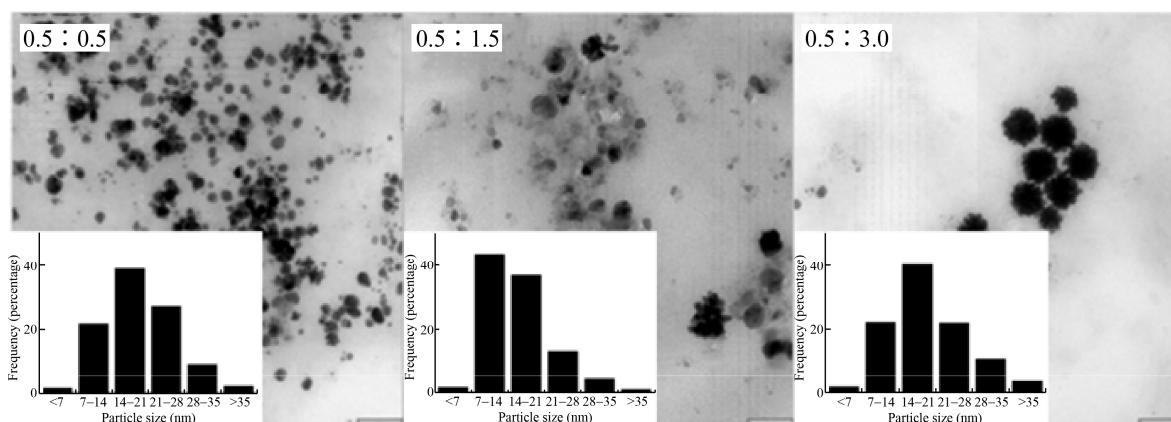


图 2 不同金银离子浓度条件下菌株 HJ 合成纳米金银合金的 TEM 图及其尺寸分布

Fig. 2 TEM images of Au-AgNPs produced by strain HJ with different concentration of gold ions and silver ions and its size distribution.

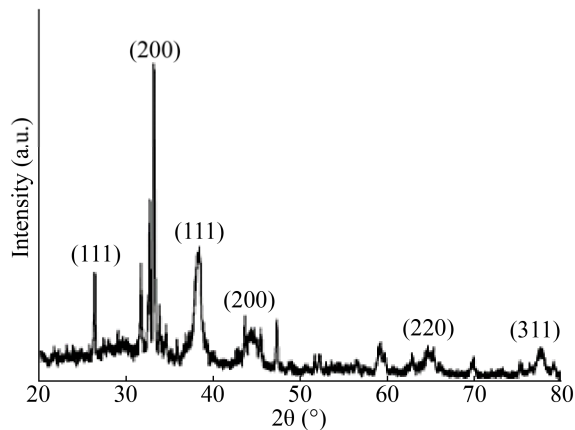


图3 菌株 HJ 合成纳米金银合金的 XRD 光谱图

Fig. 3 XRD spectra of Au-Ag NPs by strain HJ.

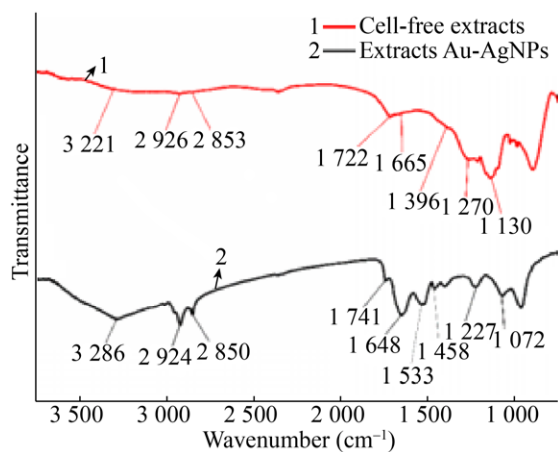


图4 菌株 HJ 合成纳米金银合金的 FTIR 光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of Au-Ag NPs by strain HJ.

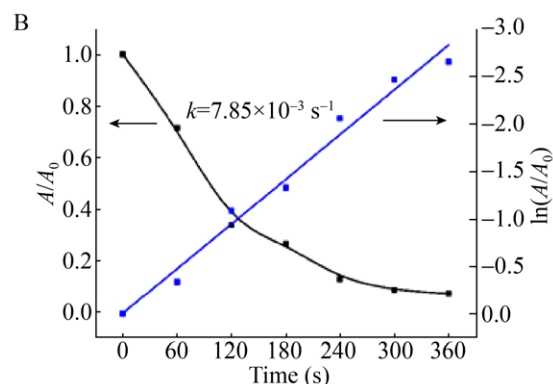
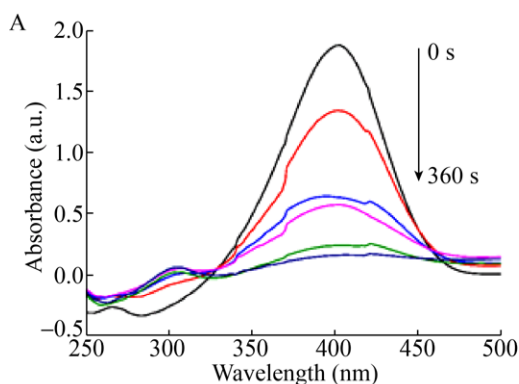


图5 纳米合金催化 4-NP 的 UV-vis 光谱 (A) 及速率曲线 (B)

Fig. 5 UV-vis spectra (A) and rate curves (B) of 4-NP catalyzed by Au-AgNPs.

2.3 纳米金银合金对 4-硝基苯酚的催化还原

4-硝基苯酚是环境中常见的一种有机污染物, 由于该类污染物存在高毒性、难降解等问题, 在我国被列为水中优先控制的污染物之一^[19]。在许多研究中, 4-硝基苯酚的还原反应常常被用于检验催化材料的活性。本实验选取 4-硝基苯酚 (4-NP) 作为底物, 考察菌株 HJ 胞内提取物合成的纳米金银合金的催化性能。在常温条件下 4-NP 呈现淡黄色, 特征吸收峰位于 320 nm 处, 加入 NaBH_4 后混合溶液变为深黄色, 同时特征吸收峰位置由 320 nm 转移至 400 nm, 对应生成的新物质——4-硝基苯酚钠^[20], 如图 5A 所示。加入纳米金银合金后, 400 nm 处的特征吸收峰迅速下降, 同时在 310 nm 处出现新的特征吸收峰, 其对应产物为 4-氨基苯酚。反应 360 s 后, 反应体系黄色完全消退, 400 nm 处的特征吸收峰完全消失, 证明该反应结束。由于该反应中 NaBH_4 的浓度远高于 4-NP 的浓度, 因此可以认为 NaBH_4 的浓度在整个反应中始终保持不变, 该反应服从假一级反应。该反应 A/A_0-t 关系如图 5B 所示, 90 s 时 4-NP 的去除率达到 50%, 300 s 时 4-NP 去除率为 90%。根据反应动力学方程计算可知, 该反应的催化反应速率常数 k 为 $7.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。2017 年 Pei 等利用

Mariannaea sp. HJ 合成的纳米金颗粒催化还原 4-NP 的催化速率常数为 $5.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ^[18]。Narayanan 等利用 *Cylindrocladium floridanum* sp. 合成的纳米金颗粒在硼氢化钠的作用下催化还原 4-NP 的催化速率常数为 $4.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ^[21]，与本实验结果相比较说明利用菌株 HJ 胞内提取物合成的纳米金银合金的催化性能优于单金属的纳米金颗粒。

3 结论

本研究利用菌株 *Mariannaea* sp. HJ 胞内提取物合成纳米金银合金，采用 UV-vis、TEM、XRD、FTIR 等方法对纳米金银合金的特性进行表征，最后考察了纳米合金对 4-硝基苯酚催化还原能力，得出如下结论：1) 菌株 HJ 胞内提取物能够合成纳米金银合金，反应体系中金银离子比例不同会对纳米金银合金的组成产生一定影响，银离子比例越大，合金中纳米银所占比例也越大。2) 在本实验中合成的纳米金银合金主要为球形和伪球形，晶型为面心立方结构。通过 FTIR 分析，推测菌株 HJ 的胞内提取物中含 -OH、-NH₃、-COOH 等官能团的物质，在其合成过程中起到重要作用。3) 本实验合成的纳米金银合金对 4-硝基苯酚具有良好的催化还原活性，其催化速率常数为 $7.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，通过比较可知在相同条件下菌株 HJ 合成的纳米金银合金的催化性能优于单金属的纳米金颗粒。

本文利用绿色低毒的生物法成功制备了纳米金银合金，为绿色合成贵金属以及合金纳米材料的发展提供了一定的参考。同时我们发现纳米金银合金对 4-硝基苯酚还原的催化能力相较于单金属的纳米金及纳米银颗粒更好，对污水中难降解有机污染物的高效处理开辟了新的思路和方向。

REFERENCES

- [1] Senapati S, Ahmad A, Khan MI, et al. Extracellular biosynthesis of bimetallic Au-Ag alloy nanoparticles. *Small*, 2005, 1(5): 517-520.
- [2] Godipurge SS, Yallappa S, Biradar NJ, et al. A facile and green strategy for the synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles using aerial parts of *R. hypocrateriformis* extract and their biological evaluation. *Enzyme Microb Technol*, 2016, 95: 174-184.
- [3] Kuppasamy P, Ilavenil S, Srigopalram S, et al. Synthesis of bimetallic nanoparticles (Au-Ag Alloy) using *Commelina nudiflora* L. plant extract and study its on oral pathogenic bacteria. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2017, 27(2): 562-568.
- [4] Liu ZY, Zhou H, Shen E, et al. Recent advances in microbes-mediated biosynthesis of gold nanoparticles. *Microbiol China*, 2015, 42(8): 1584-1592 (in Chinese). 刘紫嫣, 周豪, 沈娥, 等. 微生物介导的金纳米颗粒合成. *微生物学通报*, 2015, 42(8): 1584-1592.
- [5] Philip D. Biosynthesis of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles using edible mushroom extract. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2009, 73(2): 374-381.
- [6] Ganaie SU, Abbasi T, Abbasi SA, et al. Rapid and green synthesis of bimetallic Au-Ag nanoparticles using an otherwise worthless weed *Antigonon leptopus*. *J Exp Nanosci*, 2016, 11(6): 395-417.
- [7] Qu YY, Pei XF, Shen WL, et al. Biosynthesis of gold nanoparticles by *Aspergillum* sp. WL-Au for degradation of aromatic pollutants. *Phys E: Low-Dimens Syst Nanostruct*, 2017, 88: 133-141.
- [8] Shen WL, Qu YY, Pei XF, et al. Green synthesis of gold nanoparticles by a newly isolated strain *Trichosporon montevidense* for catalytic hydrogenation of nitroaromatics. *Biotechnol Lett*, 2016, 38(9): 1503-1508.
- [9] Han QY, Zhang CY, Gao W, et al. Ag-Au alloy nanoparticles: synthesis and in situ monitoring SERS of plasmonic catalysis. *Sens Actuators B Chem*, 2016, 231: 609-614.
- [10] Shen WL, Qu YY, Pei XF, et al. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticles biosynthesized by cell-free extracts of *Aspergillum* sp. WL-Au. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 299-306.
- [11] Hu F, Meng W, Zhang Y, et al. Synthesis of Au-Ag

- alloy nanoparticles. *J Wuyi Univ: Nat Sci Ed*, 2011, 25(1): 33–36 (in Chinese).
- 胡芳, 孟卫, 张燕, 等. 金银合金纳米粒子的制备. *五邑大学学报: 自然科学版*, 2011, 25(1): 33–36.
- [12] Li HJ. Characterization of gold nanoparticles synthesized by fungus *Mariannaea* sp. HJ[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016 (in Chinese).
- 李会杰. *Mariannaea* sp. HJ 合成金纳米颗粒的特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [13] Jin YL. Preparation of Au-Ag alloy nanoparticles and its application studies[D]. Suzhou: Suzhou University, 2008 (in Chinese).
- 金毅亮. 金银合金纳米粒子的制备及其应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.
- [14] Shankar SS, Rai A, Ahmad A, et al. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 275(2): 496–502.
- [15] Proença M, Borges J, Rodrigues MS, et al. Nanocomposite thin films based on Au-Ag nanoparticles embedded in a CuO matrix for localized surface plasmon resonance sensing. *Appl Surf Sci*, 2019, 484: 152–168.
- [16] Sawle BD, Salimath B, Deshpande R, et al. Biosynthesis and stabilization of Au and Au-Ag alloy nanoparticles by fungus, *Fusarium semitectum*. *J Hazard Mater*, 2008, 9(3): 035012.
- [17] Shankar PD, Shobana S, Karuppusamy I, et al. A review on the biosynthesis of metallic nanoparticles (gold and silver) using bio-components of microalgae: Formation mechanism and applications. *Enzyme Microb Technol*, 2016, 95: 28–44.
- [18] Pei XF, Qu YY, Shen WL, et al. Green synthesis of gold nanoparticles using fungus *Mariannaea* sp. HJ and their catalysis in reduction of 4-nitrophenol. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(27): 21649–21659.
- [19] Shen WL. Characteristics and morphology regulation of gold nanoparticles synthesized by different fungi[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018 (in Chinese).
- 沈文丽. 不同真菌合成纳米金的特性及其调控[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [20] Zhang XW, Qu YY, Shen WL, et al. Biogenic synthesis of gold nanoparticles by yeast *Magnusiomyces ingens* LH-F1 for catalytic reduction of nitrophenols. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2016, 497: 280–285.
- [21] Narayanan KB, Sakthivel N. Synthesis and characterization of nano-gold composite using *Cylindrocladium floridanum* and its heterogeneous catalysis in the degradation of 4-nitrophenol. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1/2): 519–525.

(本文责编 郝丽芳)