

锐钛矿光电子强化黑曲霉吸附铅离子实验研究

丁 杨, 郝瑞霞, 任桂平, 王明燊, 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871)

摘要: 铅元素在自然界分布广泛, 其可溶性盐对动植物及人体有巨大毒性, 借助真菌等生物修复技术手段清除环境中铅污染逐渐成为研究热点之一。本文使用溶胶凝胶法合成了锐钛矿电极, 通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼测试、环境扫描电镜和电化学测试等对其进行了系统表征, 进而联合实验室分离筛选出的一株黑曲霉 *Aspergillus niger* Bpb1 成功构建了光-半导体矿物-微生物系统。研究了光电子对黑曲霉吸附铅离子的影响, 实验结果表明锐钛矿光电子与黑曲霉协同作用下, 实验组较对照组铅离子吸附速率平均增加 33.6%, 最高增加 42%。进一步使用环境扫描电镜观察黑曲霉外部形态, 发现光电子不影响铅矿物的形态。结合能谱测试和前人文献得知铅离子与有机酸结合形成以有机铅盐为主的矿物, 缠绕在菌丝中。本研究实现了利用光能加速真菌代谢的过程, 表明锐钛矿光电子与黑曲霉协同作用只对真菌吸附铅离子速率产生一定的加强, 并未影响其成矿形态。

关键词: 锐钛矿; 光电子; 黑曲霉; 铅; 吸附

中图分类号: P579; P578.4⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0833-09

An experimental study of the adsorption of lead ions by *Aspergillus niger* enhanced by photoelectric of anatase

DING Yang, HAO Rui-xia, REN Gui-ping, WANG Ming-can and LU An-huai

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University;
Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, Beijing 100871, China)

Abstract: Lead is widely distributed in nature, and its soluble salts have great toxicity to animals, plants and human bodies. The removal of lead pollution in the environment by biological remediation such as fungi has becomes one of the hot topics. In this paper, the anatase electrode was synthesized using sol-gel method, and characterized by X ray diffraction (XRD), the Raman, environmental scanning electron microscopy (ESEM) and electrochemical testing. The light-semiconductor mineral-microbial system was successfully constructed with anatase electrode and *Aspergillus niger* Bpb1. The effect of photoelectron on adsorption of lead ions by *Aspergillus niger* was studied. The experimental results showed that the adsorption rate of the experimental group increased by 33.6% on average with the highest being 42% compared with the control group. The photoelectron did not affect the morphology of lead minerals. Combined with energy spectrum test and previous literature, the authors found that lead ions were combined with organic acids to form minerals with organic lead salts, which were twined in hyphae. In this study, the anatase photoelectron could enhance the adsorption rate of lead ion by fungi, but did not affect its morphology.

收稿日期: 2017-08-30; 接受日期: 2017-09-30

基金项目: 国家重点基础研究规划“973”项目(2014CB846003); 国家自然科学基金项目(41672332, 41230103)

作者简介: 丁 杨(1994-), 女, 汉族, 硕士研究生, 研究方向为微生物地球化学, E-mail: yangding@pku.edu.cn; 通讯作者: 郝瑞霞, 女, 汉族, 副教授, 研究方向为微生物地球化学, E-mail: rxhao@pku.edu.cn。

Key words: anatase; photoelectron; *Aspergillus niger*; lead; adsorption

Fund support: National Program on Key Basic Research Project (“973” Program)(2014CB846003); National Natural Science Foundation of China (41672332, 41230103)

铅元素在自然界分布广泛,也是工业中常使用的元素之一。但铅元素和可溶性铅盐都有毒性,对人体健康和动植物生长有严重危害。如每日摄取铅量超过 0.3~1.0 mg,就可在人体内积累,引起贫血、神经炎等。随着工业化进程不断发展,环境中的铅污染日益严重,如何修复铅污染是当前急需解决的问题。目前常用方法主要有物理法、化学法、生物法(Wang and Chen, 2006; Brady *et al.*, 2008; Dhankhar and Hooda, 2011)。较之物理和化学修复法,生物法具有其独特的优势:材料可循环利用,工艺简单、效率高、运行成本低、无二次污染(Ahluwalia and Goyal, 2007; Uluozlu *et al.*, 2008)。研究表明霉菌(黑曲霉、青霉、木霉、镰刀菌等)、酵母(酿酒酵母)和大型真菌(血红密孔菌、秀珍菇、猪肚菇、平菇)等能用于修复铅污染(Wang *et al.*, 2001; Dursun *et al.*, 2003; 潘蓉等, 2010; Din *et al.*, 2014; 吴沅等, 2014, 2015; Jiang *et al.*, 2016; 姜源等, 2017)。但是如何提高真菌的生物修复效率,目前仍待解决。

矿物微生物之间胞外电子传递进程及传递机制近年来引起了各界学者广泛关注(Lovley, 2006; Kotloski and Gralnick, 2013; Pirbadian *et al.*, 2014; Ren *et al.*, 2016),尤其伴随非光合细菌利用半导体矿物光电子的研究(Lu *et al.*, 2012; Sakimoto *et al.*, 2016),拓宽了人们对光电子与微生物间作用的认识。半导体矿物为非光合细菌利用光能提供了可能,但是对于真菌利用光电子的研究并不完善,在已有的研究中(Velasco-Alvarez *et al.*, 2011; Sánchez-Vázquez *et al.*, 2015),电子来源为直接加电,需要额外能量输入。为了寻找更清洁的能源,人们开始关注半导体矿物转化光能的特点。

在众多半导体材料中,以 TiO_2 为主要成分的矿物是一种宽禁带半导体矿物,广泛存在于自然界,可以用于太阳能电池、污水处理和空气净化等领域(Fujishima and Honda, 1972)。 TiO_2 是一种同质多晶体,有 3 种晶相:锐钛矿相($I4_1/amd$, D_{4h}^{19})、金红石相($P4_2/mum$, D_{4h}^{14})、板钛矿相($Pbac$, D_{2h}^{15}),其中锐钛矿稳定性和光催化性能最佳(赵宗彦等, 2007)。

本研究利用半导体矿物将光能转化为光电子的特点,使用光能作为能量来源,基于前人对生物修复铅的研究,将生物修复与半导体矿物光电子结合,以提高生物修复效率,使用清洁能源提升降解重金属污染的效率。

1 材料与方法

1.1 微生物培养

本文所用黑曲霉(*Aspergillus niger*) (KP940588)分离、筛选自某铅锌矿尾矿中,命名为 Bpb1。该菌株对 Pb^{2+} 具有较高的耐受性和吸附能力,现保存于北京大学微生物地球化学实验室。实验所用培养基分为两种。富集培养基: NaCl 0.5 g, NaNO_3 0.5 g, MgCl_2 0.01 g, NH_4Cl 0.1 g, 牛肉浸膏 1.0 g, 胰蛋白胨 3.0 g, 酵母粉 3.0 g, 葡萄糖 3.0 g, 去离子水 1 L, pH=4.5。分离培养基: NaCl 0.5 g, NaNO_3 0.5 g, MgCl_2 0.01 g, NH_4Cl 0.1 g, 牛肉浸膏 1.0 g, 胰蛋白胨 3.0 g, 酵母粉 3.0 g, 葡萄糖 3.0 g, 去离子水 1 L, PbNO_3 1.31 g, pH=4.5。将保存的黑曲霉(Bpb1)进行富集培养 4 d,吸取 200 μL 孢子悬浮液接种至分离培养基。

实验所用试剂均为分析纯,购自北京化工厂,培养基使用 18 M Ω 去离子水配置,所有实验在 LRH-150 恒温培养箱(上海齐新科学仪器有限公司)中进行,培养温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

1.2 锐钛矿电极制备与表征

电极的制备使用溶胶凝胶法,所用电极材料为 FTO (fluorine-doped tin oxide),有效面积 $45 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 。使用前将 FTO 依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 30 min(Hsu *et al.*, 2012; 任桂平等, 2017),用高纯水冲洗表面,置于通风橱晾干。

溶胶由 A、B 两种溶液组成。溶液 A: 6 g 钛酸四丁酯 + 40 mL 无水乙醇 + 1 mL 乙酰丙酮,均匀搅拌。溶液 B: 10 mL 无水乙醇 + 1.26 mL 去离子水 + 1 mL 浓硝酸,搅拌均匀。逐滴将溶液 B 加入至溶液 A 中,搅拌均匀得到澄清透明溶胶,静置 1 d。使用提拉法制备电极,置于马弗炉高温 24 h。实验所用试剂均为分析纯。

物相测试粉晶 X 射线衍射(XRD)在北京大学化学与分子工程学院 X'Pert Pro 型衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)上完成。阳极材料 Cu 靶, Ni 滤波片滤掉 Cu K β 产生 K α_1 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)和 K α_2 ($\lambda=0.154\ 44\ \text{nm}$)特征 X 射线,管压 40 kV,管流 40 mA。采用步进扫描模式,扫描范围 $5^\circ\sim 70^\circ$,步长 0.02° ,每步停留时间 0.25 s。使用 Highscore Plus 软件(version 4.6.1)进行卡片检索和物相鉴定。

半导体矿物电极拉曼光谱使用北京大学地球与空间科学学院仪器测试中心显微共焦激光拉曼光谱仪(Renishaw in Via Reflex, UK)采集。光栅 2400 刻线,使用单晶硅 $520.5\ \text{cm}^{-1}$ 峰进行校准,激发波长 532 nm,激光强度 50%,斑束直径约 $1\ \mu\text{m}$,扫描时长 2 s,激发能 50 mW,衰减 10%,物镜放大 50 倍。

利用环境扫描电子显微镜(ESEM)观察合成半导体矿物电极的表面特征。能谱测试在北京大学电镜实验室采用 FEI Quanta 200 FEG 进行,二次电子照片在北京大学生命科学学院采用 FEI Quanta 450 FEG 拍摄。20 kV 加速电压,放大 800 倍,工作距离 11.9 mm; CBS 型二次电子探测器,真空压力为 $1.98\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 。

电化学实验采用三电极体系,对电极为梳状石墨电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,工作电极为人工合成半导体矿物电极,溶液介质为 1 mol/L KCl 溶液。电化学测试使用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI760E)。电流-时间测量:测试电位为 0.05 V(相对于标准 Ag/AgCl 电极),扫描间隔 0.1 s。

1.3 光电子作用黑曲霉体系构建

反应体系为 H 型双室玻璃反应体系(图 1),每个室容量为 370 mL,中间以直径 5 cm 质子交换膜(PEM, Du-pont, USA)分隔。阴极插入梳状石墨电极(上海弘枫石墨制品有限公司),石墨电极依次经 1 mol/L HCl、1 mol/L NaOH 浸泡 1 h 并超声清洗,并加入 350 mL 分离培养基。实验装置装配完毕后,使用高压蒸汽灭菌器,121℃ 灭菌 20 min。接种 200 μL 黑曲霉孢子悬浮液。使用硅胶封口,培养基上部留出 20 mL 空气,用锡纸包裹并使用磁力搅拌器缓慢搅拌。阳极插入人工合成半导体矿物电极,加入 370 mL 的 1 mol/L KCl 溶液。实验组阳极使用 300 W 氙灯(波长范围 380~760 nm)照射。氙灯距离半导体矿物电极 16.5 cm。半导体矿物电极中心辐照度为 $190\ 000\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$,最低处为 $45\ 000\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。外电路使用导线连接,万用表(UT61E)测量电流和电压。对照组不使用氙灯照射,其他与实验组条件一致。

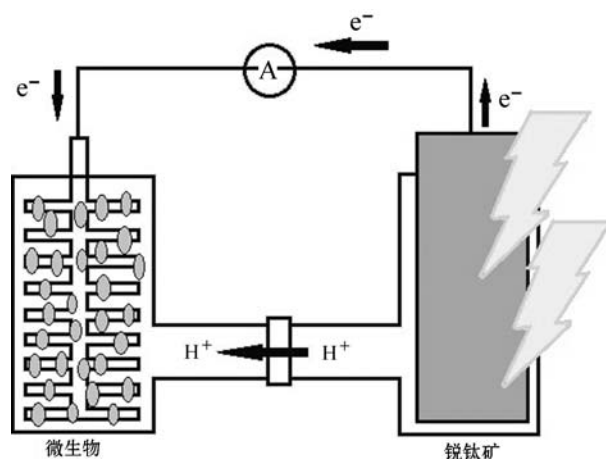


图 1 H 型双室示意图(左室为阴极,右室为阳极)
Fig. 1 Schematic diagram of the H-type experimental system(the left chamber is the cathode, and the right chamber is the anode)

1.4 铅离子浓度测定和铅产物测试

Pb $^{2+}$ 络合滴定: ① 直接滴定。用 0.5% 电子纯硝酸将 Pb $^{2+}$ 标准(国家标准物质研究中心提供, 1 000 mg/L)溶液稀释为 1、10、100、500、1 000 mg/L。各取 1 mL 于 5 mL 烧杯中,添加 0.5 mL 六次甲基四胺饱和溶液(pH=6)缓冲溶液,1 滴 0.5% 二甲酚橙溶液作指示剂,使用灌注 1 mmol/L EDTA 标准溶液的微量滴定管进行滴定,每个样重复测定 10 次,测定滴定度并验证精确度。② 返滴定。用 0.5% 电子纯硝酸将 Pb $^{2+}$ 标准溶液稀释为 1、10、100、500、1 000 mg/L。各取 1 mL 于 5 mL 烧杯中,添加 0.5 mL 缓冲溶液,1 滴 0.5% 二甲酚橙溶液作指示剂,分别添加 1 mmol/L 且过量的 EDTA 标准溶液,使用灌注相应浓度 Pb $^{2+}$ 标准溶液的微量滴定管进行滴定。每样重复测定 10 次,测定滴定度并验证精确度。

使用环境扫描电镜观察黑曲霉胞外矿物。能谱测试在北京大学电镜实验室采用 FEI Quanta 200 FEG 进行,二次电子照片在北京大学生命科学学院采用 FEI Quanta 450 FEG 拍摄,5 kV 加速电压,工作距离 11.1~11.2 mm; CBS 型二次电子探测器,真空压力为 4.98×10^{-3} 和 $6.98\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电极成分形貌及半导体特性

对合成半导体矿物电极进行了 XRD 分析,结果 25.31° 、 36.95° 、 48.04° 、 55.06° 、 62.11° 、 76.03° 、

80.12°、83.17°分别对应锐钛矿(101)、(103)、(200)、(211)、(213)、(301)、(310)、(312)衍射晶面(ICDD: 01-089-4203),与TiO₂峰型对应良好。XRD图谱(图2a)可见空白FTO导电玻璃基底及锐钛矿峰位信号,无其他杂质矿物相峰位,物相纯净单一,确定矿物相为锐钛矿。

锐钛矿相TiO₂属于D_{4h}¹⁹空间群,每个晶胞中含有两个TiO₂分子,拉曼活性光学模为A_{1g}+2B_{1g}+3E_g,图2b的光谱中出现锐钛矿相的拉曼峰,其中,143cm⁻¹峰是E_g对称类型的O—Ti—O变角振动峰,强度最大(王建强等,2003)。由表1得知,样品的拉曼特征峰与锐钛矿吻合,所合成的矿物样品是锐钛矿。

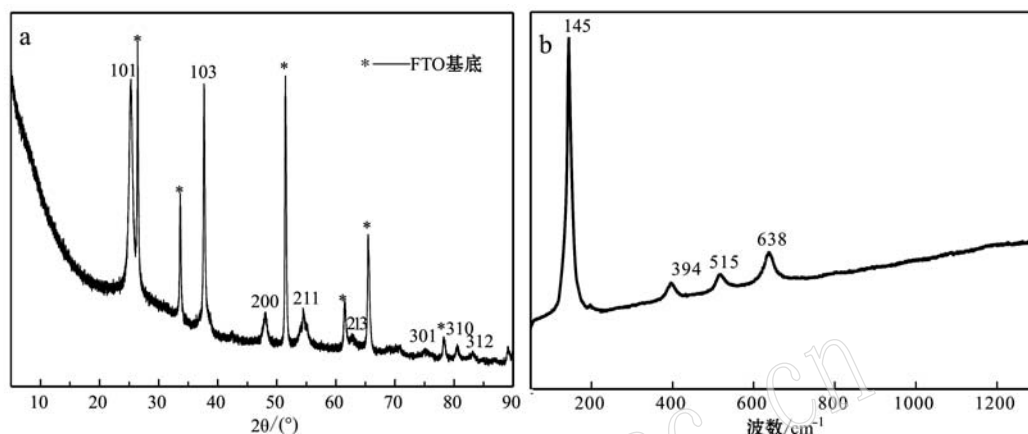


图2 半导体矿物电极XRD图谱(a)和拉曼图谱(b)

Fig. 2 XRD diagram (a) and Raman spectra (b) of semiconductor mineral electrode

表1 锐钛矿、金红石和样品的拉曼峰位对照

Table 1 Raman peaks of anatase, rutile and sample

锐钛矿		金红石		样品
峰位/cm ⁻¹	对称类型	峰位/cm ⁻¹	对称类型	观察峰位/cm ⁻¹
147	E _g	144	B _{1g}	145
198	E _g	239	—	—
398	E _{1g}	448	E _g	394

注:标准峰数据来自Balachandran和Error(1982)。

为明确锐钛矿电极光电化学响应特性,在1mol/L KCl电解质溶液条件下测试电极的光电流-时间曲线。光照被挡住后,电流瞬间减小至接近零,且现象重复性良好(图3),可以确定锐钛矿对光照响应积极,半导体效应良好。

2.2 黑曲霉对铅离子的吸附

光电化学实验表明,锐钛矿电极具有较好的光电化学活性。利用锐钛矿电极作为电子供体,选取黑曲霉作为电子受体,考察了锐钛矿电极光催化黑曲霉吸附铅离子的活性。培养初期是黑曲霉生长的迟缓期,对环境有短暂的适应过程。在迟缓期,半导体矿物提供光电子(光电子组)的培养基、无光电子培养基(对照组)、无菌无光电子以及无菌有光电子

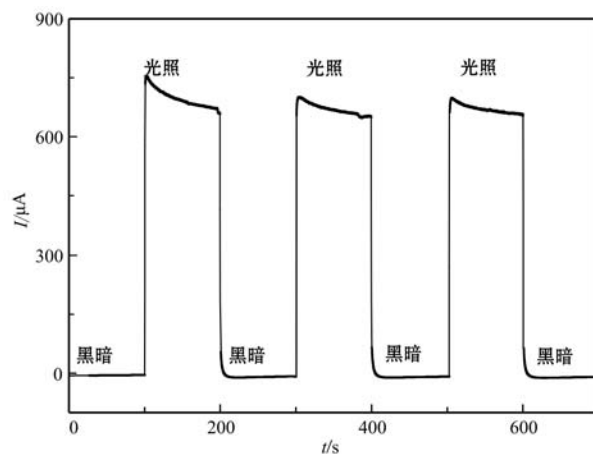


图3 半导体矿物电极电流-时间曲线

Fig. 3 I-t diagram of semiconductor mineral electrode

组中,铅离子的浓度同时下降。为了防止氧气争夺电子,实验过程仅使用磁转子对培养基底部进行缓慢搅拌,铅在培养基中分布不均匀,多数铅离子沉淀至培养基底部,导致铅浓度在前3天同时下降(图4),此时没有微生物生长。第4天,培养基中开始出现黑曲霉菌体,黑曲霉进入生长的对数期,繁殖速率最高。光电子组的铅浓度下降快于对照组最高达

42%, 平均 33.6%。第 7 天, 黑曲霉进入生长稳定期, 数量达到环境能承受的最大限度, 繁殖速率下降, 与死亡速率平衡, 两个实验组培养基铅浓度逐渐接近。光电子组在第 6 天已经达到铅浓度吸附极

限, 快于对照组(第 8 天达到极限), 铅浓度吸附量达到 95%。培养基中铅的浓度随黑曲霉生长而下降, 黑曲霉繁殖速率越大铅浓度下降越快, 据此可以得出结论, 光电子加速了黑曲霉吸附铅离子。

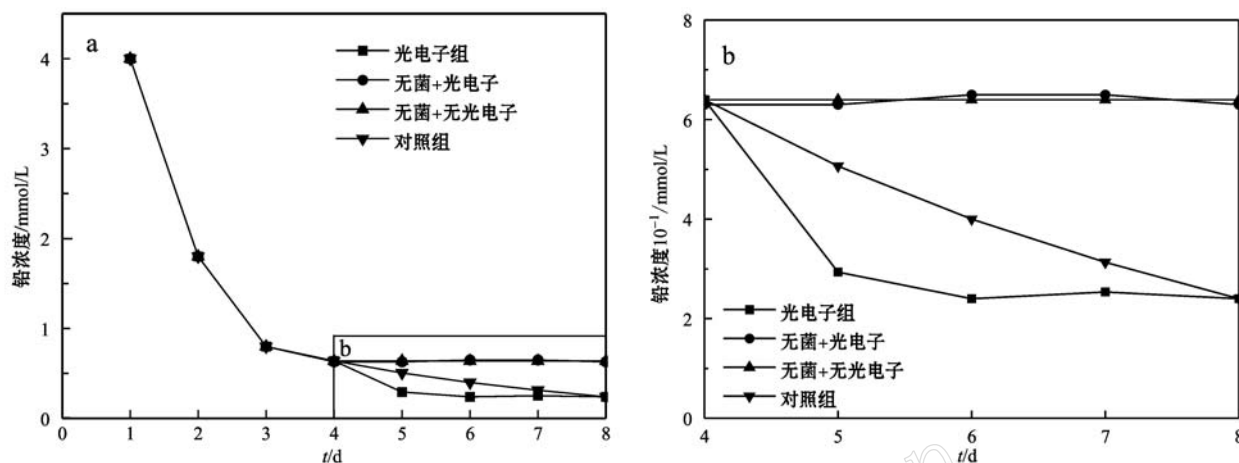


图 4 铅离子浓度随时间变化图

Fig. 4 Change of lead ion concentration with time

2.3 过程及产物分析

培养基的 pH 和 Eh 值随时间变化见图 5。在黑曲霉生长过程中, 光电子组和对照组 pH 值下降、Eh 值上升趋势大体一致, 也与实验室前人实验得到的 pH 和 Eh 值变化趋势一致, 证明光电子没有改变黑

曲霉的代谢产物和培养基微环境。黑曲霉繁殖消耗大量氧气, 分泌酸性代谢产物, 生长环境氧化性增强。pH 和 Eh 值在第 4 天出现差异, 时间点与黑曲霉开始生长吻合, 推测光电子可能在黑曲霉发育初期有影响。

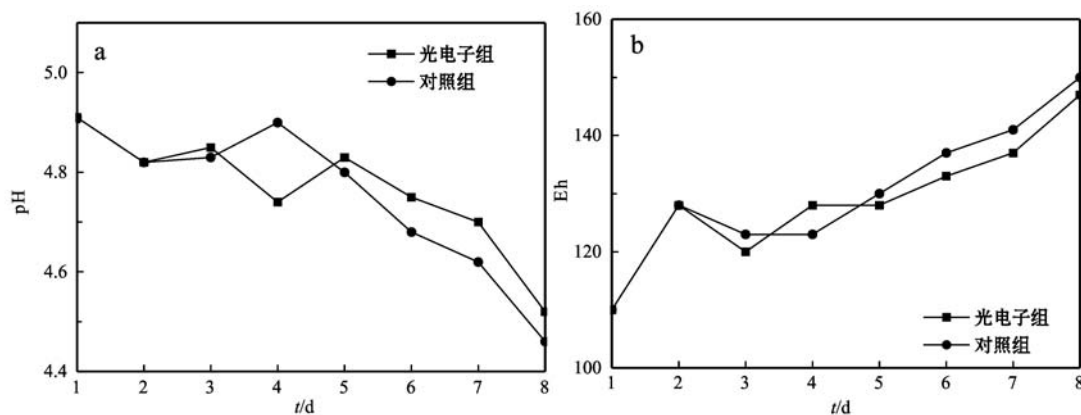


图 5 培养基 pH 值 (a) 和氧化还原电位 Eh 值 (b) 随时间的变化

Fig. 5 pH (a) and Eh (b) values of culture medium with time

在环境扫描电镜下观察黑曲霉固定的铅矿物形态(图 6), 结合能谱图(图 7), 发现黑曲霉胞外矿物含有大量从培养基中吸附的铅, 同时含有大量的 C、O。黑曲霉将铅离子转化为矿物缠绕在菌丝之中, 铅矿物体积变化范围广, 形态不规则。光电子组和对照组的真菌生长形态和固定铅矿物的形态没有明显

区别。可以得出结论, 光电子不影响真菌生长形态和固定的铅矿物形态。这些铅矿物可能是 Pb^{2+} 与黑曲霉代谢产物反应形成的含铅物质。酸的溶解作用是生物促进矿物风化的重要途径(Sayer *et al.*, 1999)。草酸是真菌的主要代谢产物, 许多真菌(黑曲霉、腐生真菌、共生真菌、病原真菌)都可以产生草

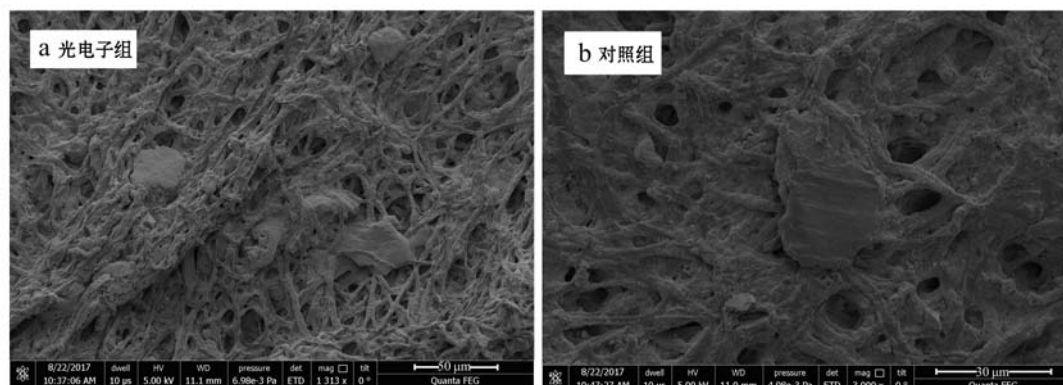


图 6 环境扫描电镜下的黑曲霉

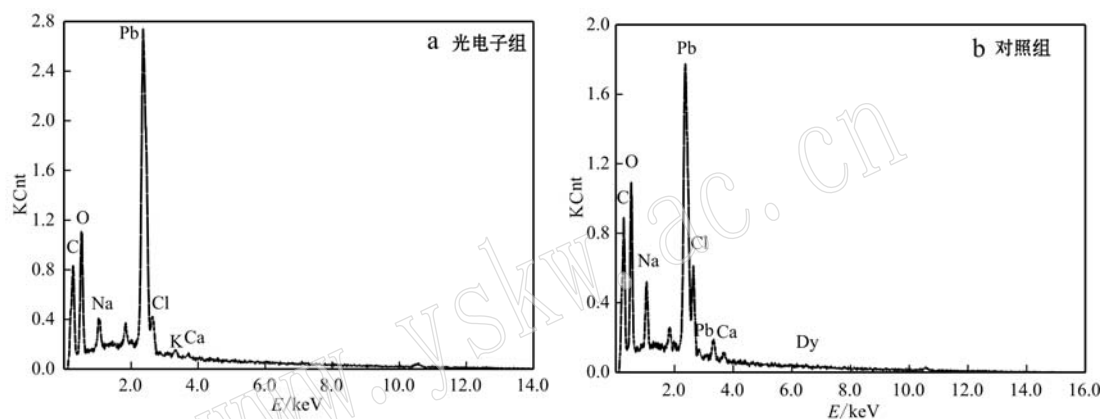
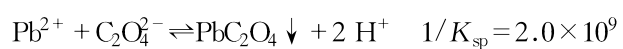
Fig. 6 ESEM micrograms of *Aspergillus niger*

图 7 环境扫描电镜下产物能谱图

Fig. 7 Energy spectrum of product at ESEM

酸(程良娟, 2009)。在环境条件相同的情况下, 有机酸溶解矿物的过程是溶解与螯合作用相结合, 因此有机酸比无机酸溶解矿物能力更强, 草酸体系中矿物的溶解速率甚至是无机酸体系的 10 倍以上 (Welch and Ullman, 1996)。

Pb^{2+} 与草酸反应生成草酸铅沉淀的化学方程式如下:



由此可知, 草酸和 Pb^{2+} 反应生成草酸铅的化学平衡常数数值较大, 正向反应的趋势强, 反应非常容易进行, 黑曲霉通过产生草酸迅速固定 Pb^{2+} 生成草酸铅。

同时, 有研究表明黑曲霉产生的有机酸能溶解磷氯铅矿, 生成二水合草酸(lead oxalate dihydrate),

这是第一次发现生物成因的草酸铅。黑曲霉通过分泌胞外多糖(EPS)使细胞与环境中的矿物结合形成聚合结构。胞外聚合物具有络合功能, 可与矿物颗粒相互作用并形成黑曲霉-矿物复合体。同时, 胞外多聚物对有机酸有明显的吸附作用, 在培养基中, 微生物-矿物复合体主要吸附黑曲霉分泌的代谢产物, 使大量草酸根离子集中在复合体中形成一个特殊的微环境, 实现矿物与草酸的反应 (Barker *et al.*, 1998; Welch *et al.*, 1999)。

铅的固定和溶解机制对于环境中铅的迁移和转化具有重要意义, 在修复重金属污染土壤的技术研究中, 微生物作用不可忽视。黑曲霉已被证实是很好的浸矿菌种, 对磷灰石、蛇纹石等都有很强的风化作用(胡婕等, 2011)。草酸是真菌的主要代谢产物, 在矿物的生物转化过程中起着重要作用, 因此推测黑曲霉的代谢产物草酸与液体培养基中的铅矿物相互作用, 生成次生矿物草酸铅。

2.4 黑曲霉在光电子作用下吸附转化 Pb^{2+} 的机制

细胞壁和细胞膜是生物吸附的载体,其独特的化学组成和微观结构,为生物吸附提供了多种途径。当微生物暴露在重金属环境中时,金属离子直接接触细胞壁,微生物细胞壁的化学组成和结构决定着金属与它的相互作用。

真菌(包括黑曲霉)的细胞壁主要成分为甘露聚糖、葡聚糖、蛋白质和甲壳质,含多糖 80%~90%,这些多糖中的硫、氧等原子可以通过孤立电子对与金属离子配位,细胞壁上的官能团—COOH、—SH、—OH、—NH₂ 等可与金属离子配位(胡洪波等, 2002; 何宝燕, 2006)。真菌的细胞膜由磷脂双分子层构成骨架,并有大量蛋白质穿插其中,目前一般认为其细胞膜的蛋白质含量约为 40%~45%。铅在细胞壁上以 Pb—S 为主要存在形式,并有少部分以与 Pb—O 结合的形式存在(Alain *et al.*, 1996; Bargar *et al.*, 1997; Sarret *et al.*, 1998, 2001)。铅离子首先被吸附在细胞表面,与细胞壁中的官能团结合为 Pb—S、Pb—O 形式,之后与细胞质膜结合发生矿化和固定(Tiemann *et al.*, 2002; Smith *et al.*, 2011)。

微生物-矿物相互作用是研究微生物风化作用的基础,矿物的微生物风化反应主要有 3 种形式:①微生物生理代谢形成的 CO₂ 与矿物发生表面反应(Ehrlich, 1998; 连宾等, 2008);②微生物胞外聚合物(EPS)或代谢形成的有机酸与矿物表面发生表面溶解(Welch *et al.*, 1999; 周跃飞等, 2008);③微生物及其代谢产物直接或间接与矿物发生氧化还原反应,如金属硫化物或角闪石、辉石等暗色矿物(Sanzmontero *et al.*, 2009)。目前对细菌附着于矿物表面的研究较多,但对真菌的研究较少,现有的研究多是针对土壤样品开展的,而对含铅矿物与真菌之间的作用鲜有研究。研究真菌与含铅矿物的相互作用及次生矿物的演化序列,对认识矿区重金属污染的成因、干预矿物的微生物风化作用,从而降低重金属污染物的生物有效性,有着重要意义。

3 结论

合成的半导体矿物锐钛矿对光照响应积极,半导体效应良好。成功构建了光-半导体矿物-微生物系统,利用光能作为能量来源,使用锐钛矿将光能转化为光电子,在锐钛矿光电子与黑曲霉协同作用下,

铅离子吸附速率相较于对照组平均增加 33.6%,最高增加 42%,在黑曲霉生长的对数期效果最明显。结合能谱测试和前人文献得知,草酸是黑曲霉的主要代谢产物,铅离子与草酸结合形成有机铅盐——草酸铅。环境扫描电镜观察表面形态,结果表明光电子不影响真菌生长形态和固定的铅矿物形态。铅离子首先被吸附在细胞表面,与细胞壁中的官能团结合为 Pb—S、Pb—O 形式,之后与细胞质膜结合发生矿化和固定,产物为草酸铅。

References

- Ahluwalia S S and Goyal D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 98(12): 2 243~2 257.
- Alain M, Marieclaire B, Géraldine S, *et al.* 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1 540~1 552.
- Balachandran U and Eror N G. 1982. Raman spectra of titanium dioxide [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 42(3): 276~282.
- Bargar J R, Jr G E B and Parks G A. 1997. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13): 2 639~2 652.
- Barker W W, Welch S A, Chu S, *et al.* 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering[J]. *American Mineralogist*, 83(11~12 Part2): 1 551~1 563.
- Brady D, Stoll A and Duncan J R. 2008. Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass[J]. *Environmental Technology*, 15(5): 429~438.
- Cheng Liangjuan. 2009. The Research of Interaction between Minerals and Microbes[D]. Nanjing Agricultural University(in Chinese with English abstract).
- Dhankhar R and Hooda A. 2011. Fungal biosorption——An alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions [J]. *Environmental Technology*, 32(5): 467~491.
- Din M I, Hussain Z, Mirza M L, *et al.* 2014. Adsorption optimization of lead(II) using *daccharum bengalense* as a non-conventional low cost biosorbent: Isotherm and thermodynamics modeling[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 16(7~12): 889~908.
- Dursun A Y, Uslu G, Cuci Y, *et al.* 2003. Bioaccumulation of copper

- (II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger* [J]. *Process Biochemistry*, 38(12): 1 647~1 651.
- Ehrlich H L. 1998. Geomicrobiology: its significance for geology[J]. *Earth-Science Reviews*, 45(1~2): 45~60.
- Fujishima A and Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 238(5 358): 37~38.
- He Baoyan. 2006. Study of Chromium, Nickel-containing Wastewater Biosorption Treatment[D]. Jinan University (in Chinese with English abstract).
- Hsu Y K, Chen Y C, Lin Y G, *et al.* 2012. Birnessite-type manganese oxides nanosheets with hole acceptor assisted photoelectrochemical activity in response to visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6): 2 733~2 739.
- Hu Hongbo, Liang Jie, Liu Yueying, *et al.* 2002. Study and application of biosorption of precious metals by microorganisms[J]. *Microbiology China*, 29(3): 94~97 (in Chinese).
- Hu Jie, Yu Jianping and Lian Bin. 2011. Capability and mechanism of potassium releasing from potassium-bearing minerals by *Aspergillus niger*[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 30(3): 277~285(in Chinese with English abstract).
- Jiang Y, Hao R and Yang S. 2016. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Pb(II) by common edible macrofungi: A comparative study[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 62(4): 329~337.
- Jiang Yuan, Hao Ruixia and Yang Shiqin. 2017. Natural bioaccumulation of heavy metals onto common edible macrofungi and equilibrium and kinetic studies on biosorption of Pb(II) to them[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 53(1): 125~134 (in Chinese with English abstract).
- Kotloski N J and Gralnick J A. 2013. Flavin electron shuttles dominate extracellular electron transfer by *Shewanella oneidensis*[J]. *Mbio.*, 4(1): 169~172.
- Lian Bin, Chen Ye, Zhu Lijun, *et al.* 2008. Progress in the study of the weathering of carbonate rock by microbes[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 90~99(in Chinese with English abstract).
- Lovley D R. 2006. Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 4(7): 497~508.
- Lu A, Yan L, Song J, *et al.* 2012. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis[J]. *Nature Communications*, 3(1): 768~775.
- Pan Rong, Cao Lixiang and Zhang Renyi. 2010. Biosorption characteristics of heavy metals cadmium, copper, zinc, lead by *Penicillium* and *Fusarium fungi*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(3): 477~484(in Chinese with English abstract).
- Pirbadian S, Barchinger S E, Leung K M, *et al.* 2014. *Shewanella oneidensis* MR-1 nanowires are outer membrane and periplasmic extensions of the extracellular electron transport components[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(35): 12 883~12 888.
- Ren G P, Ding H R, Li Y, *et al.* 2016. Natural hematite as a low-cost and earth-abundant cathode material for performance improvement of microbial fuel cells[J]. *Catalysts*, 6(10): 157~167.
- Ren Guiping, Sun Manyi, Lu Anhuai, *et al.* 2017. Photoelectrochemical activity of nano-birnessite in response to visible light and degradation of methyl orange[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(4): 373~379(in Chinese with English abstract).
- Sakimoto K K, Wong A B and Yang P. 2016. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production[J]. *Science*, 351(6268): 74~77.
- Sánchez-Vázquez V, González I and Gutiérrez-Rojas M. 2015. Electric field as pretreatment to enhance the activity of a whole-cell biocatalyst for hydrocarbon degradation in contaminated water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 260(260): 37~42.
- Sanzmontero M E, Rodríguezaranda J P and Pérezsoba C. 2009. Microbial weathering of Fe-rich phyllosilicates and formation of pyrite in the dolomite precipitating environment of a Miocene lacustrine system[J]. *European Journal of Mineralogy*, 21(1): 163~175.
- Sarret G, Alain M, Damien C, *et al.* 1998. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution[J]. *Environmental Science & Technology*, 32(21): 3 325~3 330.
- Sarret G, Jaco V, Alain M, *et al.* 2001. Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA[J]. *Environmental Science & Technology*, 35(13): 2 854~2 859.
- Sayer J A, Cotter-Howells J D, Watson C, *et al.* 1999. Lead mineral transformation by fungi. *Curr Biol* 9: 691~694[J]. *Current Biology*, 9(13): 691~694.
- Smith E, Kempson I M, Juhasz A L, *et al.* 2011. In vivo-in vitro and XANES spectroscopy assessments of lead bioavailability in contaminated periurban soils[J]. *Environmental Science Technology*, 45(14): 6 145~6 152.
- Tiemann K J, Gamez G, Dokken K, *et al.* 2002. Chemical modification and X-ray absorption studies for lead(II) binding by *medicago sativa*(Alfalfa) biomass[J]. *Microchemical Journal*, 71(2~3): 287~293.
- Uluozlu O, Sari A, Tuzen M, *et al.* 2008. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelia tiliaceae*)

- biomass[J]. *Bioresource Technology*, 99(8): 2 972~2 980.
- Velasco-Alvarez N, González I, Damian-Matsumura P, *et al.* 2011. Enhanced hexadecane degradation and low biomass production by *Aspergillus niger*, exposed to an electric current in a model system [J]. *Bioresource Technology*, 102(2): 1 509~1 515.
- Wang J and Chen C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 24(5): 427~451.
- Wang Jianqiang, Xin Baifu, Yu Haitao, *et al.* 2003. Raman spectroscopy of titanium dioxide photocatalyst[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 24(7): 1 237~1 240(in Chinese with English abstract).
- Wang J, Zhan X, Ding D, *et al.* 2001. Biosorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*[J]. *Journal of Biotechnology*, 87(3): 273~277.
- Welch S A, Barker W W and Banfield J F. 1999. Microbial extracellular polymers and plagioclase dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1 405~1 419.
- Welch S A and Ullman W J. 1996. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 2 939~2 948.
- Wu Feng, Hao Ruixia, Lu Anhuai, *et al.* 2014. Distribution characteristics of intracellular and extracellular lead of strain (*Fusarium sp.*) determined by EDTA method[J]. *Microbiology China*, 41(12): 2 555~2 564(in Chinese with English abstract).
- Wu Feng, Hao Ruixia, Lu Anhuai, *et al.* 2015. Biological characteristics of *Aspergillus tubingensis* and its fixation to Pb^{2+} [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 35(1): 144~151(in Chinese with English abstract).
- Zhao Zongyan, Liu Qingju, Zhu Zhongqi, *et al.* 2007. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of anatase TiO_2 [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 28(10): 1 555~1 561(in Chinese with English abstract).
- Zhou Yuefei, Wang Rucheng and Lu Xiancai. 2008. The effects of mineral surface properties on bacteria-mediated dissolution of basalt[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(1): 59~66(in Chinese with English abstract).
- 程良娟. 2009. 微生物与矿物相互作用的实验研究[D]. 南京农业大学.
- 何宝燕. 2006. 重金属铬、镍废水的生物吸附研究[D]. 暨南大学.
- 胡洪波, 梁 洁, 刘月英, 等. 2002. 微生物吸附贵金属的研究与应用[J]. *微生物学通报*, 29(3): 94~97.
- 胡 婕, 郁建平, 连 宾. 2011. 黑曲霉对含钾矿物的解钾作用与机理分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 30(3): 277~285.
- 姜 源, 郝瑞霞, 杨诗琴. 2017. 北京市售食用菌的重金属含量及其对 Pb 的吸附特性研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 53(1): 125~134.
- 连 宾, 陈 烨, 朱立军, 等. 2008. 微生物对碳酸盐岩的风化作用[J]. *地学前缘*, 15(6): 90~99.
- 潘 蓉, 曹理想, 张仁铎. 2010. 青霉菌和镰刀菌对重金属 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 30(3): 477~484.
- 任桂平, 孙曼仪, 鲁安怀, 等. 2017. 纳米水钠锰矿可见光光电化学响应与甲基橙降解活性[J]. *矿物学报*, 34(4): 373~379.
- 王建强, 辛柏福, 于海涛, 等. 2003. 二氧化钛系列光催化剂的拉曼光谱[J]. *高等学校化学学报*, 24(7): 1 237~1 240.
- 吴 洋, 郝瑞霞, 鲁安怀, 等. 2014. 用 EDTA 法研究镰刀菌胞内、胞外 Pb^{2+} 的分布特征[J]. *微生物学通报*, 41(12): 2 555~2 564.
- 吴 洋, 郝瑞霞, 鲁安怀, 等. 2015. 塔宾曲霉的生物学特征及其对环境中 Pb^{2+} 的固定作用研究[J]. *环境科学学报*, 35(1): 144~151.
- 赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 等. 2007. 锐钛矿相 TiO_2 电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. *半导体学报*, 28(10): 1 555~1 561.
- 周跃飞, 王汝成, 陆现彩. 2008. 玄武岩微生物分解过程中的矿物表面效应[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(1): 59~66.