

基于侧柏叶水提液还原法的纳米金颗粒粒径的调控

郑炳云^{1,2}, 詹国武², 景孝廉², 张晓丹², 黄加乐², 李清彪^{2*}

(1.莆田学院环境与生物工程学院, 福建 莆田 351100; 2.厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:以侧柏叶(*Cacumen platycladi*)水提液还原氯金酸(HAuCl_4)制备了纳米金颗粒,应用紫外-可见吸收光谱、透射电镜、X 射线粉末衍射等手段对所得纳米金颗粒进行了表征,通过简单地改变侧柏叶水提液加入量对纳米金颗粒的粒径进行调控研究.结果发现:在 90 °C 下,固定 HAuCl_4 的浓度(0.5 mmol/L),随着侧柏叶水提液加入量(0.5~20 mL)的增加,所得纳米金颗粒的平均粒径(84.9~15.6 nm)明显减小,且粒径分布逐渐变窄,形貌也更加均一,说明通过改变侧柏叶水提液用量,可有效地调控纳米金颗粒的粒径.通过测定侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 前后总糖、还原糖、蛋白质、黄酮等主要成分的浓度和抗氧化能力,证明了侧柏叶水提液中对 HAuCl_4 溶液起还原作用的主要活性成分是还原糖类和黄酮类物质,对纳米金颗粒起保护作用的主要成分主要是糖类、黄酮类、蛋白质等.

关键词:纳米金颗粒;粒径调控;侧柏叶;植物还原法

中图分类号:O 614.123;TQ 110.2

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2014)03-0397-07

纳米科技是 20 世纪 90 年代兴起,并正在迅猛发展的多学科交叉的前沿领域,主要包括纳米材料学、纳米机械和工程学、纳米电子学和纳米生物学等,其中纳米材料学是基础,而其关键在于纳米材料的制备.贵金属材料用途广泛,在化工催化领域更是有着不可或缺的作用.随着纳米技术与贵金属传统深加工技术的不断结合,贵金属纳米材料的应用范围正在不断扩大,因而其制备方法及技术成为重要的研发方向.目前,贵金属纳米材料的制备方法可分为三大类:物理法、化学法和生物法.物理法对仪器设备要求较高,生产费用昂贵,且对贵金属纳米材料形貌的调控能力有限.化学法灵活多样,操作简便,可用于制备多种形貌的金属纳米材料,但大多数化学法需要引入化学试剂,这些试剂的使用可能带来一定的环境污染问题^[1-2].近年来,材料制备过程绿色化的研究日趋活跃,生物法受到了越来越多的重视,其反应过程中无需添加除金属前驱体外的其他化学试剂,且反应条件温和^[3].生物法可以分为微生物还原法和植物还原法,微生物还原法需要筛选可以进行胞外还原的菌体^[4-5],

尽管如此,对于纳米颗粒与微生物之间的分离还是比较麻烦^[6],这将在一定程度上限制微生物还原法制备纳米颗粒的工业应用前景;而植物还原法由于能够更为方便地制备纳米颗粒,且植物资源来源广泛、廉价易得而备受研究者关注,显然,植物还原法具有可持续发展的特点,已成为贵金属纳米材料制备方法研究中的一个热点.

1999 年,墨西哥研究学者 Gardea-Torresdey 首次采用植物还原法(紫花苜蓿提取液)制备纳米金颗粒^[7].自此之后,许多植物如天竺葵^[8]、小麦^[9]、啤酒花^[10]、芦荟^[11]、香菜^[12]、苦味叶下珠^[13]、芳樟叶^[14]、侧柏叶(*Cacumen platycladi*)^[15]等被用于制备纳米金颗粒,该制备过程不仅条件温和、而且不用外加还原剂和保护剂.近年来,基于植物还原法制备的纳米金催化剂应用于苯甲醇液相氧化和丙烯气相环氧化体系,表现出较好的催化性能^[15-19],特别是利用植物还原法制备的丙烯环氧化金催化剂具有很好的稳定性,而利用化学法制备的丙烯环氧化金催化剂通常容易快速失活^[19],证实了植物还原法具有化学法所不具备的一些优势.目前对于植物还原法制备纳米金颗粒的研究,仅局限于各种植物生物质的筛选和所得纳米金颗粒的简单表征,而纳米金颗粒形貌、粒径的有效调控及其规律亟待研究.为此,本文以 HAuCl_4 为前驱体,利用侧柏叶水提液还原制备纳米金颗粒,结合紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱和透射电镜(TEM)等表征手段,研究了侧柏叶水提液用量对纳米金颗粒粒径以及粒

收稿日期:2013-11-08

基金项目:国家自然科学基金重点项目(21036004);国家自然科学基金(21106117)

* 通信作者:kelqb@xmu.edu.cn

径分布的影响,并通过测定侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 前后总糖、还原糖、蛋白质、黄酮等主要成分的浓度和抗氧化能力,对粒径调控规律进行探讨。

1 实验部分

1.1 试剂

HAuCl_4 、 NaOH 、 HCl 、浓 H_2SO_4 、 KBr 、丙三醇、葡萄糖、芦丁、考马斯亮蓝 G-250、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、无水乙醇、3,5-二硝基水杨酸(DNS)、 NaNO_2 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (均为 AR,国药集团化学试剂有限公司),牛血清蛋白(AR,上海时代生物科技有限公司),侧柏叶(在厦门九鼎药房购买)经过干燥、粉碎后放置于试剂瓶中保存备用。

1.2 仪器

电子天平(AB 1.4-N, Mettler-Toledo Group,德国赛多利斯),粉碎机(HR 1707,珠海经济特区飞利浦家用电器有限公司),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司),高速台式离心机(MIKRO 200,德国赫提驰 Hettich 公司),UV-Vis 分光光度计(TU-1900,北京普析通用仪器有限公司),场发射透射电镜(TECNAI F30,荷兰 Philips 公司),X 射线粉末衍射仪(X'Pert Pro,荷兰 PANalytical B.V.公司)。

1.3 侧柏叶水提液及纳米金颗粒的制备

准确称取 1.000 0 g 的侧柏叶干粉,加 100 mL 去离子水,在 30 °C、150 r/min 的水浴摇床中震荡 4 h,之后在常温下减压抽滤,得到的抽滤液即为侧柏叶水提液。将制备的侧柏叶水提液在 4 °C 条件下储存,7 d 内用完。

在 100 mL 的锥形瓶中,加入一定量的侧柏叶水提液和去离子水,并置于集热式恒温加热磁力搅拌器中,90 °C 预热 5 min,再加入一定量 48.56 mmol/L 的 HAuCl_4 ,使总体积为 50 mL, HAuCl_4 浓度为 0.5 mmol/L,还原 1 h 后,取样测试 UV-Vis 吸收光谱。

1.4 纳米金颗粒的表征

1.4.1 UV-Vis 吸收光谱

金溶胶样品的 UV-Vis 吸收光谱是在 UV-Vis 分光光度计上进行检测,以水为参比,扫描波长范围为 330~800 nm,扫描步长为 1 nm。

1.4.2 电镜观察、选区电子衍射(SAED)和 X 射线能谱(EDX)分析

TEM、高分辨透射电镜(HRTEM)、SAED、EDX

是用场发射透射电镜,在加速电压为 300 kV 下对样品进行观察分析得到的。采用 SigmaScan Pro 4 软件统计 TEM 图片中纳米颗粒的粒径,为了确保数据的准确性,统计的纳米颗粒数目均在 200 个以上。

1.4.3 X 射线粉末衍射(XRD)

XRD 测试在 X 射线粉末衍射仪上进行,以 $\text{Cu-K}\alpha$ 为辐射源($\lambda = 0.154\ 2\ \text{nm}$),电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,步长 $0.016\ 7^\circ$,每步时间约为 10 s。

1.5 侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 前后主要成分的分析

1.5.1 总糖、还原糖、蛋白质、黄酮含量的测定

总糖含量采用苯酚硫酸法^[20]测定、还原糖含量的测定采用 DNS 法^[21]、蛋白质含量测定采用考马斯亮蓝法^[22]、黄酮含量的测定采用分光光度法^[23],其质量浓度变化率 R 计算式为:

$$R = \left(\frac{\rho_i - \rho_j}{\rho_i} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

式中 ρ_i 分别表示还原 HAuCl_4 前侧柏叶水提液中总糖、还原糖、蛋白质、黄酮的质量浓度, g/L; ρ_j 分别表示侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 后还原液中总糖、还原糖、蛋白质、黄酮的质量浓度, g/L。

1.5.2 抗氧化能力的测定

DPPH 法^[24]测量物质的抗氧化性是一种简单、方便、易于操作、灵敏可靠的方法。其原理是: DPPH 自由基结构中的氮原子上有一个孤对电子,它在乙醇溶液中呈紫色,并在 517 nm 处有强吸收峰。当 DPPH 自由基溶液中加入自由基清除剂时,氮原子上的孤对电子被自由基清除剂配对,溶液的吸光度(在 517 nm)会变小,且溶液颜色的变化程度与配对电子数呈对应关系,因此,通过测定溶液吸光度的变化就可评价自由基的清除能力(即清除率),清除率越大,表示其抗氧化性越强。DPPH 自由基清除率采用式(2)计算:

$$\text{DPPH 自由基清除率} = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_c} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中, A_i 为 1 mL 样品液与 4 mL DPPH 溶液混合液吸光度; A_j 为 1 mL 样品液与 4 mL 无水乙醇混合液吸光度; A_c 为 1 mL 无水乙醇与 4 mL DPPH 溶液混合液吸光度。本文中抗氧化能力的评价采用 80 mg/L 的 DPPH 自由基清除率计算。

2 结果与讨论

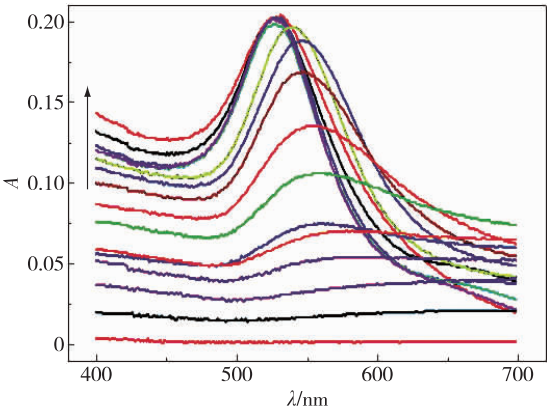
2.1 纳米金颗粒的粒径调控研究

2.1.1 侧柏叶水提液加入量对纳米金颗粒粒径的影响

图 1 为通过调节侧柏叶水提液的加入量得到的不同纳米金溶胶的 UV-Vis 吸收光谱.从图 1 可以看出,随着侧柏叶水提液加入量的提高,即侧柏叶水提液与 HAuCl_4 溶液配比的提高,所得纳米金溶胶的表面等离子共振 (SPR) 吸收峰蓝 (向左) 移,半峰宽不断变窄,并且最高峰强度不断增大.

图 2 为不同侧柏叶水提液加入量所制得的纳米金溶胶的 TEM 图和粒径分布图.从图中可以看出随着侧柏叶水提液加入量的增加,所得纳米金溶胶的平均粒径呈现出下降趋势(由最初的 84.9 nm 降至 15.6 nm),并且粒径分布逐渐变窄(由 ± 45.0 nm 降至 ± 2.7 nm),形貌也更加均一,这说明通过调节侧柏叶水提液与 HAuCl_4 溶液的配比,可以达到调控纳米金颗粒粒径的目的.

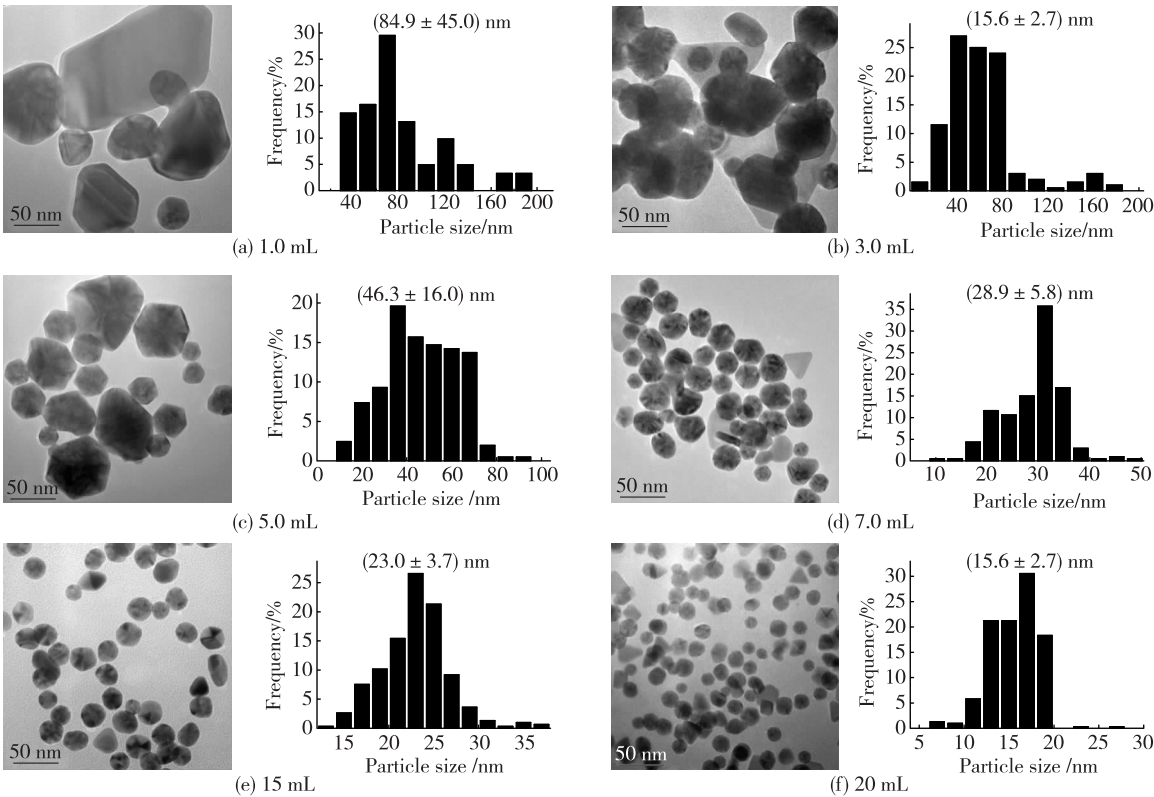
图 3 为不同侧柏叶水提液加入量所制得的纳米



随着箭头方向侧柏叶水提液的加入量依次为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0, 7.0, 10, 11, 13, 15, 20 mL.反应条件:固定 HAuCl_4 的浓度为 0.5 mmol/L,90 ℃ 下还原 1 h.

图 1 不同侧柏叶水提液加入量所制得的纳米金溶胶的 UV-Vis 吸收光谱图
Fig. 1 UV-Vis spectra of Au sols prepared by different amount of *C. platycladi* water extract

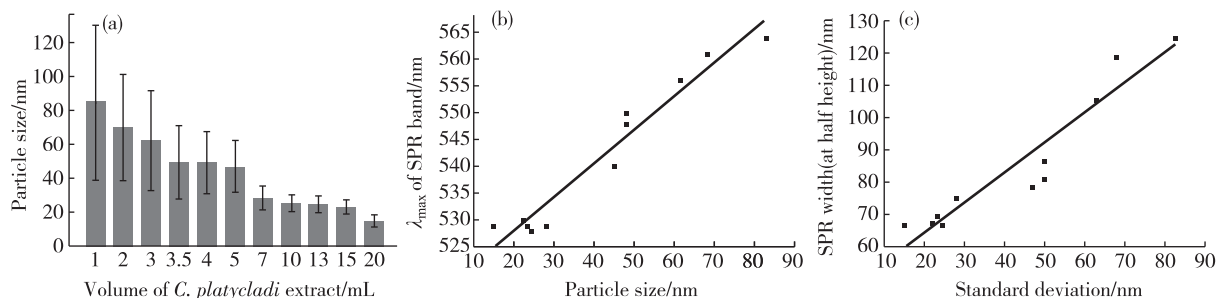
金溶胶的粒径分析.图 3(a)为纳米金溶胶的粒径平均值和标准偏差比较,由图 3(a)可以更加直观地看出,



反应条件同图 1.

图 2 不同侧柏叶水提液加入量所制得的纳米金溶胶的 TEM 图和粒径分布图

Fig. 2 Typical TEM images and particle size distribution of Au sols prepared by different amount of *C. platycladi* water extract



反应条件同图 1; (a) 纳米金溶胶粒径的平均值和标准偏差比较; (b) 纳米金溶胶的 UV-Vis 吸收峰位置与其平均粒径的关系; (c) 纳米金溶胶的 UV-Vis 吸收峰半峰宽与其粒径标准偏差的关系。

图 3 不同侧柏叶水提液加入量所制得的纳米金溶胶的粒径分析

Fig. 3 Analysis of the particle size Au sols prepared by different amount of *C. platycladi* water extract

随着侧柏叶水提液加入量的增加(即侧柏叶水提液浓度增加),纳米金颗粒呈粒径明显减小、粒径分布逐渐变窄的趋势。图 3(b)为纳米金溶胶的 UV-Vis 最大吸收峰位置 $\lambda_{\max}$ (单位: nm) 与其平均粒径 d_p (单位: nm) 之间的线性关系 ($\lambda_{\max} = 0.6295 d_p + 514.02$, $R^2 = 0.9557$)。图 3(c)为纳米金溶胶的 UV-Vis 吸收峰半峰宽 W_{SPR} (单位: nm) 与其粒径标准偏差 SD (单位: nm) 之间的线性关系 ($W_{\text{SPR}} = 0.9479 \text{SD} + 41.12$, $R^2 = 0.9347$), 即 SPR 吸收峰位置蓝移表明纳米金溶胶的平均粒径减小, 半峰宽变窄表明纳米颗粒的粒径分布变窄。这说明, 可以通过纳米金溶胶的 UV-Vis 吸收光谱图, 间接得知其平均粒径和粒径分布的大小。以上结果表明, 通过简单地调整侧柏叶水提液加入量, 可以很好地调控纳米金颗粒的粒径。

2.1.2 纳米金颗粒的 SAED、HRTEM、EDX、XRD 表征

基于上述结果, 在 HAuCl_4 浓度为 0.5 mmol/L、反应温度为 90 °C、反应时间为 1 h、侧柏叶水提液加入量为 15 和 20 mL 的条件下, 得到的纳米金颗粒的粒径分布较窄, 以侧柏叶水提液加入量为 15 mL 条件下的纳米金颗粒为例, 对所得的纳米金颗粒进行 SAED、HRTEM、EDX、XRD 表征, 如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出, 所得纳米金颗粒具有面心立方金的 (111)、(200)、(220)、(311) 等 4 个特征晶面, 衍射花样呈环状, 表明产物为多晶金颗粒; 由图 4(b) 可知所获得的纳米金样品的晶面间距约为 0.23 nm, 与面心立方金的 (111) 面相吻合; 从图 4(c) 可以看出, 选区中含有大量的金, 其中 C、O、N 等元素来自于残留的侧柏叶生物质; 图 4(d) 为纳米金颗粒的 XRD 表征结果, 样品的 5 个特征衍射峰与单质金晶体的特征衍射峰 (pdf: 00-001-1172) 相吻合。通过 SAED、HRTEM、

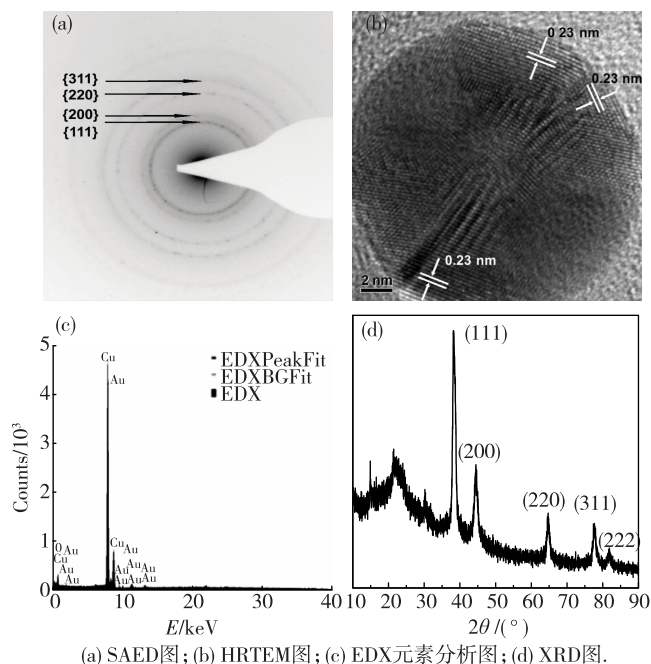


图 4 侧柏叶水提液制备纳米金颗粒的表征

Fig. 4 Characterization of the prepared gold nanoparticles with *C. platycladi* water extract

EDX、XRD 等表征, 可以进一步证实侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 制得了单质纳米金颗粒。

2.2 侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 前后主要成分的变化

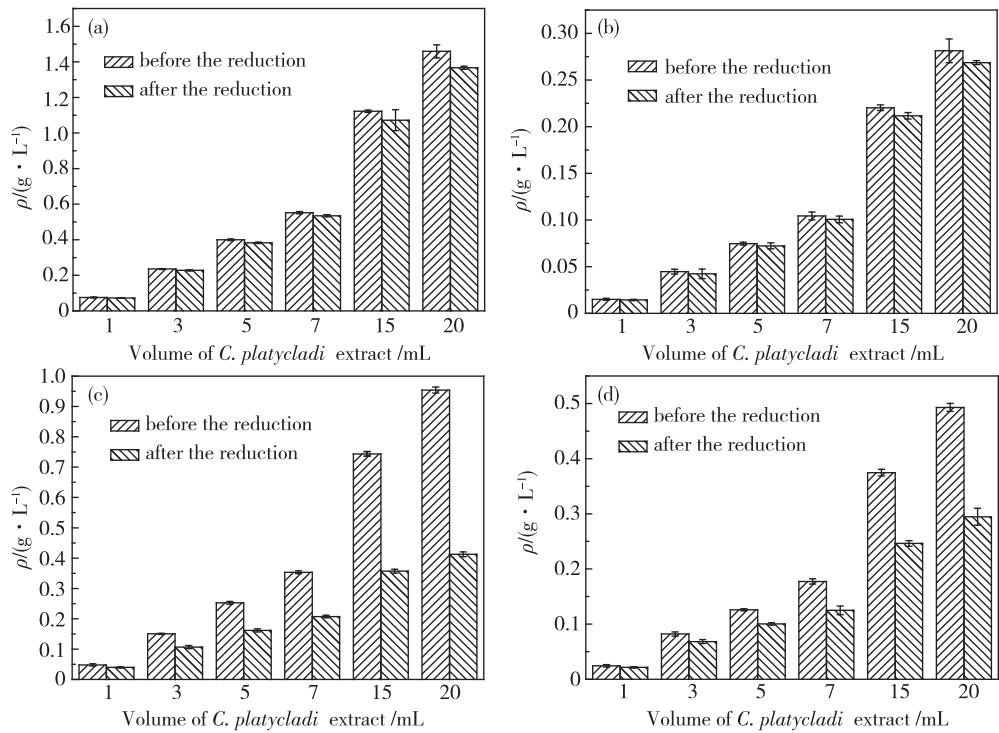
Zhan 等^[15]测定了侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 前后主要成分(总糖、还原糖、蛋白质、黄酮)的质量浓度, 并结合模拟液还原制备纳米金颗粒的结果, 提出了还原糖和黄酮类物质是参与生物还原制备纳米金颗粒过程的主要活性物质。为了研究生物活性组分浓度对纳米金颗粒粒径的影响, 本文针对上述(图 2)不

同侧柏叶提取液加入量(1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 15, 20 mL)的 6 个反应液,采用同样的方法(1.5 所述),对侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 前后的总糖、还原糖、蛋白质、黄酮等质量浓度以及抗氧化能力进行测定,结果如图 5 和 6 所示.由图 5 可知:1)随着侧柏叶水提液加入量的增大,侧柏叶水提液中初始的和还原 HAuCl_4 后还原液中的总糖、蛋白质、还原糖、黄酮质量浓度均增大,其中总糖质量浓度(含还原糖)最高,蛋白质质量浓度最低,黄酮质量浓度居中;2)随着侧柏叶水提液加入量的增大,侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 后,总糖和蛋白质质量浓度的变化率增大不明显(总糖质量浓度的变化率:2.67%, 2.98%, 3.34%, 3.62%, 4.54%, 6.31%, 蛋白质质量浓度的变化率:2.67%, 3.05%, 3.12%, 3.51%, 3.93%, 4.51%),但还原糖和黄酮质量浓度的变化率增大较明显(还原糖质量浓度的变化率:17.36%, 29.05%, 36.02%, 41.32%, 51.99%, 56.74%, 黄酮质量浓度的变化率:10.96%, 16.67%, 20.37%, 29.51%, 34.25%, 40.23%),这说明了还原糖和黄酮在还原 AuCl_4^- 的同时,也吸附在纳米金颗粒表面上;总糖的质量浓度较高,还原过程中除还原糖外的多糖生物分子也易于吸附在纳米金颗粒表面上;尽管蛋白质质量浓度较低,蛋白质分子

也易与纳米金颗粒结合;这些生物分子对纳米金颗粒具有很好的保护作用,在一定程度上抑制了纳米金颗粒的长大.因此,随着侧柏叶水提液添加量的增大,纳米金颗粒的粒径减小,从而很好地解释了图 3 的结果.评价植物抗氧化能力的清除有机自由基 DPPH 法已被广泛采用^[25],图 6 可知:还原前后反应液的抗氧化能力变化显著,其原因是侧柏叶水提液内的一些还原物质对 HAuCl_4 进行还原,其本身被氧化,使得还原后抗氧化能力明显降低.

3 结 论

以侧柏叶水提液还原 HAuCl_4 制备了纳米金颗粒(HAuCl_4 的浓度为 0.5 mmol/L, 90 ℃ 下反应 1 h),通过改变侧柏叶水提液的加入量(0.5~20 mL),可有效调控所制备纳米金颗粒的粒径,获得了粒径从 (15.6 ± 2.7) 到 (84.9 ± 45.0) nm 的 11 种不同粒径范围的纳米金颗粒,并且表明纳米金颗粒的形貌及粒径与侧柏叶水提液的加入量有关,SAED、HRTEM 和 XRD 表征结果证实通过该法制得了单质纳米金颗粒.UV-Vis 和 TEM 表征结果证明了纳米金颗粒的 UV-Vis 吸收光谱最高峰位置 λ_{max} 与其平均粒径 d_p



反应条件同图 1;(a)总糖;(b)蛋白质;(c)还原糖;(d)黄酮.

图 5 侧柏叶水提液中不同生物组分在还原前后的浓度

Fig. 5 Concentrations of the biomolecular components in the solutions of *C. platycladi* water extract before and after reduction

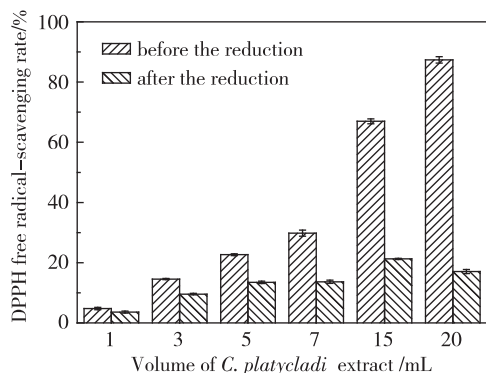


图6 侧柏叶水提液的DPPH自由基清除率在还原前后的变化(反应条件同图1)

Fig. 6 Change of DPPH free radical scavenging rate before and after reduction by *C. platycladi* water extract(The reaction conditions are same to Fig.1)

呈一定的线性关系,且纳米金颗粒吸收峰半峰宽 W_{SPR} 与其粒径标准偏差 SD 也呈一定的线性关系.成分定量分析证明了侧柏叶水提液中还原糖类和黄酮类物质对 $HAuCl_4$ 具有较强的还原能力;并且随着侧柏叶水提液的加入量增加,侧柏叶水提液所含的主要生物组分(糖类、黄酮类、蛋白质等)质量浓度也增加,对纳米金颗粒的保护作用也越来越强.

参考文献:

- [1] 周全法,刘维桥,尚通明.贵金属纳米材料[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [2] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(1): 60-103.
- [3] Mohanpuria P, Rana N K, Yadav S K. Biosynthesis of nanoparticles; technological concepts and future applications[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2008, 10(3): 507-517.
- [4] Labrenz M, Druschel G K, Thomsen-Ebert T, et al. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria[J]. Science, 2000, 290(5497): 1744-1747.
- [5] Gericke M, Pinches A. Microbial production of gold nanoparticles[J]. Gold Bulletin, 2006, 39(1): 22-28.
- [6] Shankar S S, Ahmad A, Sastry M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles[J]. Biotechnology Progress, 2003, 19(6): 1627-1631.
- [7] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Gamez G. Gold nanoparticles obtained by bio-precipitation from gold(III) solutions[J]. Journal of Nanoparticle Research, 1999, 1(3): 397-404.
- [8] Shankar S S, Ahmad A, Pasricha R, et al. Bioreduction of

chloraurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(7): 1822-1826.

- [9] Armendariz V, Jose-Yacamán M, Moller A D, et al. HRTEM characterization of gold nanoparticles produced by wheat biomass[J]. Revista Mexicana de Fisica Supplement, 2004, 50(1): 7-11.
- [10] Lopez M L, Parsons J G, Videira J R P, et al. An XAS study of the binding and reduction of Au(III) by hop biomass[J]. Microchemical Journal, 2005, 81(1): 50-56.
- [11] Chandran S P, Chaudhary M, Pasricha R, et al. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloevera* plant extract[J]. Biotechnology Progress, 2006, 22(2): 577-583.
- [12] Narayanan K B, Sakthivel N. Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles[J]. Materials Letters, 2008, 62(30): 4588-4590.
- [13] Kasthuri J, Kathiravan K, Rajendiran N. Phyllanthin-assisted biosynthesis of silver and gold nanoparticles; a novel biological approach[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2009, 11(5): 1075-1085.
- [14] Huang J L, Li Q B, Sun D H, et al. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf[J]. Nanotechnology, 2007, 18(10): 105104.
- [15] Zhan Guowu, Huang Jiale, Lin Liqin, et al. Synthesis of gold nanoparticles by *Cacumen platycladi* leaf extract and its simulated solution; toward the plant-mediated biosynthetic mechanism[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13: 4957-4968.
- [16] Zhan G W, Huang J L, Du M M, et al. Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with novel uncalcined bioreduction Au catalysts: high activity and durability[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 232-238.
- [17] Zhan G W, Du M M, Huang J L, et al. Green synthesis of Au/TS-1 catalysts via two novel modes and their surprising performance for propylene epoxidation[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(9): 830-833.
- [18] Zhan G W, Du M M, Sun D H, et al. Vapor-phase propylene epoxidation with H_2/O_2 over bioreduction Au/TS-1 catalysts: synthesis, characterization, and optimization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(15): 9019-9026.
- [19] Du M M, Zhan G W, Yang X, et al. Ionic liquid-enhanced immobilization of biosynthesized Au nanoparticles on TS-1 toward efficient catalysts for propylene epoxidation[J]. Journal of Catalysis, 2011, 283(2): 192-201.
- [20] 张惟杰.糖复合物生化研究技术[M].杭州:浙江大学出

- 版社,2003.
- [21] 王宪泽.生物化学实验技术原理和方法[M].北京:中国农业出版社,2002.
- [22] 大连轻工业学院等八大院校,编.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,2006.
- [23] 孙崇鲁,黄克瀛,陈从瑾,等.香樟叶黄酮类化合物的提取[J].应用化工,2006,35(2):142-143.
- [24] Chen F A, Wu A B, Shieh P, et al. Evaluation of the antioxidant activity of *Ruellia tuberosa* [J]. Food Chemistry, 2006, 94(1):14-18.
- [25] Huang J L, Zhan G W, Zheng B Y, et al. Biogenic silver nanoparticles by *Cacumen platycladi* extract: synthesis, formation mechanism and antibacterial activity [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(15):9095-9106.

Size Controls of Gold Nanoparticles Based on Bioreduction with *Cacumen platycladi* Water Extract

ZHENG Bing-yun^{1,2}, ZHAN Guo-wu², JING Xiao-lian²,
ZHANG Xiao-dan², HUANG Jia-le², LI Qing-biao^{2*}

(1.Environment & Biochemical Engineering School, Putian University, Putian 351100, China;
2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Gold nanoparticles were prepared by reduction of HAuCl_4 with *Cacumen platycladi* water extract and characterized by techniques such as UV-visible absorption spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray powder diffraction, etc. Sizes of the gold nanoparticles were tuned simply by the added amount of the water extract. In a given concentration of HAuCl_4 (0.5 mmol/L) at 90 °C, the particle size (84.9 to 15.6 nm) of the obtained gold nanoparticles significantly reduced and the distribution of particle size became significantly narrower with the increase of the amount (0.5 to 20 mL) of *C. platycladi* water extract. By adjusting the ratio of *C. platycladi* water extract and HAuCl_4 in the reaction, the particle size and size distribution of the obtained gold nanoparticles could be effectively controlled. And the concentrations of the main ingredients including total sugars, reducing sugars, proteins, and flavonoids, as well as total antioxidant capability of *C. platycladi* water extract, were measured before and after reduction. It was found that reducing sugars and flavonoids in the water extract played important roles as reducing agents while the main ingredients (sugars, flavonoids, proteins, etc) protected the gold nanoparticles from agglomeration.

Key words: gold nanoparticles; size control; *Cacumen platycladi*; bioreduction