

## 有序的介观尺寸生物 SiO<sub>2</sub> 针的合成

王荔军<sup>a,b\*</sup> 王运华<sup>a</sup> 范明生<sup>b</sup> 张朝春<sup>b</sup> 聂青<sup>b</sup>  
张文绪<sup>b</sup> 张福锁<sup>b</sup> 杨文胜<sup>c</sup> 李铁津<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> 华中农业大学资源环境和农业化学系 武汉 430070)

(<sup>b</sup> 中国农业大学植物营养系 北京 100094)

(<sup>c</sup> 吉林大学化学系 长春 130023)

**摘要** 生物体利用生物矿化作用,在有机分子模板上协同合成有种间差异的生物 SiO<sub>2</sub> 材料.具有精确形态可控的固态 SiO<sub>2</sub> 结构是在蛋白和多糖生物分子诱导下,在水相、中性 pH 和室温等温和反应条件下形成的.然而,利用化学合成方法,使 SiO<sub>2</sub> 的前体分子聚合形成具有一定模式结构的 SiO<sub>2</sub> 则需要极端的 pH 值或表面活性剂诱导.在人工培养条件下施用硅酸钠(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)时,在芦荟植物叶刺内,以细胞壁为模板生物矿化合成微米尺寸有序 SiO<sub>2</sub> 材料.X-ray (EDX)能谱分析显示一根硅针中含有 Si, O 和 C 元素,表明 Si(OH)<sub>4</sub> 吸收进入植物体内后 Si—OH 与细胞壁多糖和糖蛋白上的羟基(OH)组分,通过界面分子识别、细胞水平调控和再加工作用,聚合形成了有序的无定形(电子衍射确定)SiO<sub>2</sub> 针状结构体.

**关键词** 有序的介观结构 SiO<sub>2</sub>, 植物矿化, 生物材料合成

## Synthesis of Ordered Mesosized Biosilica Needles

WANG Li - Jun<sup>a,b\*</sup> WANG Yun - Hua<sup>a</sup> FAN Ming - Sheng<sup>b</sup> ZHANG Chao - Chun<sup>b</sup>  
NIE Qing<sup>b</sup> ZHANG Wen - Xu<sup>b</sup> ZHANG Fu - Suo<sup>b</sup> YANG Wen - Sheng<sup>c</sup> LI Tie - Jin<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> Department of Resources, Environments & Agrochemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070)

(<sup>b</sup> Department of Plant Nutrition, China Agricultural University, Beijing, 100094)

(<sup>c</sup> Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

**Abstract** Biomineralizing organisms use organic molecules to generate species - specific mineral patterns. The formation of solid silica structures with precisely controlled morphologies is directed by proteins and polysaccharides and occurs in water at neutral pH and ambient temperature. Laboratory chemical method, in contrast, have to reply on extreme pH conditions and/or surfactants to induce the condensation of silica precursors into specific morphologies or patterned structures. Cell wall template - mediated micrometer organized silica structures in leaf spicules of Aloe plant were synthesized when Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> was supplied. The composition was estimated by energy dispersive X - ray (EDX) spectra on a scanning electron microscope. All organized structures showed silicon, oxygen and carbon peaks, indicating that well - defined needles of amorphous silica have been synthesized through molecular recognitions between Si—OH and polysaccharide—OH or glycoprotein—OH of main components of plant cell walls and cellular processing as well.

\* E - mail: zhangls@hns.cjfh.ac.cn

收稿日期:2001-04-15, 修回日期:2001-06-14, 定稿日期:2001-08-15, 国家重点基础研究专项经费(G1999011700)和自然科学基金(39870480)资助项目

(Received April 16, 2001. Revised June 14, 2001. Accepted August 15, 2001)

**Keywords** ordered mesostructured  $\text{SiO}_2$ , biomineralization, biomaterial synthesis

树脂、分子筛、催化剂和光子学晶体等硅基材料的化学合成需要极端的温度、压力和酸碱催化剂。然而,生物硅化反应合成广泛多样性的纳米和微米结构体则是在常温常压温和条件下完成的<sup>[1,2]</sup>。在植物体系中主要以细胞壁为模板在质外体内合成组装纳米和微米尺寸  $\text{SiO}_2$  材料。最近, Kroger 从硅藻 (*Cylindrotheca fusiformis*) 细胞壁中分离提取出一组多肽(硅蛋白 Silaffins), 将 Silaffins 加入硅酸溶液中数秒内完成  $\text{SiO}_2$  纳米球的合成<sup>[3]</sup>。此外,又从硅藻氧化硅中提取一类长链多胺,它们快速诱导硅酸聚合形成  $\text{SiO}_2$ 。不同链长的多胺和多胺-硅蛋白协同作用,可以合成不同形貌不同大小的  $\text{SiO}_2$  球<sup>[4]</sup>。Harrison 利用浓酸(高氯酸、硝酸和硫酸)氧化除去植物细胞壁多糖,然后用缓冲 HF 溶解和处理  $\text{SiO}_2$ 。不溶于 HF 的部分占  $\text{SiO}_2$  干重的 0.015% ~ 0.030%, 并且含有 Pro-Glu, Pro-Lys 或 Ser-Asp-Gly<sup>[5]</sup>。细胞壁有机模板中含有大量多糖、糖蛋白和氨基酸,这些有机组分通过分子间弱相互作用力和  $\text{SiO}_2$  前体分子发生分子识别,由于植物细胞壁结构和组分存在种间差异性,这将导致分子识别差异而形成完全不同的  $\text{SiO}_2$  模式结构。

在人工培养条件下施用正硅酸乙酯(TEOS)时,在结缕草和高羊茅叶外表皮细胞间隙,以细胞壁为模板生物矿化合成介观尺寸有序  $\text{SiO}_2$  材料<sup>[6,7]</sup>,为生物模拟纳米结构材料的合成提供了有益启示。本文利用芦荟(*Aloe vera* L.)植物为试材,主要是基于芦荟是喜硅植物,其细胞壁对硅酸分子的亲和力较强。借助植物组织切片技术和扫描电镜观察有序  $\text{SiO}_2$  针状结构。

本研究的意义在于利用植物基因调控的细胞壁结构和组分的多样性,通过借助于植物细胞壁模板,在生物温和的合成条件下,形成了完全不同于其他化学方法合成的有序的  $\text{SiO}_2$ ,它们具有独特的结构、密度、粘度、组分和力学性质。

## 1 实验部分

### 1.1 植物培养

在温室中选择可控的适宜生长条件,分别在一株芦荟植株母体上取两个一月龄的大小及营养状况相近的芽体,一个用作实验株,用含有 1.7 mmol/L 的硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )营养液培养,另一个作为对照

株,用不含硅酸钠的营养液培养。培养一个月后,将芦荟的叶片切下制样。

### 1.2 SEM 形貌表征和 X 射线能谱(EDX)分析

切下的叶片用 2.5% 戊二醛磷酸缓冲液(pH 7.4)预固定 2 h,而后用 1%  $\text{OsO}_4$  固定液固定,最后用丙酮脱水制样。借助扫描电镜(JEOL-6301F)观察样品形貌结构和测定样品元素分布。

## 2 结果和讨论

由图 1(a,b)可见,芦荟叶刺内有成束的有序  $\text{SiO}_2$  针状体形成,并完整地沉积在细胞壁的模板上(图 1c)。而对照株叶刺内没有  $\text{SiO}_2$  针状体形成,这同以前的结果相类似<sup>[8]</sup>。 $\text{SiO}_2$  针状体的直径在 0.8 ~ 1.0  $\mu\text{m}$ ,长度为 50 ~ 70  $\mu\text{m}$ 。利用扫描电镜能谱分析(EDX)测定元素组分,结果表明单一硅针中含有 C、O 和 Si 峰,表明  $\text{Si}(\text{OH})_4$  吸收进入植物体内后  $\text{Si}-\text{OH}$  与细胞壁多糖和糖蛋白上的羟基(OH)组分,通过界面分子识别、细胞水平调控和再加工作用,聚合形成有序的无定形(电子衍射确定)  $\text{SiO}_2$  针状结构体。C 峰来源于细胞壁的有机组分。元素二次电子峰变化是扫描一根硅针的结果(图 2)。

$\text{SiO}_2$  生物矿化主要有四个阶段:超分子预组织(supramolecular preorganization)、界面分子识别(interfacial molecular recognition)、化学矢量调节(vectorial regulation)、细胞水平调控和再加工(cellular processing)<sup>[9]</sup>。 $\text{SiO}_2$  前体分子与双亲性大分子多糖和糖蛋白作用在水相中组装成核。自组装的驱动力一般认为是由无机和有机界面间的静电力、结构和立体化学二元互补性决定。虽然目前对于界面无机  $\text{SiO}_2$  溶胶团簇和有机大分子间分子作用力研究较少,但与无机结晶有关的有机基质表面的作用主要是降低成核活化能。成核活化能的降低反映了无机和有机界面结构和立体化学互补性的要求。在许多生物体系中,分子构造的第三阶段即通过化学矢量调节,赋予生物矿化  $\text{SiO}_2$  独特的结构和形态特征。领鞭虫氧化硅柱状结构的矢量调节中单个囊泡伸长到一定程度使得每一个氧化硅柱均有一定的曲率半径,曲率半径大小由外部细胞膜形状决定。生物矿化的最后阶段是复杂超精细结构在细胞活动过程中进行最后的修饰<sup>[9]</sup>。

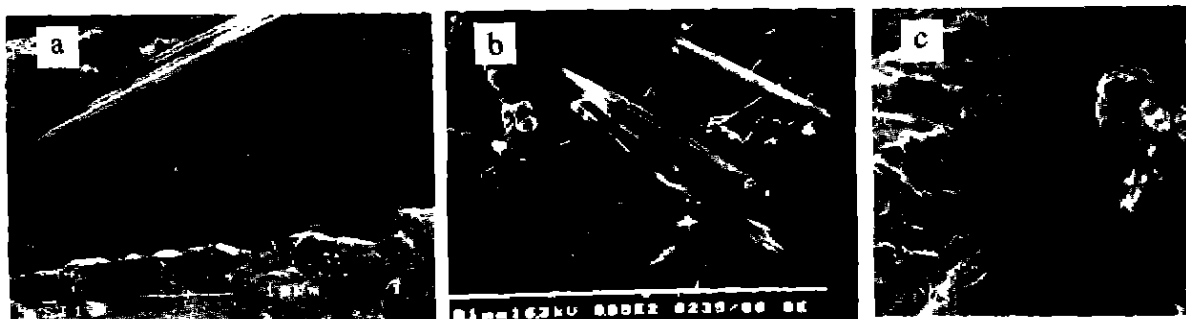


图1 施用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  后,在芦荟叶刺内沉积的有序的介观尺寸氧化硅针(a,b)和细胞壁模板诱导生物氧化硅的合成(c)

a—10.0  $\mu\text{m}$ ; b—100.0  $\mu\text{m}$ ; c—1.0  $\mu\text{m}$

Fig.1 Scanning electron microscope images of organized siliceous needles deposited in aloe leaf spicules by applying  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (a,b) and synthesis of silica needles by cell wall (CW) templating (c)

Scale bars: a—10.0  $\mu\text{m}$ ; b—100.0  $\mu\text{m}$ ; c—1.0  $\mu\text{m}$

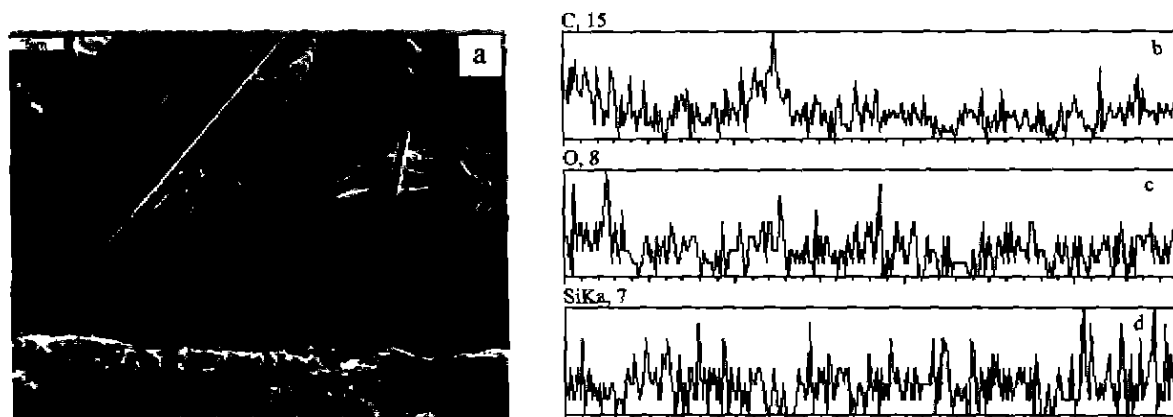


图2 硅针的二次电子像(a)和线扫描一根硅针时碳(b),氧(c)和硅(d)元素的浓度变化

扫描长度, 36  $\mu\text{m}$

Fig.2 Secondary electron (SE) image of silica needles on a scanning electron microscope (a) and the concentration variations of the carbon (b), oxygen (c) and silicon (d) elements with scanning one silica needle scanning length, 36  $\mu\text{m}$

植物硅化微粒矢量团聚是植物  $\text{SiO}_2$  结构组织的重要机制.植物细胞壁上的有序硅化结构,是与有机组分相互作用的结果.矿化微粒(5~15 nm)精确地排列在有机模板表面.微粒前体单元有序团聚,在某种程度上反映了立体化学的本质,即带电粒子排列和有机模板表面氢键取向.

虽然到目前为止,关于硅化过程中有机模板的立体化学了解较少,但植物硅化结构变化则与模板组分变化有关<sup>[1,6,8]</sup>.Mann 研究指出有序  $\text{SiO}_2$  结构早期发育阶段沉积片状材料是与纤维素和阿拉伯木聚糖合成同步的,而当纤维素和阿拉伯木聚糖数量减少, $\beta(1-3)$ 和 $(1-4)$ 葡聚糖数量增加时球形材料开始快速沉积.当多糖沉积完全停止,形成成熟的有机相时,针状硅化材料开始沉积.各种多糖的不同比

例和结构为稳定  $\text{SiO}_2$  合成提供了不同的化学环境<sup>[9]</sup>.

植物细胞壁具有连续的网络化结构是在细胞胞外空间内形成硅化植物材料的主要部位.在人工培养条件下,观察到具有不同形貌的有序的氧化硅结构.主要原因是植物材料的选择,即选择了特殊的  $\text{SiO}_2$  沉积的细胞壁模板.利用芦荟植物为试材,主要是基于它的叶刺特殊的细胞壁<sup>[8]</sup>,对硅酸前体分子的亲合力和对  $\text{SiO}_2$  的结构控制力较强,这与其他化学合成方法有本质的不同.

硅(Si)是地壳含量最丰富的元素之一,被广泛用于硅基半导体材料、介孔分子筛、催化剂、光子学晶体材料等应用领域.合成这类材料需要极端条件如高温、高压或酸碱催化剂,而在硅藻、海洋动物和

高等植物等生物体内的独特的纳米-微米尺度的硅壳、硅针和硅球的合成均是在温和的生理环境中完成的. 本项研究是在人工培养条件下, 施用硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )时, 在芦荟植物叶刺内, 以细胞壁为模板生物矿化合成微米尺寸有序  $\text{SiO}_2$  材料, 大量芦荟叶刺样品的电镜结果证明它们具有确定的结构、形状和尺寸, 因此利用植物细胞壁上多糖和糖蛋白结构和组分的多样性诱导合形成貌可控的  $\text{SiO}_2$ , 为实验室化学合成硅基材料提供契机.

## References

- 1 Mann, S.; Ozin, G. A. *Nature*, **1996**, 382, 313.
- 2 Morse, D. E. *Trends Biotechnol.*, **1999**, 17, 230.
- 3 Kroger, N.; Deutzmann, R.; Sumper, M. *Science*, **1999**, 286, 1129.
- 4 Kroger, N.; Deutzmann, R.; Bergdorf, C.; Sumper, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2000**, 97, 14133.
- 5 Harrison, C. C. *Phytochemistry*, **1996**, 41, 37.
- 6 Wang, L. - J.; Guo, Z. - M.; Li, M.; Li, T. - J. *Progress in Chemistry*, **1999**, 11, 119 (in Chinese).
- 7 Wang, L. - J.; Wu, X. - M.; Guo, Z. - M.; Li, M.; Zhang, F. - S.; Li, T. - J.; Wang, Y. - H. *Acta Chim. Sinica*, **2001**, 59, 784 (in Chinese).
- 8 Guo, Z. - M.; Wang, L. - J.; Chen, X.; Wang, C.; Li, T. - J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, 21, 847 (in Chinese).
- 9 Mann, S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3392.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua - Zhen)