

微生物吸附贵金属的研究与应用^{*}

胡洪波¹ 梁洁¹ 刘月英¹ 傅锦坤²

(厦门大学生命科学院生物系 厦门 361005)¹ (厦门大学化学系 厦门 361005)²

摘要: 概述了微生物吸附回收金、银、铂、钯等贵金属的研究进展, 微生物吸附贵金属的机理, 生物吸附技术在贵金属回收等方面的应用及前景。

关键词: 微生物, 贵金属, 生物吸附

中图分类号: Q939.5 文献标识码: A 文章编号: 0253-2654(2002)03-0094-04

微生物吸附金属是指利用活的或者死的微生物细胞及其代谢产物, 通过物理、化学作用(包括络合、沉积、氧化还原、离子交换等作用)吸附金属的过程。微生物吸附金属已被人们知道了40多年, 近年来因其在环保和贵金属回收中的应用潜力, 愈加受到重视。贵金属包括钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)、金(Au)等8种金属。随着工业的发展, 贵金属的应用越来越广泛, 但贵金属资源稀少, 远不能满足工业发展的需要。因此, 贵金属的回收具有重要的经济意义。利用微生物吸附金属的特性回收贵金属已被认为是现有金属回收技术中的一种很有经济价值的替代技术^[1]。此外, 随着生物吸附研究的深入, 微生物吸附金属的应用范围也更为广阔。

1 微生物吸附贵金属的研究

国外已有利用微生物菌体吸附回收贵金属的报道。Brierley等人^[2]用微生物菌体制成颗粒状金属去除剂(MRA)并装柱, 从珠宝生产厂的金氰化液中回收金, 金的去除率大于99%, 吸附量达155mg Au³⁺/g MRA; 从Ag⁺浓度为245mg/L的废水中回收银, 吸附量达94mg Ag⁺/g MRA; 从7mg Pt⁴⁺/L的水溶液中回收铂, 吸附量为53mg Pt⁴⁺/g MRA; 从10mg Pd²⁺/L的水溶液中回收钯, 吸附率达99%, 吸附量为436mg Pd²⁺/g MRA。Savvaidis^[3]研究了几种微生物, 例如酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)、红霉素链霉菌(*Streptomyces erythreus*)、钝顶螺旋藻(*Spizulina platensis*)从金-硫脲溶液中回收金的特性, 发现在低pH的环境下它们对金有很强的吸附能力。Darnall等人^[4]用聚丙烯酰胺凝胶固定普通小球藻(*Chlorella Vulgaris*), 该固定化细胞可根据溶液pH的变化选择性地回收不同的贵、重金属离子。Pethkar等人^[5]用经处理的家禽羽毛包埋芽枝状枝孢(*Cladosporium cladosporioides*), 所制备的固定化细胞在Au³⁺浓度为100mg Au³⁺/L、生物吸附剂浓度3%(w/v)和pH 4.0的条件下, 吸附60min, Au³⁺的吸附率为80%, 吸附量达100mg Au³⁺/g固定化细胞。Akthar等人^[6]发现用碱处理的黑曲霉(*Aspergillus niger*)菌体可有效地从稀银溶液中回收银, 吸附的银达菌体干重的10%, 所结合的银离子可用稀硝酸溶液完全洗脱下来, 吸附剂用Ca²⁺/Mg²⁺溶液洗涤后即可再使用。Ko-

^{*}国家自然科学基金资助项目(No. 29743001, 29876026)

Project Granted by Chinese national Natural Sciences Fund(No. 29743001, 29876026)

renevskii 等人^[7] 利用小型真菌 (micromycete) 从 AgNO_3 溶液中吸附银, 最大吸附量为 $15 \sim 23 \text{mg Ag}^+/\text{g}$ 干菌体。

关于微生物吸附贵金属的研究国内鲜有报道。黄淑惠曾从一些真菌菌株中筛选到一株吸附金能力较强的芽枝状枝孢 (*C. cladosporioides*) AS. 3. 3995, 该菌株的死菌体对金的最大吸附量为 $140 \text{mg Au}^{3+}/\text{g}$ 干菌体^[8]。刘月英等人^[9] 用从矿区土壤中筛选到的巨大芽孢杆菌 D01 的洗涤细胞吸附金, 在起始金离子浓度与菌体浓度之比为 305mg/g 、 $\text{pH} 3.0$ 和 30°C 的条件下, 吸附 30min , 吸附率可达 99.1% , 吸附量为 302.0mg/g 干菌体; 菌株 D01 的死菌体在 $100 \text{mg Pt}^{4+}/\text{L}$ 、 1g 干菌体/L、 $\text{pH} 3.5$ 和 30°C 的条件下, Pt^{4+} 的饱和吸附量为 94.3mg/g 干菌体^[10]。他们用啤酒酵母菌体吸附 Au^{3+} , 吸附量可达 $55.9 \text{mg Au}^{3+}/\text{g}$ 菌体^[11]。傅锦坤等人^[12] 筛选到一株吸附银能力较强的乳酸杆菌 (*Lactobacillus* sp.) A09, 该菌株在 $100 \text{mg Ag}^+/\text{L}$ 、 800mg 干菌体/L、 $\text{pH} 4.5$ 和 30°C 的条件下, 吸附 24h , 银的吸附量为 $125 \text{mg Ag}^+/\text{g}$ 菌体。刘月英等人^[13] 利用从矿坑水分离筛选的地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) R08 死菌体吸附 Pd^{2+} , 每克菌体可吸附 224.8mg Pd^{2+} 。

2 微生物吸附贵金属的机理

微生物固定金属的作用方式根据是否需要能量可分为主动作用方式和被动作用方式。前者是有代谢活性的细胞完成金属的转移或细胞与金属之间的反应。此过程常伴随有能量的消耗, 其特点是吸附速度慢, 作用持续时间长, 一般为不可逆过程, 并可被能量代谢抑制剂所抑制。后者主要是指通过物理化学作用来吸附固定金属的方式, 吸附剂可为静止细胞、死细胞、细胞代谢产物或细胞制备物。其作用特点是吸附速度快、时间短、可逆、不依赖于细胞的能量代谢。由于细胞及溶液组成的复杂性, 微生物吸附贵金属的机理尚不完全清楚。下面是可能存在的几种作用。

2.1 细胞表面和细胞内的积累作用

胞内固定金属的过程首先是通过物理、化学作用把金属吸附到细胞表面, 再由依赖能量的转移系统运送到胞内。Ulberg 等人^[12] 研究了芽孢杆菌对离子态及胶体态金的吸附, 发现金的积累与细胞表面的蛋白质、碳水化合物的功能基团有关; 研究还表明, 金的积累与细胞的代谢活性有直接的关系, 在有代谢抑制剂如二硝基苯、五氟苯酚、叠氮化钠等存在时, 芽孢杆菌细胞对低浓度的金失去了吸附能力。因此, 他们认为细菌吸附贵金属的过程包含一个可逆阶段和一个不可逆的阶段。在可逆阶段, 抑制剂可使细胞所吸附的金再释放回到溶液中, 而在不可逆阶段抑制剂却无此作用。一种螺旋藻 (*Spirulina*) 的活细胞在 $\text{pH} 3 \sim 8$ 范围内, 积累金的量随 pH 的升高而增加, 但其死细胞吸附金的最大量却出现在 $\text{pH} 3$ 左右。该藻类的活细胞吸附金的过程也同样会被代谢抑制剂叠氮化钠抑制, 说明藻体吸附金的过程包括一个金属与细胞的被动结合过程和一个依赖能量的转移过程。

2.2 氧化还原作用

一般来说, 氧化还原反应需要有代谢活性的细胞参与, 但也有微生物死细胞能吸附金属离子并将其还原为元素态的报道。

Hosea^[16] 和 Greene^[17] 发现, 结合于小球藻细胞上的金可用硫脲洗脱。但光谱分析证明, 只有 Au^+ 从细胞上洗脱下来, 而且随着时间的延长, 细胞上元素金的数量不断增加, 说明吸附在小球藻细胞上的 Au^{3+} 先被快速地还原为 Au^+ , 而后被慢慢还原为 Au^0 。Lloyd 等人^[18] 报道, 脱硫脱硫弧菌 (*Desulfotribrio desulfuricans*) 的静止细胞在以丙酮酸、

甲酸或 H_2 作为电子供体而无其它辅助因子存在的条件下, 能使 Pd^{2+} 还原为 Pd^0 。刘月英等人用等离子体原子发射光谱 (ICP)、X-射线光电子能谱 (XPS) 和透射电镜等技术研究贵金属的微生物吸附, 发现巨大芽孢杆菌 D01 洗涤细胞^[10] 和啤酒酵母废菌体^[11] 可使 Au^{3+} 还原为 Au^0 , 并形成不同形状和大小金晶体; 地衣芽孢杆菌 (*Blicheniformis*) R08 死菌体不但能吸附 Pd^{2+} 而且能使 Pd^{2+} 还原成 Pd^0 ^[13]。

2.3 络合作用 微生物细胞能合成可络合金属的物质并分泌于胞外, 这些物质如多糖、蛋白质、核酸、氨基酸等。在氨基酸络合吸附金离子的研究中, 对含金的氨基酸片断进行红外光谱分析发现, 金-氨基酸复合物与氨基的氮供体原子有关。另外, 多肽、蛋白及核酸也有一些结合金的潜在位点, 具有络合金的能力。微生物细胞壁上有许多结合金属的功能基团, 如咪唑基、巯基、羟基、羧基、氨基、胍基等。贵金属可作为中心离子接受多种阴离子和简单分子的孤对电子, 生成配位键络合物, 它还可以与一些大分子生成螯合物。而上述活性基团的氮、氧、磷、硫等均可作为供体原子。Greene 等人^[16] 发现普通小球藻可以高效地从水溶液中吸附 Au^{3+} 和 Au^+ , 吸附金的能力与溶液中竞争性配体的存在有关。这也证明了金是通过与细胞表面的一些配体络合或螯合而吸附在细胞上。然而, 有些微生物吸附金强烈依赖于 pH, 说明金与细胞之间还存在静电吸附作用^[1]。

2.4 离子交换作用 贵金属离子除了与细胞表面的活性基团形成共价键或以静电作用相结合外, 还可以离子交换的方式进行结合。Singleton 等人^[19] 研究啤酒酵母对 Ag^+ 的吸附, 发现有大量的 H^+ 释放, 而且 H^+ 释放量随着 Ag^+ 吸附量的减少而减小。傅锦坤等人^[12] 在乳酸杆菌 A09 吸附 Ag^+ 的研究中, 发现该菌吸附 Ag^+ 时伴随有 H^+ 的释放, 使溶液的 pH 值从 4.5 降至 3.0。Watkins 等人^[20] 利用 X-射线吸收近边缘构象技术 (X-ray absorption near-edge structure, XAMES) 和超 X-射线吸收微细构象技术 (Extended x-ray absorption fine structure, EXAFS) 研究普通小球藻与 Au^+ 和 Au^{3+} 的结合, 发现 Au^+ -硫脲与细胞表面的配体发生交换反应。但许多贵金属的吸附量与细胞释放 H^+ 之间却没有一定的交换比例, 不过这种比例始终不是 1 : 1, 而是大于 1 : 1, 说明离子交换不是生物吸附的唯一机制。

在微生物吸附贵金属的过程中, 可能同时存在几种作用方式, 对于特定的一种微生物, 起主要作用的只有一两种。一般来说, 通过物理化学的方式吸附金属是最初也是最普遍的作用方式。Blackwell 等人^[21] 指出, 酵母菌吸附金属的方式既可以是被动的, 也可以是主动的, 或两者兼有, 这取决于菌体的类型并受一些环境和实验因素的影响。在特定的条件下, 金属的吸附伴随着一定程度的离子交换; 结合于细胞内的金属却大多与细胞壁和液泡有关, 并且也可以结合于其他细胞器和生物大分子。

3 微生物对贵金属吸附的应用与前景

利用微生物回收 (提取) 金属, 有原材料丰富、成本低、吸附速度快、选择性好、吸附容量大等特点, 将此项技术与固定化技术相结合, 可充分发挥固定化的低成本、可重复使用、易于控制等特点, 在工业上更具有广阔的应用前景。Bio-Recovery System 公司将藻类细胞固定于 SiO_2 的基质中, 在分批及柱状的反应器内, 已成功地回收了包括 Au^+ 、 Au^{3+} 在内的多种金属离子^[1]。用海藻酸钠固定的小球藻也被应用于处理含 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Au^+ 的废水。已有报道, 用海藻酸钠和聚丙烯酰胺凝胶固定化的普通小球

藻和微藻, 在流化床反应器中能从多种金属离子的混合液中选择性地回收贵金属^[1]。

利用微生物吸附金属的特性, 除在贵金属回收中具有应用潜力外, 已有利用蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*) 对金的特殊敏感性和亲和力, 制成探测金矿的探针^[2]。胡荣宗等人^[23]将巨大芽孢杆菌 D01 菌体修饰碳糊电极, 用于检测踪迹量的 Au³⁺。傅锦坤等人^[24]用巨大芽孢杆菌 D01 菌体还原 Au³⁺ 制备金薄膜电极, 用于重金属离子的检测, 具有稳定、灵敏等特点。刘月英等人^[9]利用 D01 菌体具有还原 Au³⁺ 的特性, 用该菌体将金催化剂的前驱体 Au³⁺/α-Fe₂O₃ 还原成 Au⁰/α-Fe₂O₃, 制备成具有催化 CO+O₂→CO₂ 的高分散度负载型的金催化剂。他们还利用地衣芽孢杆菌 R08 能还原 Pd²⁺ 成 Pd⁰ 的特性, 用该菌体将吸附在 γ-Al₂O₃ 上的 Pd²⁺ 还原成 Pd⁰, 制备具有催化 CO+O₂→CO₂ 能力的高分散度负载型的钯催化剂^[25]。

综上所述, 尽管微生物吸附贵金属的更深层的机制还有待进一步的研究, 但微生物吸附贵金属特性的应用范围已从贵金属的回收领域发展到地质、冶金、化工、环保等众多领域, 我们相信其应用范围将会进一步扩展。

参考文献

- [1] Savvaids I, Karamushka V I, Lee H, *et al.* *Biometal*, 1998, **11** (1): 69-78.
- [2] Briery J A, Vance D B. *Biohydrometa Proc. Int symp*, 1987 (Pub, 1988): 477-485.
- [3] Savvaids I. *Biometal*, 1998 **11** (2): 145-151.
- [4] Damall D W, Greene B, Henzl M T, *et al.* In: Thomson R. ed. *Trace metal Removed from Aqueous Solution*, London UK, The Royal Society of Chemistry, 1986 1-24.
- [5] Pethkar A V, Paknikar K M. *Journal of Biotechnol.*, 1998 **63**: 121-136.
- [6] Akhtar N, Sastry S, Mohan M. *Biotechnol Lett*, 1995, **17** (5): 551-556.
- [7] Korenevskii A A, Khamidova K, Avakyan Z A, *et al.* *Microbiol*, 1999, **68** (2): 139-145.
- [8] 黄淑惠. *微生物学通报*, 1991, **18** (1): 11-14.
- [9] 刘月英, 傅锦坤, 陈平, 等. *微生物学报*, 2000, **40** (4): 425-429.
- [10] Liu Y Y, Fu J K, Zhou Z H, *et al.* *Chem. Research in Chinese Universities*, 2000, **16** (3): 1-4.
- [11] Liu Y Y, Fu J K, Luo X F, *et al.* *电子显微学报*, 2000 **19** (5): 695-698.
- [12] 傅锦坤, 刘月英, 古萍英, 等. *物理化学学报*, 2000 **16** (9): 779-781.
- [13] Liu Y Y, Fu J K, Zhou Z H, *et al.* *C. J. I.*, 2000, **2** (3).
- [14] Ulberg Z R, Karamushka V I, Vidybida A K, *et al.* *Biochim Biophys Acta*, 1992, **1134**: 89-95.
- [15] Karamushka V I, Gruzina T G, Ulberg Z R. *Microbiologia*, 1995 **64**: 192-196.
- [16] Hosea M, Greene B, McPherson R, *et al.* *Inorg Chim Acta*, 1986 **123**: 253-261.
- [17] Greene B, Hosea M, McPherson R, *et al.* *Environ Sci Technol*, 1986, **20**: 627-632.
- [18] Lloyd J R, Ping Y, Lynne E M. *Appl Environ microbiol*, 1998, **64** (11): 4607-4609.
- [19] Simmons P, Singleton I. *Applied microbiology and Biotechnology*, 1996, **45** (1-2): 278-285.
- [20] Watkins II J W, Elker R C, Greene B, *et al.* *Inorg Chim*, 1987, **26**: 143-147.
- [21] Blackwell K J, Singleton I, Tobin J M. *Appl microbiol and Biotechnol*, 1995 **43** (4): 579-584.
- [22] 任涛, 丁子微, 林雅兰. *微生物学通报*, 1998, **25** (4): 218-220.
- [23] Hu R Z, Zhang W D, Liu Y Y, *et al.* *Anal Commun*, 1999, **36**: 147-148.
- [24] 刘月英, 傅锦坤, 胡荣宗, 等. *微生物学报*, 1999, **39** (3): 260-263.
- [25] 傅锦坤, 刘月英, 傅金印, 等. *厦门大学学报*, 2000, **39** (1): 67-70.

致 读 者

欲订 2002 年及以前本刊的读者, 直接到编辑部订刊, 优惠价 102 元/年 (含邮费)。

联系电话: 62630421 传真: 82626208 E-mail: xuj@sun.im.ac.cn