

Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附热力学和动力学特性

张金丽^{1,2}, 孙道华¹, 景孝廉¹, 黄加乐¹, 郑艳梅¹, 李清彪¹

(¹厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005; ²集美大学生物工程学院, 集美大学环境工程研究所, 福建 厦门 361021)

摘要: 以黑曲霉菌作为生物吸附剂, 研究其对 Au(III)离子的吸附特性, 考察了 pH 值、吸附时间、温度和初始 Au(III)离子浓度等因素对吸附过程的影响。结果表明, Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附过程对溶液 pH 值具有一定的依赖性, 最佳 pH 值为 2.0~3.0。升温能明显加快吸附进程, 20 °C 下吸附过程分为 2 个阶段进行, 分别对应于 Au(III)离子还原前和还原后的吸附, 24 h 后吸附趋于平衡, 而 30 °C、40 °C、60 °C 下吸附过程均无明显分段现象, 并分别于 12 h、6 h 和 1 h 后趋于吸附平衡。Au(III)离子初始浓度 < 233.32 mg L⁻¹ 时, 吸附量几乎不随温度的变化而变化, 而当初始浓度 > 367.94 mg L⁻¹ 时, 升温明显促进了吸附的进行。Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附等温线可用 Langmuir 方程很好地模拟, 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 时其饱和和吸附量分别为 185.19 mg g⁻¹、202.02 mg g⁻¹、235.85 mg g⁻¹ 和 277.78 mg g⁻¹。热力学参数吉布斯自由能变(ΔG^0)、吸附焓变(ΔH^0)和吸附熵变(ΔS^0)的计算结果表明, Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附过程是一个自发的吸热和熵增过程。其吸附动力学可用准二级速率方程描述, 吸附活化能为 55.71 kJ mol⁻¹。傅立叶变换红外光谱分析的结果进一步揭示了菌体表面的酰氨基、羧基和羟基是参与吸附的主要功能基团。

关键词: Au(III)离子; 生物吸附; 黑曲霉菌; 热力学; 动力学

中图分类号: TF 803.23; TG 146.3; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0438-1157(2012)00-0000-00

Thermodynamic and Kinetic Characteristics of Au(III)

biosorption onto *Aspergillus niger*

Zhang Jinli^{1,2}, Sun Daohua¹, Jing Xiaolian¹, Huang Jiale¹, Zheng Yanmei¹, Li Qingbiao¹

(¹ Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, and National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, and Key Lab for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ² College of Bio-Engineering, and Institute of Environmental Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China)

Abstract: The adsorption behavior of Au(III) onto *Aspergillus niger* biomass was investigated in aqueous solution. The effects of pH value, contact time, temperature and initial Au(III)

concentration on adsorption were studied. The results indicated that Au(III) adsorption onto *Aspergillus niger* was slightly pH-dependent and the pH value of 2.0–3.0 was favorable. The process was obviously accelerated with the increase of temperature in the range of 20–60 °C. Au(III) adsorption involved two stages corresponding to periods before and after Au(III) reduction at 20 °C and tended to achieve equilibrium at a contact time of 24 h. However, Au(III) adsorption proceeded in one stage at 30 °C, 40 °C and 60 °C and achieved equilibrium at a contact time of 12 h, 6 h and 1 h, respectively. The adsorption capacity was hardly affected by temperature at lower initial Au(III) concentrations (<233.32 mg L⁻¹), while a significant increase was observed with the increase of temperature at higher Au(III) concentrations (>367.94 mg L⁻¹). Au(III) adsorption was found to fit the Langmuir model well, and the maximum Au(III) uptake capacity was 185.19 mg g⁻¹, 202.02 mg g⁻¹, 235.85 mg g⁻¹ and 277.78 mg g⁻¹ at 20 °C, 30 °C, 40 °C and 50 °C, respectively. Thermodynamic parameters such as *Gibbs free energy* (ΔG^0), *enthalpy* (ΔH^0) and *entropy* (ΔS^0) changes were then calculated, which revealed this biosorption to be spontaneous and endothermic and entropy increased. The adsorption process was found to conform to the pseudo-second-order rate kinetics, and the obtained activation energy was 55.71 kJ mol⁻¹. Fourier transform infrared spectra illustrated that the functional groups such as amido, carboxyl and hydroxyl might be responsible for the interaction between Au(III) and *Aspergillus niger* biomass.

Key words: Au(III); biosorption; *Aspergillus niger*; thermodynamics; kinetics

2012-09-05 收到初稿, 2012-12-27 收到修改稿。

联系人: 李清彪。 **第一作者:** 张金丽 (1969—), 女, 博士研究生, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (21036004) 和面上项目 (20976146)。

Received date: 2012-09-05.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao, kelqb@xmu.edu.cn

Foundation items: supported by Key Program (No. 21036004) and General Program (No. 20976146) of the National Natural Science Foundation of China.

引言

金是地球上最稀有的金属之一，近年来随着工业、医药和纳米技术上金需求量的增加，从一次和二次资源中回收金备受广泛关注^[1-4]。传统的金回收方法有锌粉沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法和活性炭吸附法等，这些方法不同程度地存在对低浓度含金废水处理效率低、运行费用高、试剂和能量耗费大等缺点^[1, 5]。生物吸附法则被认为是目前很有经济价值的可替代现有贵金属回收技术的有效方法^[5, 6]。

金属离子的生物吸附过程不依赖于生物体的新陈代谢，而是基于金属离子与生物体细胞表面的物理、化学相互作用，包括静电吸附、离子交换、络合、螯合、无机微沉淀和氧化还原等，生物体细胞壁中多聚糖、蛋白质和脂类所含的羧基、羟基、氨基、酰胺基等基团是结合重金属离子的重要位点^[5, 6]。因此，不具有生物活性的物质近年来也经常被用作生物吸附剂，其优势在于无需供给营养成分且能暴露于高毒性环境^[6-8]。已报道的生物吸附剂包括细菌、真菌、藻类等生物体，其中真菌由于其细胞壁成分几丁质和其他聚合物如壳聚糖、葡聚糖、甘露聚糖及蛋白质等对金属键合具有重要作用而备受关注^[7, 9]。真菌能够在酸性条件下生长，耐受高浓度毒性金属，培养和收获相对容易，服从基因操控，已成为广泛用于吸附研究和应用的菌种^[7, 9]。目前已有大量利用真菌吸附去除重金属的研究见诸报道，如曲霉菌对 Cr(VI)^[10]、Ni(II)^[11]、Cu(II)^[12, 13]、Pb(II)^[12]、Cd(II)^[13]、Hg(II)^[14]离子的吸附去除，但利用真菌吸附回收 Au(III)等贵金属离子的研究目前尚少见报道^[7, 16, 17]，特别是对真菌与 Au(III)离子相互作用的研究甚少^[5, 15]。

黑曲霉菌是常见的工业生产菌，有大量的工业废菌体可供利用，而且是典型的真菌模式生物。本文选用黑曲霉菌作为 Au(III)离子的生物吸附剂，研究了溶液初始 pH 值、吸附时间、温度和初始 Au(III)离子浓度等因素对 Au(III)离子在黑曲霉菌上吸附过程的影响，进而拟合了吸附等温曲线，计算热力学相关基础数据，确立吸附动力学模型，并利用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析了参与吸附的菌体表面功能基团，为揭示 Au(III)离子与黑曲霉菌相互作用机理以及利用黑曲霉菌吸附回收溶液中 Au(III)离子提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 试剂与amp;材料

实验所用氯金酸、盐酸、氢氧化钠、蔗糖、硝酸钠、磷酸二氢钾、氯化钾、硫酸镁和硫酸亚铁均为分析纯，溴化钾为光谱纯，由国药集团化学试剂有限公司生产。马铃薯葡萄糖琼脂培养基（PDA）由上海中科昆虫生物技术开发有限公司生产。黑曲霉菌（*Aspergillus niger*）由厦门大学生命科学学院环境与应用微生物研究所提供，本实验室保存。

1.2 实验方法

1.2.1 黑曲霉菌的培养及菌粉制备

将 4 °C 保存的菌种转接到新鲜的 PDA 斜面培养基上于 30 °C 培养 4~7 d，用无菌水冲洗长有孢子的斜面制成一定浊度的单孢子悬液，再接种于查氏培养基中，于 170 r min⁻¹ 30 °C 下培养 72 h，成熟的菌丝球经过滤、洗涤后于 60 °C 下烘干，研磨后过 150 μm 筛得黑曲霉菌粉，保存于干燥器中备用。

1.2.2 Au(III)离子溶液的配制

用去离子水将 1 g 的四水合氯金酸配制成 Au(III)离子浓度为 0.04856 mol L⁻¹ 的储备液，使用前用去离子水稀释，并用 0.1 mol L⁻¹ HCl 或 0.1 mol L⁻¹ NaOH 调至所需初始 pH 值。

1.2.3 生物吸附实验

移取一定体积的 Au(III)离子溶液于 250 mL 洁净锥形瓶中密闭，置于恒温摇床中避光振荡（150 r min⁻¹）10 min，加入一定量菌粉继续密闭避光振荡至设定时间。同时设定未加菌的对照实验进行质量控制。菌悬液经离心（12000 r min⁻¹）5~10 min，取上清液适当稀释后采用原子吸收分光光度计（AAS）（TAS-986 型，北京普析通用仪器有限公司）测定残留的 Au(III)离子浓度，依下式计算 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附量 q (mg g⁻¹)和吸附率 Y (%)

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{C_b} \quad (1)$$

$$Y = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_0 、 c_f 分别为 Au(III) 离子的初始浓度和终浓度(mg L^{-1}), c_b 为菌体浓度 (g L^{-1})。

1.2.4 菌体表面 Zeta 电势测定

将定量菌粉用 100 mL 去离子水分散, 经超声 20 min 后分成若干份, 分别用 HCl 或 NaOH 进行 pH 值调节, 然后在室温下采用 Zeta 电势分析仪 (ZetaPALS 型, 美国 Brookhaven 仪器公司) 测定黑曲霉菌体的 Zeta 电势, 使用 He-Ne 激光, 散射角 15° 。

1.2.5 FTIR 分析

取少量样品与光谱纯 KBr 粉末按 1:50 的比例均匀混合, 研磨并压片, 然后采用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet Avatar 330 型, 美国 Nicolet 仪器公司) 对样品在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内进行扫描, 分辨率为 4 cm^{-1} , 使用 OMNIC version 4.1 软件采集和处理数据。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 值的影响

溶液 pH 值是影响生物吸附的最重要参数之一, 其不仅影响菌体表面基团的解离状态, 还影响溶液中目标金属离子的化学状态, 影响如水解、有机或无机配体的络合作用及氧化还原反应等^[1, 5, 18]。为此考察了不同 pH 值下 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附率和黑曲霉菌体的 Zeta 电位。由图 1 可知, Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附率与溶液 pH 值有一定相关性, pH 值为 2~3 时吸附率最高, 为 98.1%~98.5%, 随着 pH 值由 3 增至 9, 其吸附率逐渐下降, pH 为 9 时吸附率降为 81.1%, 总体变化幅度为 17%。这种依赖于 pH 值的吸附表明 Au(III) 离子与菌体表面间存在一定的静电作用^[19]。由图 2 可知, pH<3 时菌体表面带正电, pH>3.6 时菌体表面电荷逆转为负。当 pH 值较低时, Au(III) 离子主要以 AuCl_4^- 形式存在, 菌体表面带正电有利于 AuCl_4^- 的静电吸附, 从而提高了吸附效率。但 pH 值过低时过量的 Cl^- 也会使 Au(III) 离子的吸附受到竞争抑制^[20]。pH 值较高时, 菌体表面基团由于解离而带负电, 对溶液中的 Au(III) 离子起静电排斥作用, 从而使吸附率降低。相对于马尾藻^[1]、枯草芽孢杆菌^[20]、鸡蛋壳膜^[21]、改性壳聚糖^[21]等吸附 Au(III) 离子时所体现出对 pH 值的强依赖性, 黑曲霉菌吸附 Au(III) 离子对 pH 值的依赖性较小, 但又不同于寻常小球藻^[22] 和苜蓿^[23] 吸附 Au(III)

离子对 pH 值的不依赖性。Au(III)离子与黑曲霉菌体的结合不强烈依赖于溶液 pH 值，表明静电吸附作用在 Au(III)离子的生物吸附中不起主要作用，Au(III)离子与菌体表面基团可能存在共价键等其他相互作用^[19, 22, 23]，这与 Au³⁺归属软酸类别性质相符。考虑到 pH2.0~3.0 时吸附率最高，后续实验将 pH 控制为 2.6，即 200 mg L⁻¹Au(III)离子溶液的自然 pH 值。

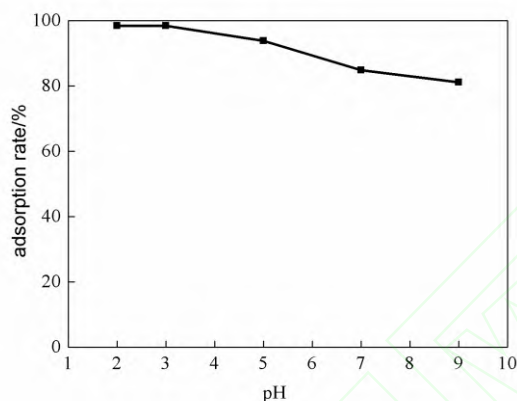


图1 pH 值对 Au(III)离子在黑曲霉菌上吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on the biosorption of Au(III) onto *A. niger*

(C_0 100 mg L⁻¹, C_b 2 g L⁻¹, 30 °C, 24 h)

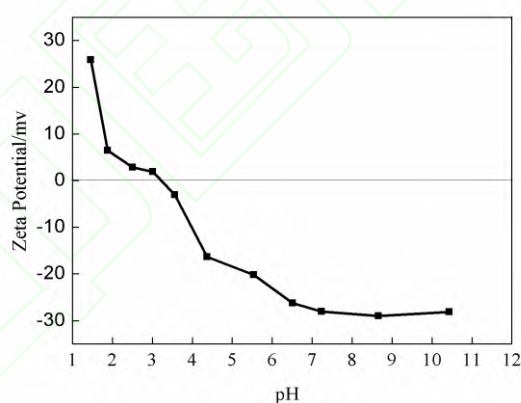


图2 黑曲霉菌体表面 Zeta 电位随 pH 值的变化

Fig. 2 Variation of Zeta potential of surface of *A. niger* with pH

2.2 菌体浓度的影响

pH 为 2.6 条件下，菌体浓度对 200 mg L⁻¹Au(III)离子生物吸附的影响如图 3 所示。由图 3 可知，随菌体浓度由 0.25 g L⁻¹ 增至 2.0 g L⁻¹，Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附率由 34.1 %

渐增至 98.1 %，增加生物质浓度能增大吸附剂表面积和吸附位点数，从而提高了 Au(III)离子的起始吸附速率和总吸附去除率^[16]。这与利用枯草芽孢杆菌^[20]和磁性假单胞菌^[24]吸附 Au(III)离子研究报道的生物质浓度效应相似。考虑到在 2.0 g L⁻¹ 下 200 mg L⁻¹ 的 Au(III)离子已接近被完全吸附，后续实验采用 2.0 g L⁻¹ 菌体浓度进行研究。

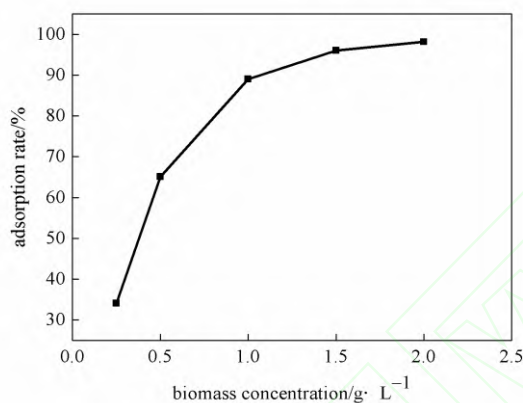


图3 菌体浓度对 Au(III)离子在黑曲霉菌上吸附的影响

Fig. 3 Effect of biomass concentration on the biosorption of Au(III) onto *A. niger*

(C_0 200 mg L⁻¹, pH 2.6, 30 °C, 24 h)

2.3 温度的影响

在 100 mL 200 mg L⁻¹ Au(III)离子溶液中进行不同温度下的吸附实验，结果如图 4 所示。升温能明显加快吸附进程，在 20 °C 下吸附过程分为 2 个阶段进行：第一阶段为接触初期的 0~300 min，该阶段 Au(III)离子的吸附量稳定在 40.0~55.1 mg g⁻¹；第二阶段为 300~1440 min，该阶段吸附量急剧增大，并于 1440 min 后趋于平衡值 90.64 mg g⁻¹；而在 30 °C、40 °C 和 60 °C 下吸附过程均无明显的分段现象。该现象与室温(23 °C)下棕色墨角藻吸附 Au(III)离子的过程类似，第一阶段未发生 Au(III)离子的还原反应，溶液中 Au(III)离子浓度因吸附而下降很少，第二阶段 Au(III)离子的还原与吸附几乎同时进行，溶液中 Au(III)离子浓度迅速降低^[25]。Hosea 等的研究也表明单质 Au 的生成能促进寻常小球藻对 Au(III)离子的吸附^[26]。本实验 20 °C 下吸附量于第二阶段急剧增大可能与发生了 Au(III)离子的还原反应有关（第二阶段菌体颜色由原先淡黄色变为紫色亦可说明），由于 Au(III)离子的还原反应打破了原先的吸附平衡，促进了 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附，使吸附量急剧上升并达到新的平衡值；

同时，由于 20 °C 下 Au(III) 离子的还原反应速率较慢，还原反应较迟（于 300 min 后）发生，致使吸附过程分为 Au(III) 离子还原前和还原后 2 个阶段。而 30 °C、40 °C 和 60 °C 下 Au(III) 离子的还原反应速率较快（菌体颜色在 60 min 时均由淡黄色变为紫色），Au(III) 离子的还原和吸附可能同时进行，致使吸附过程无明显分段现象。

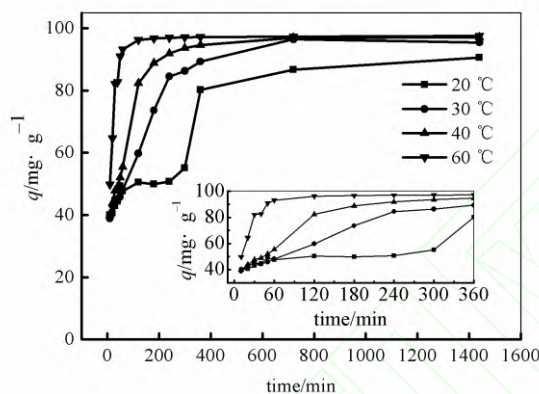


图 4 温度对 Au(III) 离子在黑曲霉菌上吸附的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the biosorption of Au(III) onto *A. niger*

(C_0 200 mg L⁻¹, C_b 2 g L⁻¹, pH 2.6)

随着温度的升高，吸附速率明显加快，20 °C、30 °C、40 °C 和 60 °C 下分别于 24 h、12 h、6 h 和 1 h 后吸附趋于平衡，平衡吸附量分别为 90.64 mg g⁻¹、95.44 mg g⁻¹、97.07 mg g⁻¹ 和 97.52 mg g⁻¹，即在 20~60 °C 温度范围内平衡吸附量差异很小。对比室温下其他生物吸附剂吸附 Au(III) 离子的所需平衡时间，如枯草芽孢杆菌(10 g L⁻¹) 在初始 10 min 内快速吸附 95 % 80 mg L⁻¹ 的 AuCl₄⁻ 并于 1 h 内到达平衡^[20]，金霉素链霉菌废菌丝(2 g L⁻¹) 在初始 3 min 内快速吸附 85.3 % 100 mg L⁻¹ 的 AuCl₄⁻ 并于 45 min 达到最大吸附量^[8]，磁性单胞菌(0.746 g L⁻¹)^[27] 和酿酒酵母(5 g L⁻¹)^[28] 吸附 200 mg L⁻¹ AuCl₄⁻ 均于 1 h 内达到平衡，马尾藻(10 g L⁻¹) 在初始 15 min 内快速吸附 90 % 100 mg L⁻¹ 的 AuCl₄⁻ 并于 25 min 后达到平衡^[1]，棕色墨角藻(1 g L⁻¹) 吸附 100 mg L⁻¹ Au(III) 离子于 8 h 内达到平衡^[25]，肉色拟层孔菌(0.119 g L⁻¹) 完全吸附 50 mg L⁻¹ Au(III) 离子则需 76 h^[16]，相比而言室温条件下黑曲霉菌(2 g L⁻¹) 吸附 200 mg L⁻¹ Au(III) 离子所需平衡时间(12 h) 要长于细菌、放线菌、酵母和马尾藻等生物吸附剂，较接近于棕色墨角藻的还原吸附平衡时间。这种较低的吸附速率说明黑曲霉菌不是通过简单

快速的静电作用或离子交换反应吸附 Au(III)离子，而是以与 Au(III)离子的氧化还原和络合反应为主要吸附机制^[29, 30]。

2.4 初始 Au(III)离子浓度的影响

图 5 给出了不同温度下平衡吸附量 (q_e) 与初始 Au(III)离子浓度 (C_0) 的关系曲线。当初始 Au(III)离子浓度为 187.57~233.32 mg L⁻¹时, 不同温度下平衡吸附量均随浓度的增加而增大且几无差异 (吸附率均接近 100 %), 说明 Au(III)离子初始浓度较低时吸附主要受 Au(III)离子浓度的影响, 而受温度的影响很小; 当初始 Au(III)离子浓度为 233.32~367.94 mg L⁻¹时, 40 °C、50 °C下平衡吸附量随浓度的增加均呈线性增长且仍无差异 (吸附率仍均接近 100 %), 20 °C、30 °C下平衡吸附量则较为接近且均明显低于 40 °C、50 °C下的吸附量; 当初始浓度高于 367.94 mg L⁻¹后, 不同温度下的平衡吸附量出现明显差异并趋于各吸附饱和值, 说明 Au(III)离子初始浓度较高时升温明显促进了吸附的进行, 这可能是因为温度升高有利于菌体表面释放出更多的活性位点从而促进了吸附的进行^[12, 31]。

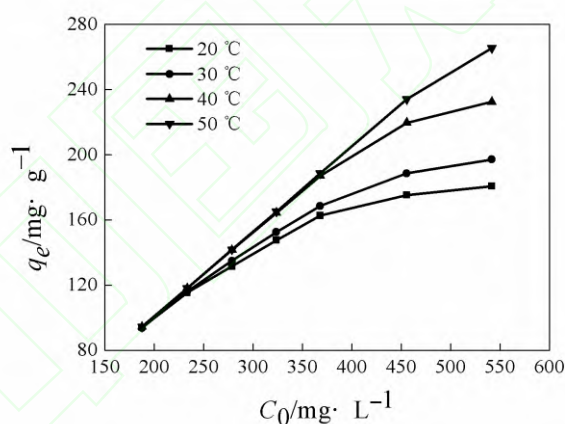


图 5 初始 Au(III)离子浓度对 Au(III)离子在黑曲霉菌上吸附的影响

Fig. 5 Effect of initial Au(III) concentration on the biosorption of Au(III) onto *A. niger*

(C_b 2 g L⁻¹, pH 2.6, 72 h)

2.5 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附等温线

将不同温度下吸附达到平衡时 Au(III)离子在黑曲霉菌上的平衡吸附量 (q_e) 对其溶液中的浓度 (C_e) 作图, 得到不同温度下吸附等温线 (见图6)。分别利用Langmuir和Freundlich方程对图6吸附等温线数据进行线性拟合, 得到Langmuir模型参数 q_{max} 、 b 和判定系数 R^2 的

数值以及Freundlich模型参数 K_F 、 n 和判定系数 R^2 的数值列于表1。

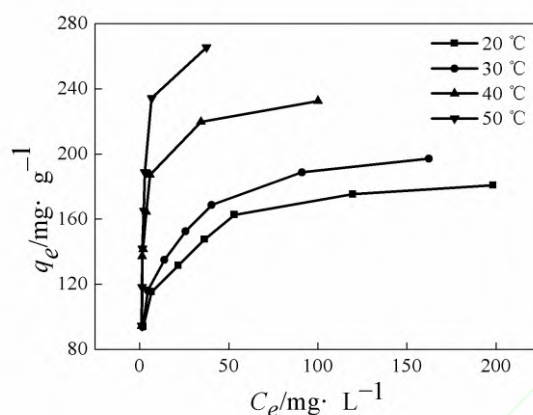


图6 不同温度下 Au(III)离子在黑曲霉上的吸附等温线

Fig. 6 Biosorption isotherm of Au(III) biosorption onto *A. niger* at various temperatures

(pH 2.6, C_b 2 g L⁻¹, 72 h)

由表1可知, 20 °C、30 °C、40 °C和50 °C温度下Langmuir方程拟合的 R^2 值分别为0.9984、0.9980、0.9998和0.9992, 且不同温度下 q_{max} 计算值 (185.19 mg g⁻¹、202.02 mg g⁻¹、235.85 mg g⁻¹和277.78 mg g⁻¹) 与实验值 (180.69 mg g⁻¹、197.10 mg g⁻¹、232.47 mg g⁻¹和283.21 mg g⁻¹) 非常接近, 而不同温度下Freundlich方程拟合的 R^2 值分别为0.9800、0.9857、0.7877和0.7318, 显然, Langmuir方程比Freundlich方程更适于描述Au(III)离子在黑曲霉菌上的等温吸附过程, 说明Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附以单层吸附 (化学吸附) 为主^[32, 33]。

表1 不同温度下Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附等温线参数

Table 1 Biosorption isotherm parameters for Au(III) biosorption onto *A. niger* at various temperatures

T/°C	Langmuir isotherm $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}b}$			Freundlich isotherm $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$		
	$q_{max} / \text{mg g}^{-1}$	$b / \text{L mg}^{-1}$	R^2	$K_F / \text{L g}^{-1}$	n	R^2
20	185.19	0.163	0.9984	85.532	6.726	0.9800
30	202.02	0.176	0.9980	87.233	5.936	0.9857
40	235.85	0.613	0.9998	115.869	5.685	0.7877
50	277.78	0.605	0.9992	118.274	3.776	0.7318

从Langmuir方程中可定义一个无量纲分离因子 R_L ($R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$), 用以说明吸附平衡的

属性^[34]。当 $R_L=0$ ，表示不可逆吸附； $0 < R_L < 1$ ，表示吸附平衡利于吸附的进行； $R_L=1$ ，表示处于线性平衡状态； $R_L > 1$ ，表示吸附平衡利于解吸的进行。本实验在 Au(III) 离子初始浓度为 $187.57 \sim 541.49 \text{ mg L}^{-1}$ 下， $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 R_L 值分别为 $0.011 \sim 0.032$ 、 $0.010 \sim 0.029$ 、 $0.003 \sim 0.009$ 及 $0.003 \sim 0.009$ ，因此 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附易于进行。

由表 1 还知， $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的 q_{\max} 值分别为 185.19 mg g^{-1} 、 202.02 mg g^{-1} 、 235.85 mg g^{-1} 和 277.78 mg g^{-1} ，相比而言，室温下黑曲霉菌对 HAuCl_4 溶液中 Au(III) 离子的 q_{\max} 值要明显高于其他一些真菌、海藻和植物类生物吸附剂：PVA 固定化肉色拟层孔菌为 94.34 mg g^{-1} ^[16]、寻常小球藻为 108.35 mg g^{-1} ^[22]、马尾藻为 32.94 mg g^{-1} ^[11] 和苜蓿生物为 35.97 mg g^{-1} ^[23]，表明黑曲霉菌是一种具有应用前景的 Au(III) 离子吸附回收材料。

2.6 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附热力学分析

吸附过程的热力学参数吉布斯自由能变 ΔG° 、吸附焓变 ΔH° 和吸附熵变 ΔS° 可根据热力学公式计算得到

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (3)$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

式中， K_D 为吸附平衡常数或分布系数 ($K_D = \frac{q_e}{C_e}$)。不同初始浓度 Au(III) 离子在黑曲霉菌上吸附的 $\ln K_D$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系见图 2-7。Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附热力学参数计算结果见表 2。

由表 2 可知，不同初始浓度和温度下吉布斯自由能变 ΔG° 均 < 0 ，且数值较小 ($-16.06 \sim -31.33 \text{ kJ mol}^{-1}$)，说明 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附具高度自发性，且随温度的升高， ΔG° 绝对值增大，说明温度越高吸附过程自发趋势越大。吸附焓变 $\Delta H^\circ > 0$ ，且数值较大 ($+40 \text{ kJ mol}^{-1} \sim +86 \text{ kJ mol}^{-1}$)，说明 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附为吸热反应，这与 Au(III)

离子在黑曲霉菌上饱和吸附量 q_{\max} 随温度的升高而增大实验结果相符合。由于物理吸附通常是放热过程，而离子交换反应的焓变一般 $< 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，因此焓变的计算结果进一步验证了 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附既不是物理吸附也不是离子交换作用，而是经历一个更为复杂的化学反应过程^[30]。吸附熵变 $\Delta S^0 > 0$ ，说明吸附过程中固液界面的无序度增加，亦反映了黑曲霉菌体和 Au(III) 离子之间相互作用产生了结构变化^[8, 25, 28]。由表 2 还知，在本实验条件下 $T\Delta S^0$ 均 $> \Delta H^0$ ，表明该吸附过程的自发性主要取决于熵增^[2, 30]。

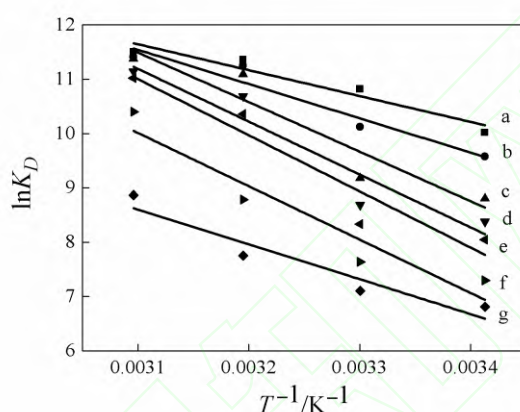


图 7 不同初始浓度 Au(III) 离子在黑曲霉菌上吸附的 $\ln K_D$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系

Fig. 7 Plot of $\ln K_D$ vs $\frac{1}{T}$ for Au(III) biosorption onto *A. niger* at various initial concentrations

a—187.57 mg L^{-1} ; b—233.32 mg L^{-1} ; c—278.63 mg L^{-1} ; d—323.49 mg L^{-1} ; e—367.94 mg L^{-1} ; f—455.54 mg L^{-1} ; g—541.49 mg L^{-1} (pH 2.6, C_b 2 g L^{-1} , 72 h)

表 2 Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for Au(III) biosorption onto *A. niger*

C_0 / mg L^{-1}	ΔH^0 / kJ mol^{-1}	ΔS^0 / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T\Delta S^0 / \text{kJ mol}^{-1}$				$\Delta G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$			
			20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
187.57	39.62	219.66	64.36	66.56	68.75	70.95	-24.74	-26.94	-29.13	-31.33
233.32	52.45	258.56	75.76	78.35	80.93	83.52	-23.31	-25.89	-28.48	-31.06
278.63	75.82	330.56	96.86	100.16	103.47	106.77	-21.03	-24.34	-27.64	-30.95
323.49	80.90	343.87	100.75	104.19	107.63	111.07	-19.85	-23.29	-26.72	-30.16

367.94	85.93	357.83	104.85	108.42	112.00	115.58	-18.91	-22.49	-26.07	-29.65
455.54	81.64	336.30	98.54	101.90	105.26	108.62	-16.89	-20.25	-23.62	-26.98
541.49	53.25	236.53	69.30	71.67	74.03	76.40	-16.06	-18.42	-20.79	-23.15

2.7 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附动力学分析

实验采用常见的准一级和准二级速率方程来研究黑曲霉菌对 Au(III)离子的吸附动力学行为，初步判定吸附控制步骤。对图 4 中不同温度下 Au(III)离子的吸附动力学数据进行拟合，得到吸附动力学参数见表 3。

由表 3 可知，在实验温度范围内，准一级速率方程判定系数 R^2 值均较低且 $q_{e,cal}$ 和 $q_{e,exp}$ 相差较大，因而准一级速率方程不能描述 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附动力学行为。据报道多数情况下准一级速率方程只能较好地描述吸附的初始阶段，而不能在全部时间范围内与实验数据很好地吻合^[20]。不同温度下准二级速率方程判定系数 R^2 值均较高且 $q_{e,cal}$ 与 $q_{e,exp}$ 吻合较好，说明在实验温度范围内，准二级速率方程可以很好地描述整个吸附过程中 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附动力学行为，且化学吸附是其速率控制步骤。该结果与 Au(III)离子在其他生物吸附剂上的吸附动力学研究报道相一致^[20, 21, 33]。由表 3 还知，温度越高吸附速率常数越大，即达到平衡的时间越短，符合一般吸附动力学原理。此外随温度的升高，初始吸附速率 h 也呈增大趋势，且 60 °C 下吸附速率常数和初始吸附速率明显比其他温度大得多，这可能与 2.4 节中温度对吸附量的影响原因相似，高温促使菌体表面价键断裂释放出更多活性位点从而使吸附速率和吸附量大大增加。

表 3 不同温度下 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附动力学参数

Table 3 Kinetics parameters for Au(III) biosorption onto *A. niger* at various temperatures

T/°C	$q_{e,exp}$	Pseudo-first-order equation			Pseudo-second-order equation			
	/ mg g ⁻¹	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
		$k_1 \times 10^{-3}$	$q_{e,cal}$	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$	h	$q_{e,cal}$	R^2
		/ min ⁻¹	/mg g ⁻¹		/g mg ⁻¹ min ⁻¹	/ mg · g ⁻¹ min ⁻¹	/mg g ⁻¹	

20	90.64	1.56	55.72	0.8575	0.132	1.51	93.54	0.9712
30	95.44	2.55	42.83	0.7245	0.233	2.19	99.11	0.9977
40	97.07	2.99	30.39	0.6709	0.351	3.48	99.60	0.9992
60	97.52	2.31	7.57	0.3588	2.046	19.63	97.94	0.9999

由上述分析可知, Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附速率常数即为准二级动力学的计算值 k_2 。根据 Arrhenius 公式 $\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$, 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图 (如图 8), 由直线的斜率可计算得到吸附过程的活化能 E_a 为 $55.71 \text{ kJ mol}^{-1}$, 由直线的截距可计算得到指前因子 A 为 $9.3 \times 10^5 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。通常物理吸附的活化能为 $5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, 而化学吸附的活化能为 $40 \sim 800 \text{ kJ mol}^{-1}$ [35]。因而 Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附主要为化学吸附。

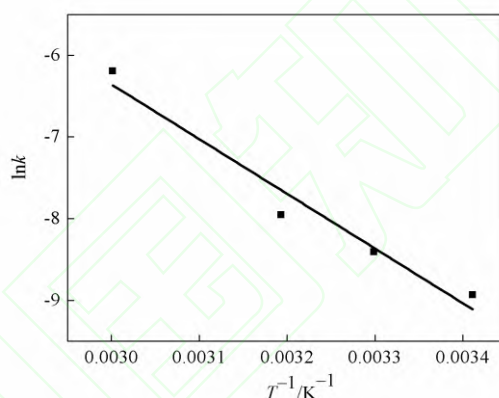


图 8 Au(III)离子在黑曲霉菌上吸附过程中 $\ln k$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系

Fig. 8 Plot of $\ln k$ vs $\frac{1}{T}$ for Au(III) biosorption onto *A. niger*

2.8 FTIR 分析

利用菌体吸附 Au(III)离子前后的 FTIR 谱图可判断菌体表面参与吸附的活性功能团, 黑曲霉菌体吸附 Au(III)离子前后的 FTIR 谱图分别如图 9(a)和(b)所示。图 9(a)中 3402 cm^{-1} 处的宽峰为氨基 N-H 和缔合羟基 O-H 伸缩振动的重叠吸收带。 2925 cm^{-1} 、 2853 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 谱带分别归于 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 伸缩振动和 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 弯曲振动。 1641 cm^{-1} 、 1551 cm^{-1} 、 1238 cm^{-1} 谱带分别属于酰胺 I 带、II 带和 III 带, 其中 1641 cm^{-1} 主要为 C=O 伸缩振动吸收峰, 1551 cm^{-1} 为 N-H 变形振动和 C-N 伸缩振动耦合产生的吸收峰, 可能由于受强 C=O 伸

缩振动吸收峰的部分遮盖作用致使峰形不明显，1238 cm^{-1} 谱带则归于 C-N 伸缩振动。1410 cm^{-1} 谱带为生物质上离子化羧基 COO^- 的对称伸缩振动带。1149 cm^{-1} 、1080 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 谱带分别为 C-O-C 不对称伸缩、C-O 伸缩振动和 O-H 弯曲振动吸收峰。

比较菌体吸附 Au(III) 离子前后 FTIR 光谱的变化，可以发现吸附后谱带 3402 cm^{-1} 、酰胺 I 带、II 带、III 带、1149 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 都明显发生了转移：谱带 3402 cm^{-1} 迁移至 3414 cm^{-1} 处，这可能是由于 Au^{3+} 与菌体表面的 N-H 或 O-H 发生了化学配位作用而引起谱带的红移。酰胺 I 带、II 带、III 带分别由 1641 cm^{-1} 、1551 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} 迁移至 1658 cm^{-1} 、1547 cm^{-1} 和 1233 cm^{-1} 处，且酰胺 I 与 II 带明显区分开来，说明菌体表面的酰氨基与 Au^{3+} 发生了键合作用。谱带 1149 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 分别红移至 1152 cm^{-1} 和 1033 cm^{-1} 处，说明菌体表面多糖的羟基与 Au^{3+} 也发生了相互作用^[28]。此外，吸附后离子化羧基的 1410 cm^{-1} 吸收峰几乎消失，并在 1379 cm^{-1} 处出现一较明显的吸收峰，这是羧酸盐阴离子与金属阳离子配位作用的典型特征^[14,28]，说明菌体表面的羧基参与了吸附作用。

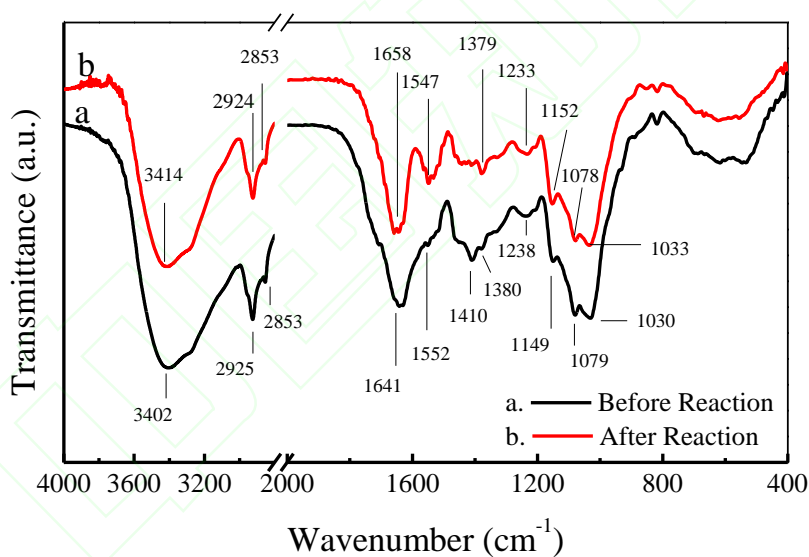


图9 黑曲霉菌体吸附 Au(III) 离子前(a)后(b)的 FTIR 光谱图

Fig. 9 FTIR spectral of *A. niger* biomass (a) before and (b) after biosorption of Au(III)

3 结论

Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附过程对溶液 pH 值具有一定的依赖性，其最佳 pH 值为 2.0~3.0。升高温度能明显加快吸附进程，20 $^{\circ}\text{C}$ 下吸附过程分为 2 个阶段进行，分别对应于 Au(III) 离子还原前和还原后的吸附，24 h 后吸附趋于平衡，而 30 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 下吸附

过程均无明显分段现象，并分别于 12 h、6 h 和 1 h 后趋于吸附平衡。Au(III)离子初始浓度 233.32 mg L^{-1} 时，吸附量几乎不受温度的影响；初始浓度 >math>367.94 \text{ mg L}^{-1}</math> 时，升温明显促进了吸附的进行。Au(III)离子在黑曲霉菌上的吸附等温线可用 Langmuir 方程很好地模拟，20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 时其饱和吸附量分别为 185.19 mg g^{-1} 、 202.02 mg g^{-1} 、 235.85 mg g^{-1} 和 277.78 mg g^{-1} 。热力学分析表明，Au(III)离子的吸附是个自发的吸热和熵增过程。Au(III)离子的吸附动力学可用准二级速率方程描述，化学吸附是其速率的控制步骤，吸附活化能为 $55.71 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。FTIR 光谱分析结果表明，黑曲霉菌体吸附 Au(III)离子的主要功能团为酰氨基、羧基和羟基。黑曲霉菌对 Au(III)离子具有较强的吸附能力，吸附的同时伴有 Au(III)离子的还原反应，可有效应用于 Au(III)离子的吸附回收中，其工程应用前景广阔。

References

- [1] Sathishkumar M, Mahadevan A, Vijayaraghavan K, Pavagadhi S, Balasubramanian R. Green recovery of gold through biosorption, biocrystallization, and pyro-crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**(16): 7129-7135
- [2] Ishikawa S, Suyama K, Arihara K, Itoh M. Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane[J]. *Bioresource Technology*, 2002, **81**(3): 201-206
- [3] Ramesh A, Hasegawa H, Sugimoto W, Maki T, Ueda K. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(9): 3801-3809
- [4] Syed S. Recovery of gold from secondary sources — A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, **115-116**: 30-51
- [5] Mack C, Wilhelmi B, Duncan J R, Burgess J E. Biosorption of precious metals[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, **25**(3): 264-271
- [6] Das N. Recovery of precious metals through biosorption — A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **103**(1-4): 180-189
- [7] Pethkar A V, Paknikar K M. Recovery of gold from solutions using *Cladosporium cladosporioides* biomass beads[J]. *Journal of Biotechnology*, 1998, **63**(2): 121-136
- [8] Liu Yueying, Fu Jijkun, Hu Hongbo, Tang Dingliang, Ni Zimian, Yu Xinsheng. Properties and characterization of Au³⁺-adsorption by mycelial waste of *Streptomyces aureofaciens*[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(20): 1709-1712
- [9] Kapoor A, Viraraghavan T. Fungal biosorption — an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review[J]. *Bioresource Technology*, 1995, **53**(3): 195-206
- [10] Das S K, Mukherjee M, Guha A K. Interaction of chromium with resistant strain *Aspergillus versicolor*: investigation with atomic force microscopy and other physical studies[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(16): 8643-8650
- [11] Amini M, Younesi H, Bahramifar N. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: response surface methodology and isotherm study[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(11): 1483-1491

- [12] Dursun A Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, **28**(2): 187-195
- [13] Dursun A Y, Uslu G, Tepe O, Cuci Y, Ekiz H I. A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2003, **15**(2): 87-92
- [14] Das S K, Das A R, Guha A K. A Study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(24): 8281-8287
- [15] Savvaidis I, Karamushka V I, Lee H, Trevors J T. Micro-Organism-Gold Interactions[J], *BioMetals*, 1998, **11**: 69-78
- [16] Khoo K M, Ting Y P. Biosorption of gold by immobilized fungal biomass[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, **8**(1): 51-59
- [17] Huang Shuhui(黄淑慧). Screening fungi for Au³⁺ adsorption[吸附金 (Au³⁺) 的真菌筛选][J]. *Microbiology China* (微生物学通报), 1991, **18**(1): 11-14
- [18] Liu Gang (刘刚), Li Qingbiao (李清彪). Advances in the researches on biosorption fundamentals and biosorption process[J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2002, **28**(1): 17-21
- [19] Savvaidis I, Karamushka V I, Lee H, Trevors J T. Micro-organism-gold interactions[J]. *BioMetals*, 1998, **11**(1): 69-78
- [20] Ji Y L, Gao H, Sun J S, Cai F. Experimental probation on the binding kinetics and thermodynamics of Au(III) onto *Bacillus subtilis*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**(1): 122-128
- [21] Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, Hasegawa H, Ueda K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2): 39-50
- [22] Greene B, Hosea M, McPherson R, Henzl M, Alexander M D, Darnall D W. Interaction of gold(I) and gold(III) complexes with algal biomass[J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, **20**(6): 627-632
- [23] Gamez G, Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Parsons J, Dokken K, Jose Yacaman M. Recovery of gold(III) from multi-elemental solutions by alfalfa biomass[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, **7**(2): 563-571
- [24] Song H P, Li X G, Sun J S, Yin X H, Wang Y H, Wu Z H. Biosorption equilibrium and kinetics of Au(III) and Cu(II) on magnetotactic bacteria[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, **15**(6): 847-854
- [25] Mata Y N, Torres E, Blazquez M L, Ballester A, Gonzalez F, Munoz J A. Gold(III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 612-618
- [26] Hosea M, Greene B, McPherson R, Henzl M, Dale Alexander M, Darnall D W. Accumulation of elemental gold on the alga *Chlorella vulgaris*[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1986, **123**(3): 161-165
- [27] Song H P, Li X G, Sun J S, Xu S M, Han X. Application of a magnetotactic bacterium, *Stenotrophomonas sp.* to the removal of Au(III) from contaminated wastewater with a magnetic separator[J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(4): 616-621
- [28] Lin Z Y, Wu J M, Xue R, Yang Y. Spectroscopic characterization of Au³⁺ biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**(4): 761-765

- [29] Kuyucak N, Volesky B. Accumulation of gold by algal biosorbent [J]. *Biorecovery*, 1989, **1**(3): 189-204
- [30] Nakajima A, Sakaguchi T. Uptake and recovery of gold by immobilized persimmon tannin[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1993, **57**(4): 321-326
- [31] Zhang Jinli(张金丽), Sun Daohua(孙道华), Zhan Guowu(詹国武), Lin Liqin(林丽芹), Jing Xiaolian(景孝廉), Zheng Yanmei(郑艳梅), Huang Jiale(黄加乐), Li Qingbiao(李清彪). In-situ synthesis and antibacterial performance of silver nanoparticle immobilized on *Aspergillus niger*[J]. *Journal of chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 2012, **63**(7): 2271-2278
- [32] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, **87**(3-4): 197-206
- [33] Yin P, Wang C H, Yang Y X, Tian Y, Yu Z X. Thermodynamics and kinetics of Au(III) adsorption on silica gel chemically modified by diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, **56**(3): 450-457
- [34] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, Vermeulen T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1966, **5**(2): 212-223
- [35] Chang Y C, Chen D H. Recovery of gold(III) ions by a chitosan-coated magnetic nano-adsorbent[J]. *Gold Bulletin*, 2006, **39**(3): 98-102