微生物法回收贵金属二次资源的研究进展

刘新星[1]，赵文雅[1]，董海刚[2*]，谢建平[1]
(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院，教育部生物冶金重点实验室，长沙 410083；
2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，昆明 650106)

摘 要：贵金属具有众多优良特性，在现代工业中应用广泛。我国金、银资源虽较丰富，但铂族金属极其匮乏，随着国民经济的快速发展，近年已成为贵金属需求大国，供需矛盾十分突出。随着贵金属产品的更新换代，每年产出大量的贵金属二次资源。因此，从二次资源中高效清洁回收贵金属具有十分重要的意义。目前从二次资源中回收贵金属的方法存在着成本高、环境污染严重、回收效率低等弊端。微生物吸附法是近年来发展起来的一种新技术，它具有成本低、吸附效果好、适合处理低浓度废液等特点。综述了微生物吸附贵金属工艺的研究现状、微生物吸附贵金属的机理，阐述了对微生物吸附工艺的各种影响因素。

关键词：有色金属冶金；贵金属；微生物吸附；吸附机理；影响因素
中图分类号：TF83，O647.32 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2015)02-0077-07

Recent Advances in Biosorption of Secondary Precious Metal Resources

LIU Xinxing[1], ZHAO Wenya[1], DONG Haigang[2*], XIE Jianping[1]
(1. Key Laboratory of Biohydrometallurgy, Ministry of Education, School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Precious metals (PMs) are widely used in industries due to their unique physical and chemical properties. An increasing demand but a limited availability of PMs has led to great rises or fluctuations in their price. Thus it is urgent and attractive to recover PMs from secondary resources. The biosorptive recovery of PMs from waste solutions and secondary resources has attracted much attention, because it is more effective as well as cost-saving than traditional techniques. Besides, it is suitable for processing low concentration wastewater. The recent advances in biosorbents and biosorption for recovery of PMs were summarized in this review. The biosorptive mechanism and the influencing factors were also discussed.

Key words: non-ferrous metallurgy; precious metals; biosorption; biosorptive mechanism; influencing factors

金、银和铂族金属(铂、钯、铑、钌、锇、铱 6 种金属元素)统称为贵金属[1]。贵金属具有电阻低、熔点高、耐摩擦、耐腐蚀、延展性好、能在较宽的温度范围内保持化学惰性等诸多优良特性[2-3]，因而广泛应用于医学、农业、航空航天、珠宝、电子和石油化工等行业，尤其是铂族金属被誉为“现代工业的维他命”[2]。然而，我国的贵金属矿产资源储量小，且面临小型矿多，大、中型矿少、伴生矿多、

收稿日期：2014-07-27
基金项目：国家重点基础研究发展(973)计划项目(2010CB630901)、国家自然科学基金(51104189)、中国博士后科学基金(2013M531814)。
第一作者：刘新星，女，教授，研究方向：生物冶金。E-mail：xxlcsu@126.com
*通讯作者：董海刚，男，博士，副研究员，研究方向：稀贵金属综合利用。E-mail：donghaigang0404@126.com

品位低的困境[4]。随着富矿、易处理矿产资源日益减少或枯竭，如何从低品位矿产资源及二次资源中回收贵金属就成为了重要的研究课题。

贵金属二次资源回收的技术主要有火法冶金、湿法冶金和生物处理技术[3-4]。火法冶金的基本原理是利用冶金炉高温加热剥离非金属物质，使贵金属熔融于其它金属熔炼物料或熔盐中，再加以分离。火法冶金具有工艺简单和回收率高等特点，缺点是能耗大、容易产生二次污染，且一般火法过程回收的贵金属纯度不高，不宜从低含量贵金属原料中回收贵金属[3]。自 20 世纪 60 年代末发展起来的湿法冶金技术提取贵金属工艺，目前已经得到了较为广泛的应用。该工艺基本原理是利用强酸或强碱浸出贵金属，贵金属浸出液经溶剂萃取、沉淀、置换、电解等工艺回收贵金属[2]。但该工艺存在着化学药剂消耗量大、浸出液具有腐蚀性和毒性，易造成二次污染等问题。由于上述两种回收方法均只能回收高浓度贵金属废液中的贵金属，而且，回收过程中产生了大量的次生废物[2]，因此有必要发展一种低成本且环保的贵金属二次资源循环利用方法。

由于微生物菌种来源丰富，易培养繁殖，吸附贵金属工艺简单，成本低且环境友好，因而，微生物吸附法在贵金属二次资源回收方面被认为是最具发展前景的技术，其基本原理是利用生物体及其代谢产物，通过物理、化学作用(包括络合、沉淀、氧化还原、离子交换等)富集水溶液中的金属离子，再通过固液两相分离，最终达到移除水相中金属离子的目的[5-6]。有报道[7]认为生物吸附是一个发生在细胞壁上的独立代谢过程，但不同微生物的金属富集机制不一样。本文主要综述微生物吸附贵金属的研究现状及微生物吸附贵金属的过程机理和影响因素，为贵金属微生物吸附产业化应用提供理论基础。

1 微生物对贵金属吸附富集的研究现状

1.1 微生物和生物材料对金离子的吸附

藻类是一种经济环保的生物吸附剂，宜于从废水溶液中回收黄金。有报道[8]称褐藻和墨角藻可使 Au(III)以金纳米颗粒的形式富集；小球藻、绿藻能够从低浓度的废液中回收 90%以上的黄金。除了藻类，霉菌和酵母等真菌也被用于回收黄金，Pethkar 等[9]使用真菌枝状枝孢霉(*Cladosporium cladosporioides*)对印刷电路板废水(含金量为 46 mg/L)进行金回收实验，发现其对金的负载量为 36 mg/g；暗产色链霉菌(*Strptomyces phaeochromogenes* HUT 6013)对金的生物吸附量能达到 282 μmol/g 干重细胞[10]；Lin 等人[11]发现酵母生物细胞壁上的含氧官能团对金离子有显著的亲和力；宋慧平[12]研究发现，趋磁细菌(Magnetotactic Bacteria，MTB) *Stenotrophomonas*sp 也可以从水溶液中吸附 Au(III)。

除了上述微生物，其他一些生物材料也被广泛用于回收溶液中的金离子，Tasdelen 等[13]使用二乙氨基乙基纤维素(DEAE-纤维素)为吸附剂，可有效的从低浓度的氯化金溶液中回收金离子，当 DEAE 纤维素使用量较大时(DEAE-纤维素/金质量比在 400 及以上)，金的回收率可达 99%以上。有研究发现生物聚合物壳聚糖对金离子也有较强的吸附作用，经化学修饰后的交联壳聚糖-赖氨酸树脂对金的最大吸附能力为 70.34 mg/g Au(III) [14]。

1.2 微生物对银离子的吸附

银的微生物吸附菌种主要有藻类、细菌和酵母，其中酵母作为吸附剂的研究较多。Lin 等人[15]报道，乳酸菌菌株 *Lactobacillus* sp. strain A09 可吸附银，光谱分析结果表明，该吸附过程是通过将 Ag(I)转化为 Ag(0)实现的。Chen 等人研究了酿酒酵母对银离子的吸附，当酵母初始浓度为 2 g/L 时，对银的最大富集量为 1.26 mmol/g[16]。Simmons 等人[17]研究了工业酿酒酵母菌株对银离子的吸附情况，结果表明，处于生长后期(96 h)的酵母吸附能力是生长初期酵母(24 h)的一半，分别为 0.187 和 0.387 mmol/g；当培养基中 L-赖氨酸量从 0 增加到 5.0 mmol/L 时，干菌体对银的吸附量从 0.389 mmol/g 增加到 0.556 mmol/g。

1.3 微生物对铂族金属离子的吸附

目前微生物对铂族金属的吸附研究主要集中在 Pt(IV)和 Pd(II)。主要的吸附菌种有酵母和细菌。Mack 等人[14]通过固定化酵母菌对铂离子吸附，5 min 内从 50 mg/L 铂溶液中吸附约 70%的金属离子。Creamer 等人[18]借助一种附带氢气源的柱形反应器，利用脱硫弧菌从大量 Cu^{2+}存在的介质中有效地吸附了 Pd^{2+}，吸附容量达到了 364 mg/g。Ramakul 等[19]研究发现，细菌 *T.catappal* 对 Pt(IV)和 Pd(II)的最大吸附量分别达到 41.86 和 22.50 mg/g。此外，一些生物材料也同样被用于回收溶液中的铂族金属离子。Ma 等人[20]研究了胶原纤维固化杨梅单宁(BTICF)对 Pt(IV)和 Pd(II)的吸附。结果表明，30℃时 0.1 g BTICF 对 Pt(IV)和 Pd(II)的吸附能力分别为 41.7 mg/g 和 27.5 mg/g，其最大吸附量分别可达

129.26 mg/g Pt(IV)和 109.47 mg/g Pd(II)。据 Park 等人[21]报道，经聚丙烯胺盐酸(PAH)修饰的大肠杆菌对钯离子的吸附效果也显著增强，修饰前大肠杆菌对钯离子吸附效果为 141.1 mg/g，经 PAH 修饰后的大肠杆菌对钯离子的吸附量达 265.3 mg/g。

另外，微生物对于铂族金属中 Ru 和 Rh 的吸附也有报道。为了探索一种从含钌醋酸废液中回收钌的高效生物吸附方法，Song 等人[22]对聚乙烯亚胺修饰(PEIB)微生物菌体表面进行改性，发现菌体表面经羧基酯化后，其对 Ru 的吸附量由 34.4 mg/g 增加到 47.1 mg/g。Tamaoki[23]用还原菌希瓦氏菌 *Shewanella algae* 从含铑 Rh(III)稀溶液中回收铑，发现 *S. algae* 静息细胞可以将 Rh(III)还原为 Rh(0)。Won 等人[24]研究了酸性废水中 Ru 的回收,发现相比于纯菌体材料，聚乙烯亚胺包埋氏细菌吸附纤维(PBBF)对 Ru 的吸附量提高了 6.9 倍。

2　贵金属生物吸附的机理

生物吸附的机制通常是基于金属离子和细胞表面的官能团之间的物理化学相互作用，如静电相互作用、离子交换、氧化还原(如图 1 中 a、b 过程所示)、表面络合作用(如图 1 中 c、d 过程所示)等[24]。生物吸附剂对溶液中贵金属的吸附方式还可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附机制一般包括静电作用力和离子交换，而化学吸附作用机理包括氧化还原、络合和微量沉淀[25]。

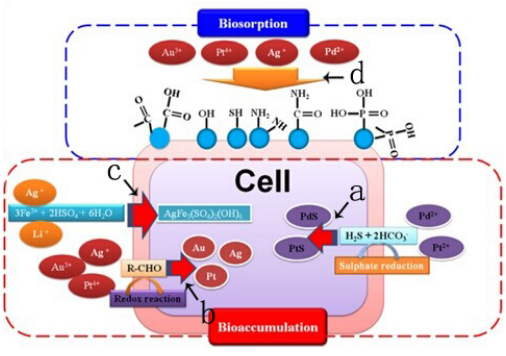

图 1 生物吸附机理示意图[24]

Fig.1 The mechanisms of biosorption

2.1　静电相互作用

微生物细胞的外表面带有负电荷，因此对带正电荷的贵金属离子具有静电吸附性能。例如，在一定 pH 条件下[26]，金属可以电离成阳离子，而生物体上的羟基化合物大量电离，形成带负电荷的表面。因此，菌体吸附金属是其表面所带的负电荷与溶液中的金属阳离子之间的静电作用的结果。通过增加阳离子结合位点可以使吸附量增加。Won 等[27]借助静电吸附原理，研究了聚乙烯亚胺修饰(PEI)的大肠杆菌对 ICP 工业实验室的废水中铂的吸附情况。发现改性前大肠杆菌对铂的吸附量为 21.4 mg/g，经 PEI 改性后的菌体对铂的最大吸附量达到 108.8 mg/g。

2.2　离子交换

微生物利用细胞壁中阳离子与贵金属离子进行交换，从而使溶液中的重金属离子浓度得以降低。例如，啤酒酵母菌和乳酸杆菌吸附 Ag^{+}，金霉素链霉菌废菌丝体吸附 Au^{3+}的过程中，都呈现溶液的 pH 值下降的现象，说明在这些微生物吸附金属过程中，菌体上的功能基团的 H^{+}被金属离子取代，即发生了离子交换作用[28]。

2.3　氧化还原

一些菌体本身具有氧化还原能力，通过发生氧化还原作用，改变吸附在其菌体表面的金属离子的价态，使之生成金属纳米颗粒离子从而达到回收效果[29]。Konishi 等人[30]研究了厌氧细菌希瓦氏菌对 $[AuCl_4]^{-}$离子的生物吸附和细胞内沉淀作用，并借助透射电子显微镜(TEM)观察到了生成的金纳米粒子。Kasthuri 等人[31]用红外光谱和 TEM 分析证明银离子与羰基化合物相互作用形成纳米级的银沉淀，分析表明在生物吸附的过程中 Ag(I)被还原为 Ag(0)。

2.4　表面络合

微生物的细胞壁主要由甘露聚糖、葡聚糖、蛋白质和甲壳质组成，这些组成中的磷酰基、羟基、羧基、硫酸酯基、氨基和酰胺基等基团可以与金属离子配位络合。Pethkar 等人[9]在芽枝状枝孢霉吸附金、银离子的研究中运用了光谱分析，以分析吸附机理。X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明[32]，酸性条件下，质子化了的羰基和羧基官能团在生物吸附过程中发挥了关键作用；吸附完成后，芽枝状枝孢菌素的细胞壁中氨基己糖含量增加了 150 倍以上，说明氨基己糖在贵金属吸附中发挥着重要作用。

3　贵金属生物吸附的影响因素

影响生物吸附材料吸附性能的主要因素有[25]：

溶液的 pH 值、温度、生物质剂量、离子强度、初始溶质浓度、搅拌的速率和时间等。

3.1 溶液 pH

溶液 pH 值对细胞表面金属吸附位点和金属离子的化学状态均有影响，进而直接影响到如水解、有机或无机配体的络合、氧化还原和沉淀反应等过程。因此对于大多数吸附过程而言，系统 pH 值是影响金属离子生物吸附量的决定性因素[33]。不同菌种对贵金属吸附的 pH 条件不同，微生物对贵金属的吸附大多数发生在酸性至中性条件下。

Mata 等人[34]研究了在 pH=2~11 范围内，不同 pH 值对墨角藻从$[AuCl_4]^-$溶液中富集金离子的影响，发现当 pH=7 时富集效果最好。Ting 等人[35]研究了 pH 对真菌生物吸附剂吸附金的影响，结果表明，pH 值对金吸附过程的影响主要在是改变了金的赋存形态和真菌生物吸附剂的表面电荷，pH=3.9 时，其对金离子吸附效果最强，当 pH>4 时，会形成金的羟基氯化配合物，使金的富集量减少。固定化海藻酸钙的酿酒酵母对钯的最有效富集 pH 为 1.6~2.2，随溶液酸性的降低，吸附作用逐渐减小[36]。此外，Donia[37]在对化学修饰的壳聚糖的研究中，探讨了溶液 pH 值对生物吸附 Ag(I)效果的影响，研究发现在 pH=0.5~2.0 的范围内金的富集效果随着 pH 的增加逐渐增加，pH＞6 时不再吸附。

3.2 温度

相对于 pH，溶液的温度对吸附量的影响不是很显著，但过高或者过低的温度仍会使饱和吸附量发生一定的变化，且不同菌种或生物材料对富集的温度要求差异较大。

据武振华等人报道[38]，在温度为 15℃、25℃、30℃和 35℃条件下，趋磁细菌 *B. megaterium* D01 对 Pd(II)的吸附量均为 8 mg/g 菌液左右，说明温度对趋磁细菌吸附 Pd(II)的过程没有明显的影响，但从实际应用考虑，采用室温较为适宜。Wang 等人[39]研究了在 30~50℃范围内，固定化的杨梅单宁对铂族金属的吸附的影响，发现随着温度的升高铂和钯的吸附能力增强，在 30℃时，其吸附量分别为 0.372 mmol Pt(II)/g 和 0.755 mmol Pd(II)/g，而在 50℃时，其最大吸附量分别为 0.599 mmol Pt(II)/g 和 1.29 mmol Pd(II)/g。Fujiwara 等[40]在初始金离子浓度为 100 mg/L，L-赖氨酸改性交联壳聚糖树脂(L-MCCR)在 30℃、40℃和 50℃下对 Pt(IV)、Pd(II)和 Au(III)离子的吸附量进行了研究，结果发现温度增加使吸附能力下降。综上所述，温度对不同吸附剂的影响是不同的，因此在进行吸附研究时，应对其进行详细的考察。

3.3 生物吸附剂用量

生物吸附剂的用量对贵金属吸附效果有显著的影响。贵金属吸附量(每克菌体对贵金属离子的吸附量，mg/g)随着生物吸附剂用量的增加而减少，这是由于含贵金属离子溶液中菌体浓度升高时，单位体积的菌体细胞增多，而贵金属离子数量却不变，所以每个菌体接触吸附的贵金属离子数量就减少，从而导致吸附量下降[41]；而贵金属吸附率(被吸附贵金属离子含量与初始贵金属离子含量的比)随着生物吸附剂用量的增加而增加，主要是由于菌体浓度升高时，吸附活性位点增加，从而导致吸附率增加，当达到饱和吸附位点时，吸附率达到最大而不再增加[42]。

武振华等人[43]发现，趋磁细菌 *B. megaterium* D01 对 Pd(II)具有一定的吸附作用。在一定 Pd(II)初始浓度下，随着趋磁细菌 *B. megaterium* D01 浓度从 2 g/L 增加到 10 g/L(湿菌计)，每克菌对 Pd(II)的吸附量下降，但总吸附量升高。当湿菌浓度在 6 g/L 左右时，吸附量达到最大，为 11.6 mg/g，溶液中Pd^{2+}的吸附率达到 90%，之后再继续增加湿菌浓度，总吸附率提高不明显。

3.4 共存离子

溶液中离子强度也是影响吸附效果的一个重要因素[42]。溶液中的其他金属离子可能与目标金属离子存在一定的竞争吸附，或者通过形成双电子层来影响菌体表面的吸附能力。溶液中的某些无机离子也会对吸附造成影响，如氯离子可能与某些金属离子形成配合物，进而影响吸附过程。

Ishikawa 等人[44] 在鸡蛋壳膜(ESM)对金离子的吸附实验中研究了溶液中的共存离子如Cl^-、Br^-、I^-和 CN^-对吸附效果的影响，随着共存离子的浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.1 mol/L，ESM 对金的吸附能力逐渐下降，几种离子的影响程度表现为$CN^- > I^- > Br^- > Cl^-$。

3.5 初始溶液浓度

初始金属离子浓度对生物吸附作用会产生一定的影响。在一定浓度范围内，初始离子浓度越高，初始溶质摩尔数与活性表面区域的比值升高，吸附效果越好。但当初始离子浓度较高时，吸附位点远少于溶液中溶质摩尔数，因而吸附达到饱和后吸附效果不再增加。

研究人员使用交联壳聚糖-赖氨酸树脂作为吸

附剂，对不同初始浓度的 Pt(IV)、Pd(II)和 Au(III)进行了吸附实验，结果表明，初始浓度为 20~200 mg/L 时，Pt(IV)、Pd(II)和 Au(III)离子的吸附量与初始离子浓度呈正相关关系，而吸附率则与初始离子浓度呈反比[40]。

3.6 搅拌速度和时间

生物吸附作用的速率与外相边界层的扩散作用有一定的关系[45]。适度搅拌能够增强湍流作用，较大程度地提高传质速率，降低液体边界层的厚度，使液体中的溶质离子向液体边界层的扩散速度加快。这种状态下，外相边界侧扩散系数增大，因此较高的搅拌速率能够使溶液中的离子较快地扩散出边界层。

Fujiwara 等人[40]以交联壳聚糖-赖氨酸树脂作为吸附剂，研究了搅拌时间对 Pt(IV)、Pd(II)和 Au(III)离子吸附情况的影响。结果表明，延长搅拌时间有利于提高离子吸附效率，溶液中 75%的离子在 30 min 内被吸附，在 120 min 时达到吸附平衡。金离子的吸附效率随着转速的提升而增高，当转速从 20 r/min 提高到 120 r/min 时，吸附剂对金离子的吸附能力提高了 50%。

4 展望

微生物吸附法回收稀贵金属，具有工艺简单、能耗低、经济环保、微生物材料来源丰富、微生物易培养繁殖，对贵金属离子的吸附、絮凝沉淀效果好，选择性强等优点，因而近年来引起了广泛关注。但是由于目前对微生物吸附机制认识有限，因而难以在实际工业生产中控制各种影响因素使其达到最佳吸附效果。因此，今后的相关研究应重点关注以下 4 个方面：

(1) 高效吸附生物材料的选择与制备，例如，通过菌种选育技术获得对贵金属离子吸附率高、耐受性强、易培养繁殖的吸附菌种，或者通过发酵手段制备一些高效生物吸附剂用以吸附贵金属离子。

(2) 对生物吸附过程的热力学和动力学进行研究，只有将吸附过程中的限速步骤找到并解除，才有可能提高生物吸附的效率与效果。

(3) 生物吸附工艺参数与条件的优化研究，通过优化工艺参数，使生物吸附工艺各因素达到最佳耦合状态，同时，开发一些新工艺，如采用高梯度磁选回收吸附贵金属离子的趋磁细菌工艺等，用于贵金属离子生物吸附的工业实践。

(4) 对微生物吸附机理的进行分子层面的研究，如利用基因组、转录组，乃至宏基因组与宏转录组学等技术对贵金属的微生物吸附机理做分子层面的阐释，找到微生物吸附过程中的关键基因或相关代谢通路，利用基因工程或合成生物学手段构建具有高效吸附能力和吸附特异性的菌种或相关代谢通路，从而从根本上提高吸附效率。

微生物法吸附贵金属离子是一种非常有潜力的新技术，但由于影响因素较多、机理复杂，目前该技术仅停留在实验室研究层面。今后，只有从工艺条件优化和分子机理解析两个层面对其进行研究，才能使该技术从实验室走到工业现场，进而为我国贵金属二次资源回收利用做出贡献。

参考文献：

[1] 吴晓峰, 汪云华, 范兴祥, 等. 贵金属提取冶金技术现状及发展趋势[J]. 贵金属, 2007, 28(7): 63-68.
Wu Xiaofeng, Wang Yunhua, Fan Xingxiang, et al. Present research status and development in extractive metallurgy of precious metals[J]. Precious Metals, 2007, 28(4): 63-68.

[2] 陈艳, 胡显智. 电子废料中贵金属的回收利用方法[J]. 中国矿业, 2006, 15(12): 102-104.
Chen Yan, Hu Xianzhi. Recovery and reusing methods of precious metal from electron waste[J]. China Mining Magazine, 2006, 15(12): 102-104.

[3] 胡天觉, 曾光明, 袁兴中, 等. 从家用电器废物中回收贵金属[J]. 中国资源综合利用, 2001(7): 12-15.
Hu Tianjue, Zeng Guangjue, Yuan Xingzhong, et al. Recovery technology of precious metals from electronic scrap[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2001(7): 12-15.

[4] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 75-81.
Fu Guangqiang, Fan Xingxiang, Dong Haigang, et al. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 75-81.

[5] 胡洪波, 梁洁, 刘月英, 等. 微生物吸附贵金属的研究与应用[J]. 微生物学通报, 2002, 29(3): 94-97.

[6] 徐家振, 金哲男. 重贵金属冶金中的微生物技术[J]. 有色矿冶, 2002, 18(1): 31-34.
Xu Jiazhen, Jin Zhenan. Bacterial leaching technology on heavy and precious metal metallurgy[J]. Non-ferous

Mining and Metallurgy, 2002, 18(1): 31-34.

[7] Mao J, Won S W, Vijayaraghavan K, et al. Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced reactive Red 4 biosorption[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1463-1466.

[8] Mata Y N, Torres E, Blazquez M L, et al. Gold(III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2): 612-618.

[9] 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.

[10] Tsuruta Takehiko. Biosorption and recycling of gold using various microorganisms[J]. J Gen Appl Microbiol, 2004, 50(4): 221-228.

[11] Lin Z, Wu J, Xue R, et al. Spectroscopic characterization of Au^{3+} biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(4): 761-765.

[12] 宋慧平. 趋磁细菌对贵金属离子的选择性吸附行为及溶液中金的回收研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.

[13] Tasdelen C, Aktas S, Acma E, et al. Gold recovery from dilute gold solutions using DEAE-cellulose[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(3): 253-257.

[14] Mack C, Wilhelmi B, Duncan J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. Biotechnology Advances, 2007, 25(3): 264-271.

[15] Lin Z, Zhou C, Wu J, et al. A further insight into the mechanism of Ag^{+} biosorption by *Lactobacillus* sp. strain A09[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(6): 1195-1200.

[16] Chen C, Wen D, Wang J. Cellular surface characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* before and after Ag(I) biosorption[J]. Bioresource Technology, 2014, 156(2): 380-383.

[17] Simmons P, Singleton I. A method to increase silver biosorption by an industrial strain of Saccharomyces cerevisiae[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, 45(1/2): 278-285.

[18] Creamer N J, Baxter-Plant V S, Henderson J, et al. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. Biotechnology Letters, 2006, 28(18): 1475-1484.

[19] Ramakul P, Yanachawakul Y, Leepipatpiboon N, et al. Biosorption of palladium(II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193(12): 102-111.

[20] Ma H, Liao X, Liu X, et al. Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278(1): 373-380.

[21] Park J, Won S W, Mao J, et al. Recovery of Pd (II) from hydrochloric solution using polyallylamine hydrochloride-modified *Escherichia coli* biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 794-800.

[22] Song M H, Won S W, Yun Y S. Decarboxylated polyethylenimine-modified bacterial biosorbent for Ru biosorption from Ru-bearing acetic acid wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 303-307.

[23] Tamaoki K, Saito N, Nomura T, et al. Microbial recovery of rhodium from dilute solutions by the metal ion-reducing bacterium Shewanella algae[J]. Hydrometallurgy, 2013, 139(3): 26-29.

[24] Won S W, Kwak I S, Yun Y S. The role of biomass in polyethylenimine-coated chitosan/bacterial biomass composite biosorbent fiber for removal of Ru from acetic acid waste solution.[J]. Bioresource Technology, 2014, 160(5):93-97.

[25] 张秀丽, 刘月英. 贵、重金属的生物吸附[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(6): 668-671.
Zhang Xiuli, Liu Yueying. Biosorption of precious and heavy metals[J]. Chin J Appl Environ Biol, 2002, 8(6): 668-671.

[26] Sung W W, Pratap K, Wei W, et al. Biosorbents for recovery of precious metals[J]. Bioresource Technology, 2014, 160(6): 203-212.

[27] Won S W, Mao J, Kwak I S, et al. Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(4): 1135-1140.

[28] Liu Y Y, Fu J K, Hu H B, et al. Properties and characterization of Au^{3+}-adsorption by mycelia waste of *Streptomyces aureofaciences*[J]. Chin Sci Bulletin, 2001, 46(20): 1709-1712.

[29] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Parsons J G, et al. XAS investigations into the mechanism (s) of Au(III) binding and reduction by alfalfa biomass[J]. Micro-

chemical Journal, 2002, 71(2): 193-204.

[30] Konishi Y, Tsukiyama T, Ohno K, et al. Intracellular recovery of gold by microbial reduction of $AuCl_4^-$ ions using the anaerobic bacterium *Shewanella algae*[J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(1): 24-29.

[31] Kasthuri J, Veerapandian S, Rajendiran N. Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 68(1): 55-60.

[32] Arrascue M L, Garcia H M, Horna O, et al. Gold sorption on chitosan derivatives[J]. Hydrometallurgy, 2003, 71(1): 191-200.

[33] Dziwulska U, Bajguz A, Godlewska-Żyłkiewicz B. The use of algae Chlorella vulgaris immobilized on cellex-T support for separation/preconcentration of trace amounts of platinum and palladium before GFAAS determination [J]. Analytical Letters, 2004, 37(10): 2189-2203.

[34] Mata Y N, Torres E, Blazquez M L, et al. Gold(III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2): 612-618.

[35] Ting Y P, Mittal A K. Effect of pH on the biosorption of gold by a fungal biosorbent[J]. Resource and Environmental Biotechnology, 2002, 3(4): 229-339.

[36] Godlewska Żyłkiewicz B, Kozłowska M. Solid phase extraction using immobilized yeast *Saccharomyces cerevisiae* for determination of palladium in road dust[J]. Analytica Chimica acta, 2005, 539(1): 61-67.

[37] 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): 197-206.

[38] 武振华. 磁场-趋磁细菌处理含贵金属离子废液的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.

[39] Wang R, Liao X, Shi B. Adsorption behaviors of Pt(II) and Pd(II) on collagen fiber immobilized bayberry tannin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(12): 4221-4226.

[40] Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, et al. 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): 39-50.

[41] Esposito A, Pagnanelli F, Lodi A, et al. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(2): 129-141.

[42] Dönmez G, Aksu Z. Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella species*[J]. Process Biochemistry, 2002, 38(5): 751-762.

[43] 武振华, 孙津生, 宋慧平. 趋磁细菌(MTB)吸附 Pd^{2+}的实验研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(5): 385-391.
Wu Zhenhua, Sun Jinsheng, Song Huiping. Studies on adsorption of palladium(II) by magnetotactic bacteria(MTB)[J]. Ion Exchange and Absorption, 2006, 22(5): 385-391.

[44] Ishikawa S, Suyama K, Arihara K, et al. Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane[J]. Bioresource Technology, 2002, 81(3): 201-206.

[45] Evans J R, Davids W G, MacRae J D, et al. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells[J]. Water Research, 2002, 36(13): 3219-3226.