

## 大肠杆菌对钯(II)的吸附机理研究

刘新星<sup>1</sup>, 何佳<sup>1</sup>, 董海刚<sup>2</sup>, 谭玲<sup>1</sup>, 何敏<sup>1</sup>, 郭子文<sup>3</sup>, 谢建平<sup>1\*</sup>

(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;

3. 内蒙古农业大学 生命科学学院, 呼和浩特 010010)

**摘要:** 用 FTIR、XPS、TEM 等表征方法对溶液中大肠杆菌吸附钯(II)的机理行了研究。结果表明, 该吸附过程与大肠杆菌和钯(II)间静电作用有关, 在 pH 为 2.0 时吸附量最大, 可达 120.08 mg/g; 对大肠杆菌进行化学修饰, FTIR 结果表明细胞表面的氨基、羧基可能为吸附钯(II)的主要基团, 涉及到表面络合机制; TEM 及 XPS 结果显示吸附 6 h 后菌体内有尺寸为 5~15 nm 的钯纳米颗粒生成, 说明该吸附过程还存在还原反应。大肠杆菌对钯(II)的吸附过程是静电作用、表面络合、氧化还原等机制共同作用的结果。

**关键词:** 微生物冶金; 大肠杆菌; 钯(II); 吸附机理

**中图分类号:** TF836, X172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0075-08

### Study on the Adsorption Mechanism of Pd(II) on *Escherichia coli* Biomass

LIU Xinxing<sup>1</sup>, HE Jia<sup>1</sup>, DONG Haigang<sup>2</sup>, TAN Ling<sup>1</sup>, HE Min<sup>1</sup>, GUO Ziwen<sup>3</sup>, XIE Jianping<sup>1\*</sup>

(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; 3. College of Life Sciences, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010010, China)

**Abstract:** The adsorption mechanism of Pd(II) on *Escherichia coli* was investigated by using FTIR, XPS, TEM and other characterization methods. The results revealed that the adsorption process was related to the electrostatic interaction between *E. coli* and Pd(II) with a maximum adsorption capacity of 120.08 mg/g at pH 2.0. After the chemical modification of *E. coli*, FTIR results showed that the amino and carboxyl groups on the cell surface may be the major groups for binding Pd(II), suggesting a surface complexation mechanism involved. TEM and XPS results showed that palladium nanoparticles with a size of 5~15 nm were deposited on *E. coli*, indicating the existence of reduction process. Therefore, it can be concluded that several mechanisms such as electrostatic adsorption, surface complexation and bioreduction, are involved in the biosorption process of Pd(II) on *E. coli*. However, the confirmation of the electron donor and the site of the biological reduction needs further research.

**Key words:** microbial metallurgy; *Escherichia coli*; palladium (II); adsorption mechanism

生物吸附的概念及相关工艺研究, 已经历了 60~70 年的发展<sup>[1]</sup>。在生物体细胞、重金属和放射性核素、环境条件等方面, 人们对生物吸附进行了大量研究。随着研究方法和技术逐渐多样、研究内

收稿日期: 2016-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(51104189)、中国博士后科学基金特别资助(2015T80880)、中国博士后科学基金(2013M531814)、中南大学博士后基金、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SK-L-SPM-201508)、粉末冶金国家重点实验室开放课题。

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: 谢建平, 男, 副教授, 研究方向: 环境微生物。E-mail: whitewolf1101@qq.com

容更加深入,生物吸附的优势日益凸显。生物吸附法也因其工艺简单、产生废物少且易处理、吸附效率高、环境友好、生物材料来源丰富等优势<sup>[2]</sup>,被认为是一项在处理重金属污染和回收贵金属方面具有广阔的发展前景的技术<sup>[3-4]</sup>。

生物吸附机理的探讨一直是生物吸附领域中的重要研究内容。一般认为,生物吸附金属离子的过程分为被动吸附(不依赖细胞的新陈代谢)、主动吸

收(依赖细胞的新陈代谢) 2 个阶段<sup>[5]</sup>。微生物的高效吸附率是因为大多被动吸附过程发生在细胞壁上,与细胞壁上众多的功能基团有关,如羧基、羟基、氨基和磷酸基等<sup>[6]</sup>。主动吸附阶段微生物能够利用新陈代谢能量将金属离子输送到细胞内部并沉积或转化<sup>[7]</sup>。研究表明,微生物吸附剂与金属离子间的作用机制主要包括静电吸附<sup>[8-9]</sup>、离子交换<sup>[10]</sup>、表面络合<sup>[3,11]</sup>和氧化还原等<sup>[12]</sup>,如图 1 所示。

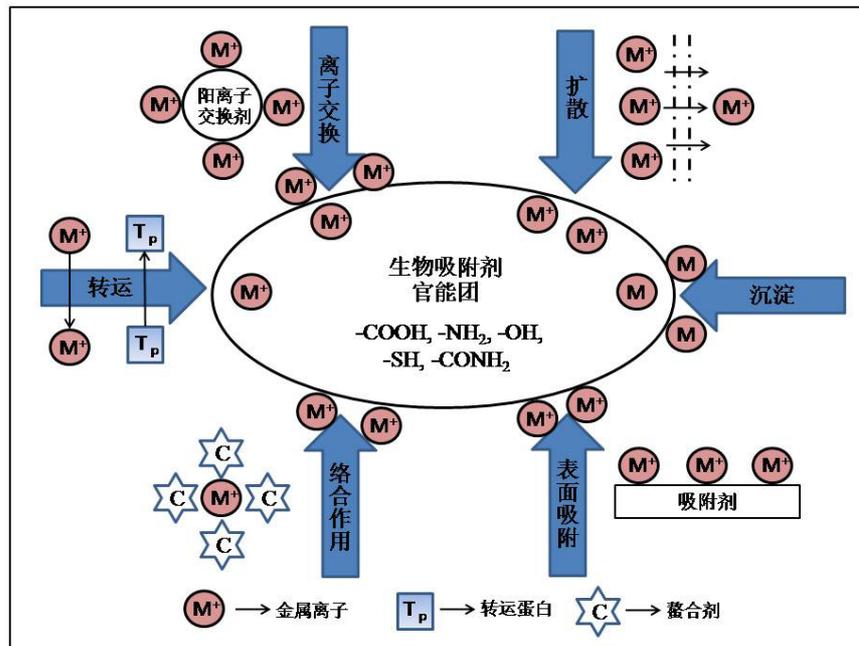


图 1 重金属离子的生物吸附机制<sup>[13]</sup>

Fig.1 Adsorption mechanism of heavy metal ions

然而,由于研究方法和手段、研究完整性和系统性等方面的制约,关于生物吸附机理的理解还十分有限,对微生物吸附贵金属离子的机理研究也较少。本课题组前期的研究<sup>[14]</sup>,已经发现大肠杆菌对钡(II)的理论最大吸附量为 394.80 mg/g,吸附分为快速吸附和缓慢吸收 2 个过程,但其吸附机理仍未清楚。因此,本文从生物吸附和生物还原的角度出发来研究大肠杆菌对钡(II)的吸附机理,利用 FTIR、XPS、TEM 等手段探究了吸附过程中静电作用、表面络合、氧化还原等吸附机制,期望为生物吸附的发展和应提供一定的指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 生物吸附剂及钡(II)储备液的制备

实验用微生物为大肠杆菌(*Escherichia coli*, 简称 *E. coli*),从中南大学生物冶金重点实验室菌种保

藏中心获得,培养基为 LB 基础培养基<sup>[14]</sup>。

吸附剂的制备:接种后培养基放置于空气振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司, ZWY-A2102C 型)中于 170 r/min、30℃培养 24 h,随后置于 SIGMA 1-14 型高速离心机中 10000 r/min 离心 10 min。细菌计量方法采用离心分离清洗后细胞的湿重。聚乙烯亚胺(PEI)用于大肠杆菌菌体的交联氨基化,甲醇(含 0.1 mol/L HCl)用于大肠杆菌菌体表面的酯化。

钡(II)储备液的配制:将 0.834 g PdCl<sub>2</sub> 分析纯粉末溶于 500 mL 去离子水中,加入一定量浓 HCl 调节溶液 pH 到 1.0,置于磁力搅拌器上在 80℃搅拌 1 h 至完全溶解,冷却后用容量瓶定容至 1 L,即获得 500 mg/L 钡(II)储备液,使用时稀释至所需浓度。

### 1.2 大肠杆菌菌体的化学修饰

为了探究并验证大肠杆菌细胞表面功能基团的作用,采用化学改性的方法对这些基团进行修饰。

PEI 交联结合:将 10 g 大肠杆菌湿菌体加入 100

mL 含 3 g PEI 的去离子水中, 30°C 下振荡(170 r/min) 2 h 后加入 0.6 mL 戊二醛溶液作为交联剂搅拌 2 h, 10000 r/min 离心 5 min, 去离子水洗涤 2 次后将所收集的菌粉冷冻干燥、研磨备用。

羧基酯化: 1 L 甲醇(含 0.1 mol/L HCl)中, 加入 10 g 大肠杆菌湿菌体, 30°C 下振荡(170 r/min)24 h, 10000 r/min 条件下离心 5 min, 去离子水洗涤 2 次后将所收集的菌粉冷冻干燥、研磨备用。

### 1.3 吸附实验

在反应器(如图 2 所示)中加入 1 L 浓度为 100 mg/L 的钯(II)溶液, 准确称量 5 g 大肠杆菌湿菌体加入搅拌罐中进行搅拌(170 r/min)吸附, 用 6 mol/L HCl 和 4.5 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值, 温度利用水浴锅控制在 30°C。

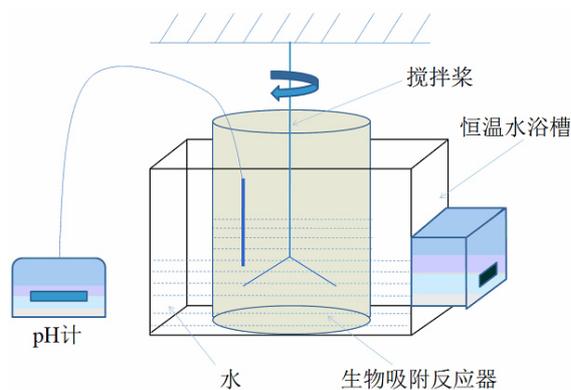


图 2 大肠杆菌对钯(II)的吸附系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Pd (II) adsorption system by *E. coli*

待吸附进行至一定时间, 从搅拌罐中取出 5 mL 溶液样, 10000 r/min 条件离心 5 min, 用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)检测上清液中钯(II)含量, 部分实验重复 3 次, 结果取平均值。吸附 6 h 后所有的样品在 10000 r/min 条件下离心 5 min, 将沉淀物冷冻干燥后, 研磨成粉用于机理表征。大肠杆菌对钯(II)的吸附率  $R$  和吸附量  $q$  通过下式计算:

$$R = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q = (\rho_0 - \rho) V / m \quad (2)$$

式中,  $\rho_0$  为初始溶液中的钯(II)浓度, mg/L;  $\rho$  为样品溶液中钯(II)的浓度, mg/L;  $V$  表示溶液体积, L;  $m$  为初始大肠杆菌菌体烘干后的干重, g。

### 1.4 表征方法

#### 1.4.1 红外光谱(FTIR)

空白和吸附钯(II) 6 h 的大肠杆菌菌体干粉及化学修饰后的菌体干粉采用 KBr 压片法制样, 用配置有 DTGS 检测器的 FTIR 光谱仪(Nicolet Nexus 670

型)扫描其 4000~500  $\text{cm}^{-1}$  范围的红外光谱。

#### 1.4.2 透射电子显微镜(TEM)

取 5 mL 大肠杆菌菌液和吸附钯(II) 6 h 的反应液, 分别滴在覆有碳膜的铜网上, 待溶液浸润碳膜, 用滤纸吸干铜网上残留的液体。2 h 后, 用 5~6 滴去离子水洗涤铜网, 并让其自然风干 2 h。利用场发射高分辨透射电子显微镜(FEI 公司, F30 型 HRTEM)在加速电压 120 kV 下对样品进行表征, 并结合 X 射线能谱仪(FEI 公司, Tecnai G2 20 ST 型 EDS)进行元素分析。

#### 1.4.3 X 射线光电子能谱(XPS)

将吸附钯(II) 6 h 的大肠杆菌菌体干粉用 X 射线光电子能谱仪(美国 Physical Electronics 公司, XPS-Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe)进行表征, 以  $\text{Al K}_\alpha$  为 X 射线辐射源, 通过能为 46.95 eV, 扫描次数为 80 次, 以表面污染碳的 C 1s 结合能(284.8 eV)为内标校正其他元素的结合能。

## 2 结果和讨论

### 2.1 静电吸附

溶液 pH 能够影响细胞表面功能基团的解离方式和重金属离子的化学状态, 所以对于大多生物吸附过程而言, 静电吸附与溶液 pH 密切相关<sup>[15]</sup>。已有实验表明, 当 pH 值超过 5.0 时, 钯(II)标准液中会有暗红色沉淀  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  生成:



钯(II)浓度的改变会影响吸附实验结果, 因此实验设置 pH 值不应超过 5.0。为了探究大肠杆菌吸附过程中的静电作用机制, 考察了 pH 1.0~4.0 条件下大肠杆菌的吸附率和吸附量, 结果如图 3 所示。

图 3(a)结果表明, 在相同的吸附时间点, pH 为 2.0 时吸附量最大, pH 为 1.0 时最小, 平衡吸附量分别为 120.36、91.71 mg/g, 可见 pH 值对大肠杆菌的吸附有显著影响。吸附率的变化结果显示了相同的变化趋势(图 3(b))。Arrascue 等<sup>[16-17]</sup>研究报道了壳聚糖在 pH 为 2.0~3.0 时对金、铂、钯等金属离子的吸附效果最佳, 并认为与壳聚糖和金属离子间的静电作用有关。

吸附体系 pH 为 2.0 时, 大肠杆菌对钯(II)的吸附率、吸附量最大, 可能与细菌表面所带的电荷有关。大肠杆菌为革兰氏阴性菌, 其等电点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )为 4.0~5.0, 当细菌所处环境  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  时, 细菌表面带正电荷,  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  时, 表面带负电荷。当吸附

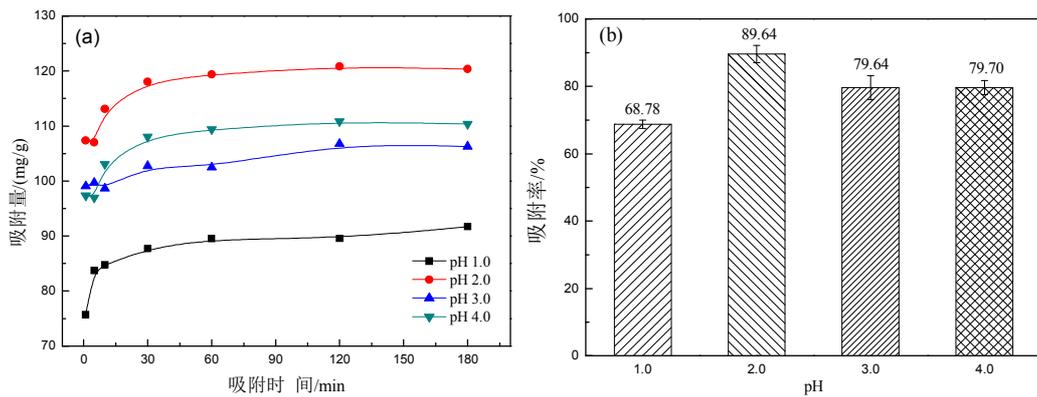


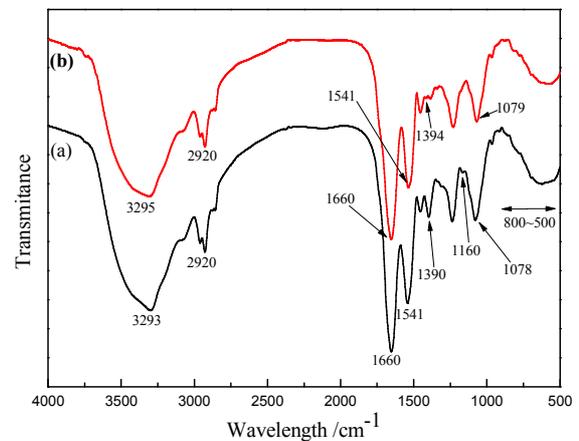
图 3 pH 对大肠杆菌单位吸附量(a)和吸附率(b)的影响

Fig.3 Effect of pH on *E. coli* adsorption capacity (a) and adsorption rate (b)

体系 pH 为 2.0 时, 其菌体表面带正电荷, 此时菌体表面的功能基团, 例如氨基, 由于质子化的作用会降低同钯(II)的螯合作用, 但是由于静电引力的作用, 大肠杆菌能够吸附更多以氯配阴离子存在的钯(II)<sup>[18]</sup>。另一方面, 当 pH 值过低时, 金属离子多以自由离子的形式存在, 但是水合氢离子占据了细胞表面的重金属吸附位点, 因斥力作用阻碍了金属离子与细胞的结合<sup>[19]</sup>, 导致大肠杆菌对钯(II)的吸附量降低。柿子生物吸附剂吸附钯(IV)的研究中也表现出了相似的结果, 研究者认为是由于 pH 过低时, 溶液中浓度较高  $\text{Cl}^-$  与  $\text{PtCl}_6^{2-}$  发生竞争性吸附导致的<sup>[20]</sup>。朱一民等人在研究 pH 对 *Mycobacterium Phlei* 吸附的影响实验中认为溶液 pH 过低会导致菌体细胞壁质子化, 增加细胞表面的静电斥力, 因而造成金属离子的去除率较低<sup>[21]</sup>。溶液 pH 在 3.0~4.0 的范围内, 大肠杆菌的吸附量略微下降与菌体表面所带电荷减少有关。综上所述, 大肠杆菌对钯(II)的吸附过程是一个依赖 pH 的过程, 因此静电吸附可能是该吸附过程的主要机理之一。

## 2.2 络合作用

大肠杆菌细胞壁较薄(10~15 nm)但结构复杂, 菌体表面可能与钯(II)结合的组分为: 蛋白质(肽链中的氨基酸残基)、多糖(葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、二脱氧己糖等)、磷脂层, 主要功能基团有氨基、羟基、羧基、磷酸基等。而动力学和热力学实验证明大肠杆菌对钯(II)的吸附是一个快速过程, 这种现象可能与上述功能基团有关。为了研究该吸附过程中发挥作用的主要功能基团, 将 pH=2.0, 吸附 6 h 后的大肠杆菌沉淀与未处理菌体进行红外光谱对比分析, 谱图如图 4 所示, 主要功能基团特征波长变化列于表 1。



(a). 未处理菌体(Untreated biomass);

(b). 吸附 6 h 后沉淀物(Adsorption sediments after 6 h)

图 4 未处理菌体吸附前后的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of untreated cells before and after adsorption

表 1 pH=2.0 时吸附钯(II)前后大肠杆菌表面主要功能基团

Tab.1 Main functional groups of *E. coli* surface before and after adsorption of Pd(II) at pH=2.0

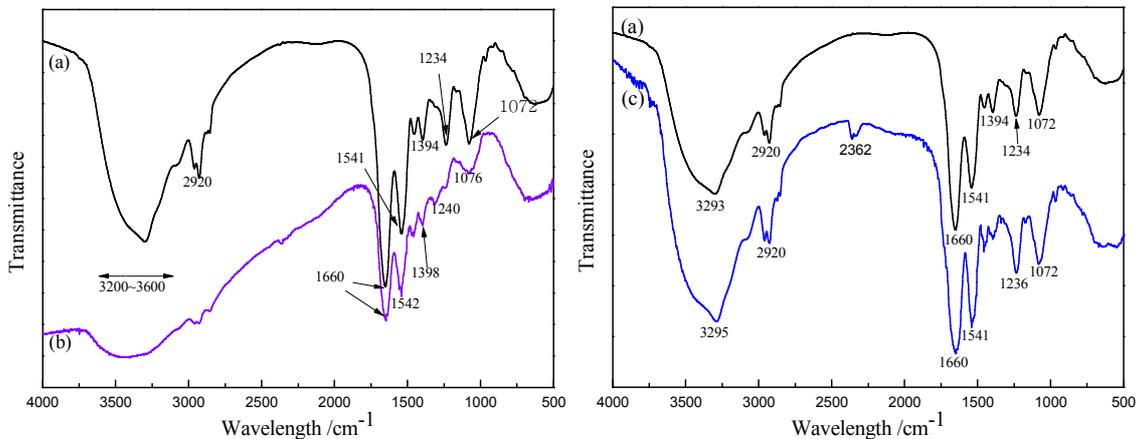
Functional groups	Wave number / $\text{cm}^{-1}$	
	(a). Untreated	(b). Adsorption 6 h
N-H or O-H	3293	3295
C-H	2956	2956
	2920	2920
C=O	1660	1660
C-N or N-H	1541	1541
	1454	1456
C(=O)-O	1390	1394
	1234	1228
P=O	1160	-
	1078	1079

由图 4 可以看出, 3500~500  $\text{cm}^{-1}$  范围内吸附前后的 IR 图谱峰型、峰高、峰强基本保持一致, 主要的特征吸收峰并未发生大的变化, 说明大肠杆菌吸附钼(II)前后表面的主要组分和结构没有发生改变。

对比吸附前后的图谱, 结合表 1 可以看出, 前后共有 4 处发生改变: 1) 3295  $\text{cm}^{-1}$  处的峰形, 由强减弱并发生轻微的位移, 很可能是由于大肠杆菌细胞壁表面的 N-H 键或 O-H 同钼(II)发生配位结合所导致的<sup>[22-24]</sup>。2) 1660  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于细菌表面肽链中酰胺的 C=O, 在吸附后峰强也明显减弱, 造成

此种现象的原因可能是细菌表面蛋白质中的 C=O 基团与钼(II)结合生成了络合物, 削弱了 C=O 键的振动, 导致吸收峰减弱, 说明大肠杆菌细胞表面的蛋白也参与了吸附过程。3) 1390  $\text{cm}^{-1}$  处代表羧酸阴离子的对称振动峰在与钼发生反应后, 几乎完全消失, 这是羧酸盐阴离子同金属阳离子发生络合配位作用的典型特征<sup>[25]</sup>。4) 1160  $\text{cm}^{-1}$  处微弱的峰消失, 表明 P=O 键在钼(II)的吸附过程中也发挥了作用。

化学修饰后的 FTIR 谱图如图 5 所示。



(a). 未处理菌体(Untreated biomass); (b). PEI 交联修饰(PEI cross linked modification); (c). 酯化(Esterification)

图 5 改性后大肠杆菌菌体的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectrum of modified *E. coli*

由图 5 可见, 经 PEI 交联修饰后(图 5 曲线(b)), 3200~3600  $\text{cm}^{-1}$  处的峰明显变宽, 这是由于大肠杆菌表面引入了大量来自 PEI 的-NH 造成的<sup>[24]</sup>。而用甲醇酯化屏蔽羧基后(曲线(c)), 2326  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰, 该峰是酯羧基的吸收峰。可见, 上述修饰方法对可实现大肠杆菌表面基团的改性。

将改性后的大肠杆菌菌体用于钼(II)的吸附, 其平衡吸附量( $q_E$ )数据列于表 2。

表 2 大肠杆菌改性后的平衡吸附量( $q_E$ )

Tab.2 The equilibrium adsorption quantity ( $q_E$ ) of modified *Escherichia coli*

<i>E. coli</i>	$q_E$ /(mg/g)	Increasing rate
Untreated biomass	113.67	0%
PEI cross linked modification	135.21	18.95%
Esterification	108.77	-4.3%

由表 2 可见, 用 PEI 进行氨基化处理后菌体最终的平衡吸附量增加了 18.95%, 而甲醇酯化处理菌体最终平衡吸附量相比未处理菌体下降 4.3%。

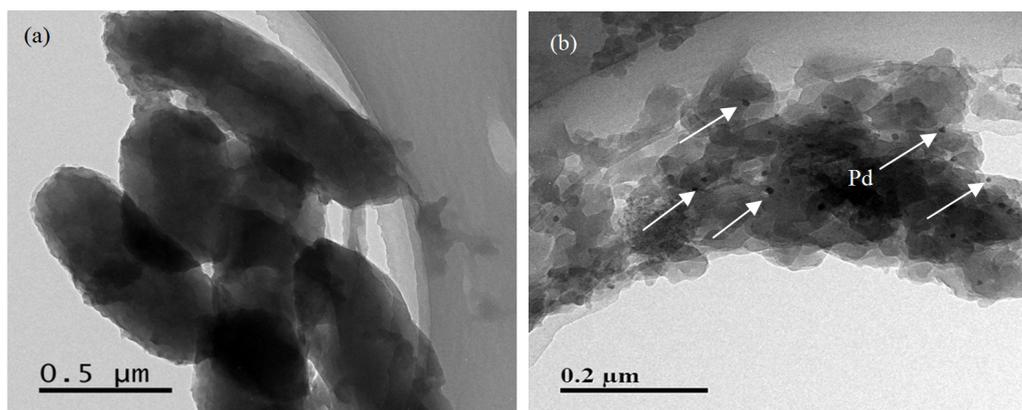
说明大肠杆菌对钼(II)的吸附过程中, 细胞表面的氨基、羧基起主要作用, P=O 键对钼(II)结合能力有限。

由于氨基的  $pK_a$  为 8.0~11.0, 所以酸性(pH=2.0)条件下, 大肠杆菌菌体表面氨基集团由于质子化的作用完全带正电荷, 其它的官能团, 如羧基( $pK_a=3.5\sim5.0$ )、磷酸集团( $pK_a=6.1\sim6.8$ )都为中性或部分解离, 所以整个细菌表面带正电荷<sup>[6,26-27]</sup>。相反, 贵金属离子 Au(III)、Pt(IV)、Pd(II)在强酸性的水溶液中以带负电荷的氯配阴离子存在。Chassary 等<sup>[18]</sup>认为, 酸性条件下, 大多金属离子的吸附过程是由质子化的官能团与金属离子之间的静电引力作用导致的。综上所述, 大肠杆菌对钼(II)的吸附归功于两者之间的静电引力和络合作用, 结合机制可以用下列反应式表示:



### 2.3 生物还原

图 6 为吸附前后菌体的 TEM 图像。



(a). 吸附前(Before adsorption); (b). 吸附 6 h 后(Adsorbing for 6 hours) / 100 mg/mL PdCl<sub>2</sub>

图 6 吸附前后大肠杆菌菌体的 TEM 图像

Fig.6 TEM images of *E. coli* cells before and after adsorption

吸附前(图 6(a)), 大肠杆菌的菌体细胞直径约 0.5 μm、长度约 1 μm。吸附 6 h 后(图 6(b)), 大肠杆菌细胞发生形变, 聚集程度增强, 这可能是由于细胞吸附过程中分泌的胞外多聚物或细胞表面的官能团, 在结合钯(II)后引起细胞的团聚造成的。吸附后的细胞内有类似颗粒状粒子生成, 根据比例尺测算其尺寸为 5~15 nm, 推测生成物可能为钯纳米粒子。

为了确定吸附反应后钯的存在形态, 对沉淀物进行 XPS 分析, 结果如图 7 所示。

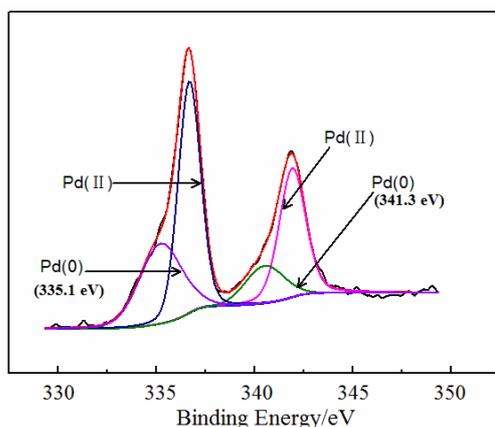


图 7 吸附钯(II) 6 h 后沉淀物的 XPS 图谱

Fig.7 XPS Pd 3d spectrum for the Pd-loaded biomass after adsorption for 6 hours

由图 7 可见, 在沉淀物中钯有 2 种存在状态 (Pd(0)和 Pd(II)), Pd 3d<sub>5/2</sub> 和 Pd 3d<sub>3/2</sub> 轨道出现在结合能为 337.1 eV、342.5 eV 的位置, 代表吸附溶液中 Pd(II), 2 个轨道的结合能还出现了谱峰向低结合能处的位移, 335.1 eV 和 341.3 eV 的峰分别对应发生迁移后的 Pd 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub> 轨道, 这是 0 价 Pd 的特征

峰<sup>[28]</sup>。因此, 可以认为吸附反应后大肠杆菌菌体表面存在 Pd(II)和 Pd(0)两种物相, Pd(0)的出现是大肠杆菌生物还原作用的结果, 也证实了 TEM 中颗粒物为钯纳米粒子<sup>[29-31]</sup>。

表 3 列出了贵金属吸附过程中生物还原作用的相关研究报道。

表 3 基于生物还原作用的贵金属纳米颗粒研究

Tab.3 References on the formation of precious metal nanoparticles based on the bioreduction

离子	微生物	颗粒大小/nm	存在部位	文献
	<i>Lactobacillus strains</i>	20~50	胞内/胞外	[31]
	<i>Thermomonospora sp.</i>	7~12	胞外	[32]
Au	<i>G. sterothermophilus</i>	5~14	溶液中	[33]
	<i>Escherichia coli</i>	20	-	[34]
	<i>Shewanella algae</i>	10~20	胞内	[35]
	<i>Shewanella oneidensis</i>	-	胞外	[36]
Pd	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	-	周质空间	[37]
	<i>Plectonema boryanum</i>	1~20	-	[38]
Rh	<i>Shewanella algae</i>	-	胞外	[8]

结合表 3 的相关研究, 可以认为大肠杆菌对 Pd(II)的吸附过程中存在静电吸附、络合作用结合 Pd(II)和生物还原作用生成 Pd(0)两个过程。关于生物还原作用的发生部位及电子供体的来源还未确定, 需要进一步的研究。

### 3 结论

1) pH 影响实验表明, 吸附过程与大肠杆菌和

钯(II)间静电作用有关, 在 pH=2.0 时吸附量最大, 可达 120.08 mg/g。

2) 对大肠杆菌进行化学修饰后的 FTIR 表征结果表明, 细胞表面的氨基、羧基对钯(II)的吸附起主要作用, 涉及到表面络合机制。

3) TEM 及 XPS 结果显示, 吸附 6 h 后大肠杆菌菌体内有尺寸为 5~15 nm 的纳米钯颗粒生成, 说明该吸附过程还存在还原反应。

大肠杆菌对钯(II)的吸附过程是静电作用、表面络合、氧化还原等吸附机制共同作用的结果, 该过程至少存在两个步骤: 通过静电吸附和络合作用, 钯(II)结合在大肠杆菌的细胞表面; 通过生物还原作用, 钯(II)被还原为钯(0)。

### 参考文献:

- [1] MICHALAK I, CHOJNACKA K, WITEKWIAK A. State of the art for the biosorption process-a review[J]. Applied biochemistry & biotechnology, 2013, 170(6): 1389-416.
- [2] MACK C, WILHELMI B, DUNCAN J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. Biotechnology advances, 2007, 25(3): 264-271.
- [3] VEGLIO F, BEOLCHINI F. Removal of metals by biosorption: a review[J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(3): 301-316.
- [4] WON 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.
- [5] 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.
- [6] YUN Y S, PARK D, PARK J M, et al. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass[J]. Environmental science & technology, 2001, 35(21): 4353-4358.
- [7] 王建龙, 陈灿. 重金属生物吸附[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 386-387.  
WANG J L, CHEN C. Biosorption of heavy metals[M]. Beijing: Science press, 2015: 386-387.
- [8] 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: 26-29.
- [9] KONISHI Y, OHNO K, SAITOH N, et al. Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium *Shewanella algae*[J]. Journal of biotechnology, 2007, 128(3): 648-653.
- [10] MURALEEDHARAN T R, VENKOBACHAR C. Mechanism of biosorption of copper (II) by *ganoderma iucidum*[J]. Biotechnology and bioengineering, 1990, 35(3): 320-325.
- [11] AKSU Z, SAG Y, KUTSAL T. The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*[J]. Environmental technology, 1992, 13(6): 579-586.
- [12] LIU Y, FU J, LUO X, et al. Transmission electron microscopic observation of Au<sup>3+</sup> biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* waste biomass[J]. Journal of Chinese electron microscopy society, 1999, 19(5): 695-697.
- [13] GAUR N, FLORA G, YADAY M, et al. A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals[J]. Environmental science: Processes & impacts, 2014, 16(2): 180-193.
- [14] 何佳, 董海刚, 刘新星, 等. 大肠杆菌对铂(IV)的吸附特性及行为表征[J]. 贵金属, 2016, 37(4): 39-47.  
HE J, DONG H G, LIU X X, et al. Adsorption and behavior characteristics of *Escherichia coli* toward Pt(IV)[J]. Precious metals, 2016, 37(4): 39-47.
- [15] ESPOSITO A, PAGNANELLI F, VEGLIO F. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems [J]. Chemical engineering science, 2002, 57(3): 307-313.
- [16] ARRASCUE M L, GARCIA H M, HORNA O, et al. Gold sorption on chitosan derivatives[J]. Hydrometallurgy, 2003, 71(1): 191-200.
- [17] RAMESH A, HASEGAWA H, SUGIMOTO W, et al. Adsorption of gold (III), platinum (IV) and palladium (II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin[J]. Bioresource technology, 2008, 99(9): 3801-3809.
- [18] CHASSARY P, VINCENT T, MARCANO J S, et al. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives[J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(1): 131-147.
- [19] ÖZER A, ÖZER D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats[J]. Journal of hazardous materials, 2003, 100(1): 219-229.
- [20] 郭学益, 肖彩梅, 梁莎, 等. 改性柿子粉吸附剂 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(2): 9-14.  
GUO X Y, XIAO C M, LIANG S, et al. Adsorption of

- Cd<sup>2+</sup> by chemically modified persimmon powder[J]. Journal of Central south university (science and technology), 2012, 43(2): 9-14.
- [21] 朱一民, 魏德洲. Mycobacterium phlei 菌对重金属 Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>的吸附规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 91-93.
- ZHU Y M, WEI D Z. Biosorption of mycobacterium phlei to the heavy metal ions Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>[J]. Journal of Northeastern University (natural science), 2003, 24(1): 91-93.
- [22] SUN S, WANG A. Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N, O-carboxymethyl-chitosan[J]. Journal of hazardous materials, 2006, 131(1): 103-111.
- [23] ZHOU L, WANG Y, LIU Z, et al. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 161(2): 995-1002.
- [24] 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.
- [25] CHRISTY A A, OZAKI Y, GREGORIOU V G. Modern fourier transform infrared spectroscopy[M]. Elsevier: 2001.
- [26] RAMRAKHIANI L, MAJUMDER R, KHOWALA S. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption[J]. Chemical engineering journal, 2011, 171(3): 1060-1068.
- [27] WON S W, CHOI S B, Yun Y S. Binding sites and mechanisms of cadmium to the dried sewage sludge biomass[J]. Chemosphere, 2013, 93(1): 146-151.
- [28] TEN EYCK G A, PIMANPANG S, JUNEJA J S, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of palladium on a polymer substrate[J]. Chemical vapor deposition, 2007, 13(6/7): 307-311.
- [29] LIMOUSIN G, GAUDET J P, CHARLET L, et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement[J]. Applied geochemistry, 2007, 22(2): 249-275.
- [30] 胡志钰, 张秀丽, 李仁忠. 细菌吸附 Pd<sup>2+</sup>的研究[J]. 微生物学报, 2000, 40(5): 535-539.
- HU Z Y, ZHANG X L, LI R Z. Studies on biosorption of Pd<sup>2+</sup> by bacteria[J]. Acta microbiologica sinica, 2000, 40(5): 535-539.
- [31] NAIR B, PRADEEP T. Coalescence of nanoclusters and formation of submicron crystallites assisted by *Lactobacillus* strains[J]. Crystal growth & design, 2002, 2(4): 293-298.
- [32] AHMAD A, SENAPATI S, KHAN M I, et al. Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, thermomonospora sp[J]. Langmuir, 2003, 19(8): 3550-3553.
- [33] AHMAD A, SENAPATI S, KHAN M I, et al. Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete, rhodococcus species[J]. Nanotechnology, 2003, 14(7): 824.
- [34] DU L, JIANG H, LIU X, et al. Biosynthesis of gold nanoparticles assisted by *Escherichia coli* DH5α and its application on direct electrochemistry of hemoglobin[J]. Electrochemistry communications, 2007, 9(5): 1165-1170.
- [35] KONISHI Y, TSUKIYAMA T, OHNO K, et al. Intracellular recovery of gold by microbial reduction of AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> ions using the anaerobic bacterium *shewanella algae*[J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(1): 24-29.
- [36] DE WINDT W, BOON N, VAN DEN BULCKE J, et al. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd (0) produced by *Shewanella oneidensis*[J]. Antonie van leeuwenhoek, 2006, 90(4): 377-389.
- [37] YONG P, ROWSON N A, FARR J P G. Bioreduction and biocrystallization of palladium by *Desulfovibrio desulfuricans* NCIMB 8307[J]. Biotechnology and bioengineering, 2002, 80(4): 369-379.
- [38] LENGKE M F, FLEET M E, SOUTHAM G. Synthesis of palladium nanoparticles by reaction of filamentous cyanobacterial biomass with a palladium(II) chloride complex[J]. Langmuir, 2007, 23(17): 8982-8987.