

用固定化弗劳地柠檬酸杆菌 XP05 从溶液中回收铂

胡洪波¹ 刘月英^{1*} 傅锦坤² 薛 茹² 古萍英²

(厦门大学¹ 生命科学学院; 化学化工学院, 厦门 361005)

摘 要 比较了 5 种固定弗劳地柠檬酸杆菌 XP05 菌体的方法, 其中明胶-海藻酸钠包埋法为固定菌体的最佳方法。扫描电子显微镜观察表明, XP05 菌体较均匀地分布于包埋基质中。固定化 XP05 菌体吸附 Pt^{4+} 受吸附时间、固定化菌体浓度、溶液的 pH 值和 Pt^{4+} 起始浓度的影响。吸附作用是一个快速的过程, 吸附 Pt^{4+} 的最适 pH 值为 1.5, 在 50 ~ 250 mg Pt^{4+} /L 范围内, 吸附量与 Pt^{4+} 起始浓度成线性关系, 吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型。在 Pt^{4+} 起始浓度 250 mg/L、固定化菌体 2.0 g/L、pH 1.5 和 30℃ 条件下, 振荡吸附 60 min, 吸附量为 35.3 mg/g。0.5 mol/L HCl 能使吸附在固定化菌体上的 Pt 解吸 98.7%。从废铂催化剂处理液回收铂的结果表明, 在 Pt^{4+} 起始浓度 111.8 mg/L、固定化菌体 4.0 g/L、pH 1.5 和 30℃ 条件下, 振荡吸附 60 min, 吸附量为 20.9 mg/g。在填充床反应器中, 在 Pt^{4+} 起始浓度 50 mg/L、流速 1.2 ml/min、固定化菌体 1.86 g 的条件下, 饱和吸附量达 24.7 mg/g; 固定化 XP05 菌体经 4 次吸附-解吸循环后吸附率仍达 78%。

关键词 生物吸附, 固定化菌体, 弗劳地柠檬酸杆菌, 铂

中图分类号 Q67 文献标识码 A 文章编号 1000-3061(2003)04-0456-06

许多研究表明, 生物吸附技术在金属的去除或回收中具有良好的应用潜力^[1-3]。在微生物吸附贵金属的研究中, 我们曾对游离菌体吸附 Au^{3+} ^[4,5]、 Ag^{+} ^[6]、 Pd^{2+} ^[7] 和 Pt^{4+} ^[8] 等贵金属的特性进行了研究。虽然游离菌体可从溶液中吸附回收贵金属, 但用游离菌体作为吸附剂存在不少缺点。例如颗粒小, 菌体与排出水难以分离, 菌体无法重复利用等。如果用固定化技术使菌体固定化就可克服上述缺点。已有关于固定化菌体吸附重金属的一些报道^[9,10], 但有关贵金属的报道极少^[11,12]。本文报道固定化弗劳地柠檬酸杆菌 XP05 吸附 Pt^{4+} 的特性及其从废铂催化剂处理液回收铂的研究结果。

1 材料与方 法

1.1 菌体的培养与制备

培养基与培养条件:

斜面培养 培养基为牛肉膏 0.3 ~ 0.5 g, 蛋白胨 1.5 g, NaCl 0.5 g, 琼脂 2 g, 蒸馏水 100 mL, pH 7.2 ~ 7.4, 30℃ 培养 24 h。

液体种子培养 培养基除不加琼脂外, 其他成份与斜面培养基相同, 250 mL 三角瓶装培养基 50 mL,

接斜面菌种一环, 30℃ 下振荡培养 18 h。

扩大培养 培养基与液体种子培养基相同, 500 mL 三角瓶装培养基 100 mL, 接种子液 5 mL, 30℃ 下振荡培养 24 h。

菌体的制备 培养物经离心(3500 r/min, 15 min) 收集菌体, 用去离子水洗涤 2 ~ 3 次, 菌体于 80℃ 下烘干, 冷却研磨(过 150 目筛), 死的干菌体粉置干燥器中室温保存备用。

1.2 固定化菌体的制备

固定化 XP05 菌体的制备如下:

卡拉胶包埋法 将 4 g 卡拉胶、1gXP05 菌体加入 100 mL 生理盐水中, 加热使卡拉胶溶解后于 4℃ 冰箱中放置 30 min, 用刀片切成边长 2 mm 左右的胶块, 然后在 0.3 mol/L KCl 溶液中浸泡 4 h, 蒸馏水洗净后备用。

明胶-海藻酸钠包埋法 称取 5 g 明胶、1 g 海藻酸钠和 1gXP05 菌体, 混匀后加入 100 mL 蒸馏水, 加热并搅拌使明胶和海藻酸钠溶解, 然后冷却至室温, 用带有 9 号针头的注射器挤入含 4% $CaCl_2$ 的饱和硼酸溶液中并不断搅拌, 静置固化 4 h 后用蒸馏水

洗净,备用。

海藻酸钠包埋法:以 2 g 海藻酸钠为包埋剂,其它的上同。

PVA-海藻酸钠包埋法:以 4 g 或 5 g 聚乙烯醇(PVA)和 1 g 海藻酸钠为包埋剂,其它的上同。

1.3 固定化菌体的分批吸附试验

准确称取 20.0 mg 固定化菌体(以干重计)加入 10.0 mL 一定浓度的 Pt^{4+} 溶液,按不同的试验要求振荡(130 r/min)吸附一定时间,上清液用微孔滤膜(孔径 0.22 μm ,滤膜对 Pt^{4+} 的吸附可忽略不计)过滤。分析滤液中残留的 Pt^{4+} 含量,计算菌体对 Pt^{4+} 的吸附率和吸附量^[8],菌体浓度以 g 固定化菌体(干重)/L 溶液表示。

1.4 固定化菌体的分批洗脱试验

将固定化菌体与铂离子溶液于 30℃ 下振荡吸附 60 min,弃上清液,用 pH 1.5 的水洗涤 2 次后加入 10.0 mL 洗脱剂,于 30℃ 下振荡洗脱一定时间,测洗脱液中铂离子的含量,按下式计算洗脱率:

$$\text{洗脱率} = (\text{洗脱的铂量} / \text{吸附铂的总量}) \times 100\%$$

1.5 填充床反应器中固定化菌体的连续吸附和洗脱试验

连续吸附试验:将固定化菌体装入底部填有一层玻璃棉的玻璃柱(1.5 cm × 20 cm)中,堆积高度为 15 cm ± 0.5 cm。将一定浓度的 Pt^{4+} 溶液以一定的流速从吸附柱上方流经吸附柱进行吸附,利用自动部分收集器收集流出液,定时测定 Pt^{4+} 的浓度。当流出液中的 Pt^{4+} 浓度达到进料液浓度的 2% ~ 5% 时,可认为吸附柱达到穿透;当流出液的 Pt^{4+} 浓度达到进料液浓度的 95% ~ 98% 时,可认为吸附柱已达到饱和,即停止进液。按下式计算穿透时的吸附量 Q_b 和饱和时的吸附量 Q_∞ :

$$Q_b(\text{mg/g}) = C_0 t_b \mu / 1000 W$$

$$Q_\infty(\text{mg/g}) = (C_0 t_f \mu - C_i V_i) / 1000 W$$

式中 C_0 : 进料浓度(mg/L), t_b : 穿透时间(min), t_f : 吸附总时间(min), C_i : 流出液总浓度(mg/L), V_i :

流出液总体积(mL), W : 填充量(g,以干重计), μ : 流速(mL/min)

连续洗脱试验:从吸附柱上方加入洗脱剂,以 1.5 mL/min 的流速进行洗脱。用自动部份收集器收集洗脱液,定时测定 Pt^{4+} 的浓度,直至洗脱液中 Pt^{4+} 浓度小于 10 mg/L。

1.6 从废铂催化剂中回收铂的试验

废铂催化剂的处理:将以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的废铂催化剂($Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)置于王水中,加热使之溶解,过滤弃不溶物。用原子吸收光谱仪测处理液的铂含量,备用。

废铂催化剂处理液吸附试验:用废铂催化剂处理液代替 K_2PtCl_6 溶液,其他步骤与 1.3 相同。

1.7 铂的分析

用氯化亚锡法^[13]和原子吸收法(AA800 原子吸收分光光度计,美国 Perkin-Elmer 公司)测定溶液的 Pt 离子含量。

1.8 扫描电子显微镜(SEM)观察

将经真空干燥的固定化菌体颗粒置于溅射仪中镀金 100×10^{-10} m,然后在 LEO 场发射扫描电子显微镜(德国 LEO 公司)下观察。

2 结果与讨论

2.1 菌体固定化方法的选择

试验比较了几种固定 XPO5 菌体的方法。结果(表 1)表明:包埋剂 PVA、海藻酸钠、卡拉胶、明胶等对 Pt^{4+} 有一定的吸附能力,但固定化 XPO5 菌体吸附 Pt^{4+} 的能力比其相应包埋剂的高得多,其中以 5% 明胶 + 1% 海藻酸钠为包埋基质制备的固定化菌体不但对 Pt^{4+} 的吸附率最高(86.3%),而且成球性好、机械强度高和耐酸性好。在扫描电镜下观察该固定化菌体颗粒,可见被包埋的 XPO5 细胞呈杆状,菌体完整,并较均匀地分布于包埋基质中。以下试验采用 5% 明胶 + 1% 海藻酸钠为包埋剂制备固定化菌体。

表 1 不同固定化方法的比较

Table 1 Comparison of various immobilized methods

Matrix	Efficiency/%	Immobilized method	Efficiency/%
2% Karaya gum	5.7	Karaya gum + Biomass	68.2
2% AS	24.4	2% AS + Biomass	71.4
4% PVA + 1% AS	19.6	4% PVA + 1% AS + Biomass	76.1
5% PVA + 1% AS	20.0	5% PVA + 1% AS + Biomass	74.9
5% Gelatinum + 1% AS	20.3	5% Gelatinum + 1% AS + Biomass	86.3

Adsorptive conditions: Pt^{4+} initial concentration (C_i) = 50 mg/L, Adsorbent (matrix or immobilized biomass) concentration (C_b) = 2.0 g/L, pH 2.0, 30℃, 60 min. AS: Alginate sodium

2.2 固定化菌体的预处理

据报道^[12,14],对固定化菌体进行交联处理或其他化学处理可以增强其机械强度和吸附金属的能力。试验分别用不同浓度的甲醛、戊二醛、NaOH 和 HCl 浸泡过夜处理固定化菌体,然后用蒸馏水漂洗 3 次后作吸附 Pt^{4+} 的实验。结果(表 2)表明,固定化菌体经预处理后吸附 Pt^{4+} 的能力却都有不同程度的下降。其他研究者也有类似的报道,例如 Pethkar 等人^[12]用多种物理和化学的方法预处理芽枝状枝孢霉(*Cladosporium adosporioides*)菌体珠,发现只有用二甲基亚砜预处理的可提高其对 Au 离子的吸附率,其它的方法均使其吸附率下降。强酸、强碱预处理和交联反应的强酸强碱环境破坏吸附剂中起吸附作用的多糖,可能是使吸附剂吸附金属能力下降的主要原因^[15]。以下试验所用的固定化菌体均未作处理。

表 2 预处理对固定化菌体吸附 Pt^{4+} 的影响

Table 2 Effect of pretreatment on immobilized XP05 biomass adsorbing Pt^{4+}

Treatment	Efficiency/%	Treatment	Efficiency/%
Untreated	86.3	5% Formaldehyde	79.8
0.05 mol/L NaOH	62.3	1% Glutaraldehyde	81.8
0.1mol/L NaOH	56.8	2.5% Glutaraldehyde	85.7
0.1mol/L HCl	83.1	5% Glutaraldehyde	85.6
0.05mol/L HCl	83.8	0.2 mol/L HCl	77.6

Adsorptive conditions: $C_1 = 50 \text{ mg/L}$, $pH 2.0$, $C_0 = 2.0 \text{ g/L}$, 30°C , 60 min

2.3 pH 值的影响

许多研究表明,吸附系统的 pH 值是影响菌体吸附金属的重要因素。溶液的 pH 值不仅影响菌体表面功能基团的解离状况,而且影响溶液中金属离子的存在形式。Brierley 等人^[11]用 MRA(一种金属去除剂)回收 Pt^{4+} ,溶液的 pH 值为 3.7,而吴锦远等人^[17]用纤维素基磁性聚脲胺树脂吸附 Pt^{4+} ,吸附系统的 pH 值为 1.8。游离的 XP05 菌体吸附 Pt^{4+} 的最适 pH 值为 2.0。为了确定固定化菌体吸附 Pt^{4+} 的最适 pH 值,将 Pt^{4+} 溶液调至不同的 pH 值进行吸附试验。结果(图 1)表明,固定化 XP05 菌体吸附 Pt^{4+} 的最适 pH 为 1.5,随着溶液 pH 值的提高吸附率明显下降。这是由于固定化菌体上的羧基和胺基电离产生较多的带负电荷的基团,使固定化菌体减少了与 $PtCl_6^{4-}$ 结合的带正电荷的基团数,同时由于 $pH > 3$ 时, H_2PtCl_6 的解离作用受抑制,因此吸附量下降。说明该固定化菌体适于从酸性溶液中回收 Pt。

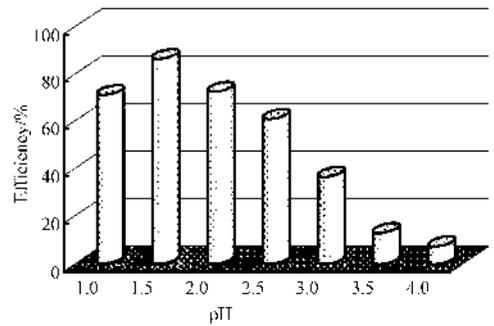


图 1 pH 值对固定化 XP05 菌体吸附 Pt^{4+} 的影响

Fig.1 Effect of pH values on immobilized XP05 biomass adsorbing Pt^{4+}

2.4 吸附时间的影响

在 Pt^{4+} 起始浓度 50 mg/L 、固定化菌体浓度 2.0 g/L 、 $pH 1.5$ 和 30°C 的条件下振荡吸附 10、20、30、45、60、90 和 120 min,结果吸附率分别为 47.4%、56.9%、65.5%、82.8%、86.3%、93.6% 和 100%,即吸附 120 min 吸附率达最大(100%)但在最初的 10 min 内吸附率就达 47.4%。一般待去除或回收金属的废液、废水,其容积大而金属离子含量低,因此,从大规模工业应用的观点来看,微生物吸附金属的速率是一个重要的参数。固定化 XP05 菌体吸附金属的速率虽然不如其游离菌体快(在最初的 8 min 内,吸附率可达最大吸附率的 78.1%),但对 Pt^{4+} 的吸附仍是一个快速的过程,这一特性有利于实际应用。

2.5 固定化菌体浓度的影响

在 Pt^{4+} 起始浓度 50 mg/L 、 $pH 1.5$ 、 30°C 和不同的固定化菌体浓度下吸附 60 min。结果(图 2)表明,吸附量与固定化菌体的浓度呈负相关,当固定化菌体浓度为 0.5 g/L 时,吸附量最大为 27.9 mg/g ,但吸附率与固定化菌体浓度呈正相关,当固定化菌体浓度为 4 g/L 时,吸附率达 100%,说明要从 Pt^{4+} 起始浓度 50 mg/L 的溶液回收铂,用 4 g/L 的固定化菌体浓度已足够。上述的结果与无根根霉(*Rhizopus arrhizus*)废菌丝体吸附 Zn^{2+} ^[16]和固定化芽枝状枝孢霉菌体珠吸附 Au^[12]的结果相似。说明在一定的金属离子浓度下,随着吸附剂浓度的提高,金属离子被吸附剂吸附的量越多,即吸附率越高,但单位吸附剂所吸附的金属离子量则减少,因此吸附量降低。

2.6 Pt^{4+} 起始浓度的影响

用不同起始浓度的 Pt^{4+} 溶液进行吸附试验。结果(图 3)表明,在 Pt^{4+} 起始浓度 $50 \sim 250 \text{ mg/L}$ 范围内,固定化菌体对 Pt^{4+} 的吸附量与 Pt^{4+} 浓度成线性关系。

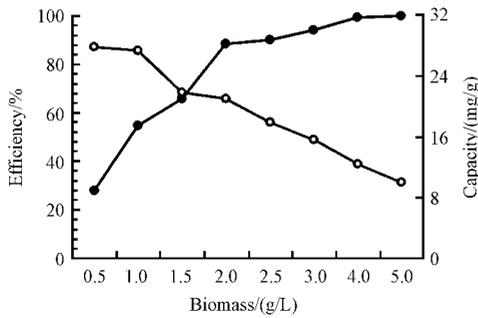
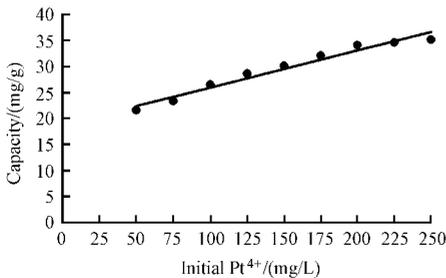


图2 固定化菌体浓度对吸附作用的影响

Fig.2 Effect of immobilized biomass concentration on adsorption of Pt^{4+}

● Efficiency ; ○ Capacity

图3 Pt^{4+} 起始浓度对固定化菌体吸附 Pt^{4+} 的影响Fig.3 Effect of initial Pt^{4+} concentration on immobilized XPO5 biomass adsorbing Pt^{4+}

一个好的生物吸附过程模型不仅有助于分析和解释生物吸附的实验数据,而且可以正确地估计吸附条件变化的影响,以确定最佳的吸附条件,进行正确的工业设计。黄单胞菌^[18]和黄孢展齿革菌丝球^[19]吸附 Pb^{2+} 可用 Langmuir 方程描述,固定化芽枝状枝孢霉菌体珠吸附 Au^{3+} 过程符合 Freundlich 模型^[12]。纤维素基磁性聚脲胺树脂吸附 $PtCl_6^{2-}$ 和 $AuCl_4^-$,符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程^[17]。为了求得吸附量与吸附平衡时 Pt^{4+} 浓度之间的关系,分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程式来拟合实验数据,并采用最小二乘法求得 Langmuir 和 Freundlich 方程的各种参数,见表 3。

表3 Langmuir 和 Freundlich 模型的参数值

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich models

Models	Parameters	Relativity (r^2)	Fitting equation
Langmuir	$Q_{max} = 37.037 \text{ mg/g}$ $b = 0.072$	0.996	$Ce/Q = 0.387 + 0.027Ce$
Freundlich	$k = 14.791$ $n = 6.135$	0.895	$\ln Q = 2.694 + 0.163 \ln Ce$

从拟合的相关系数 r (表 3) 表明,固定化 XPO5

菌体吸附 Pt^{4+} 可用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程来描述。说明固定化 XPO5 菌体吸附 Pt^{4+} 是一种化学的、平衡的和可饱和的机制^[18],同时也是一种吸附部位的能量以指数分布、表面不均匀和静态的(Immobile)吸附作用^[12]。

2.7 固定化菌体从废铂催化剂处理液中回收铂的试验

在 pH 2.0、固定化菌体浓度 4.0 g/L、30℃、废铂催化剂处理液的 Pt^{4+} 浓度分别为 111.76 mg/L 和 55.9 mg/L 的条件下吸附 60 min,固定化 XPO5 菌体对 Pt^{4+} 的吸附率分别为 74.9% 和 79.53%,吸附量分别为 20.94 mg/g 和 11.11 mg/g。

2.8 固定化菌体的洗脱试验

固定化菌体是否可重复使用,在于能否找到一种合适的洗脱剂及洗脱条件。为此,试验比较了 6 种洗脱剂。除 EDTA 为饱和溶液外,其他洗脱剂的浓度均为 0.5 mol/L,洗脱时间为 60 min。结果表明, HCl、 HNO_3 、硫脲、EDTA、尿素和 HAC 的洗脱率分别为 98.7%、98.6%、97.5%、75.8%、73.5% 和 61.9%。

用不同浓度的 HCl 作洗脱剂探讨洗脱剂浓度的影响。结果 HCl 浓度为 0.05、0.10、0.25、0.50、0.75 和 1.00 mol/L 时,洗脱率 86.8%、89.1%、93.3%、98.6%、94.3% 和 72.3%,即 HCl 浓度在 0.5 mol/L 以下时,洗脱率随 HCl 浓度的提高而提高,但当 HCl 浓度大于 0.5 mol/L 时,洗脱率有所下降。用酸性洗脱剂效果较好,可能是在酸性溶液中由于 H^+ 、 H_3O^+ 离子与固定化菌体细胞壁上带正电荷的结合位点竞争结合 $PtCl_6^{2-}$,使得吸附在菌体上的铂被洗脱下来。用浓度较高的 HCl 溶液洗脱菌体所吸附的铂时, HCl 可能使吸附剂上更多的功能基团暴露出来,而与 $PtCl_6^{2-}$ 结合,影响了洗脱效果。

为了探讨洗脱时间的影响。试验用 0.5 mol/L HCl 洗脱固定化菌体吸附的 Pt^{4+} ,洗脱 5、15、30、60 和 90 min,结果洗脱率分别为 49.1%、72.4%、86.2%、98.7% 和 98.8%,说明洗脱速度很快。

2.9 固定化菌体的重复使用

为了考察生物吸附剂的使用寿命,将洗脱后的固定化菌体用蒸馏水洗涤,然后再次吸附。结果(表 4)表明,吸附剂重复使用 4 次,其吸附效果依然比较好,吸附率达 77.6%,重复使用至第 5 次吸附率才明显下降。其重复使用寿命与经甲醛-碱处理的黄孢展齿革菌丝球相当^[19],比固定化芽枝状枝孢霉菌体

的长^[12]。固定化芽枝状枝孢霉菌体吸附金,用1 mol/L的硫脲或0.2 mol/L的氰化钠-乙醇溶液洗脱,洗脱率达99%,但洗脱后的固定化菌体则不能再用于吸附金。

表4 固定化菌体的重复使用

Table 4 The reapplication of immobilized biomass

Cycle	Efficiency/%	Capacity/(mg/g)	Desorption/%
1	84.2	21.0	98.8
2	81.9	20.5	98.9
3	80.2	20.0	99.2
4	77.6	19.4	99.4
5	70.5	17.6	99.2
6	62.4	15.6	99.1

2.10 固定化菌体的动态吸附和动态洗脱

金属溶液的浓度、流速、pH值以及吸附系统的温度等都会影响填充床中固定化菌体吸附金属的能力。当Pt⁴⁺溶液分别以1.2 mL/min和1.7 mL/min的流速流经吸附柱时,其动态吸附的参数和结果如表5和图4所示。

表5 不同流速下动态吸附过程的参数和结果

Table 5 The result and parameter of dynamic adsorption under different flow rates

Flow rate/(mL/min)	t_b /min	t_∞ /min	Q_b /(mg/g)	Q_∞ /(mg/g)
1.2	150	330	17.3	24.7
1.7	90	230	15.3	24.3

Adsorptive conditions: $C_i = 50$ mg/L, pH 1.5, 30°C, immobilized biomass 1.85 g (dry weight)

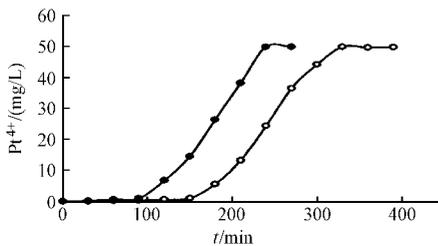


图4 不同流速下的动态吸附曲线

Fig.4 The curves of dynamic adsorption under different flow rates

由图4可知,流速加快,穿透时间(出口浓度达到1 mg/L的时间)缩短,穿透吸附量减小。在实际应用中,总是希望达到穿透之前的废水处理量能够尽可能的多。但流速如果太慢,柱内的液体的返流及纵向混合严重,使操作时间延长。故应对流速做适当控制,使整个填充床得到充分利用。

用流速为1.5 mL/min的0.5 mol/L HCl洗脱被吸附在固定化菌体上的铂,得到如图5所示的洗脱

曲线。

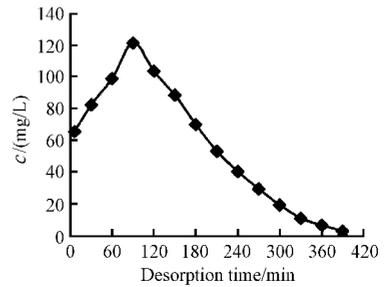


图5 固定化XP05菌体吸附Pt⁴⁺后的动态洗脱曲线

Fig.5 The curve of dynamic desorption

从图5中可见,在最初的90 min内,洗脱液中的Pt⁴⁺浓度随着洗脱时间的延长而提高,90 min时达到最大值121.3 mg/L,90 min后则随着洗脱时间的延长而降低。该洗脱作用是一个较快的过程。

3 小结

固定化XP05菌体对Pt⁴⁺的吸附特性是XP05菌体和固定化基质的吸附特性的综合结果。固定化XP05菌体吸附Pt⁴⁺的特性与游离菌体的有些不同,例如固定化XP05菌体吸附Pt⁴⁺的最适pH值为1.5,比游离菌体(最适pH值2.0)的降低了0.5,对Pt⁴⁺的吸附速率比游离菌体的慢一些,吸附能力比游离菌体(64.4 mg/g)的低。但与游离菌体一样,固定化菌体对Pt⁴⁺的吸附受溶液的pH值、菌体浓度、Pt⁴⁺起始浓度等的影响。固定化菌体吸附Pt⁴⁺也是一种快速和可逆的过程。在分批实验中,固定化XP05菌体吸附量为35.2 mg Pt⁴⁺/g;在填充床反应器中的饱和吸附量达24.7 mg Pt⁴⁺/g;用固定化菌体从废铂催化剂处理液回收铂,吸附量为20.9 mg/g。固定化XP05菌体经4次吸附-解吸循环后吸附率仍达78%,说明该固定化菌体有较好的应用前景。

REFERENCES(参考文献)

- [1] Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 1997, **44**: 301-316
- [2] Kraatochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 1998, **16**(7): 291-300
- [3] WANG J K(王建龙), HAN Y J(韩英健), QIAN Y C(钱易). Advance in the microbial sorption of metal ions. *Microbiology*(微生物学通报) 2000, **27**(6): 449-452
- [4] LIU Y Y(刘月英), FU J K(傅锦坤), CHEN R(陈平) et al. Studies on biosorption of Au³⁺ by *Bacillus megaterium*. *Acta Microbiologica Sinica*(微生物学报) 2000, **40**(4): 425-429

- Au^{3+} -adsorption by mycelial waste of *Streptomyces aureoacienes*. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(20):1709-1712
- [6] FU J K (傅锦坤), LIU Y Y (刘月英), GU P Y (古萍英) *et al.* Spectroscopic characterization on the biosorption and bioreduction of $Ag(I)$ by *Lactobacillus* sp. A09. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2000, **16**(9):779-782
- [7] LIU Y Y (刘月英), FU J K (傅锦坤), LI R Z (李仁忠) *et al.* Studies on biosorption of Pd^{2+} by bacteria. *Acta Microbiologica Sinica* (微生物学报), 2000, **40**(5):535-539
- [8] Liu Y Y, Fu J K, Zhou Z H *et al.* A study of Pt^{4+} -adsorption and its reduction by *Bacillus megaterium*. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2000, **16**(3):246-249
- [9] Ting Y P, Sun G. Comparative study on polyvinyl alcohol and alginate for cell immobilization in biosorption. *Water science & Technology*, 2000, **42**(5-6):85-90
- [10] Texier A C, Andrès Y, Cloirec Le. Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by an immobilized bacterial biomass. *Water Science & Technology*, 2001, **42**(5-6):91-94
- [11] Briery J A, Vance D B. Recovery of precious metals by microbial biomass. Biohydrometal, Proceedings of international symposia. 1987 (Pub, 1988), pp.477-485
- [12] Pethkar A V, Paknikar K M. Recovery of gold from solutions using *Cladosporium cladosporioides* biomass beads. *Journal of Biotechnology*, 1998, **63**:121-136
- [13] CAI S X (蔡树型), HUANG Q (黄超). Analysis of Precious metals. Beijing Metallurgical Industry Press (冶金工业出版社), 1984
- [14] Kapoor A, Viraraghavan T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 1998, **12**(2):91-95
- [15] CHEN M (陈旻), GAN Y R (甘一如). Biosorption of heavy metal. *Chemical Industry and Engineering* (化学工业与工程), 1999, **16**(1):19-25
- [16] Fourest E, Roux J C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, **37**:399-403
- [17] WU J Y (吴锦远), YANG C X (杨超雄). Studies on cellulose-based magnetic poly amidoxime adsorbents II. Adsorption kinetics of BMAO for noble-metal complex anions. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术), 1998, **6**(2):45-56
- [18] Morron M L, Ben O N, Gonzalez M T *et al.* *Myxococcus xanthus* biomass as biosorbent for lead. *Journal of Applied Microbiology*, 1998, **84**:63-67
- [19] WU X (吴涓), LI Q (李清彪), DENG X (邓旭) *et al.* Studies on biosorption of Pb^{2+} by *Phanerochaete chrysosporium*. *Acta Microbiologica Sinica* (微生物学报), 1999, **39**(1):87-90

Recovery of Platinum with Immobilized *Citrobacter freudii* XP05 Biomass

HU Hong-Bo¹ LIU Yue-Ying^{1*} FU Jin-Kun² XUE Ru² GU Ping-Ying²

(¹ School of Life Sciences, ² School of Chemistry & Chemistry Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The objective of this work was to develop a valuable adsorbent for recovery of platinum by studying the properties of Pt^{4+} -adsorption with immobilized *Citrobacter freudii* XP05 biomass. Five methods for immobilization of *Citrobacter freudii* XP05 biomass were compared. The method with gelatin-alginate sodium as entrapment matrix was considered to be the optimal. Spherical and uniform beads were produced and the SEM micrograph indicated that the cell of strain XP08 were uniformly dispersed within the matrix. The adsorption of Pt^{4+} by immobilized XP05 biomass was affected with adsorptive time, pH value of the solution, immobilized biomass concentration, Pt^{4+} initial concentration. The adsorption was a rapid process. The optimal pH value for Pt^{4+} adsorption was 1.5, and its adsorptive capacity increased linearly with increasing Pt^{4+} initial concentrations in the range of 50~250 mg/L. The experimental data could be fitted to Langmuir and Freundlich models of adsorption isotherm. The adsorptive capacity reached 35.2 mg/g under the conditions of 250 Pt^{4+} mg/L, 2.0 g/L immobilized biomass, pH 1.5 and 30°C for 60 min. 98.7% of Pt^{4+} adsorbed on immobilized biomass could be desorbed with 0.5 mol HCl/L. The characteristics of dynamic adsorption and desorption of immobilized XP05 biomass in packed-bed reactor were investigated. The saturation uptake was 24.66 mg Pt^{4+} /g under the conditions of flow rate 1.2 mL/min, pH 1.5, 50 mg Pt^{4+} /L and 1.85 g biomass (dry weight). Adsorptive efficiency of Pt^{4+} by the immobilized XP05 biomass was above 78% for 4 cycles of adsorption and desorption.

The recovery of platinum from waste platinum catalyst was studied. The adsorptive capacity was 20.94 mg Pt^{4+} /g immobilized biomass under the conditions of 4.0 g/L immobilized XP05 biomass, 117.76 mg Pt^{4+} /L and pH 1.5 for 60 min. The immobilized XP05 biomass is potentially applicable to the recovery of platinum from waste and wastewater containing platinum.

Key words biosorption, immobilized biomass, *Citrobacter freudii*, platinum

Received: 01-19-2003

This work was supported by Grant from NSF (No. 29876026).

* Corresponding author. Tel 86-592-5916401; Fax 86-592-2186392; E-mail: liuying6401@xmu.edu.cn

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 http://journals.im.ac.cn