

吸附金 (Au^{3+}) 的真菌筛选

黄淑惠

(中国科学院微生物研究所, 北京)

摘要 通过筛选获得 3 株吸附 Au^{3+} 能力较强的真菌。对其中一株芽枝状枝孢 (*Cladosporium cladosporioides* AS 3.3995) 进行了吸附 Au^{3+} 的条件研究。结果表明, 溶液的 pH 值、温度、时间和 Au^{3+} 的浓度对菌的吸附作用有影响。最适 pH 为 5 以下, 温度在 30—50℃ 之间。该菌的最大吸附量为 140 $\text{mgAu}^{3+}/\text{g}$ (干细胞)。电镜观察表明, Au^{3+} 在细胞壁的表面上慢慢地还原为不溶的元素金 (Au^0), 并沉积在细胞壁和菌丝的横隔上。

关键词 芽枝状枝孢; 吸附条件; 金 (Au^{3+})

从溶液中回收金、银等贵金属的方法有活性碳吸附、离子交换、化学沉淀、电解和溶剂抽提法等。但当溶液中含量低到几百 ppm 时, 用上述回收方法是不经济的。目前还没有更好

的办法来回收。含金、银等贵金属的废液如: 氰化液、氯化液、王水液等^[1], 用氰化法直接浸金

电镜切片由本所技术室谢加懿等同志完成, 特此致谢。

的氯化液经锌粉置换后,其尾液中金的含量通常有几百 ppm。虽然这些废液中含量很低,但排放量大,若用有效的、经济的方法加以回收,也能增加金的产量。有些微生物的类群能从溶液中吸附和沉淀金属离子。一定的微生物对不同的金属离子显示了不同程度的亲和力,有可能回收单一的金属离子^[2]。此外,由于死的细胞也具有活细胞一样的吸附能力,所以将细胞杀死,经一定的方法加工处理后,具有一定的硬度、粒度,在水中有一定的稳定性,从而可以克服活细胞固有的某些缺点,便于贮存、运输和重复使用^[3]。而且,有可能选用某些发酵工业和制药工业废弃的微生物细胞来制备。因此,利用微生物吸附金的能力,有可能开发廉价、有效的新型生物吸附剂。为了获得吸附 Au^{3+} 能力较强的菌,我们测定了 40 株真菌的吸附能力。本文报道实验的初步结果。

材料和方法

(一) 菌种

供筛选的菌有 25 株由本所菌种保藏室提供,其它来源有 15 株。所筛菌株主要是曲霉、青霉和枝孢属等。

(二) 培养基及菌体制备

1. 固体培养基: 马铃薯-葡萄糖琼脂斜面(PDA)。

2. 液体培养基: 马铃薯汁 1000 ml, 葡萄糖 20 g, 调 pH 至 6.2, 分装 50 ml/250 ml 三角瓶, 1 kg/cm² 灭菌 30 分钟。

3. 菌体制备: 从培养 7 天的斜面上挑取孢子和菌丝体转入液体培养基中。在旋转摇床(150 r/min)上, 30℃ 培养 6 天。过滤收集菌体, 用蒸馏水洗三次, 滤纸吸干, 置 60℃ 烘 10 小时, 冷却研磨, 放 4℃ 冰箱待用。

(三) Au^{3+} 的溶液和微生物吸附试验

1. HAuCl_4 溶液购自北京矿冶研究院分析室, Au^{3+} 的浓度为 1000 ppm, 4℃ 冰箱存放, 使用时用脱离子水稀释至所需浓度。

2. 微生物的吸附试验: 准确称取 10 mg 干细胞, 放入 10 × 1.5 cm 的试管内。加入 2 ml

含 Au^{3+} 200 ppm 的溶液, 置摇床上吸附 30 分钟后, 用混合纤维素酯微孔(孔径 0.45 μm)滤膜过滤, 取清液分析残留的 Au^{3+} 。

(四) 分析方法

1. 用乙基紫比色法^[4]测定 Au^{3+} 。

2. 用 Backeman pH 计测 pH 值。

3. 干细胞对 Au^{3+} 的吸附率和吸附量的计算式:

Au^{3+} 的吸附率(%)

$$= (\text{初浓度} - \text{终浓度}) / \text{初浓度} \times 100\%$$

$$\text{Au}^{3+} \text{ 的吸附量 (mg/g)} = \text{溶液的体积} \times (\text{初浓度} - \text{终浓度}) / \text{细胞干重}$$

(五) 电镜观察

载金细胞样品的准备: 过滤收集培养好的菌丝体, 用蒸馏水洗净, 滤纸吸干。称取 40 mg 的湿菌体, 悬浮在 4 ml 含 200 ppm Au^{3+} 的溶液中, 摇床上培养 1 小时。取上清液测定, 待溶液的金被完全吸附后, 弃去上清液。再加入上述含 Au^{3+} 溶液 4 ml, 重复上述操作。去上清液, 用无离子水洗菌 3 次。把载金的菌体置 4℃ 冰箱 2 天。

电镜切片的制作: 载金的细胞和对照细胞用 2.5% 的戊二醛固定, 乙醇脱水, 环氧树脂包埋, 不染色。用日立 H-500 型透射电镜观察。

结果与讨论

(一) 菌株筛选

以常用的吸附剂活性炭和离子交换树脂 IRA-400 作对照。从所测定的菌株中获得了 3 株吸附能力较强的菌(表 1)。

由表 1 可见, 以上这 3 株真菌的吸附能力与活性炭相近, 而略高于离子交换树脂 IRA-400。选择芽枝状枝孢(AS 3.3995)作为进一步试验的菌株。

(二) 芽枝状枝孢(AS 3.3995)的吸附条件试验

1. 溶液的 pH 对吸附作用的影响: 用 0.1 mol/L 的 NaOH 将溶液调至不同的 pH 值, 其它作法同菌株筛选中吸附率的测定。试验结果(图 1)表明, 此菌吸附 Au^{3+} 的最适 pH 值

表 1 3 株吸附 Au^{3+} 能力较强的真菌

菌 株	吸附前含 Au^{3+} (ppm)	吸附后含 Au^{3+} (ppm)	吸附率 (%)	吸附量 (mg Au^{3+} /g 干细胞)
芽枝状枝孢 <i>Gladosporium cladosporioides</i> (AS3.3995)	200	1.7	99.2	39.6
构巢曲霉 <i>Aspergillus nidulans</i> (AS3.3915)	200	7.0	96.5	38.6
少刺青霉 <i>Penicillium spinulosum</i> (AS3.149)	200	8.5	95.0	36.4
离子交换树脂 IRA-400	200	25.6	87.2	34.8
活性炭(60目)	200	6.0	97.0	36.8

是 5 以下, 吸附率都在 97% 以上。当溶液的 pH 值大于 5, 随着 pH 值的升高, 吸附率明显降低, pH 为 6, 吸附率为 83.6%, pH 为 9, 吸附率只有 62.5%。而 pH 值低于 1, 也不影响吸附作用。据报道^[2]藻类细胞吸附 Au^{3+} 的最适 pH 是 3。而两种常用的吸附剂: 离子交换树脂的最适 pH 值是 5—6; 活性炭的最适 pH 值是 8—9。因此, AS 3.3995 更适用于从低 pH 值的含 Au^{3+} 废液中回收 Au^{3+} 。以下试验在 pH 2 的条件下进行。

2. 吸附时间和吸附率的关系: 试验结果见图 2。从图 2 可看出, 该菌吸附 Au^{3+} 的速度

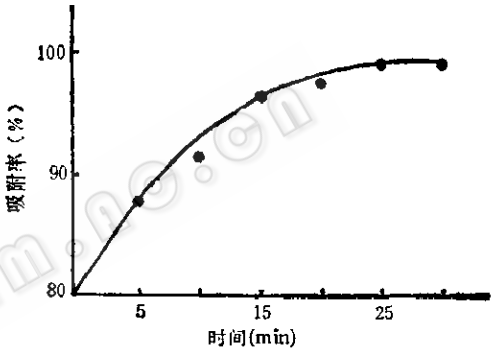


图 2 AS 3.3995 菌吸附作用和时间

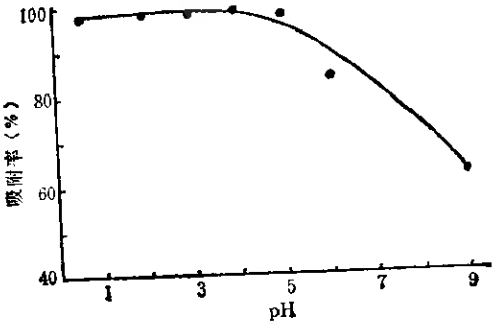


图 1 pH 对 AS 3.3995 吸附 Au^{3+} 的影响

是很快的。细胞和含 Au^{3+} 的溶液接触 5 分钟, 吸附率达到 87.5%。随着时间的延长, 吸附率增加较慢, 这说明主要是物理吸附作用。

3. Au^{3+} 的浓度对吸附作用的影响: AS 3.3995 菌吸附作用的速度与 Au^{3+} 的浓度呈反

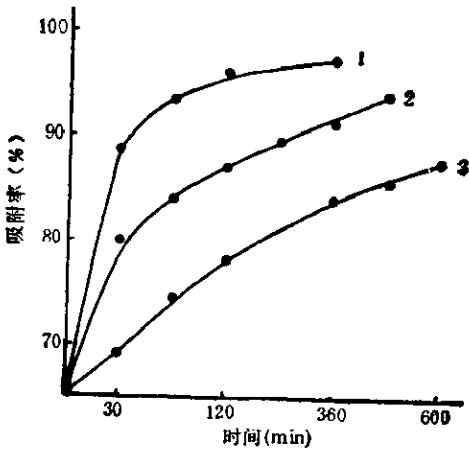


图 3 Au^{3+} 的浓度对吸附作用的影响
1. 200 ppm, 2. 400 ppm, 3. 800 ppm

比(图 3), 浓度越低, 吸附的速度越快。在所试验的最高浓度为 800 ppm 时, 经 10 小时之后, 该菌对 Au^{3+} 的最大吸附量为 140 mg/g (干细胞)。

4. 温度对吸附作用的影响: 试验是在恒温水浴摇床上, 不同温度下进行的。结果表明, 温度在 30—50℃ 时, 对吸附作用没有影响, 低于 20℃, 吸附率略有降低。

(三) 电镜观察结果

经电镜观察(图版 I), 载金和对照的菌丝体切片差别极明显。 Au^{3+} 被细胞吸附后, 缓慢还原为不溶的元素金, 主要沉积在细胞壁表面以及菌丝体的横隔, 还有一些沉积在细胞的周围。这与用藻类或细菌吸附 Au^{3+} 的情形相似^[2,5]。在试验中观察到, 当菌体吸附了 Au^{3+} , 干燥放置一段时间后, 肉眼可见从菌体上脱落下来的金粒。根据 Gee 等^[6]用视屏显微镜和光学显微镜观察, 元素金在藻类细胞表面形成结晶的过程表明, 开始, 金的结晶在细胞表面形成一层膜, 用振动和刷子都不能使这种结晶和

细胞分离。随着时间的延长, 结晶逐渐长大, 较大的结晶则很容易从细胞上脱落。这就有可能逐渐形成肉眼可见的金粒。

参 考 文 献

1. 孙 毅: 金银冶金, 冶金工业出版社, 北京, 422 页, 1986 年。
2. Nural Kuyucak and Bohumil Volesky: In *Biohydrometallurgy, Proceedings of the International Symposium, Warwick*, (ed. Norris Paul R. and Donp Kelly) P. 453—464, 1987.
3. Brierley J A et al.: United States Patent, 4,690,894, 1987.
4. 冶金工业部北京矿冶研究院编: 矿石及有色金属分析法, 644 页, 科学出版社, 1963 年。
5. Benjamin Greene, et al.: *Environ. Sci. Technol.*, 20: 627—632, 1986.
6. Gee A R: In *Biohydrometallurgy Proceedings of the International Symposium, Warwick*, (ed. Norris P.R. and Donp Kelly) P. 437—451, 1987.