# 大肠杆菌吸附某工业废水中 Pt(IV)、Pd(II)的研究

何 佳[1]，赵文雅[1]，何 敏[1]，刘新星[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：**为了对云南某厂废水中的铂族金属 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)进行吸附回收，将大肠杆菌 *E.coli* 做为吸附剂，探讨其在较适工艺条件下的吸附率，并结合 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)的纯溶液吸附来探索 *E.coli* 对废水中铂族金属的吸附特性。Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)纯溶液吸附实验表明，*E.coli* 对两者吸附能力相当，吸附率分别为 96.66%、97.68%；而在工业废水中，*E.coli* 对 Pt(Ⅳ)的吸附率仅为 19.5%，Pd(Ⅱ)的吸附率仍有 97.20%。用 SPSS 软件对工业废水吸附结果进行显著性分析，综合吸附量、吸附率，可认为废水中存在的大量贱金属对 Pd(Ⅱ)的吸附没有产生影响，*E.coli* 对 Pd(Ⅱ)表现除了较高的选择吸附性；双相 Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)溶液吸附实验也表现出了相似的结果。可见在 Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)共存的溶液中，*E.coli* 对 Pd(Ⅱ)具有较高选择吸附性。

**关键词：**生物冶金；大肠杆菌 *E.coli*；工业废水；吸附；Pt(Ⅳ)；Pd(Ⅱ)
**中图分类号：**TF833，TF836 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2015)S1-0152-05

## Adsorption of Pt(IV) and Pd(II) in Industrial Wastewater by *Escherichia coli*

HE Jia[1], ZHAO Wenya[1], HE Min[1], LIU Xinxing[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:** To recover the platinum group metal Pt(IV) and Pd(II) in the waste water of a factory in Yunnan Province, the *E.coli* was used as adsorbent to investigate the adsorption rate under better conditions and adsorption of pure Pt(IV), Pd(II) solution were used to explore the adsorption characteristics of *E.coli* on the platinum group metals in wastewater. Pure Pt(IV) and Pd(II) solution adsorption experiments showed that two adsorption capacity of *E.coli* is equal, and the adsorption rate was 96.66% and 97.68% respectively; in industrial wastewater, the adsorption rate of *E.coli* on Pt(IV) was 19.5%, and the adsorption rate of Pd(II) was still 97.20%. Analysis results of the adsorption results of industrial wastewater using SPSS software showed the adsorption of Pd(II) was not affected by the presence of a large number of base metals in wastewater, and the *E.coli* shows Pd(II)-selective sorption behavior; the similar results were also demonstrated by Pt(IV)-Pd(II) solution adsorption experiments. In the solution of Pt (IV)-Pd (II), the *E.coli* has a high Pd(II)-selective adsorption property.

**Key words:** biological metallurgy; *Escherichia coli*; industrial wastewater; adsorption; Pt(IV); Pd(II)

---

收稿日期：2015-08-28
基金项目：中国博士后科学基金(2013M531814)；中国博士后科学基金(2015T80880)；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(SKL-SPM-201508)；国家自然科学基金项目(51104189)。
第一作者：何 佳，男，硕士研究生，研究方向：微生物吸附贵金属。E-mail：1522921765@qq.com
*通讯作者：谢建平，男，在站博士后，副教授，研究方向：环境微生物。E-mail：whitewolf1101@qq.com

在贵金属中，铂族金属与人们熟知的金(Au)、银(Ag)相比，其发现及应用历史短、产量小、资源少且非常集中，因此，也将铂族金属称为“稀有贵金属”。由于铂族金属拥有诸多优良的物化性质，因此应用于众多领域[1]。例如，催化领域[2]，多用于化学化工、合成催化、石油化工、燃料电池的催化电极等；玻璃纤维工业[3]，常用铂铑合金制造融化玻璃的坩埚、玻纤制造中的漏板、喷嘴及熔池内衬等；微电子材料[4]；医用材料、饰品、投资[5]等。随着生产发展的需要，铂族金属的用途越来越广泛、需求量越来越大。然而，我国铂族金属资源相对较少，储量仅为 324 t，约占全球储量的 0.48%[6]。鉴于相关产业产生的废水中含有铂族金属，因此，从中回收这些铂族金属具有重要的经济和社会意义。

从二次资源中去除重金属或回收铂族金属，传统的方法有化学沉淀法、电解法、离子交换法和溶剂萃取法等。但这些方法存在着铂族金属还原反应不彻底，运行费用较高、试剂消耗大以及能耗大[7-8]，易造成二次污染[7]等缺点。而生物吸附技术在处理重金属污染和回收铂族金属方面被认为具有有广阔的前景。关于铂族金属的生物吸附，特别是微生物吸附，是近年来新发展起来的一种高效回收金属的方法[9]，国内外已有大量报道。例如，Ramakul 等人[10]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。据 Par 等人[11]报道，经聚丙烯胺盐酸(PAH)修饰的 *E.coli*(大肠杆菌)对 Pd(Ⅱ)离子的吸附效果也显著增强，修饰前 *E.coli* 对钯离子吸附效果为 141.1 mg/g，经 PAH 修饰后的 *E.coli* 对 Pd(Ⅱ)离子的吸附量达 265.3 mg/g。Song 等人[12]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，其对钌(Ru)的吸附量由 34.4 mg/g 增加到 47.1 mg/g。微生物菌种多样性好，来源广泛，且易培养繁殖，短期内能够实现大规模生产。同时方法工艺简单，对设备和资金要求低，不产生二次污染，因而其前景可观[13]。

云南某贵金属精炼厂的生产废液经化学处理后，溶液中仍存在 1.88 mg/L 的 Pt(Ⅳ)和 24.86 mg/L 的 Pd(Ⅱ)，本文针对这一现状，利用 *E.coli* 对其中的 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)进行回收，并结合 *E.coli* 对 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)纯溶液中的吸附结果发现，*E.coli* 能够择性吸附废水中的 Pd(Ⅱ)。原因或与大肠杆菌表面的伯氨基基团有关，具体机理待进一步研究。

## 1　实验部分

### 1.1　实验材料

实验用废水来自云南某贵金属精炼厂的生产废液；实验用菌株为标准 E.coli HBl01 AB93057，购自中国典型培养物保藏中心。培养基配方为：酵母浸膏 5 g/L，蛋白胨 10 g/L，NaCl 10 g/L，pH=7.0，放置在 30℃，180 r/min 振荡速率下的空气振荡器中培养 24 h。细菌计量方法采用离心分离后称量细菌的湿重。

Pt(Ⅳ)纯溶液的配制：将 0.173 g $PtCl_4$ 粉末溶于 200 mL pH 值为 1 的盐酸溶液。制成的 $PtCl_4$ 纯溶液呈黄色透明。用容量瓶定容至 1 L，即配成 Pt(Ⅳ)含量为 100 mg/L 的纯溶液。

Pd(Ⅱ)纯溶液的配制：将 0.167 g $PdCl_2$ 粉末溶于 200 mL 浓度为 10%的盐酸溶液，在 60℃水浴至粉末全溶。制成的 $PdCl_2$ 纯溶液呈棕色透明。用容量瓶定容至 1 L，即配成 Pd(Ⅱ)含量为 100 mg/L $H_2PdCl_4$ 的纯溶液。

Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)混合纯溶液的配制：现照上述方法配制 100 mg/L 的 Pt(Ⅳ)纯溶液，再称量 0.167g $PdCl_2$ 粉末溶于 Pt(Ⅳ)纯溶液，在 60℃水浴至粉末全溶。

### 1.2　吸附实验

本实验中 *E.coli* 对 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)的吸附采用投加模式。本实验需要对某贵金属精炼废水进行二次处理：首先除去废水中的颗粒和固体；其次借助一种物理方法除去固体的有机物，悬浮物和残余的有机试剂和化合物都会被除去，再次除去残留的消毒剂(如氯气)。取 1 L 处理后的废水、Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)纯溶液，用 HCl 和 NaoH 调节体系的 pH，将 10 g 湿重的 *E.coli* 菌体加入到溶液中，于恒定温度下，利用恒速数显搅拌器进行吸附实验，吸附吸附完成后离心分离，测定吸附后液中 Pd(Ⅱ)和 Pt(Ⅳ)的含量，计算 *E.coli* 对 Pd(Ⅱ)和 Pt(Ⅳ)的吸附率 $R$ 和吸附量 $Q$：

$$R=(c_0-c)/c_0\times 100\% \quad (1)$$

式中，$c_0$ 和 $c$ 分别为为初始溶液和样品溶液中的 Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)浓度（mg/L）。

$$Q=(c_0-c)v/m \quad (2)$$

式中，$v$ 表示溶液体积, L；$m$ 为初始 *E.coli* 湿重，g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 *E.coli* 对纯溶液中的 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)的吸附

吸附前后纯溶液中的 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)含量用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分析，结果如表 1 所示。

**表 1 吸附前后纯溶液中铂、钯含量**

**Tab.1 The Pt、Pd content in pure solution before and after adsorption**

| 元素种类 | 吸附前含量 /(mg/L) | 吸附后含量 /(mg/L) | 吸附率 /% | 吸附量 /(mg/g) |
|---|---|---|---|---|
| Pt | 100 | 3.34 | 96.66 | 9.666 |
| Pd | 100 | 2.32 | 97.68 | 9.768 |

通过对吸附前后 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)的浓度分析可知，在 pH=7、*T*=25℃、湿菌体投放量为 10 g/L 时，*E.coli* 对 Pt(Ⅳ)吸附率最高，吸附率可达 96.66%，吸附量为 9.667 mg/g。与此对应的，Pd(Ⅱ)吸附条件为 pH=1、*T*=25℃、菌浓度为 10 g/L 时，吸附率为 97.68%，吸附量为 9.768 mg/g。*E.coli* 对 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)具有较强且相近的吸附量。

### 2.2 工业废水的全分析

对处理前的废水采用 ICP-AES 进行全分析。废水中元素成分复杂，Al、Fe、K 等贱金属含量较高，其中 Al 的含量达到 4101 mg/L，废水中还含有低浓度 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)，含量分别为 1.882、24.86 mg/L。全分析结果如表 2。

**表 2 工业废水的全分析**

**Tab.2 Element content in industrial waste water**

| 元素 | 含量/(mg/L) | 元素 | 含量/(mg/L) |
|---|---|---|---|
| Al | 4101 | Pb | 3.787 |
| B | 5.233 | Sr | 2.027 |
| Ba | 0.438 | V | 0.627 |
| Ca | 254.2 | Zn | 923.6 |
| Cr | 40.94 | Nb | 0.029 |
| Co | 61.48 | Ti | 0.496 |
| Cu | 49.13 | Zr | 0.031 |
| Fe | 645.3 | Sn | 0.071 |
| K | 2978 | Sb | 0.522 |
| Li | 1.567 | Pt | 1.882 |
| Mg | 89.45 | Pd | 24.86 |
| Mn | 12.45 | Ir | 9.302 |
| Ni | 41.41 | Rh | 0.274 |

对吸附后的废水进行全分析，发现溶液中的 Al、K、Fe 等含量高的元素吸附并没有减少，而 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)的含量均明显减少。吸附后废水的全元素分析如表 3。

**表 3 吸附后工业废水的全分析**

**Tab.3 Element content in industrial wastewater after adsorption**

| 元素 | 含量/(mg/L) | 元素 | 含量/(mg/L) |
|---|---|---|---|
| Al | 4140 | Pb | 3.663 |
| B | 5.073 | Sr | 2.004 |
| Ba | 0.466 | V | 0.619 |
| Ca | 252.4 | Zn | 926.5 |
| Cr | 39.89 | Nb | 0.035 |
| Co | 60.67 | Ti | 0.28 |
| Cu | 47.68 | Zr | 0.021 |
| Fe | 631 | Sn | 0.024 |
| K | 3037 | Sb | 0.571 |
| Li | 1.516 | Pt | 1.515 |
| Mg | 90.65 | Pd | 0.696 |
| Mn | 12.33 | Ir | 9.828 |
| Ni | 41.15 | Rh | 0.249 |

### 2.3 *E.coli* 对工业废水中 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)吸附的显著性分析

为了对比 *E.coli* 对 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)的吸附专一性，用 SPSS 软件对吸附效果进行显著性分析，结果如表 4 所示。

**表 4 吸附效果的显著性分析**

**Tab.4 Significance analysis of adsorption efficiency**

| 元素 | 吸附前 /(mg/L) | 吸附后 /(mg/L) | 吸附量 /(mg/L) | 吸附率 /% | 显著性 *P* |
|---|---|---|---|---|---|
| Al | 4101 | 4140 | -39 | -0.95 | 0.041 |
| B | 5.233 | 5.073 | 0.16 | 3.06 | 0.046 |
| Ba | 0.438 | 0.466 | -0.028 | -6.39 | 0 |
| Ca | 254.2 | 252.4 | 1.8 | 0.71 | 0.003 |
| Cr | 40.94 | 39.89 | 1.05 | 2.56 | 0 |
| Co | 61.48 | 60.67 | 0.81 | 1.32 | 0.256 |
| Cu | 49.13 | 47.68 | 1.45 | 2.95 | 0.002 |
| Fe | 645.3 | 631 | 14.3 | 2.22 | 0 |
| K | 2978 | 3037 | -59 | -1.98 | 0.023 |
| Li | 1.567 | 1.516 | 0.051 | 3.25 | 0 |
| Mg | 89.45 | 90.65 | -1.2 | -1.34 | 0 |
| Mn | 12.45 | 12.33 | 0.12 | 0.96 | 0.022 |

**续表 4 (Tab.4 Continued)**

| 元素 | 吸附前 /(mg/L) | 吸附后 /(mg/L) | 吸附量 /(mg/L) | 吸附率 /% | 显著性 P |
|---|---|---|---|---|---|
| Ni | 41.41 | 41.15 | 0.26 | 0.01 | 0.151 |
| Pb | 3.787 | 3.663 | 0.124 | 3.27 | 0.002 |
| Sr | 2.027 | 2.004 | 0.023 | 1.13 | 0.064 |
| V | 0.627 | 0.619 | 0.008 | 1.28 | 0.241 |
| Zn | 923.6 | 926.5 | -2.9 | -0.31 | 0.423 |
| Nb | 0.029 | 0.035 | -0.006 | -20.69 | 0.55 |
| Ti | 0.496 | 0.28 | 0.216 | 43.55 | 0 |
| Zr | 0.031 | 0.021 | 0.01 | 32.26 | 0 |
| Sn | 0.071 | 0.024 | 0.047 | 66.20 | 0.014 |
| Sb | 0.522 | 0.571 | -0.049 | -9.39 | 0.245 |
| Pt | 1.882 | 1.515 | 0.367 | 19.50 | 0 |
| Pd | 24.86 | 0.696 | 24.164 | 97.20 | 0 |
| Ir | 9.302 | 9.828 | -0.526 | -5.65 | 0.335 |
| Rh | 0.274 | 0.249 | 0.025 | 9.12 | 0.074 |

通常情况下，实验显著性结果达到 0.05 水平或 0.01 水平，才可以说数据之间具备了差异显著或是极显著。$P$>0.05 表示差异性不显著；0.01<$P$<0.05 表示差异性显著；$P$<0.01 表示差异性极显著。对于一些元素，如 Al、Ca、B 等吸附量为负值，可能是由于检测的不稳定性。去掉吸附量为负值的金属以及显著性大于 0.05 的元素，其显著性结果如表 5 所示。

**表 5 吸附效果的显著性分析**

**Tab.5 Significance analysis of adsorption efficiency**

| 元素 | 吸附前 /(mg/L) | 吸附后 m/(g/L) | 吸附量 /(mg/L) | 吸附率 /% | 显著性 $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| B | 5.233 | 5.073 | 0.16 | 3.06 | 0.046 |
| Ca | 254.2 | 252.4 | 1.8 | 0.71 | 0.003 |
| Cr | 40.94 | 39.89 | 1.05 | 2.56 | 0 |
| Cu | 49.13 | 47.68 | 1.45 | 2.95 | 0.002 |
| Fe | 645.3 | 631 | 14.3 | 2.22 | 0 |
| Li | 1.567 | 1.516 | 0.051 | 3.25 | 0 |
| Mn | 12.45 | 12.33 | 0.12 | 0.96 | 0.022 |
| Ni | 41.41 | 41.15 | 0.26 | 0.01 | 0.151 |
| Pb | 3.787 | 3.663 | 0.124 | 3.27 | 0.002 |
| Ti | 0.496 | 0.28 | 0.216 | 43.55 | 0 |
| Zr | 0.031 | 0.021 | 0.01 | 32.26 | 0 |
| Sn | 0.071 | 0.024 | 0.047 | 66.20 | 0.014 |
| Pt | 1.882 | 1.515 | 0.367 | 19.50 | 0 |
| Pd | 24.86 | 0.696 | 24.164 | 97.20 | 0 |

对比发现，吸附率较高的 5 种元素分别为 Pd、Sn、Ti、Zr、Pt，其中 Pd(Ⅱ)的吸附率最高，达到 97.2%，而 Pt(Ⅳ)的吸附率仅为 19.5%，吸附量分别为 24.164 和 0.367 mg/g *E.coli*，两者相差巨大。而溶液中其他贱金属几乎不被吸附，这与 Xiong 等人[14]对盐酸介质中贵金属的吸附实验结果一致。综合吸附量、吸附率以及显著性，跟纯溶液中的最大吸附率 97.68%相比，对废水中 Pd(Ⅱ)有选择性吸附的行为，吸附效果并没有因为其他金属离子的存在而降低，而废水中其他离子的存在对 Pt(Ⅳ)的吸附有影响。

*E.coli* 对工业废水中 Pd(Ⅱ)的吸附率与纯溶液中 Pd(Ⅱ)的吸附率基本一致，而工业废水中 Pt(Ⅳ)的吸附率比纯溶液中低。

### 2.4 Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)混合纯溶液的吸附实验

在 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)初始浓度均为 100 mg/L 的混合纯溶液中，大肠杆菌对两者的吸附效果如表 6。

**表 6 铂钯同时存在时，E.coli 对两种金属离子的吸附效率**

**Tab.6 Adsorption efficiency of E.coli on Pt(Ⅳ)and Pd(Ⅱ) at the same time**

| 初始菌浓度/(g/L) | 铂的吸附率/% | 钯的吸附率/% |
|---|---|---|
| 10 | 40.94 | 80.62 |
| 20 | 86.41 | 97.60 |

由上表可知：初始菌浓度为 10 g/L 时，Pd(Ⅱ)的吸附率明显高于 Pt(Ⅳ)，同云南某贵金属废水中的吸附结果相似。当初始菌浓度足够多时，即 20 g/L 时，混合体系中 Pd(Ⅱ)的吸附率可以达到 97.60%，基本达到纯溶液中的吸附率 97.68%。说明 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)同时存在时且浓度相同时，E.coli 对 Pd(Ⅱ)存在选择性吸附的作用，可能是因为 Pd(Ⅱ)对 E.coli 表面吸附位点的竞争性强于 Pt(Ⅳ)，或者是 E.coli 菌体表面的伯氨基更容易键合 Pd(Ⅱ)[15]。具体机理有待进一步验证。

也可能是，Pt(Ⅳ)在盐酸溶液中以正八面体 $PtCl_6^{2-}$形式存在，而 Pd(Ⅱ)以平面正方形 $PdCl_4^{2-}$形式存在，氯配合物的结构不同，吸附机理不同。

## 3　结论

(1)　以 *E.coli* 为吸附剂分别对 100 mg/L 铂、钯纯溶液中的 Pt、Pd 进行吸附发现，吸附率分别为 96.66%、97.68%，吸附量为 9.667 mg/g、9.768 mg/g。

E.coli 对铂、钯的吸附能力相当。

(2) 利用 *E.coli* 对 Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)共存的工业废水吸附，吸附进行 6 h 后，用 SPSS 软件对吸附效果进行显著性分析，综合吸附量、吸附率以及显著性发现，*E.coli* 仍可使 1 L 溶液中 24.163 mg 的 Pd(Ⅱ)得到吸附，吸附率达到 97.603%；同时只使 1 L 溶液中 0.367 mg 的 Pt(Ⅳ)得到吸附。*E.coli* 对 Pd(Ⅱ)的吸附量远大于 Pt(Ⅳ)，对 Pd(Ⅱ)表现除了较高的吸附选择性。

(3) 混合 Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)纯溶液吸附实验也表现出了相似的结果，可见在 Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ)共存的溶液中，大肠杆菌对 Pd(Ⅱ)具有较高选择吸附性。原因可能是因为 Pd(Ⅱ)对 *E.coli* 表面吸附位点的竞争性强于 Pt(Ⅳ)，或者是 *E.coli* 菌体表面的伯氨基更容易键合 Pd(Ⅱ)。具体机理有待进一步验证。

**参考文献：**


[1] 刘艳伟, 杨滨, 李艳. 铂族金属在现代工业中的应用[J]. 南方金属, 2009(2):13-19.
Liu Yanwei, Yang Bin, Li Yan. Applications of platinum-group metals in modern industries[J]. Southern Metals, 2009 (02):13-19.

[2] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 矿冶, 2010, 19(2): 80-83.
Han Shouli, Wu Xilong, Wang Huan, et al. Reaearch progress on platinum group metals recovery from spent automobile catalyst. Mining & Metallurgy, 2010, 19(2): 80-83.

[3] 孙广林, 孙殿. 炼油催化剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.

[4] 侯芙生. 中国炼油技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.

[5] Fu G, Fan X, Dong H. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals[J].Precious Metals, 2013, 34(3): 75-81.

[6] 张苺. 世界铂族金属矿产资源及开发[J]. 矿产勘查, 2010(2): 114-121.

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

[8] Das N. Recovery of precious metals through biosorption - a review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 180-189.

[9] 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]. China J Appl Environ Biol, 2002, 8(6): 668-671.

[10] 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): 102-111.

[11] 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.

[12] 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.

[13] Jia X U Bacterial leaching technology on heavy and precious metal metallurgy[J]. Non-ferous Mining and Metallurgy, 2002, 1(18): 31-34.

[14] Xiong Y, Adhikari C R, Kawakita H, et al. Harada H. selectⅣe recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine[J]. Bioresource technology, 2009, 100(18): 4083-4089.

[15] Kim S, Song M H, Wei W, et al. Selective biosorption behavior of Escherichia coli biomass toward Pd(Ⅱ) in Pt(Ⅳ)-Pd(Ⅱ) binary solution[J]. J Hazard Mater, 2015(283): 657-662.