

# 应用细菌采矿的现状与前景

王伟 林均民

(厦门大学生物学系 厦门 361005)

近二三十年,由于常规方法可开采的金属富矿日益匮乏,采矿业的发展趋势之一是应用生物浸矿技术从各种低品位矿中回收重要金属<sup>[1]</sup>。仅以铜为例,目前全世界铜年产量的15%或 $1.1 \times 10^8$ 吨铜来自生物浸矿<sup>[2]</sup>。近年来,许多国家愈益重视推广生物浸矿技术,作为常规冶炼过程之外的另一种选择,许多重要金属如铜、铀、金等的生物浸矿已实现工业化。

## 1 生物浸矿的利弊

从贫矿、废矿中回收金属时,常规方法往往不经济。对于生物浸矿过程,金属含量如铜低于0.3%的矿石却同样有效<sup>[3]</sup>,地下矿藏的原地生物浸矿还可节省把大量矿石运到地面的费用。其次,生物浸矿为处理常规冶炼方法难以加工的顽固矿石,另辟蹊径。例如,火法冶炼含金的顽固矿石要耗费大量能源,南非科学家发明的低耗能的生物氧化提取黄金的工艺受到广泛关注<sup>[4]</sup>。最后,生物浸矿冶金有利于环境保护。

生物浸矿技术的不足之处在于:除几种重要金属外,目前尚不能大规模地应用,因为生产周期较长。浸矿细菌的改良需要弄清有关的生物化学机理,如何借助遗传工程手段等。

## 2 生物浸矿细菌

**2.1 中温细菌** 最重要的是矿质化学营养细菌氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫杆菌(*Thiooxidans*)和铁氧化钩端螺菌(*Leptospirillum ferrooxidans*),它们嗜酸(最适pH1.5~2.0)、专性自养,最适生长温度为25~35℃<sup>[4]</sup>。

氧化亚铁硫杆菌广泛分布于自然界,在无机矿床环境中旺盛繁衍,通过氧化亚铁离子或还原态的硫化物获得能量,在纯系培养时可快速分解硫化矿物。因此该菌广泛地用于生物浸矿实践,其最显著的生理特性是,通过固定大气中的CO<sub>2</sub>获得细胞生长、繁衍所需要的碳源。与植物不同的是,它利用化学能而不是太阳能来驱动CO<sub>2</sub>的固定过程,黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)是其利用的典型能源。



由于上述反应产生大量硫酸,其他有机体难以在氧化亚铁硫杆菌存在的场所生存,该菌却耐高浓度的硫酸,在pH1.5~2.5范围内生长良好。

氧化硫杆菌只能氧化硫化物,铁氧化钩端螺菌只能氧化亚铁离子,它们单独存在时都不能侵蚀硫化矿物,但二者共存时可以迅速分解黄铁矿。

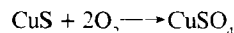
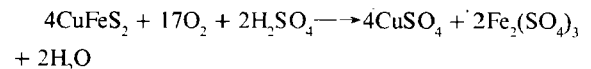
**2.2 中等嗜热细菌** 主要为硫化杆菌属(*Sulfobacillus*)的TH株系,在50℃左右依赖黄铁矿、黄铜矿生长。绝大多数需要酵母提取液或某种有机物,以及空气中CO<sub>2</sub>浓度较高时才能旺盛生长。它们通常难以用于工业浸矿实践,除非采取某种促进生长的措施<sup>[5]</sup>。

**2.3 极端嗜热细菌** 见于酸性温泉,硫化叶菌属(*Sulfolobus*),在60~70℃下可快速代谢硫铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿(FeS)。除部分成员外,基本自养生活,对pH的耐性与氧化亚铁硫杆菌类似。这类细菌可潜在地用于顽固硫化矿物的快速、高温浸矿,但易破碎的细胞壁(因缺少肽聚糖)限制了它们在工业浸矿中的应用<sup>[6]</sup>。

## 3 生物浸矿技术的应用

许多金属矿物可通过细菌辅助的氧化过程浸矿,将不溶性的金属硫化物转变为可溶性的金属硫酸盐,从而较容易地从溶液中回收需要的金属。铜矿、铀矿以及含黄金的砷黄铁矿的冶炼已大量采用细菌浸矿,锌、铅、银、钴、镍、铋、锑等的硫化矿物也开始应用该技术<sup>[1,2]</sup>。

**3.1 铜矿** 氧化亚铁硫杆菌可侵蚀、氧化多种多样的含铜硫化物矿,把不溶性的铜硫化物转变为可溶性的硫酸铜。

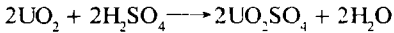


目前全世界铜年产量的15%以上或 $1.1 \times 10^8$ 吨来自生物浸矿,其中以美国的规模最大,据不完全统计,1984年美国铜产量的10%(价值35亿美元)是通过

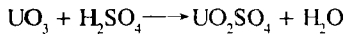
1996-08-20收稿

生物浸矿回收的。铜矿的生物浸矿是一较缓慢的过程，通常采用‘堆垒浸矿’，即破碎的铜矿石(10~20cm)堆积在不渗漏的斜坡上，并安装高效的浸提液供应、回收系统；堆中的氧化亚铁硫杆菌活动将铜矿石溶化，整个生物浸矿过程需几个月至数年完成<sup>[1]</sup>。浸取液中的铜离子可用废铁置换法或电化学法回收。

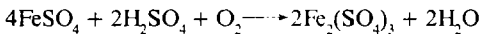
**3.2 铀矿** 铀的生物采矿涉及两种可能的机制：一是直接氧化，氧化亚铁硫杆菌直接把  $U^{4+}$  氧化为  $U^{6+}$ 。这一过程与该菌固定  $CO_2$  的能力呈正相关。



直接氧化可以说明  $O_2$  存在环境中的铀可溶化，但不能解释缺氧或无氧环境(地下)下的铀浸矿。实际上，绝大多数商业性质的铀浸矿正是在地下进行的<sup>[7]</sup>。其二，铀的间接溶解。氧化亚铁硫杆菌将黄铁矿(常与铀矿共存)氧化成  $Fe^{3+}$  和硫酸，它们再与不溶的铀氧化物反应形成可溶的铀酰硫酸盐。含铀的浸取液可用离子交换树脂吸附回收。

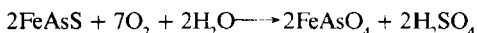


以上反应消耗的含有  $Fe^{3+}$  的浸提液可在氧化亚铁硫杆菌存在时通入  $O_2$  再生， $Fe^{3+}$  再氧化循环进行浸矿过程。该过程需要  $O_2$ ，因而在地面进行比较理想。



这种浸矿，因浸提液的再生可与浸矿反应分开，称为间接浸矿。由于浸矿反应本身并不需要  $O_2$ ，开采的地下铀矿石破碎后可原地浸矿。这对低品位铀矿而言，经济效益十分可观。加拿大的丹尼森(Dennison, Elliot Lake)矿井曾是世界上规模最大的原地生物浸矿铀矿的场所，仅1988年就从这口矿井中回收了约300吨铀<sup>[7]</sup>。

**3.3 含黄金的砷黄铁矿** 从顽固矿石中回收黄金的生物技术最早由南非科学家发明并实现工业化，近几年该技术已推广到巴西、澳大利亚、加拿大和加纳等国。在顽固矿石中，黄金被包裹在黄铁矿、砷黄铁矿基质中，只有先分解砷黄铁矿，才能用氰化物充分地提取出黄金。浸矿过程在高效浸提罐中进行。在该过程中，矿石精细粉末和营养物质混合后，经过一系列充分通气的生物氧化罐，罐中生长的氧化亚铁硫杆菌分解砷黄铁矿，打开其分子结构，直接暴露出黄金。精矿中的金在浓缩罐中回收，用氰化物可从中提取95%以上的黄金。若不经预处理，氰化作用回收的黄金通常不足50%。



另外，通过氰化作用提取黄金时产生的氰化物废液一直是危害很大的环境污染源，近来有利用细菌成

功地分解废液中氰化物的报道<sup>[8]</sup>。

### 4 生物浸矿细菌的改良

细菌在工业浸矿的理想条件下氧化矿石能力的高低是生物浸矿成功与否的关键。在浸矿过程中，浸取液中的金属离子浓度逐渐增高，这要求细菌具有较强的适应性。改良生物浸矿细菌有两种基本的方法：突变选择和遗传工程。

**4.1 突变选择** 利用自发突变或化学诱变，可提高细菌种群的突变频率。该法较简单，适用于混合或纯系培养的细菌种群，南非科学家应用突变选择成功地降低了氧化亚铁硫杆菌对砷化物的敏感性，从而提高了从砷黄铁矿中生物浸矿提取黄金的效率<sup>[9]</sup>。最初该菌对可溶性砷化物敏感的浓度小于1g/L，需要间隔降低浸提罐中砷化物的浓度(提高pH到3.5使砷化物沉淀)，氧化速率较低(在氧化罐中的停留时间为12d)。经过几年的突变选择，细菌对可溶性砷的耐性提高为13g/L，氧化速率提高了几倍(停留时间4d)。相应地，生物氧化工厂处理金精矿的能力也由建厂初期的10t/d(1986年)提高到1991年的40t/d<sup>[1]</sup>。

**4.2 遗传工程** 分子遗传学近几年的巨大进展，以及新兴的分子生物学手段为遗传工程改良生物浸矿细菌种群、提高其生长或氧化矿石的速率提供了前所未有的契机。和突变选择显著的区别是，遗传工程可使细菌获得新的遗传物质，赋予其某种新奇的生理特性。

在生物浸矿实践中广泛应用的氧化亚铁硫杆菌，是目前遗传工程改良的首选目标。与其他有机体一样，对氧化亚铁硫杆菌应用重组DNA技术要具备三个基本条件：(1)重组DNA载体在该菌中能够复制，并稳定地存在；(2)整合进质粒中的基因可借助某种特性(遗传标记)鉴定，便于筛选转基因菌株；(3)重组DNA的导入方法。目前这几方面均有不同程度的进展。对氧化亚铁硫杆菌中参与  $CO_2$  吸收、固定的基因以及与氮代谢有关的基因的研究较集中。一旦阐明其调节机制，就可以通过遗传工程修饰、改善细菌的碳、氮代谢，提高氧化亚铁离子、硫的能力<sup>[10]</sup>。该菌对重金属和其他抑制剂(如砷阴离子)的耐性也受到广泛的关注。在几种质粒中发现的耐砷毒害的基因已克隆进氧化亚铁硫杆菌的质粒中，并有一例把重组质粒转入该菌的报道<sup>[11]</sup>。

### 5 结束语

采矿、冶金行业一直寻找从低品位矿石和难浸矿石中提取中金属，以及回收机械加工富矿后遗留的少量金属的方法。生物浸矿技术正是适应这种需要的一条充分开发利用矿产资源的新途径，其应用价值和发

(下转第340页)

反应液中的还原糖生成量。结果如图2所示。

酶水解物50min后,反应液中的还原糖浓度分别为:稻草0.301mg/ml,玉米蕊0.197mg/ml,蔗渣0.496mg/ml,麸皮0.816mg/ml。

参 考 文 献

[1] Viikari L, Ranua M, Kantelinen A et al.

Proceedings Third Int Biotechnol. pulp paper Industry, stockholm, 1986, 67~69.

[2] Deschamps F, Huet C. Appl Microbiol Biotechnol, 1985, 22: 177~180.  
[3] Bailey M J, Biely Pand Poutanen K. J. Biotechnol, 1992, 23: 257~270.  
[4] Bradford M M. Anal Biochem, 1976, 72: 248~254.  
[5] 曾宇成,张树政. 微生物学报,1987,27(4):343~356.

XYLANASE PREPARATION AND PROPERTIES FROM *ASPERGILLUS NIGER*

Wu Ke Cai Jingmin Pan Renrui

(Hefei Union University, Hefei 230022)

**Abstract** The production process of xylanase of solid-state fermentation from *Aspergillus niger* was studied. The maximum enzyme activity can be obtained when the fungus was cultured for 3 days. The ratio between the solid culture and the extracting agent was about 1:7(w/v). The saturation condition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is the range from 60%~65%. Two kinds of xylanase enzyme powder were obtained by both freezer drying and at 40°C heating drying, and the rate of recovery 71% and 51% were respectively. The highest xylanase activity has about 15400u/g by freerer drying, 15395u/g by heating drying. The related properties of enzyme were analysed. the optimal temperature is 55°C and pH is 4.6. The temperature for loss half activity(t1/2) in a hour is 54°C. Among the four kinds of hemicellulose, the strongest and the weakest hydrolytic affinity of xylanase are wheat bran and rice straw respectively.

**Key words** *Aspersillus niger*, Xylanase, Xylanase preparation

(上接第358页)

展潜力已引起国际科学界和采矿业的极大关注。目前,一些国家对包括黄金在内的几种重要金属的生物浸矿已实现工厂化,并加紧开展对浸矿细菌的生物化学、分子遗传学研究,以便最终应用遗传工程选育理想的生物浸矿细菌,进一步提高生物浸矿过程的速率。在不久的将来,生物浸矿技术将适用于更多的矿石类型。

参 考 文 献

[1] Barrett J, Hughs, M N Karavaiko, G I et al. Metal extraction by bacterial oxidation of minerals. Ellis Horwood, New York, 1993, 191.  
[2] Ehrlich H L, Brierley C L. Microbial mineral recovery. McGraw - Hill, New York, 1990, 454.  
[3] Rawlings D E, Silver, S Bio / Technology, 1995, 13: 773~778.

[4] Harrison A P. Annu Rev Microbiol, 1984, 38:265~292.  
[5] Karavaiko G I Golovacheva, R S Pivovarova, T A et al. In: P B Norris, D P Kelly (Editors). Biohydrometallurgy. Science and Technology Letters, Surrey, UK, 1988, 29~41.  
[6] Woese C R. Microbiol Rev, 1987, 51:221~271.  
[7] McCready R G L. Progress in the bacterial leaching of metals in Canada. See ref 5, 177~195.  
[8] Whitlock J L, Smith, G R In: Biohydrometallurgy - 1989, Jackson Hole, Wyoming, 1989, 613~625.  
[9] Aswegen P C, Godfrey, M W Miller, D M et al. Minerals Metallurgical Progressing, 1991, 8:188~192.  
[10] Rawling D E, Kusano T. Microbiol Rev, 1994, 58: 39~55.  
[11] Peng J B, Yan, W M Bao. X Z J Bacteriol, 1994, 176:2892~2897.