

方法相互配合使用,从各个侧面提供遗传物质融合的依据。

参 考 文 献

1. Ferenczy L et al.: *Nature Lond*, 248: 793, 1974.
2. Binding H Weberh H J: *Molec Gen Genet*, 135: 273, 1974.
3. Ferenczy L et al.: *Experientia*, 31: 50—52, 1975.
4. Zimmermann V et al.: *Bioelectrochem Bioenerg*, 7: 555—574, 1980.
5. Fikua M et al.: *FEMS Microbiol IETT*, 27(1): 123—127, 1985.
6. Haltmann H et al.: *Arch Microbiol*, 134(1): 1—5, 1989.
7. Suntory: *Oriental Yeast/J6* 0188-059:09.03.84-JP, 043827.
8. Bortori A et al.: *Appl Microbiol Biotechnol*, 24(2): 414—416, 1986.
9. Gillis-Van Maele A et al.: *France Bios*, 16(5): 14, 1986.
10. Takara-Shuzo/J6 009-281: 26.06.84-JP-130019(16.01: 86) 26.06.84.as 130019.86-058345/09.
11. Biba G J L et al.: *J Invert Phashol*, 46: 20—25, 1985.
12. Klinner et al.: *J Basic Microbiol*, 25(4): 233—241, 1985.
13. Bradshaw R E Peberdy J F: *J Microbiol Methods*, 3: 27—32, 1984.
14. 彭卫宪等: *真菌学报*, 5(2): 117—123, 1987.
15. Lein J: *Over-production of Microbiol Metabolites Senevoaks: Butterworhts* 1986.

金的微生物浸出和回收

黄 淑 惠

(中国科学院微生物研究所,北京)

金是最稳定的元素之一。它常和银,铜以及其他微量元素结合。在化合物中,常见一价和三价金。金的三价化合物较稳定。在碱性条件下,一价金离子可与含有氧和硫的配位基形成可溶于水的复合物,该复合物在岩石圈的表面层易流动。在一定的条件下,金的溶解、迁移和沉淀是由微生物的作用产生的。金在自然界的复杂循环过程中,微生物起着重要的作用。由于微生物和金有密切的关系,在黄金工业中,人们有可能多方面的利用微生物。例如:加拿大温哥华基因探针有限公司研制了探测金矿的微生物探测器^[1];加拿大、南非和美国已用微生物预处理难浸含砷金矿,提高了金的浸出率^[2]。本文仅就国外用微生物从矿石中直接浸出和从溶液中回收金的研究现状作一简要介绍。

(一) 用微生物浸出金

一个世纪以来,90%的提金厂都采用氰化物从脉金矿石中浸出金。由于氰化物剧毒,人们一直在寻找无毒的浸金剂,研究微生物浸金即是一条途径。此外,对于那些用常规氰化法不宜处理的表外矿、砂矿、贫矿和尾矿也开展了微生物堆浸金的研究。60年代初,法国人巴列斯(Pare's)用细菌浸出红土矿样中的金,1965年获得了专利^[3]。在pH8条件下,经280昼夜半工业性试验,提金率达82%。Korobushkina等^[4]用细菌浸出细粒浸染金的研究结果表明,巨大芽孢杆菌20(*Bacillus megatherium* 20),肠膜芽孢杆菌30(*B. mesentericus niger* 30)及液化假单胞杆菌9(*Pseudomonas liquefaciens* 9)等细菌,经2—3个月

浸出,其浸出液中金的浓度达到1.5—2.15mg/L。分析这些细菌的代谢产物发现,其培养液中存在大量的氨基酸。总氨基酸的量超过2%,主要有天门冬氨酸、丝氨酸、组氨酸、甘氨酸等,它们能和金发生络合作用。经过用各个氨基酸单独浸金能力的比较发现,下列氨基酸有着较强的浸金作用。苯丙氨酸的浸出液中含金33.1mg/L,天门冬氨酸浸出液中含金31.8mg/L,甘氨酸为18.1mg/L,丝氨酸为24.5mg/L,组氨酸为20.7mg/L。用紫外诱变获得的菌株比原始菌株浸金能力增加了3—5倍,原因在于诱变菌株的代谢产物中积累了更多的氨基酸。在适宜的条件下,培养液中氨基酸的含量可达到11.9—14.6g/L,研究影响细菌浸金作用的主要因素表明,培养液中氨基酸的浓度为3—5g/L时浸金作用的效果最好。此外,添加氧化剂也是重要的因素。不添加氧化剂而仅用氨基酸,不能从直径0.07毫米砂金中浸出金。在浸出细粒浸染金时,添加氧化物比不添加者,浸出液中含金量增加了3—6倍。所使用的氧化剂种类及用量对浸金效果也有明显影响。

Полькин等^[5]曾用柠檬酸的生产菌——黑曲霉菌丝体的碱水解产物作为浸金剂。试料为石英-碳酸盐和砂-粘土矿样,液固比2:1,分三段浸出,经20昼夜可浸出72.1%的金。该作者认为用蛋白质的水解产物堆浸贫矿石中细粒浸染金,是有希望的处理方法之一。基本流程见图1。

据1987年4月13日苏联塔斯社报道,苏联科学家对自然界广泛存在的四类微生物的浸金能力进行了比

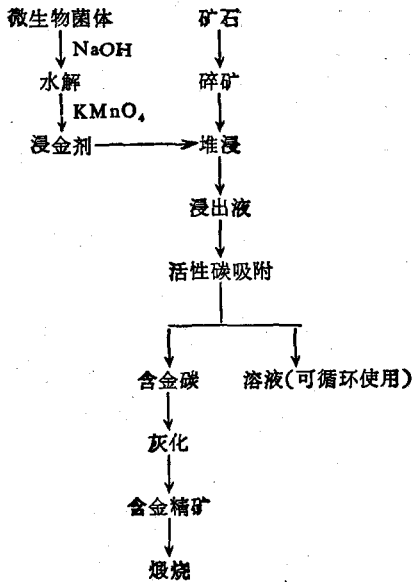


图1 含金矿石微生物堆浸的一般工艺流程

较,发现用放线菌从矿石中提金能力最强,能从泥质矿石中吞食和积累 5.7% 的金,从矿化精矿中吞食和积累 8% 的金。

1988 年,加拿大卡尔加里的瓦伊金公司曾宣称,他们已研究出一种可取代氰化物的生物浸金剂,命名为“Bio-D”^[21],这种浸金剂无刺激性,无毒,对环境无污染,并正在金矿进行试验。

由以上数例看出,贫矿和尾矿中的金用微生物浸出,然后从溶液中回收金,是黄金生产发展方向之一。

(二) 用微生物回收溶液里微量的金

微生物能把金吸收到细胞内或沉积在细胞表面。如曲霉 (*Aspergillus sp.*) 从胶状溶液中吸附金的量超过活性炭的 10—12 倍;矿区的细菌细胞含金量比矿

水中的含金量高 15—600 倍;在巴伦支海的藻类细胞,其含金量为海水含金量的 2×10^{44} ^[22]。因此,用微生物从冶炼厂矿废水、矿坑水、海水、湖水、氰化浸金液、珠宝生产厂废液以及堆浸液中回收金、铂和钯等贵金属,这是许多学者感兴趣的课题之一。其理由是,虽然上述溶液中含金量极微,但排出物的总量可观,用现有的处理技术如化学沉淀、电解、离子交换及活性炭吸附等法,操作复杂,经济上得不偿失,也可能是无效的;而用微生物回收则是有利的,因为微生物种类繁多,生长繁殖快,生产和制备简便,甚至可利用其他发酵工业废弃的菌丝体,因此又可能是廉价的、高效的。在这方面,国外已开展了广泛的基础和应用研究。从下面列举的几方面研究结果表明,应用微生物从多种溶液中回收金、银、铂和钯等贵金属,确实有其实用价值。

1. 用真菌回收金的研究: 1981 年,美国新泽西州捷尔哈特 (Engelhard) 矿物和化学制品有限公司,报道了用微生物细胞回收废水中低浓度金及其他贵金属的方法^[23]。该法成本较低,操作简便,适于从低于 pH 4 的酸性溶液中回收金属。所使用的各种真菌在含大豆粉和无机盐培养基中,于旋转式摇床上,28℃ 培养 6 天,经离心分离,水洗之后重新悬浮在模拟工业废水中(或者用死的微生物细胞)。其回收金的能力见表 1、2。由表中所列数据可看出,休止的或死细胞均有吸附金的能力,除青霉菌外,回收率都达到 90% 以上。

2. 藻类细胞吸附金的研究: 藻类细胞能从溶液中累积铀和钼。在含有 0.8ppm 铀的污水池中,累积铀达到 1190ppm,累积钼达到 310ppm。藻类也能有效地累积金。近几年来,对藻类吸附金的特性,最适条件和吸附作用机理的研究较详细^[7-12]。结果表明,吸附作用较强的有红藻、绿藻和棕色藻类。吸附金的量与溶液的 pH 值、金的浓度、其他金属离子的浓度、溶液

表 1 用休止细胞回收模拟工业废水中的金

	对照(无菌体)	枝孢 (<i>Cladosporium</i>)	青霉 (<i>Penicillium</i>)	black chlamydo-sporial mold	black clado-sporium mold
溶液中含金 (mg/l)	0.47	0.007	0.29	0.02	0.02
回收率 (%)	0	98.5	38.4	94.9	95.5

表 2 用死细胞回收工业废水中的金

	对照(无菌体)	枝孢	青霉	木霉 (<i>Trichoderma</i>)	black chlamydo-sporial mold	black clado-sporium mold
溶液中含金 (mg/L)	0.75	0.013	0.17	0.04	0.023	0.055
回收率 (%)	0	98	77	92	97	93

的温度和菌种有关。在适宜的条件下,吸附量接近或稍高于常用的活性碳和离子交换树脂(IRA-400)。在饱和状态下,每克干细胞可吸附 400mg 的金。溶液中存在 100—1000ppm 的铂、钯、银、铜、铁、镍和锌,不干扰细胞对金离子的吸附作用。只有铅和阴离子,特别是磷酸根离子的影响较大。吸附后可用酸性硫脲洗脱,洗脱率达 99% 以上。由 Gee 等人^[12]的研究表明,用藻类细胞还可以选择性地回收金。吸附金的最适 pH 为 2—4;吸附铁 pH4—5;而吸附铜和锌 pH6—8。从藻类细胞上洗脱各种金属的条件也不同。在 pH 2 时,许多金属离子都能被洗脱,而银、金和汞却牢牢地吸附在细胞上。必须加入很强的配位体,如硫脲、巯基乙醇等才可洗脱金和银。

3. MRA 及其应用^[13-16]:MRA(a metal removal agent) 是用于废水处理过程中的一种生物吸附剂,是由具有吸附金属离子特性的微生物细胞制备的。它是颗粒状的、在水溶液中稳定并具有一定机械强度的物质。该物质便于贮存、运输和使用。使用的方法可以像离子交换树脂和颗粒活性炭一样装在柱子中,让含有金属离子的溶液通过它,或者放在反应器中悬浮在溶液里。用它来处理废水和回收溶液中低浓度的金属是一项先进的技术。用它吸附金属的效率也很高,每克干物质可以从氰化浸金的溶液中吸附 390mg 金。在含有 10—100mg/L 其他金属离子时,不干扰对金的吸附作用。表 3 是用 MRA 处理珠宝生产厂废水的结果。

表 3 用 MRA 处理金矿废水 (pH4.4, Au66.8mg/L)

处理体积 (L)	流出液的特征		Au 回收率(%)
	pH	Au(mg/L)	
1	3.7	2.8	96
2	3.6	0.2	96
3	3.7	0.1	99
4	3.7	0.3	99

当溶液中氰化物的浓度过高时, MRA 吸附金的能力下降。例如,每升溶液中含氰根(CN⁻)达到 7.3g 时,每克干物质只能吸附 27mg 的金。MRA 也可吸附银,每克干物质可吸附 94mg 银。该物质对钯有特殊的亲和力。表 4 是用 MRA 处理含钯废液的结果。

表 4 MRA 处理含钯的废液 (含钯 5.5—14 mg/L, pH 3.1—3.4)

处理体积 (L)	处理后的特征		回收率(%)
	pH	Pd(mg/L)	
4	6.7	<0.1	>9.9
20	6.7	0.1	99
36	6.4	0.3	99
52	6.5	0.2	98
68	6.3	<0.1	>9.9
84	5.5	0.1	99
100	6.5	0.2	98
116	5.9	3.13	64

每克干物质累积 436mg 的钯。

MRA 和其他废水处理方法比较有以下优点:

- ① 投资费用低,处理费用低(表 5)。
- ② 操作简便。
- ③ 适应废液的 pH 范围广 (pH3—9)。
- ④ 用于处理含金属离子低于 50ppm 的溶液特别有效。且用 MRA 处理之后,流出液中金属离子的含量常低于严格控制的最低标准。
- ⑤ 用其他发酵工业如食品和制药工业废弃的菌体制备的 MRA, 由于价格低廉,可以不必回收和再生,直接煅烧回收有价值的金属。MRA 还可代替现有的一些污水净化方法;也可连在其他废水处理方法之后使用,以进一步降低排除液中金属的浓度,且可延长 MRA 的使用寿命。

(三) 微生物直接浸出矿石中金和吸附回收溶液中的机理

前面已提到,有些微生物能浸出矿石中的金,是因为这些细菌能分泌大量的氨基酸。在碱性和酸性溶液中,用电泳分离纯的或载金的蛋白质,发现蛋白质和金形成带正电或负电的复合物,这种复合物通过氨基酸基团的氮原子连接。这与用红外光谱分析氨基酸和金形成的复合物获得的结果一致。在碱性溶液中,甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸和苯丙氨酸通过氨基和羧基与金离子连接,而组氨酸和金的复合物是通过氨基和咪唑环的氮原子连接的。由此可见,微生物浸出矿石中的金,与微生物细胞成分蛋白质、碳水化合物和微生物的代谢产物氨基酸有关,特别和其中的氮原子有直接关系。

表 5 用 MRA、碱沉淀和离子交换树脂处理废水价格比较(规模: 37.854L/日)

处理方法	排出物中金属含量 (mg/L)	操作价格 (美元/L)	污泥处理价 (美元/L)	投资费用 (美元×1000)
MRA	<1	0.022—0.044	—	10—15
碱沉淀	2.5	0.03—0.06	0.0025—0.015	25—50
离子交换	<1	0.03—0.05	0.01	14—28

用休止或死的藻类细胞吸附 Au^{3+} 和 Au^+ 发现,金和细胞壁之间不仅仅是静电吸附,还有化学反应。首先, Au^{3+} 迅速被还原为 Au^+ , 然后慢慢地由 Au^+ 还原为 Au 。 Au 在细胞壁表面形成三面和六面体的结晶,随着时间的延长,晶体逐渐长大。细胞壁是金沉积的主要位置。细胞壁吸附金的作用是由于细胞壁的生物聚合物上的化学功能基与金离子之间相互作用的结果。这些化学功能基包括胺基、酰胺、亚胺、羟基、羧基、磷酸基、硫醇和硫醚等。通过红外光谱分析表明和金连接的主要功能基是羧基和胺基。在 pH 2 的酸性溶液中,氨基酸和金接触,离子态的金被慢慢的还原成元素金。在较高 pK_a 值的氨基酸中,金被还原的速度相当慢。增加氨基酸的浓度可提高金离子被还原的速度。此外,蛋白质和碳水化合物也能使离子态金还原为元素金。综上所述,在一定条件下,金的溶解(氧化作用)和金的沉淀(还原作用),都与氨基酸、蛋白质和碳水化合物有关。因此,对微生物浸金及吸附金的作用机理的深入研究,有可能得到更好的生物浸金剂。

随着金矿不断被开采,富金矿资源将会逐渐减少,从贫矿、尾矿以及各种废液、矿坑水和海水中回收金是必要的,因此,开展与这方面有关的基础及应用研究也是很有意义的。

参 考 文 献

1. *Bioprocessing Technology*, 11(5): 2, may, 1989.
2. 裘荣庆: 应用微生物, 1: 1—7, 1988.
3. Pares Y: France Patent, No.14013355, 1965.
4. Korobushkina E D; Transations of the 5th Congress of USSR Minerelological Society, Section: Ecology of Microorganisms, Yerevan, 36(1975) (in Russian).
5. Польшкин С И и ДР: XI International Mineral Processing Congress, Cagliari 20—26. 901—923,

- April, 1975.
6. Walter Drobot: US Patent, No.2068927, No.2068928, 1981.
 7. Michael Hosea, et al.: *Inorganica Chimica Acta*, 123: 161—165, 1986.
 8. Dennis W Darnall et al.: *Environ. Sci. Technol.*, 20: 206—208, 1986.
 9. Benjamin Greene et al.: *Environ. Sci. Technol.*, 20: 627—632, 1986.
 10. Nural Kuyucak and Bohumil Volesky: *Biohydrometallurgy Proceeding of the International Sypposium, Warwick*, (eds. P. R. Norris and D. P. Kelly), p. 453—464, Science and Technology Letters, Kew, England, 1988.
 11. Dennis W Darnall et al.: *Biohydrometallurgy Proceedings of the International Symposium, Warwick*, (eds. P. R. Norris and D. P. Kelly), p. 487—498, Science and Technology Letters, Kew England, 1988.
 12. Gee A R and Dudeney A W L: *Biohydrometallurgy Proceedings of the International Sypposium, Warwick*, (eds. P. R. Norris and D. P. Kelly), p. 437—451. Science and Technology Letters, Kew England, 1988.
 13. Brierley J A et al.: US Patent, No.4691894, 1987.
 14. Brierley J A et al.: *Procees Metallurgy 4 Fundametal and Applied Biohydrometallurgy*, (eds. Lawrence, R. W. et al.), p. 291—304, Elsevier Science Publishing, New York, 1986.
 15. Brierley J A and Vance D B: *Biohydrometallurgy Proceedings of the International Sympospum, Warwick*, (eds. P. R. Norris and D. P. Kelly) p. 437—451, Science and Technology Letters, Kew, England, 1988.
 16. Brierley J A et al.: *Immobilisation of ions by Biosorption*, (eds. Eccles, H. and Hunt, S.) p. 105—117, Society of chmicalIndustry, London, 1986.
 17. Korobushkina E D et al.: *Biogeotechnology of Metals Proceedings of Internal Seminar, International Traing Course, Moscow*, p. 125—141, 1985.

(上接封三)

- 蔡方方等: 巨噬细胞对白细胞介素 2 产生的影响。中国免疫学杂志, 5(5): 279, 1989。
- 劳者歌等: 人补体 B 因子 cDNA 克隆化及其在大肠杆菌中的表达。中国免疫学杂志, 5(6): 328, 1989。
- 张林杰等: 脂质体-胞壁酰二肽激活的巨噬细胞的抗肿瘤转移作用。中国免疫学杂志, 5(6): 340, 1989。
- 王晶翼等: 肾综合征出血热病毒在体外培养的正常人 T 淋巴细胞中增殖的研究。中华微生物学和免疫学杂志, 6(3): 137, 1989。
- 刘淑君等: 绿脓杆菌外毒素 A 的纯化和鉴定。中华微生物学和免疫学杂志, 6(3): 141, 1989。
- 俞莉章等: 单克隆抗体导向的柔红霉素对直肠癌的特异性杀伤作用。中华微生物学和免疫学杂志, 6

(3): 156, 1989。

- 吴国新等: 甲醛化空肠弯曲菌苗诱导小鼠肠粘膜免疫机理的研究——三类抗体形成细胞的动力学观察。中华微生物学和免疫学杂志, 6(3): 173, 1989。
- 王立亚等: 一种大规模培养与提取 B 群脑膜炎球菌蛋白抗原的简化方法及其检定。中华微生物学和免疫学杂志, 6(3): 177, 1989。
- 谭伟等: 40°C 培养提高乙肝疫苗重组病毒在鸡胚细胞中 HBsAg 表达量的研究。中华微生物学和免疫学杂志, 6(3): 182, 1989。
- 孙素莲等: 大鼠杂交瘤建立及应用——大鼠抗辣根过氧化物酶单抗制备及特性分析。中华微生物学和免疫学杂志, 6(3): 186, 1989。