

硅酸盐细菌在资源加工中的应用及现状

胡岳华¹, 贺治国¹, 胡维新²

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中南大学 湘雅医学院分子生物学中心, 湖南 长沙 410078)

摘要: 介绍了近年来使用硅酸盐细菌从矿物中提取有用金属如 Ir, Li, Be, Ag, Mo 等的研究进展, 以及在铝土矿脱硅中的应用, 并介绍了硅酸盐细菌的形态学研究进展, 指出应在硅酸盐细菌的分子生物学以及硅酸盐细菌与矿物表面作用机理等方面加强研究和探索。

关键词: 微生物选矿; 综述; 硅酸盐细菌; 铝土矿脱硅

Application of Silicate Bacteria in Resources Processing and Its Actuality

HU Yue-hua¹, HE Zhi-guo¹, HU Wei-xin²

(1. School of Resource Process and Bio-engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Molecular Biology Research Center, Xiangya Medical School of CSU, Changsha 410078, Hunan, China)

Abstract: It is described the extraction of valuable metals such as Ir, Be, Ag and Mo from minerals using silicate bacteria and the application of silicate bacteria in silicon-removal from bauxite in recent years, and the advances in morphological study of silicate bacteria are introduced. It is pointed out that great attention should be given to the investigations of molecular biology of silicate bacteria and the exploration of action mechanism between silicate bacteria and minerals.

Key words: microbiological beneficiation; comprehensive review; silicate bacteria; silicon-removal from bauxite

硅酸盐细菌(Silicate bacteria)指的是能分解硅酸盐类矿物的细菌。斯特克萊斯早在 1911 年、巴撒立克在 1912 年就发现一株扭脱杆菌(*Bacillus exoglucosus*)可以分解正长石等硅酸盐矿物和磷灰石^[1]。1939 年苏联学者直接从土壤中分离到硅酸盐胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus siliceus*), 又称硅酸盐细菌^[2]。亚历山大^[3]把能分解硅酸盐矿物的细菌称之为硅酸盐细菌。刘荣昌等在 1995 年对分离自河北玉米根系土样中一株硅酸盐细菌(代号为 HM8841)进行鉴定, 确定为环状芽孢杆菌(*Bacillus circulans*)。AVakyan-ZA^[4]等从 20 世纪 80 年代开始对一株硅酸盐细菌的生长 pH 范围、生理性状及该菌株的 DNA G+C 摩尔百分数测定、DNA 同源性分析和 16Sr RNA 序列测定等方面进行系统研究, 于 1998 年在国际系统细菌学杂志(IJSB)上发表了一个新种(*Bacillus edaphicus* sp nov, 模式菌株代号为 1840 D)。硅酸盐细菌有许多重要的特性, 它能够利用各种糖类及淀粉, 从空气中摄取氮素, 能够利用长石、云母等矿物中的钾, 也能够利用磷灰石中的磷和对铝土矿进行脱硅, 还有人发现这类细菌能够分泌植物生长刺激素等多种酶, 能够增强作物对一些病害的抵抗力。本文主要探讨近年来硅酸盐细菌在资源加工与综合利用中的应用和硅酸盐细菌的生物学研究进展。

1 硅酸盐细菌从矿物中提取有用金属的研究进展

硅酸盐是地壳主要的矿物, 也是土壤中主要的矿物质。不同的硅酸盐矿物其矿物组成成分差异很大。从林启美^[1]等的研究结果来看, 无论是液体培养还是砂土培养, 都发现该菌株具有分解多种硅酸盐矿物的能力, 将硅酸盐矿物中钾、磷、硅等元素转化为可浸提的形态; 但是, 对不同的硅酸盐矿物, 其分解能力差异很大, 斜长石和条纹长石最容易被 RGBc13 分解, 白云母和伊利石含游离钾素比较高, 也比较容易被分解, 斜长石最难被分解。导致这些硅酸盐矿物分解并释放出其中钾素的原因可能与该菌株所分泌的代谢产物有关, 即硅酸盐细菌分解硅酸盐矿物是由于硅酸盐细菌在生长过程中, 产生的胞外多糖或有机酸导致硅酸盐矿物解钾^[5]。

硅酸盐细菌能分解矿物从中提取有价值的金属如 Ir, Li, Be, Ag, Mo 等。Rusin 等^[6]通过硅酸盐细菌的生物还原作用从难熔氧化物(如锰矿、针铁矿、赤铁矿等)中获得 Ag, Mo 等金属, 而不用氰化物和酸性浸滤剂, Ag, Cu 和 Mo 的回收率增加到 86%~93%, 并认为生物浸滤更有效, 加上生物浸滤对环境污染小, 值得借鉴。

还有, Yakhontova 等^[7] 利用硅酸盐细菌沥滤含有约 50% 的片钠铝石 $[\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ 的高岭土, 以滤取其中 Al, 回收率最高可达 33%。Ulberg 等^[8] 发现, 利用硅酸盐细菌可从石英岩中有选择的溶解其中的金属, 他们证实并测定了从石英岩中优先溶解的为 Na、Ca、Fe、Mg 和 Mn。Dyer^[9] 报道, 在实验室已证实, 硅酸盐等一些细菌和真菌有从溶液中浓缩铍的能力, 它还能溶解火成岩的铍; Karavaiko 等^[10-11] 研究了硅酸盐细菌的作用, 认为硅酸盐细菌是分解锂辉石 $(\text{LiAlSi}_2\text{O}_6)$ 最有效的菌种之一, 分解锂辉石可释放 Li, Al, Si 进入溶液。对 Li 和 Al 的有效滤取拟在酸性 pH 范围, 而萃取 Si 最好在碱性 pH 范围中进行。同时指明了实现分解锂辉石过程的具体办法: 在聚乙烯管中用硅酸盐细菌多糖分解锂辉石, 该管在 200 r/min 的摇床上摇动 7 d, 并发现了分解锂辉石中各元素的次序为: 在 pH=10 时, Si 首先被溶解, 而对 Al 和 Li 无影响; 在 pH=2.0 时, 浸滤 Li, Al 的速率增加, 尤其是 Al, Si 同时下降。Mel'nikva 等^[12] 研究了细菌对含铍硅酸盐矿的作用, 证明硅酸盐细菌的培养物能降解铍矿(如绿柱石, 金绿宝石, 含铍的珍珠云母等)。Be、Al 和 Si 进入溶液的量比参照体高出 5~20 倍, 经过细菌浸滤, 每升溶液中含有 10~100 mg Be_2O , 从而可得到金属铍。

2 硅酸盐细菌在铝土矿脱硅中的应用和研究

到目前为止, 铝土矿生物选矿研究主要集中在脱除铝土矿中的硅酸盐, 提高铝硅比以用作拜耳法生产氧化铝的原料, 或脱除铝土矿中的铁以及作陶瓷和耐火材料的原料。

一般认为^[13], 在铝土矿生物选矿作用过程中, 存在微生物的直接粘附作用和微生物的代谢物浸出的非直接作用两部分。前者是微生物粘附到矿石表面上直接侵蚀有关组分; 后者是利用微生物的代谢产物有机酸与有关组分相互作用。例如硅酸盐细菌对硅酸盐及铝硅酸盐的脱硅作用包括两部分: 一是由细菌产生的处于细胞外围的多糖类物质与硅结合成络合物的直接粘附作用脱硅, 二是细菌的代谢物有机酸酸解硅酸盐或铝硅酸盐的非直接作用脱硅。Groudevin^[14-15] 等报道, 不同的微生物浸滤水铝矿型铝土矿时, 脱除 SiO_2 最佳的是硅酸盐细菌, 它在 pH=5.5~6.0, 温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $35\text{ }^\circ\text{C}$, 固溶物含量为 0%~15%, 摇动速率保持在 300~400 r/min 时, Al_2O_3 含量可从 43.5% 上升到 63.9%, SiO_2 含量从 25.9% 下降到 9.1%。不宜用磁选和浮选的水铝矿类型铝土矿用硅酸盐细菌处理可选择性的溶解 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并使溶液中的 Al 浓度升到 6.7%, 在浓溶液中的 Al 萃取率达到 93.3%。An-

dreev 等^[16] 也有类似报道, 含有 Al_2O_3 38.5%、 SiO_2 35%~38%、FeO 1.3%、 Fe_2O_3 2.3%、 P_2O_5 0.3%、CaO 0.6% 等的铝硅酸盐矿经过硅酸盐细菌处理, Al_2O_3 提高 46.9%, SiO_2 降为 19.0%。用硅酸盐细菌处理铝土矿, 再加上 20% HCl 处理, 铝土矿(含 Fe_2O_3 1.5%~7.0%)中的 Fe_2O_3 残留量降为 1.2%。该铝土矿被用于耐火材料工业。用 *B. circulans* 处理铝土矿, 由于硅酸盐的分解, 使铝土矿中硅含量下降, 这一点同样被 Szentgyorgyi 证实。据报道, 硅酸盐细菌脱硅作用受培养基的组成和碳酸盐等的影响, 在加外源的核糖核酸酶的条件下对细菌的生长繁殖有较大的影响, 它可促进营养体的生长和芽孢的萌发, 从而加强了对铝土矿的分解作用, 使氧化铝的收率提高 10%~136%, 回收率的提高幅度受芽孢的生理状态影响。

3 硅酸盐细菌的形态学研究

亚历山大罗夫^[17] 形态观察表明, 培养在硅酸盐琼脂上的硅酸盐细菌是两端钝圆、体积很大的杆菌, 长 4~7 μm , 直径 1.2~1.4 μm , 具大粘液状荚膜。幼年培养一昼夜的菌体, 每一荚膜中可以有 2~4 个杆菌, 以后每个杆菌在自己的周围分泌出单独的荚膜, 第 3 天的培养中, 每个杆菌很明显地为单独的荚膜所包围, 在更老的培养中(第 10 天), 细菌的细胞消失仅剩下一些空荚膜。在硅酸盐琼脂上芽孢出现得很少, 但在淀粉琼脂上培养, 第 2 天就开始大量形成芽孢, 且菌落形态亦发生变化, 菌落中央部分变混浊, 且混浊部分粘液的稠密度也发生变化, 失去了特有的弹性和坚固性, 芽孢形成时, 杆菌的中央部分变粗, 芽孢椭圆形, 大小是 $(1.5\sim1.8)\mu\text{m} \times (3.0\sim3.5)\mu\text{m}$ 。在不含氮的硅酸盐琼脂上, 硅酸盐细菌形成粘液状凸起的透明的菌落。陈廷伟、陈华葵^[18] 进行了形态学研究, 结果显示, 我国各地(北京、陕西、河北、湖北等)分离所得硅酸盐细菌在形态上差异不大, 皆为大荚膜杆菌。菌体长杆状, 大小为 $(4\sim7)\mu\text{m} \times (1\sim1.2)\mu\text{m}$, 荚膜很厚, 椭圆形, 大小为 $(5\sim7) \times (7\sim10)\mu\text{m}$ 。该菌在含氮的查贝克琼脂和无氮的阿须贝琼脂上的菌落形态是光亮的, 圆形、凸起, 无色半透明(如同半颗玻璃珠一样)。在无氮培养基上菌落更为浓稠而有弹性, 在无氮的液体培养基上形成粘稠的菌液, 不产生荚膜。

荚膜的发生、大小和层次与培养基中营养成分密切相关, 营养元素丰富时, 该菌不形成明显的大荚膜, 而只有一层薄的粘液层, 或是形成菌胶团; 而当缺乏营养元素时, 特别是缺乏氮素或可溶性磷时, 该菌易形成肥厚的荚膜; 在营养元素缺乏而培养时间较长时, 该菌的荚膜不仅厚而且层次亦增多, 肥大荚膜是鉴别该菌的主要形态特征。同时发现菌龄较长(1 个月以上)的

培养体中菌体的畸形变化,在荚膜内的杆菌伸长,逐渐弯曲成弧形、C形、甚至S形的畸形菌体。连宾等^[9]研究表明,典型的硅酸盐细菌菌落呈圆形,边缘整齐,表面湿润,透明,菌落挑起时富有弹性,可拉成丝。一般在 28℃ 培养 48 h,菌落直径可达 2~3 mm。有单个杆状菌体被荚膜包围的,也有多个菌体包裹在同一荚膜边界内形成菌胶团。马麟祥、叶维青^[20]对两株菌(No. 101, No. 103)的形态观察表明,两株菌存在差异,平面培养时, No. 101 形成扁圆形不特别突起的菌落, No. 103 则形成突起,有如水银落在培养基上;斜面培养时, No. 101 菌落平坦均匀,而 No. 103 则出现高低不平的突起;液体培养中,二者均分泌粘液物质, No. 103 可使培养液变成乳白色,而 No. 101 培养液则无色透明。

4 结 语

基于目前国内外的研究现状,既要发挥硅酸盐细菌在生产实践中的重要作用,又要体现其在科学理论研究和资源保护等方面的价值,应加强以下几方面的研究和探索。

1) 对硅酸盐细菌进行分子生物学研究和生物多态性调查。目前,国内外学者对硅酸盐细菌脱硅及提取金属的机理认识尚无定论,存在有酸解、酶解、胞外多糖形成等观点。随着现代分子生物学技术的不断发展,在深入研究其遗传性状的基础上,从基因水平去研究和探讨其机理,可望得到满意的结论。硅酸盐细菌对营养条件要求不高,世界各地分布亦十分广泛。它来自土壤,甚至在岩石表面也发现其行踪,我国地域辽阔、土壤类型众多、地貌复杂、作物品种多,所有这些都为硅酸盐细菌生物多样性的存在提供了广阔的空间。加强对其资源调查和生物多样性研究成果,不仅能丰富微生物资源库、基因库;亦可为定向筛选高效稳定脱硅的优良菌株提供充足的菌源,以期资源加工可持续发展作贡献。

2) 对硅酸盐细菌和矿物表面的作用机理进行研究。矿物和细菌是相互作用的,矿物界面对微生物有一定的生化特性,这不仅局限于矿物能提供一部分生物无机质和无机营养元素,而且在于矿物界面的独特界面力对离子、大分子、胶体和生物残片在界面附近的分布和富集有重要影响。微生物与矿物界面作用的研究有重要的实践意义,如从矿物中提取金属和生物脱硅与微生物的界面粘附有关。因此需要查明硅酸盐矿物微粒的活性结构态特征与细菌微生物可降解、转化的方式,以及两者之间吸收、(氧化-还原)溶解和稳定、沉淀成核的制约关系;查明硅酸盐矿物微粒激活细菌微生物新酶及原生酶促反应的活性与变异和细菌微生

物代谢产物对惰性矿物微粒的微生物活化。较难解决的问题是,矿物元素离子进入微生物的部位与形式、营养作用及固定作用(不溶作用),阐明矿物-溶液中离子-生物离子聚集(汇点)的关系与关键控制因素;矿物与硅酸盐细菌分泌物(蛋白质、酶、肽、氨基酸)的作用产物的界定与抑制。

参 考 文 献

- [1] 吴小琴. 硅酸盐细菌的应用概况. 江西科学, 1997, 15(1): 6~65
- [2] Rusin P, Sharp J, Arnold R, *et al.* Enhanced extraction of silver and other metals. *Min Eng (Little-ton Colo)*, 1992, 44(12): 1467~1471
- [3] Aleanrov VOG, Zak G A. *Microbiology*, 1950, 19(2): 98
- [4] 中国科学院微生物研究所细菌分类组. 一般细菌常用鉴定方法. 北京: 科学出版社, 1978
- [5] 李凤汀, 郝正然, 杨则璠. 硅酸盐细菌 HM 8841 菌株解钾作用的研究. *微生物学报*, 1997, 37(1): 79~81
- [6] Rusin P, Casse Us J, Sharp J, *et al.* Bioprocessing of silver. *Molybdomen and copper miner Eng*, 1992, 5(10~12): 1345~1354
- [7] Yakhontova L K, Nesterovich L G, Sidiakina G G. Bacterial leaching of aluminium from dawsonite. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1991, 321(5): 1054~1057
- [8] Ulberg Z R, Pertsov N V, Garbara S V, *et al.* Silicate bacteria during microbiological leaching of metals from ores. *Dokl Akad Nauk Vkr SSR Ser B Geol Khim Biol Nauki*, 1990, (5): 80~83
- [9] Dyer Betsey D, Lyalikova N N, Morray Daniel, *et al.* Role for Microorganisms in the formation of Iridium anomalies. *Geology*, 1989, 17(11): 1036~1039
- [10] Karavaiko G I, Erosinchev-Shak V A. Degradation of spochmene by bacterial exopolysaccharides. *DORI Akad Nauk SSSR* 1998, 300(6): 1491~1493
- [11] Karavaiko G I, Krutsko V S, Mel'nikova E O, *et al.* Role of microorganisms in spodumene destruction. *Microbiological*, 1980 49(3): 547~551
- [12] Mel'nikova E O, Avakyan Z A, Karavaiko G I, *et al.* Microbiological destruction of silicate Minerals containing beryllium. *Microbiological*, 1990, 59(1): 63~69
- [13] 董雄, 编著. 微生物浸矿的理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 48~53
- [14] Groudera V, Groudev S. Bauxite dressing by means of *B circulans*. *Eur Congr Biotechnol*, 3rd, 1984, 2: 211~216
- [15] Groudev S, Genchev F. Biobleaching of bauxites by wild and laboratory-bred microkial strains. *Int Congr Study bauxites Alumina Alum (Prepr)* 4th, 1978, 1: 271~278
- [16] Andreev P I, Lycheva L V, Segodina V Va. Effect of the composition of the aukure medium on the bacterial decomposition of aluminosilicates. *IZV Vyssh Uchebn Zaved Tsuetn metal*, 1979, (5): 7~9
- [17] B T 亚历山罗夫, 著. 硅酸盐细菌. 叶维青译. 北京: 科学出版社, 1955
- [18] 陈华葵, 等. 土壤微生物学. 上海: 上海科技出版社, 1981
- [19] 连宾, 等. 硅酸盐细菌的初步研究与应用. 1995 年全国微生物肥料专业会议论文集, 1995
- [20] 马麟祥, 叶维青. 硅酸盐细菌的研究初步结果. *微生物*, 1962, 2(3): 15~17