氧化亚铁硫杆菌对金属铜的加工*

李雅芹[1] 张德远[2] 吴依陶[3]

([1] 中国科学院微生物研究所 北京 100080)

([2] 北京航空航天大学机械工程及自动化学院 北京 100083)

([3] 航天工业总公司 502 研究所 北京 100086)

关键词 氧化亚铁硫杆菌,生物加工,金属铜

中图分类号 Q939.14 文献标识码 A 文章编号 0001-6209(2000)03-0327-30

材料加工的传统技术包括物理方法和化学方法。当今,生物技术已进入各个领域,也渗透到材料加工领域。因此,材料加工技术也包括生物方法。根据加工工件体积变化,生物方法加工分为生物去除加工(Removal)、生物沉积加工(Addition)和生物成形加工(Deformation)。研究生物加工方法的最早报导是 1993 年日本冈山大学宇野义幸等人[1~3],证实了细菌对纯铁、纯铜去除加工的可能性以及附加电场的作用。国内的研究工作进一步证实了生物加工能力,并加工出微小齿轮[4~5]。本文报导氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)参与金属铜的生物去除加工过程,对比了生物方法与化学方法加工速度,从而评价生物方法的优越性。

1 材料和方法

1.1 菌种和培养条件

氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)T-9 菌株,为中国科学院微生物研究所分离和保藏的菌种,使用 Leathen 培养基[6],30℃,振荡培养,160r/min。

1.2 金属材料试件

待加工的金属材料为纯铜块(含 Cu 99.9%),其大小为 30mm×30mm×30mm,重约 23g。

1.3 加工试验

为了研究细菌参与的生物方法加工过程,并与使用纯化学试剂(硫酸高铁)的化学方法加工进行对比,设计 6 个实验系列(表 1)。

表 1 加工金属铜(Cu^0)实验系列

实验系列	初始条件			
	细菌浓度/(个/mL)	Fe^{3+}/(g/L)	Fe^{2+}/(g/L)	pH
1. 接种液	0.7×10^7	0.65	8.90	1.888
2. 接种液+铜块(Cu^0)	0.7×10^7	0.65	8.90	1.888
3. 培养液 Fe^{3+}+铜块(Cu^0)	14.04×10^7	9.05	0	1.888
4. 化学试剂 Fe^{3+}+铜块(Cu^0)	0	9.00	0	1.888
5. 无菌对照	0	0	9.10	1.888
6. 无菌对照+铜块(Cu^0)	0	0	9.10	1.888

实验是在 250mL 三角瓶中进行,将待加工铜块放入含 100mL 液体中,30℃,振荡 160r/min,定时取

* 国家自然科学基金项目(59505017)

作者简介 李雅芹(1941—),女,辽宁台安县人,中国科学院微生物研究所研究员,从事嗜酸微生物研究

收稿日期 1999-01-04,修回日期 1999-09-16

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 http://journals.im.ac.cn

出铜块,洗净,干燥,称重,计数溶液中细菌浓度,分析 Fe^{3+}、Fe^{2+} 含量,测定 pH 值,并调整 pH＝1.888。

1.4　检测方法

金属铜块加工前后洗净,干燥,用精密电子天平称重(美国 OKAUS,GA200)。溶液的 pH 值用酸度计测定(美国 Beckman,Φ72pH Meter)。Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度用重铬酸钾容量法测定。细菌浓度用血球计数板(Thoma)在显微镜下直接计数。

2　结果和讨论

2.1　加工铜过程细菌浓度的变化

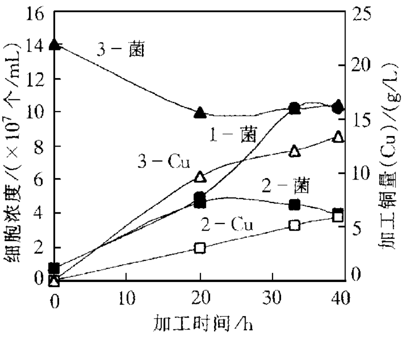


图 1　加工过程中细菌浓度和铜加工量变化

1－菌 ．实验系统 1　接种液的细菌浓度;

2－菌 ．实验系统 2　接种液加工铜时的细菌浓度;

3－菌 ．实验系统 3　培养液的细菌浓度;

2－Cu ．实验系统 2　接种液加工铜的量;

3－Cu ．实验系统 3　培养液加工铜的量.

由表 1 可知,有细菌参与的实验系列是 1、2、3。图 1 示出了加工过程细菌浓度与铜加工量的变化。由曲线可见,没有加工铜的实验系列 1,细菌按正常规律生长,即经过延滞期—对数期—稳定期。实验系列 2 为接种的细菌溶液,在细菌生长的同时加工铜,0～20h,细菌浓度变化和实验系列 1 一样,都从初始的 0.7×10^7 个/mL 增加到 ～5×10^7 个/mL。20h 后细菌浓度变化分异 实验系列 1 进入对数生长期,实验系列 2 进入稳定期。实验系列 3 是细菌培养液加工铜,加工 20h,细菌浓度从初始 14.04×10^7 个/mL 降到 10.04×10^7 个/mL,20h 后也趋于稳定。细菌浓度随铜加工量变化表明,加工过程产生的 Cu^{2+} 进入溶液,对细菌生长产生抑制作用。

2.2　加工铜过程 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度变化

氧化亚铁硫杆菌参与铜的生物加工反应过程如下:

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \qquad (1)$$

$$2Fe^{3+} + Cu^0 \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+} \qquad (2)$$

其中反应(1)是氧化亚铁硫杆菌在酸性条件下以 Fe^{2+} 为能源,以空气中 CO_2 为碳源生长,将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}。细菌加工铜,实际上是细菌氧化作用产生的 Fe^{3+} 再化学氧化金属铜(Cu^0),生成 Cu^{2+} 和 Fe^{2+}(反应(2)),达到去除加工铜目的。其中的 Fe^{2+} 被细菌氧化再生成 Fe^{3+},如此周而复始。

图 2 示出了 6 个实验系列 Fe^{3+} 浓度变化。对于没有加工铜的实验系列 1 来说,Fe^{3+} 浓度按细菌生长规律变化,与细菌浓度变化一致(图 1)。实验系列 5 是与 1 对应的无菌对照实验,缓慢的自然氧化产生 Fe^{3+} 很少。加工铜的实验系列 2 和 6,初始 Fe^{2+} ～9.0g/L,Fe^{3+} 浓度低,分别为 0.65g/L 和 0。加工 20h 后,Fe^{+3} 浓度差别明显加大。对于实验系列 3 和 4 来说,初始 Fe^{3+} ～9.0g/L,0～2h 对铜的加工实际上是 Fe^{3+} 对铜的化学氧化作用,Fe^{3+} 浓度迅速降低,分别为 2.24g/L 和 1.60g/L。2h 后,Fe^{3+} 浓度稳定在 2.0g/L 左右,但是,有细菌的实验系列 3 始终都比无细菌的实验系列 4 高。

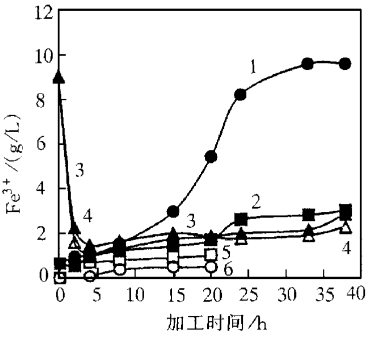


图 2　加工铜过程中 Fe^{3+} 浓度变化
数字 1－6 分别代表 6 个实验系列

由 Fe^{3+} 浓度变化可以看到,无论是细菌氧化 Fe^{2+} 产生的 Fe^{3+} 还是化学试剂 Fe^{3+},对铜的氧化作用都很快。有细菌存在的实验系列 2 和 3,加工铜产生的 Fe^{2+} 又被细菌氧化成 Fe^{3+},即实现 $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$ 的循环再生,使 Fe^{3+} 浓度能维持在一定水平上。没有细菌的实验系列 4 和 6,加工铜过程中主要是 Fe^{3+} 的消耗,自然氧

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 http://journals.im.ac.cn

化缓慢，产生的 Fe^{3+} 很少。

2.3　铜的加工速度

由表 1 可见，加工铜的实验系列为 2、3、4 和 6。图 3 示出不同系列（条件）下加工铜过程曲线。由图可见，初始 Fe^{3+} 浓度高的（～0.9g/L）实验系列 3 和 4 加工铜最多，39h 铜的加工量分别为 1.3323g 和 0.9444g。表 2 进一步对比了有细菌参与的生物加工与纯化学试剂的化学加工速度，在前 2h 最快，分别为 0.2405g/h 和 0.2229g/h。2h 后，加工速度迅速降低，但是实验系列 3（细菌培养液）总是比 4（化学试剂）快，分别为 0.0263g/h 和 0.0134g/h。对于接种菌的实验系列 2 和无菌对照 6 来说，也显示出加工速度的差别：0 - 23h 内加工速度分别为 0.0157g/h 和 0.0112g/h，由于 Fe^{3+} 初始浓度较低，加工全过程中，速度没有多大变化。

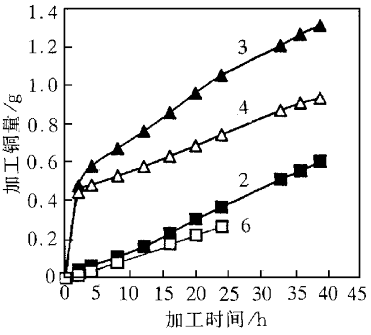


图 3　不同（系列）条件下加工铜过程

数字 2、3、4、6 分别代表 4 个实验系列

这些结果表明，有细菌参与（实验系列 2 和 3）的生物加工速度较快（实验系列 2 与 6 对比，3 与 4 对比），这是由于细菌能不断再生 Fe^{3+}，使铜的加工能连续进行并维持一定速度。

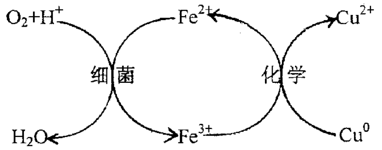
表 2　铜的生物加工与化学加工速度比较

(g/h)

	0～2h	2～23h	0～23h	2～39h	0～39h
实验系列 2（接种菌）	0.0222	0.0151	0.0157	0.0151	0.0155
实验系列 3（培养液）	0.2405	0.0263	0.0445	0.0230	0.0342
实验系列 4（化学试剂）	0.2229	0.0134	0.0317	0.0135	0.0242
实验系列 6（无菌对照）	0.0084	0.0115	0.0112	-	-

综合以上实验研究结果，可以得出如下结论：

（1）细菌加工铜，实际上是氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 生成的 Fe^{3+} 对铜（Cu^0）进行化学氧化作用，从而使铜实现去除加工。加工铜后产生 Cu^{2+} 和 Fe^{2+}，Fe^{2+} 又被细菌氧化成 Fe^{3+}，因此，细菌参与铜加工过程的物质循环可以表示如下：



（2）有细菌参与时，铜的加工速度比用纯化学试剂（硫酸高铁）要快，这是因为细菌能再生 Fe^{3+}，使铜的加工能连续进行。而化学试剂加工过程主要是消耗 Fe^{3+}，自然氧化生成 Fe^{3+} 速度很缓慢。

（3）氧化亚铁硫杆菌参与铜的加工过程中，细菌生长（细胞浓度）和 Fe^{2+} 的氧化（Fe^{3+} 浓度）决定了铜的加工速度。

（4）加工铜产生的 Cu^{2+} 对细菌生长有一定抑制作用，影响加工速度，因此，要想提高铜的加工速度必须去除 Cu^{2+} 以保证细菌的生长。

参 考 文 献

[1]　宇野义幸，金枝敏明，横沟精一. 日本机械学会论文集（C 编），1993，59：293～298.

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 http://journals.im.ac.cn

[2] 宇野义幸.精密工学会志,1995,**61**(10):1389～1392.

[3] 宇野义幸.金枝敏明,横沟精一,等.精密工学会志,1996,**62**(4):541～543.

[4] 张德远,李雅芹,孙以凯.中国科学(C辑),1997,**27**(5):410～414.

[5] Zhang Deyuan, Li Yaqin. *Science in China* (Serier C),1998, **41**(2):151～155.

[6] Karavaiko G I, Rossi G, Agate A D, *et al*. Biogeotechnology of Metals. Moscow: Centre for International Projects GKNT, 1988, 59.

BIOMACHINING OF METAL COPPEY BY *THIOBACILLUS FERROOXIDANS* *

Li Yaqin[1] Zhang Deyuan[2] Wu Yitao[3]

([1] *Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080)

([2] *Institute of Manufactory Engineering and Automation, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing* 100083)

([3] *Institute* 502, *General Company of Aeronautics Industry, Beijing* 100086)

Abstract: *Thiobacillus ferrooxidans* was employed in the biomachining process of metal copper(Cu^0). The bacteria growth and the changes of Fe^{3+} concentration during machining processes have been studied. Biomachining and chemical machining have been compared. The results showed that the concentrations of bacteria and Fe^{3+} determine the speed of machining copper. The biomachining is more fast that chemical maching because bacteria are able to regenerate Fe^{3+} oxidizing copper. It was also found that the Cu^{2+} produced from the machining processes inhibit the growth of bacteria. Cu^{2+} has to be removed.

Key words: *Thiobacillus ferrooxidans*, Biomachining, Metal copper

* Project Granted by Chinese National Sceience Fund(59505017)

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 http://journals.im.ac.cn