

## 球红假单胞菌对活性炭的降解转化

刘倩, 杨洪英, 佟琳琳, 乔丽丽  
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 以活性炭作为含碳金矿中碳质物的替代物,研究了球红假单胞菌对其的降解转化及吸金能力的影响.通过正交试验确定了球红假单胞菌降解活性炭的最优工艺组合:粒度 $<74\text{ }\mu\text{m}$ 、炭浆质量分数5%、降解时间14 d、菌液用量1 mL/100 mL,此时活性炭的降解率高达28.35%.金吸附性试验表明,球红假单胞菌可使活性炭的吸金能力降低11.46%.球红假单胞菌使活性炭的微晶结构发生变化;一些芳环结构被破坏;含氧基团和芳香族结构的数量增多.这说明球红假单胞菌在降低碳质物劫金性方面是一种有效微生物.

**关 键 词:** 球红假单胞菌;含碳金矿;活性炭;生物降解;吸金能力

中图分类号: TF 18

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0670-05

## Bio-degradation of Activated Carbon by *Rhodopseudomonas spheroides*

LIU Qian, YANG Hong-ying, TONG Lin-lin, QIAO Li-li

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Hong-ying, professor, E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The effect of *Rhodopseudomonas spheroides* on the degradation and the gold adsorption capacity of activated carbon were investigated, and activated carbon was used as a substitute of carbonaceous materials in carbonaceous gold ores. The optimum process conditions of bio-degradation of activated carbon were confirmed by orthogonal experiment, i. e. the granularity was  $<74\text{ }\mu\text{m}$ , the pulp mass concentration was 5%, the degradation time was 14 d and the microbial quantity was 1 mL/100mL. Under the optimum process conditions, the bio-degradation rate of activated carbon reached to 28.35%. The gold-adsorption tests showed that *Rhodopseudomonas spheroides* decreased the gold-adsorption capacity of activated carbon, about 11.46%. The micro-crystalline structure of activated carbon and some of the aromatic ring structures were distorted, and the content of oxygen-containing groups and aromatics was increased. These indicated that *Rhodopseudomonas spheroides* is an available bacterium, which can be employed to reduce the preg-robbing capacity of carbonaceous matter.

**Key words:** *Rhodopseudomonas spheroides*; carbonaceous gold ores; activated carbon; bio-degradation; gold-adsorption capacity

含碳金矿中的碳质物能将已溶解的金吸走,从而造成提金率的下降<sup>[1]</sup>.含碳金矿主要分布于美国内华达和中国的滇黔桂、陕甘川、西南秦岭和湘中<sup>[2]</sup>.研究发现,要使含碳金矿的提金率达到90%,除对硫化物进行预处理外,还要去除或钝化碳质物.与含碳金矿的常规预处理方法相比,生物

氧化法具有能耗低、环境友好、条件温和和选择性氧化等优势.氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁钩端螺旋菌等常规浸矿细菌在氧化硫化物的同时,可释放出大量的有机物质.这些有机质虽不能降解碳质物,但可附着于碳质物表面使其钝化.经这些菌处理后,金浸出率可达90%以

收稿日期: 2014-05-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA061501);国家自然科学基金资助项目(51174062,51374066,51304047);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N120602006,N110302002,N110602005).

作者简介: 刘倩(1984-),女,山东菏泽人,东北大学博士研究生;杨洪英(1960-),女,河北张家口人,东北大学教授,博士生导师.

上<sup>[3-4]</sup>.但一些研究者却认为,这些浸矿菌并不能有效地氧化碳质物和改变其对金氰络离子的吸附作用;而且细菌生长所需的酸性环境还可能会激活碳质物<sup>[5-7]</sup>.光合假单胞菌属的一些菌对多环芳烃有良好的降解效果. Ma 等<sup>[8]</sup>发现在 pH = 4.5,4 d 内有超过 40% 的芴和菲被 *Pseudomonas* sp. JM2 降解. Zhang 等<sup>[9]</sup>发现 *Pseudomonas aeruginosa* DQ8 通过终端氧化途径氧化正构烷烃;通过单加氧和去氧化途径氧化多环芳烃. Doong 等<sup>[10]</sup>研究发现适量的表面活性剂能促进 *Pseudomonas putida* 对多环芳烃的降解. 含碳金矿的碳质物主要由元素碳、有机酸、长链烃类组成,其中元素碳是最重要的劫金者. 在几乎所有的含碳金矿中均发现了元素碳,它是成熟度介于无烟煤和石墨之间的一种天然活性炭,其吸金行为类似于活性炭<sup>[11]</sup>. 另外,含碳金矿的碳质物具有多环芳香烃结构,而假单胞菌已广泛用于石油、煤炭、农药等多环芳香烃类降解. *Rhodopseudomonas spheroids*, *Pseudomonas aeruginosa* 和 *Pseudomonas putida* 皆为假单胞菌属的常用菌株,但后两者为致病菌. 故本文以活性炭作为含碳金矿中碳质物的替代物,研究了 *Rhodopseudomonas spheroides* 对活性炭类碳质物的降解及吸金能力的影响.

# 1 材料与方法

## 1.1 材料

由于粒度对活性炭的吸附性能有重要影响,为便于粒度控制,本研究选择颗粒状木质活性炭. 其粒度范围为 0.5 ~ 1 mm,含水量为 3.4%,含灰量为 3.1%,表观密度为 0.53 g·mL<sup>-1</sup>. 该活性炭中主要元素的成分(质量分数,%)为 C 84.69, S 0.84, Si 0.24, Ca 0.08, Ba 0.07, Na 0.04.

## 1.2 菌种和培养基

试验菌种 *Rhodopseudomonas spheroides* C - G - 509 - 1(以下简称为 R. S)购自中国典型培养物保藏中心. 改进该菌传统培养基,用酵母膏代替

一些价格昂贵的生长因子(烟酸、烟酰胺和生物素). 研究发现,改进培养基都能为 R. S 菌对其他异生物质的降解提供稳定的降解环境. 改进后的培养基组成如下: K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.2 g/L, 酵母膏 1.0 g/L, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 1.0 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 1.0 g/L, MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 1.0 g/L, NaCl 1.0 g/L, ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 1.0 g/L, CH<sub>3</sub>COONa 1.0 g/L.

## 1.3 降解条件的优化

首先,将一定量灭菌活性炭加入已灭菌液体培养基中,调节 pH 值至 7.0;然后,加入一定量已培养 24 h 的 R. S 菌(约 1.6 × 10<sup>9</sup> 个/mL),在 28 ℃,150 r/min 的条件下振荡培养. 利用正交试验研究了粒度、炭浆质量分数、降解时间和菌液用量 4 因素对活性炭生物降解率的影响. 过滤并用超声波清洗滤渣、真空干燥、称重,并计算活性炭的生物降解率(η). 样品的 XRD 和 FTIR 分析分别在 Philips PW3040/60 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪和 Bruker VECTOR - 22 红外光谱仪上进行.

## 1.4 吸金试验

在 pH = 10.5 条件下,用金质量浓度为 17 μg/mL 的金氰化液进行金吸附性试验. 世界著名含碳金矿的平均碳质量分数为 1.0% ~ 3.6%<sup>[12]</sup>,氰化提金的矿浆质量分数一般为 20% ~ 30%,100 mL 氰化体系可能含有的最大碳质量为 1.08 g. 故分别将 1.08 g 活性炭及其 R. S 菌降解渣放入上述含金氰化液中,室温,转速 150 r/min 反应 24 h. 通过氰化液中金含量的差异,评估 R. S 菌对活性炭吸金能力的影响.

# 2 结果与讨论

## 2.1 活性炭 R. S 菌降解条件的优化

采用正交试验,研究了粒度(A)、炭浆质量分数(B)、降解时间(C)和菌液用量(D)对 R. S 菌降解活性炭的影响. 本试验采用了 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交表,且不考虑各因素间的交互作用. 表 1 为正交试验的因素水平表.

表 1 正交试验因素水平表  
Table 1 Factors and levels of the orthogonal experiment

水平	试验因素			
	粒度(A) /μm	炭浆质量分数(B) /%	降解时间(C) /d	菌液用量(D) /(mL·100 mL <sup>-1</sup> )
1	< 74	5	6	1
2	74 ~ 149	10	10	3
3	> 149	15	14	5

表 2,表 3,表 4 为正交试验的极差分析和方差分析.由表 2 和表 3 可知,R. S 菌对活性炭降解效果明显.通过正交试验的极差  $R$  分析可知, $A, B, C, D$  4 因素对活性炭生物降解影响的大小顺序为: $B > D > A > C$ .这说明在 R. S 菌降解活性炭的体系中,炭浆质量分数对降解率的影响最大,其次是菌液用量和粒度,降解时间的影响最小. $A_1, B_1, C_3$  和  $D_1$  分别为  $A, B, C, D$  4 因素的优水平. $A_1 B_1 C_3 D_1$  为本试验的最优降解条件组合,即在粒度  $< 74 \mu\text{m}$ 、炭浆质量分数 5%、降解时间 14 d、菌液用量 1 mL/100 mL 的条件下,R. S 菌对活性炭的降解率最高,达 28.35%.碳质量分数也由 84.70% 降至 67.25%,这是由于 R. S 菌在新陈代谢的过程中可将部分碳质物转化为可溶性成分和同化为自身组分.由表 4 可知, $A, B, C, D$  4 因素对 R. S 菌降解活性炭的影响均极为显著.其中炭浆质量分数的影响程度远高于其他 3 因素,菌液用量次之,粒度的影响程度略高于降解时间.

表 2  $L_9(3^4)$  正交表及试验结果  
Table 2  $L_9(3^4)$  orthogonal table and test results

试验 编号	A	B	C	D	试验结果			
					$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\bar{\eta}$
1	1	1	1	1	27.23	21.69	25.36	24.76
2	1	2	2	2	13.16	16.18	14.57	14.64
3	1	3	3	3	10.89	8.72	9.76	9.79
4	2	1	2	3	14.13	15.10	14.72	14.65
5	2	2	3	1	19.27	17.76	18.56	18.53
6	2	3	1	2	11.50	11.45	12.46	11.80
7	3	1	3	2	22.16	16.73	20.16	19.68
8	3	2	1	3	9.69	10.58	10.06	10.11
9	3	3	2	1	7.61	9.63	8.85	8.70

表 3 正交试验的极差分析  
Table 3 Range analysis of orthogonal experiment

极差分析	A	B	C	D
$K_1$	49.19	59.09	46.67	51.99
$K_2$	44.98	43.28	37.99	46.12
$K_3$	38.49	30.29	48.00	34.55
$k_1$	16.39	19.70	15.56	17.33
$k_2$	14.99	14.43	12.66	15.37
$k_3$	12.83	10.10	16.00	11.52
$R$	3.56	9.6	3.34	5.81
主次顺序	$B > D > A > C$			
优水平	$A_1$	$B_1$	$C_3$	$D_1$
优组合	$A_1 B_1 C_3 D_1$			

注: $K_i(i=1,2,3)$ :每个水平所对应试验指标的数值之和; $k_j(j=1,2,3)$ :每个水平所对应试验指标的平均值; $R$ :极差.

表 4 正交试验的方差分析  
Table 4 Variance analysis of orthogonal experiment

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	$F$	$P$
A	59.228	2	29.614	12.503	**
B	416.151	2	208.075	87.849	**
C	58.083	2	29.042	12.261	**
D	157.453	2	78.726	33.238	**
误差	42.634	18	2.369		
总和	733.550	26			

注: $F_{0.01}(2,18) = 6.01, F_{0.05}(2,18) = 3.55$ ; \*\* :表示极显著.

活性炭的粒度越小,与 R. S 菌接触的界面就越大,从而更有利于 R. S 菌对其降解. R. S 菌对活性炭的降解率随炭浆质量分数的增加而降低,目前分析有以下 3 个原因:①高炭浆质量分数会减少细菌和活性炭之间有效接触面积;②炭浆质量分数过高会导致降解体系的溶氧不足;③炭浆质量分数的增加会加大活性炭对 R. S 菌的剪切力,进而干扰菌体生长及降解酶系统的形成.随着菌液用量的增加,活性炭的生物降解率减小.这是由于细菌浓度过高,营养物质消耗过快所致.

## 2.2 R. S 菌对活性炭吸金能力的影响

微生物对活性炭“劫金”能力的影响可通过金吸附性试验来表征.活性炭因其独特的物理和化学性质,有较高的吸金性能(99.33%).与活性炭相比,其 R. S 菌降解渣的吸金能力降低了 11.46%.这说明 R. S 菌通过对活性炭的降解和钝化可明显降低其对金的吸附能力.

## 2.3 R. S 菌对活性炭微晶结构的影响

活性炭物相分析结果见图 1,在  $24^\circ$  和  $44^\circ$  处各出现一衍射峰,分别对应石墨结构的  $C_{002}$  和  $C_{100}$  峰.其中  $C_{002}$  峰用于表征芳香环的垛叠情况, $C_{100}$  衍射峰用来描述芳香环的大小<sup>[13-14]</sup>.微晶是描述非晶物质的常用模型,主要通过微晶参数(如炭层间距  $d$ ,  $a$  方向微晶尺寸  $L_a$  和  $c$  方向微晶直径  $L_c$ )来表征其微观结构.利用 Bragg 方程和 Scherrer 公式可计算  $d, L_a, L_c$ .

活性炭 R. S 菌降解渣的层间距  $d_{002}$  为 0.390 nm,高于活性炭原样  $d_{002}$  (0.347 nm);这说明 R. S 菌可增大活性炭微晶层片的层间距,降低芳香核的缩聚度. R. S 菌降解渣的  $L_c$  (0.418 nm) 明显小于活性炭原样 (1.142 nm),这说明 R. S 菌可破坏一些大分子结构,导致其芳香层片数的减少.活性炭原样的  $L_a$  为 0.941 nm,其 R. S 菌降解渣的  $L_a$  为 0.645 nm,这进一步证明了 R. S 菌对活性炭有降解转化作用,可通过减少芳环数量,导致其芳香层片直径的减小.本研究结果与前人

有较好的一致性,这表明 R. S 菌可通过降低石墨化度,破坏微观结构,增加微晶尺寸等方式降低活

性炭的吸金能力.

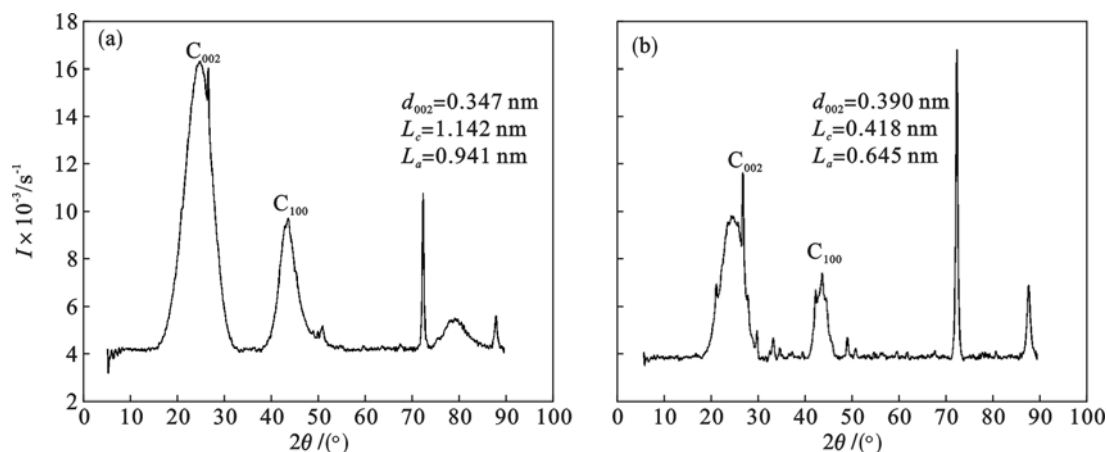


图1 活性炭原样和 R. S 菌降解渣的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrograms of activated carbon and R. S degradation residue

(a)—活性炭; (b)—R. S 菌降解渣.

## 2.4 R. S 菌对活性炭化学基团的影响

R. S 菌对活性炭化学基团的影响如图 2 所

示. R. S 菌作用前后,活性炭化学基团的变化主要有以下几点<sup>[15-18]</sup>:

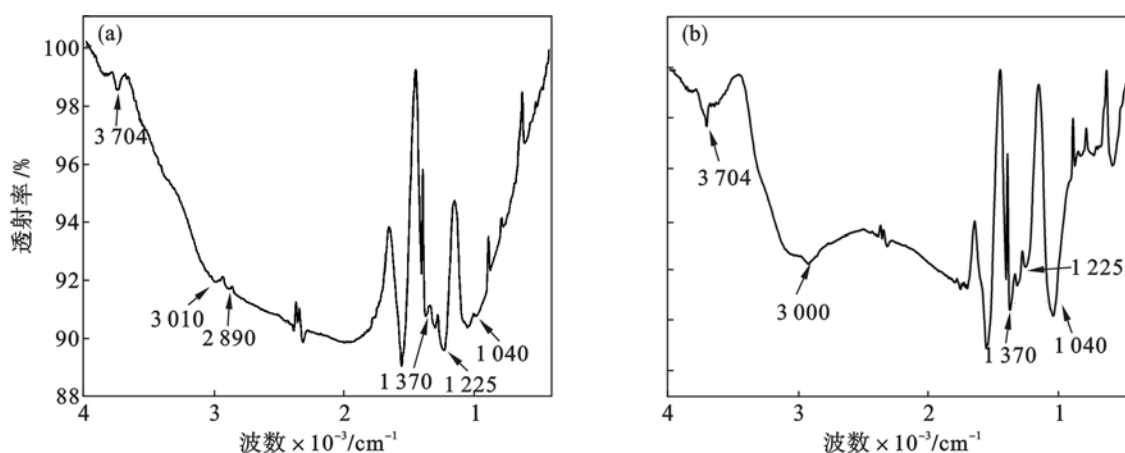


图2 活性炭原样和 R. S 菌降解渣的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of activated carbon and R. S degradation residue

(a)—活性炭; (b)—R. S 菌降解渣.

1) 与活性炭相比,其 R. S 菌降解渣在  $3704\text{ cm}^{-1}$  处的酚、醇和羧酸缔合—OH 的拉伸振动峰的强度明显增加.  $1040\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$  及  $\text{S}=\text{O}$  的伸缩振动峰, R. S 菌降解渣在该处的峰强度明显高于活性炭. 含氧基团数量的增加说明 R. S 菌可氧化活性炭. Amankwah 和 Yen<sup>[19]</sup> 认为含氧基团的增多可降低碳质物的劫金能力,这与本研究的试验结果一致.

2)  $3010\text{ cm}^{-1}$  和  $2890\text{ cm}^{-1}$  分别为芳香烃和脂肪烃的伸缩振动峰,活性炭在这两处各出现一个弱峰,这说明活性炭含有芳香烃和脂肪烃结构. R. S 菌降解渣在  $3000\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较强的芳香烃 C—H 伸缩振动峰. 这说明 R. S 菌可使活性炭中的芳香结构的数量增多,这与活性炭中的一

些大分子结构被氧化有关.

(3) 与活性炭相比,其 R. S 菌降解渣在  $1370\text{ cm}^{-1}$  处的—CH<sub>3</sub> 振动峰的强度有所增加,这说明 R. S 菌可增加活性炭中烷基侧链的数量. 与活性炭相比,其 R. S 菌降解渣在  $1225\text{ cm}^{-1}$  处的 C—C 峰的强度明显减小,这表明 R. S 菌可破坏其芳环结构,进而导致芳香层片直径的减小,这与上述  $L_a$  的变化一致.

## 3 结 论

1) 研究发现, *Rhodopseudomonas spheroides* 降解活性炭的最佳工艺组合为: 粒度  $< 74\text{ }\mu\text{m}$ 、炭浆质量分数 5%、降解时间 14 d、菌液用量  $1\text{ mL/}$

100 mL. 在该条件下,活性炭的 R. S 菌降解率高达 28.35%,碳质量分数降低了 17.45%.

2) 金吸附性试验表明, *Rhodopseudomonas spheroides* 可降低活性炭的劫金能力. 经 *Rhodopseudomonas spheroides* 作用 14 d 后,活性炭的吸金能力由 99.33% 降至 87.87%.

3) *Rhodopseudomonas spheroides* 可使活性炭的微晶结构发生畸变,一些芳环结构被破坏,含氧基团和芳香族结构的数量增多.

#### 参考文献:

- [1] Rees K L, van Deventer J S J. Pregrobbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 58(1): 61–80.
- [2] Hu R Z, Su W C, Bi X W, et al. Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China [J]. *Mineralium Deposita*, 2002, 37(3/4): 378–392.
- [3] 王安, 张永奎, 刘汉钊. 东北寨金矿碳质物的性质及其对金浸出的影响 [J]. 矿产综合利用, 2000(3): 4–8.  
(Wang An, Zhang Yong-kui, Liu Han-zhao. The property of carboniferous species and its effect on leaching of gold in Dongbeizhai Gold Mine [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2000(3): 4–8.)
- [4] 杨凤, 徐祥彬, 赵俊蔚, 等. 含碳高砷型难浸金精矿细菌氧化试验研究 [J]. 黄金, 2003, 24(4): 37–39.  
(Yang Feng, Xu Xiang-bin, Zhao Jun-wei, et al. Experimental study on bacterial oxidation of carbon-bearing high arsenic refractory gold concentrates [J]. *Gold*, 2003, 24(4): 37–39.)
- [5] Ofori-Sarpong G, Osseo-Asare K, Tien M. Fungal pretreatment of sulfides in refractory gold ores [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(6): 499–504.
- [6] Amankwah R K, Yen W T, Ramsay J A. A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ore [J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18: 103–108.
- [7] Pyke B L, Johnston R F, Brooks P. The characteristic and behavior of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(8): 851–862.
- [8] Ma J, Xu L, Jia L Y. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas* sp. JM2 isolated from active sewage sludge of chemical plant [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(12): 2141–2148.
- [9] Zhang Z Z, Hou Z W, Yang C Y, et al. Degradation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by a newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* DQ8 [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4111–4116.
- [10] Doong R A, Lei W G. Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 96(1/2/3): 15–27.
- [11] Stenebraten J F, Johnson W P, Brosnahan D R. Characterization of Gold Strike Ore carbonaceous material part 1 [J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1999, 16(3): 37–43.
- [12] Yang H Y, Liu Q, Song X L, et al. Research status of carbonaceous matter in carbonaceous gold ores and bio-oxidation pretreatment [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11): 3405–3411.
- [13] Sharma A, Kyotani T, Tomita A. Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques [J]. *Carbon*, 2000, 38(14): 1977–1984.
- [14] Aso H, Matsuoka K, Sharma A, et al. Structural analysis of PVC and PFA carbons prepared at 500–1000 °C based on elemental composition, XRD, and HRTEM [J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2963–2973.
- [15] Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86: 1781–1788.
- [16] Guo Y T, Bustin R M. Micro-FTIR spectroscopy of liptinitemacerals in coal [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, 36(3/4): 259–275.
- [17] Petersen H I, Rosenberg P, Nytoft H P. Oxygen groups in coals and alginite-rich kerogen revisited [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(2): 93–113.
- [18] Drobniak A, Mastalerz M. Chemical evolution of Miocene wood: example from the Belchatow brown coal deposit, central Poland [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66(3): 157–178.
- [19] Amankwah R K, Yen W T. Effect of carbonaceous characteristics on biodegradation and preg-robbing behavior [C]//Proceedings of the sixth international Symposium. Istanbul, 2006: 1445–1451.