

Advance on Bioremediation of Marine Metal Pollution

Guoxun Cao, Zhibin Zhang

Shandong Jianzhu University, Jinan Shandong
Email: caoguoxun6@163.com

Received: Sep. 26th, 2017; accepted: Oct. 6th, 2017; published: Oct. 13th, 2017

Abstract

The marine environment has been increasingly subjected to metal contamination due to anthropogenic activities. An up-to-date and sustainable metal remediation technique is the use of bioremediation techniques, which are broadly accepted due to their cost efficiency and ecological character associated with the exploitation of nature-based technology. Recent research on bioremediation of heavy metal pollution with different kinds of marine biomass was reviewed. Interfering factors and mechanisms of bioremediation process were further analyzed and evaluated. Moreover, the shortcomings of bioremediation are pointed out, and suggestions and predictions for future research directions are proposed.

Keywords

Marine Environment, Metal Pollution, Bacteria, Bioremediation

海洋金属污染的生物修复研究进展

曹国勋, 张志斌

山东建筑大学, 山东 济南
Email: caoguoxun6@163.com

收稿日期: 2017年9月26日; 录用日期: 2017年10月6日; 发布日期: 2017年10月13日

摘要

目前, 海洋环境受到的金属污染日益严重。相比于传统修复技术, 生物修复技术具有更多优势。本文对近年来海洋重金属污染的微生物修复技术的研究进展进行了综述, 对金属生物修复过程的影响因素和作用机理方面的研究成果进行了分析讨论。在此基础上指出目前在海洋生物治理重金属污染方面存在的不足。

足, 并对未来的研究方向提出了建议和预测。

关键词

海洋环境, 重金属污染, 细菌, 生物修复

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于越来越多的人类活动, 海洋环境受到的金属污染日益严重。航运、矿石开采、垃圾处理、矿物燃料提取等工业活动都会直接或间接地将金属、类金属排入大海[1]。这些活动会污染沿海地区的海水和沉积物, 使人类暴露在金属污染的风险之下。金属在海洋环境中的迁移和在食物链中的积累, 会对海洋生态环境带来严重污染。

传统的金属修复技术包括底泥疏浚、自然修复、原位覆盖等, 这些传统技术工程量大, 施工成本高, 可能造成二次污染。此外, 当金属含量较低时(1~100 mg/L), 传统修复技术的修复效果会受到影响[2]。与传统修复技术相比, 新兴的生物修复技术具有节省费用、不破坏原有生态环境、金属去除效率高等优点, 因此受到人们的广泛关注。目前, 对海洋环境中金属的生物修复技术的研究较少, 且少有全面综述。因此, 本文将对海洋微生物及其衍生物对海洋环境中金属的生物修复技术及其作用机理和影响因素进行介绍。

2. 生物修复技术机理

微生物自身具备对金属的生理抗性机制, 可以降低金属的毒性以防止金属的毒害作用[3]。这些机制及其遗传基础为开发有效的生物修复技术提供了理论支持。总的来说, 微生物对金属的生物累积基本上包括以下两个过程:

被动吸收: 利用细胞表面基团的静电作用, 将金属离子吸附到细胞表层结构中。这一过程包括物理吸附、离子交换、络合、沉淀等物理化学反应。这个过程与细胞的生理活性无关。

主动吸收: 过程缓慢, 金属利用主动运输通过细胞膜, 然后在细胞内转换和累积。这个过程需要细胞具有新陈代谢的能力。

具体来说, 微生物对金属的解毒作用涉及摄入/排出作用、细胞表面吸附作用、细胞内螯合作用、生物转化及化学改性作用。微生物与金属的相互作用是多种反应联合作用的结果。

2.1. 摄入/排出作用

金属的体内平衡需要微生物细胞内环境对金属离子的严格控制[4]。通过微生物染色体中基因的活化作用, 可以减少金属的摄入量或增加金属的排出量。这些基因对膜转运蛋白进行编码, 从而控制着金属的摄入/排出。如前所述, 金属的吸收分为两个过程, 一个是被动的、快速的、不需要能量的过程; 一个是主动的、缓慢的, 需要消耗 ATP 的过程。因此, 金属环境中的微生物细胞膜上存在较多的金属运载蛋白, 游离的金属离子与这些蛋白结合, 形成表面金属复合物, 有利于将金属摄入到细胞中[5]。Keung 等人使用具有高 Cd 和 Zn 富集能力的海洋芽孢杆菌来研究金属运输过程的动力学及不同金属的干扰作用, 发现

Zn 会干扰 Cu 吸收, 但不影响 Cd 流出。因此, 芽孢杆菌并不通过排出作用调节细胞内金属浓度[6]。

2.2. 细胞表面吸附作用

细胞表面吸附作用是微生物最主要的金属去除方式。金属离子主要通过生物吸附作用附着在不同的生物结构上: 微生物细胞, 微生物的衍生物和代谢产物(例如生物膜产生的细胞外聚合物)、有机配体(生物表面活性剂)。

微生物的细胞壁是抵御金属毒性的第一道防线。由于阳离子和阴离子官能团(例如羟基, 磷酸酯, 羧基, 胺基团)的存在, 细胞壁上具有许多金属结合点位。这些点位可以与金属离子结合, 避免金属离子进入细胞内, 从而保持体内环境的金属平衡。Acharya and Apte 利用鱼腥藻处理水体中的 U, 发现 65% 的 U 固定在细胞表面的聚磷酸盐中[7]。

尽管在生物修复技术中的应用较少, 但是真菌也可以利用表面生物吸附作用去除水环境中的金属离子。海洋物种中的曲霉菌和青霉菌能够从海水富集培养基中吸附 Cu, Pb 和 Cr。然而, 死亡的真菌对于某些金属具有更高的去除效率。Bankar 等人观察到死亡的黑曲霉对 Cr(VI) 的去除率更高[8]。

细胞外聚合物(EPSs)可以在金属的细胞表面吸附作用中起关键作用。在生物膜中, EPSs 可以提供营养物质、维持环境稳定、保护微生物生长。EPSs 由蛋白质, 核酸, 脂质和复合碳水化合物构成, 具有不同的金属结合点位, 包括羧酸, 巯基, 氨基, 磷酸酯和羟基官能团等。因此, EPSs 可以对金属如 Pb, Cr, Co, Ag, Cu, Cd, Zn 和 Fe 进行有效吸附。

除了 EPSs 之外, 其他微生物衍生的有机配体也可以与金属结合。铁载体是由低分子量的化学成分组成的有机配体, 由真菌或细菌排出体外, 极易与 Fe 结合, 有助于将 Fe 运入细胞体内。尽管对 Fe 具有特异性, 但铁载体也可以与 Cr, As, Mn, Pb, Zn, Cu 等金属结合。其他海洋微生物代谢物, 如环状芽孢杆菌生产的生物表面活性剂, 对 Cd 和 Pb 的去除率几乎达到 100% [9]。

2.3. 细胞内螯合作用

通过细胞壁和细胞膜的金属在细胞内的生物螯合作用分为以下四种情况:

- 1) 形成不溶性沉淀物(即生物矿化和生物沉淀)。
- 2) 与蛋白质结合(如金属硫蛋白)。
- 3) 细胞内聚合进入液泡中(真菌)。
- 4) 通过氧化还原反应由毒性较高的形态转化为低毒性的形态。

许多微生物通过生物矿化作用(金属与微生物代谢物相互作用形成不溶性沉淀物)将金属转化为氧化态, 硫化态, 氢氧化态, 碳酸盐态, 或通过聚集作用在细胞质中形成金属蛋白质聚集体。Mire 等人发现细胞质中多磷酸盐的反应会促进蓝细菌中不同金属的螯合作用[10]。Acharya 等人发现鱼腥藻中的多磷酸盐颗粒可以固化 65% 的 U [11]。

微生物还可以将金属与蛋白质结合, 合成金属蛋白。金属蛋白一般存在于真菌中, 但是在细菌中也发现了金属蛋白。1979 年 Olafson 等人首先在海洋蓝细菌中发现了金属蛋白[12]。一些微生物的金属累积与细胞内的金属聚集作用和液泡浓缩作用有关, 这种现象仅存在于真核生物如真菌中。Sun 等人发现在青霉菌中 Pb 可以聚集成 15~100 nm 的不规则纳米颗粒存在于细胞质中, 这种纳米颗粒也可以通过浓缩作用进入到液泡[13]。从海洋环境中分离的其他真菌菌株如曲霉菌不仅可以富集 Pb, 而且对 As, Cd 和 Cu 也表现出生物积累能力。

2.4. 生物转化作用

微生物还可以通过生物转化和化学改性作用将金属转化为毒性较小的形态。金属在细胞内发生氧化

还原反应,生成有机金属化合物和金属结晶沉淀,以及毒性较小可挥发形态。金属的甲基化可以转化 As, Hg, Pb, Se 和 Te 等金属的形态,但是在某些特殊情况下,由细菌和真菌中金属的甲基化可能产生更多的毒性产物。Cheung 和 Gu 提出,从沉积物中分离的大型海洋芽孢杆菌可以在有氧条件下将 Cr(VI) 100% 转化为不溶性的和毒性较小的 Cr(III) [14]。Labrenz 等人发现硫酸还原菌(SRB)可以促进金属和硫酸盐发生反应,生成金属硫化物沉淀,从而将金属从环境中去除[15]。

3. 生物修复技术中的影响因素

在实际应用中,微生物与金属的相互作用会受到很多因素(如 pH, 温度, 初始金属浓度, 微生物种类和生物量浓度)的影响,从而限制生物修复技术的处理效率。

pH 可以对金属的形态、毒性和溶解度产生极大的影响,它通过改变细胞表面上官能团(例如羧基,羟基,磷酸酯和胺基)的电荷以及金属离子的结合点位的来影响微生物对金属的吸附。在酸性 pH 下,细胞壁上的活性位点与氢离子结合,从而排斥金属阳离子。相反,碱性 pH 值下,带负电荷的位点增加,对金属阳离子吸附能力增强。金属和微生物的种类不同,吸附反应的 pH 范围也不同。例如,海洋假单胞菌属(S1)菌株对 Hg(II)的吸附的 pH 范围为 4~10 [16],另一种海洋假单胞菌属(SP1)Hg(II)的吸附的 pH 范围为 8~9 [17]。

温度也是重要的影响因素之一。温度不仅可以影响金属的溶解度和金属螯合物的稳定性,还会对微生物的生理活性产生影响。例如,随着温度的升高例如,通过不同的海洋微生物或其组分对 Cr(VI), Hg(II) 和 Co(II)的去除率也随之增高。

在实际海洋金属污染案例中,可能会存在多种金属共同污染的情况。这不仅会对微生物造成额外的毒害作用,而且可能因为金属之间的相互作用影响微生物对金属的去除效率。Deng 和 Wang 在研究海洋假单胞菌属(S1)对金属的去除效果时观察到 Cd(II)的存在会对 Hg(II)生物吸附过程产生负面影响,这种情况在 Hg(II)初始浓度较高时表现得更为显著[16]。

初始金属浓度也会对微生物的金属吸附作用产生影响。Das 等人发现,高浓度下微生物对 Pb 的去除率更高[9]。Iyer 等人发现微生物对 Cu 和 Cd 的去除率随着初始浓度升高而上升[18]。

另外,金属生物修复中的生物影响因素有很多,包括微生物种类,微生物金属/准金属毒性的耐受范围,生物量浓度等。

4. 结论

在对海洋环境金属污染生物修复技术的研究中,大多数存在以下四种情况: 1) 针对某一种金属如 Hg, Cd, As, Cr 和 Pb 进行去除,而没有考虑多种金属污染的情况。2) 从入海河口或沿海地区的金属污染环境中采集提取金属富集微生物,研究其吸附效率、遗传特性和生理性状,然后将其应用到生物修复技术中。3) 相比于真菌,细菌因为其优势而受到更多的关注。4) 由于实际污染环境的多样性和不稳定性,生物修复技术的应用实例较少。

随着生物技术和对环境保护的重视,对海洋金属污染修复的研究已越来越广泛。由于其化学性质,金属元素不会在环境中消失,只能通过吸附固化的方式来降低其毒性,生物修复技术的研究为海洋中金属污染修复带来了新的思路。目前在利用海洋生物治理金属污染方面的一些研究仍存在很多不足,例如研究内容和研究方向单一,已知金属富集微生物种类较少,缺乏对海洋生物富集重金属作用机制的了解等。

在今后的研究工作要从以下几个方面开展: 1) 扩大对具有金属富集能力的海洋生物的筛选范围,加强对金属富集微生物如藻类、细菌、真菌的调查、鉴定。2) 深入研究生物金属富集作用的机理和影响因

素, 为生物修复技术进一步发展提供理论基础和方向指导。3) 开展更多的研究方向, 例如将生物修复技术与基因工程、酶工程、细胞工程等技术相结合, 培育更理想的金属富集微生物, 进一步提高生物修复的处理效率, 降低处理成本。4) 开发安全可靠的金属回收方法。

参考文献 (References)

- [1] Machado, A.A.S., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M. and Zarfl, C. (2016) Metal Fate and Effects in Estuaries: A Review and Conceptual Model for Better Understanding of Toxicity. *Science of the Total Environment*, **541**, 268-281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>
- [2] Ali, H.A.J., Tamilselvi, M., Akram, A.S. and Arshan, M.L.K. (2015) Comparative Study on Bioremediation of Heavy metals by Solitary Ascidian, Phallusia Nigra, between Thoothukudi and Vizhinjamports of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **121**, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.052>
- [3] Huertas, M.J., López-Maury, L., Giner-Lamia, J., Sánchez-Riego, A.M. and Florencio, F.J. (2014) Metals in Cyanobacteria: Analysis of the Copper, Nickel, Cobalt and Arsenic Homeostasis Mechanisms. *Life*, **4**, 865-886. <https://doi.org/10.3390/life4040865>
- [4] Nies, D.H. (1999) Microbial Heavy-Metal Resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **51**, 730-750. <https://doi.org/10.1007/s002530051457>
- [5] Chen, D., Qian, P.Y. and Wang, W.X. (2008) Biokinetics of Cadmium and Zinc in a Marine Bacterium: Influences of Metal Interaction and Pre-Exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**, 1794-1801. <https://doi.org/10.1897/07-565.1>
- [6] Keung, C.F., Guo, F., Qian, P. and Wang, W.X. (2008) Influences of Metal-Ligand Complexes on the Cadmium and Zinc Biokinetics in the Marine Bacterium, Bacillus Firmus. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**, 131-137. <https://doi.org/10.1897/07-048.1>
- [7] Acharya, C. and Apte, S.K. (2013) Novel Surface Associated Polyphosphate Bodies Sequester Uranium in the Filamentous, Marine Cyanobacterium, Anabaena Torulosa. *Metallomics*, **5**, 1595-1598. <https://doi.org/10.1039/c3mt00139c>
- [8] Bankar, A.V., Kumar, A.R. and Zinjarde, S.S. (2009) Removal of Chromium (VI) Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Two Marine Isolates of Yarrowia Lipolytica. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 487-494. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.070>
- [9] Das, P., Mukherjee, S. and Sen, R. (2009) Biosurfactant of Marine Origin Exhibiting Heavy Metal Remediation Properties. *Bioresource Technology*, **100**, 4887-4890. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.028>
- [10] Mire, C.E., Tourjee, J.A., O'Brien, W.F., Ramanujachary, K.V. and Hecht, G.B. (2004) Lead Precipitation by Vibrio Harveyi: Evidence for Novel Quorum-Sensing Interactions. *Applied and Environmental Microbiology*, **70**, 855-864.
- [11] Acharya, C., Chandwadkar, P. and Apte, S.K. (2012) Interaction of Uranium with a Filamentous, Heterocystous, Nitrogen-Fixing Cyanobacterium Anabaena Torulosa. *Bioresource Technology*, **116**, 290-294.
- [12] Olafson, R.W., Abel, K. and Sim, R.G. (1979) Prokaryotic Metallothionein: Preliminary Characterization of a Blue-Green Alga Heavy Metal-Binding Protein. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **89**, 36-43.
- [13] Sun, F. and Shao, Z. (2007) Biosorption and Bioaccumulation of Lead by Penicillium sp. Psf-2 Isolated from the Deep Sea Sediment of the Pacific Ocean. *Extremophiles*, **11**, 853-858. <https://doi.org/10.1007/s00792-007-0097-7>
- [14] Cheung, K.H. and Gu, J.D. (2005) Chromate Reduction by Bacillus megaterium TKW3 Isolated from Marine Sediments. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **21**, 213-219. <https://doi.org/10.1007/s11274-004-3619-9>
- [15] Labrenz, M., Druschel, G.K., Thomsen-Ebert, T., Gilbert, B., Welch, S.A., Kemner, K.M., et al. (2000) Formation of Sphalerite (ZnS) Deposits in Natural Biofilms of Sulfate-Reducing Bacteria. *Science*, **290**, 1744-1747. <https://doi.org/10.1126/science.290.5497.1744>
- [16] Deng, X. and Wang, P. (2012) Isolation of Marine Bacteria Highly Resistant to Mercury and Their Bioaccumulation Process. *Bioresource Technology*, **121**, 342-347.
- [17] Zhang, W., Chen, L. and Liu, D. (2012) Characterization of a Marine-Isolated Mercury-Resistant Pseudomonas putida Strain SP1 and Its Potential Application in Marine Mercury Reduction. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **93**, 1305-1314. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3454-5>
- [18] Iyer, A., Mody, K. and Jha, B. (2005) Biosorption of Heavy Metals by a Marine Bacterium. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 340-343.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2376-4260，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ams@hanspub.org