

微生物诱导矿化沉淀重金属研究进展

彪胡容¹ 王誉泽^{1,2*}

¹ 南方科技大学 深圳 518000; ² 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州) 深圳 518000

摘要

工业发展导致重金属污染日益严重。生物诱导重金属矿化沉淀的修复方法表现出巨大的潜力。微生物诱导矿化沉淀的机制主要包括微生物直接诱导矿化、生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)、生物诱导磷酸盐沉淀(MIPP)和生成硫化物。本文总结了近年来通过以上机制去除重金属的研究现状,分析了目前研究中存在的优势和不足并对未来的研究方向进行展望。

1 引言

城市及工业的快速发展导致重金属如锌(Zn)、铜(Cu)、镍(Ni)、汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)和铬(Cr)等的污染日益严重。过量重金属释放到环境中可影响微生物种群结构并削弱生物多样性和活性,尤其在人体内蓄积后损害人体的神经系统和肾脏。对于重金属污染,一般采取:(i)以客土、换土或者去表土为主的工程类措施;(ii)以提取、固定、挥发为主的植物类修复技术;(iii)通过掺入黏土类矿物和磷酸盐等添加剂的化学类固定技术。以上方法存在耗能高、易形成二次污染且修复周期较长等问题,因此需要更高性价比和可持续性更好的方法来修复重金属污染。微生物诱导矿化沉淀重金属的方式近年来表现出巨大的潜力,具有环境友好、适用于原位处理、不易形成二次污染等优点。微生物诱导矿化沉淀重金属的机制主要包括微生物直接诱导矿化、微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)、微生物诱导磷酸盐沉淀(MIPP)和生成硫化物。本文综合描述了上述去除重金属机制,总结了各机制存在的优势、不足以及目前研究所面临的挑战。

2 四种常见的微生物矿化沉淀重金属机制

微生物对重金属直接矿化是指重金属被微生物体及其胞外聚合物(EPS)通过吸附、络合和氧化还原等作用转化成水溶性差的化合物或金属单质而沉淀。如棒状杆菌属可将Cr(VI)还原为毒性较小且水溶性差的Cr(III)而沉淀。地衣芽孢杆菌将Pb(II)在通过主动运输进入细胞内后被还原为零价Pb并积累在细胞内,与细菌共沉淀。EPS在生物矿化过程中起重要作用,其主要的组成为多糖类、核酸、海藻酸盐以及果胶等,具有较高的吸附能力及生物相容性,对高浓度重金属具有耐受性并对细胞起保护作用。据报道,浓度为1000 mg/L的Pb²⁺对EPS的功能不会产生显著影响,但该条件下细胞表面和内部会形成大量的铅纳米颗粒。

微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)固定重金属作用类型多样,如三价铁还原、尿素水解和通过反硝化细菌作用等。其中以尿素水解为驱动的机制在所有MICP机制中研究最为广泛。以尿素水解为驱动的MICP原理可概括为[1]:微生物代谢产生脲酶;脲酶催化尿素水解为NH₂COOH(氨基甲酸)和NH₃;NH₂COOH不稳定,水解生成NH₃和H₂CO₃;NH₃和H₂CO₃在水中解离,得到HCO₃⁻、NH₄⁺和OH⁻,溶液的pH值升高,CO₃²⁻与加入的外源Ca²⁺结合后生成碳酸钙沉淀。在该过程中,细胞充当成晶体的成核位点。Achal等[2]指出Cu²⁺、Pb²⁺等金属离子可以取代Ca²⁺进入晶体结构中。此外,碳酸钙晶体可以在细菌的周围对重金属形成物理阻隔,最终生成稳定的重金属-钙碳酸盐复合物。近年来的研究集中于从污染环境中分离出菌种,用于污染场地原位处理。EMAN[3]从埃及钙质土中分离出*Micrococcus* sp. NCTC-1716对重金属的去除效率顺序从高到低依次为:Pb²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺;其中对Pb²⁺的去除率高达97.20%。

微生物诱导磷酸盐沉淀 (MIPP) 矿化固定重金属机制主要是通过解磷菌 (PSM) 的作用将难溶性的磷酸盐分解, 分解后生成的磷酸根离子进一步与重金属离子结合而生成沉淀。已知大量的微生物可诱导重金属离子以磷酸盐形式沉淀, 如柠檬酸杆菌属, 哈维弧菌和荧光假单胞菌等。有机磷在被降解后释放出碱性物质如磷酸酶或植酸酶, 这些物质经 PSM 代谢后促进 Pb^{2+} 形成 $[Pb(PO_4)X(X=F, Cl, Br, OH)]$ 。研究表明 $Pb(II)$ 在 *Leclecia adecarboxylata* 释放的磷酸酶作用下转化为 $Pb_5(PO_4)_3OH$ 和 $Pb_5(PO_4)_3Cl$; 另外的研究证明 *Penicillium polonicum* 和 *Phanerochaete chrysosporium* 将 $Pb(II)$ 转化成较稳定的草酸铅和磷氯铅矿固定在细胞表面。 Pb^{2+} 还可被微生物转化为 $[Pb_3(PO_4)_2]$ 和棒状的 $[Ca_{2.5}Pb_{7.5}(OH)_2(PO_4)_6]$ 纳米晶体。 Pb^{2+} 在真菌 *Penicillium chrysogenum* 诱导下在细胞表面生成球状、棱柱状和针状晶体。土壤分离菌株 *Rahnella* sp. LRP3 将 Cu^{2+} 转化为 $10 \mu m$ 、棒状的 $[Cu_3(OH)_3PO_4]$ 晶体。锰在链霉菌的作用下形成 $[Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O]$ 和 $[NiHPO_4 \cdot xH_2O]$ 。

生成硫化物矿化固定重金属机制主要依赖于硫酸盐还原菌 (SRB) 的作用。SRB 广泛存在于淹水农田和河流底泥等厌氧环境 (氧化还原电位 $< -200 mV$), 能将 SO_4^{2-} 还原成 S 和 S^{2-} , 重金属离子与 S^{2-} 进一步结合后形成硫化物。Kiran 等 [4] 利用 EDX (光电子能谱仪) 和 TEM (透射电子显微镜) 在 SRB 的胞内和胞外发现各种重金属硫化物沉淀。之前有研究表明在经过 SRB 的修复后, Cu^{2+} 的浓度降低同时伴随硫化亚铜 (Cu_2S) 沉淀的出现, 同时 As(V) 被还原为毒性更小的 As(III), 最终以硫化砷的形式沉淀。

3 四种常见的微生物矿化沉淀固定重金属机制方法优缺点对比

上述四种机制都已被大量研究证明具有良好的钝化重金属能力。由于不同机制发挥作用特性不同, 因此在上应用上也各具优势和不足 (表 1)。

表 1 不同机制的优缺点比较

反应机制	优点	缺点
微生物直接诱导沉淀	反应过程直接, 无需额外添加钙源或磷源	重金属解吸风险
MICP	① 效率高、反应迅速; ② 可同时加固和稳定土壤	① 需外加钙源和尿素; ② 反应产生 NH_3
MIPP	① 可同时加固和稳定土壤; ② 生成物稳定	① 需添加磷酸盐; ② 有造成水体富营养化的潜在风险; ③ 脱水处理中不利于污泥脱水
生成硫化物	① 在厌氧环境下效率高; ② pH 适应范围广; ③ 易从沉淀中回收有用重金属	① 产生 H_2S ; ② 降低体系 pH 值

微生物对重金属的直接矿化沉淀过程只需提供基本的生长因子、碳和氮源、无机盐, 并不需要额外补充大量的磷酸盐、尿素或钙源等。环境因素变化时, 重金属存在解吸的风险。

MICP 反应过程简单、易控制, 修复的同时可起到稳定加固土壤和提高渗透性的作用, 适用于尾矿处理。相比于直接矿化沉淀, MICP 处理不仅要给予微生物基本的营养物质, 还需提供大量的尿素和钙源, 增加了处理成本。较为经济的处理方式是按一定比例添加化肥厂、养殖场废水以获得尿素源; 通过垃圾渗滤液、造纸厂排水等获取钙源。但若处理不当则不仅会引入新的污染物或抑制微生物活性。另外, MICP 过程中释放 NH_3 对群落中其他生物产生毒害作用。 NH_3 挥发后反应体系 pH 下降, 沉淀的稳定性随之受到影响。

与 MICP 相同, MIPP 可以同时稳定和固化污染土壤、降低土壤的渗透性, 适用于垃圾填埋场防污屏障。MIPP 的发生过程相对 MICP 更复杂, 而且由于需外加磷酸盐源, 处理湖泊、沼泽等封闭型水体时存在富营养化风险。MIPP 在污水处理时, 大多数磷酸盐以带有结晶水的形式存在, 不利于污泥脱水。

对比以上三种机制, 矿化沉淀重金属为硫化物的机制在厌氧环境下具有优势, 并且可发生在较广的 pH 范围内 (5.0~9.0)。重金属硫化物密度大, 使污泥具有良好的脱水和沉降性能, 另外还可从沉淀中回收有价值的金属。但硫酸盐还原过程中产生 H_2S 不仅影响水质, 还对环境中共生生物造成不利影响。

4 研究现状及挑战

微生物诱导沉淀作为一种新型的重金属污染治理技术, 研究尚处于初期阶段, 目前依旧面临着诸多挑战。

(一) 现有研究集中于微生物处理重金属的效率, 然而对于害副产物消除研究较少。如何控制反应各过程进而解决后续新产生的环境问题 (如 MICP 处理过程产生 NH_3 , SRB 处理产生 H_2S) 仍有待进一步研究。

(二) 已有部分研究证明了从生物沉淀中回收有用重金属的可行性。上述四种机制在实际应用于水处理时都会产生大量的污泥, 但目前污泥处置和资源化的技术和工艺尚不完善。

(三) 虽然上述四种机制矿化沉淀去除重金属已有大量的研究, 但大多局限于实验室规模, 缺乏污染场地的实际修复研究。与温度、湿度等各种条件可控且微生物营养给予充足的实验室环境相比, 施工现场地条件更复杂多变、不易控制。

(四) 目前的研究较少对修复后的污染水或土壤进行长期监测。从以上论述来看, 众多环境因素如碱度、氧化还原条件和共存离子的变化都会对生成矿物质的稳定性产生影响, 因此一定程度上存在着重金属重新释放的风险。

5 结论与展望

总结了微生物直接诱导矿化、MICP、MIPP 和生成硫化物四种机制诱导沉淀去除重金属的研究现状, 并分别讨论了其优势和不足。MICP 和 MIPP 相比其他两种机制需要添加额外的物质, 增加了处理成本; 沉淀重金属为硫化物的方式更适用于厌氧环境。

分析了上述四种机制矿化沉淀重金属在应用上所面临的挑战, 上述机制依旧有进一步研究的必要。为了提高重金属修复效率、保证工程应用的效果, 未来的研究在加深对生物矿化重金属机制探索的同时也应重视对有害副产物的消除以及对微生物矿化沉淀重金属修复方式长期稳定性的研究。

参考文献

[1] Tamayo-Figueroa D P, Castillo E, Brandao P F B. Metal and metalloid immobilization by microbially induced carbonates precipitation[J]. World J Microbiol Biotechnol, 2019, 35(4): 58.

[2] Achal V, Pan X, Zhang D, et al. Bioremediation of Pb-contaminated soil based on microbially induced calcite precipitation[J]. Microbiol Biotechnol, 2012, 22(2): 244-247.

[3] Gomaa E Z. Biosequestration of heavy metals by microbially induced calcite precipitation of ureolytic bacteria[J]. Romanian Biotechnological Letters, 2019, 24(1): 147-153.

[4] Kiran M G, Pakshirajan K, Das G. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization[J]. Hazard Mater, 2017, 324(Pt A): 62-70.