

بررسی حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی با استفاده از فن‌آوری زیست‌پالایی (مطالعه مروری)

اکبر اسلامی^۱، رضا نعمتی^{۲*}

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: سطح جهانی آلودگی محیطی به فلزات در دو قرن اخیر بشدت افزایش یافته است. حضور برخی از فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی، تهدیدی همیشگی برای سلامت جوامع بشری است. زیست‌پالایی که در آن از میکروب‌ها جهت سمیت‌زدایی و تجزیه آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده می‌شود، گزینه‌ای مناسب جهت جایگزینی استراتژی‌های فیزیکوشیمیایی فعلی برای حذف فلزات سنگین است.

روش مطالعه: در مطالعه مروری حاضر، پس از جستجوی نزدیک به ۳۰۰ مقاله مرتبط منتشر شده در بانک‌های اطلاعاتی مانند، SID، Scopus، Sciencedirect، Pubmed و Scopus، حدود ۳۰ مقاله جهت بدست آوردن آخرین یافته‌ها در زمینه زیست‌پالایی فلزات سنگین از محیط‌های آبی انتخاب و مورد بررسی نهایی قرار گرفت. در این تحقیق کلید واژه‌هایی مانند فلزات سنگین، زیست‌پالایی، فاضلاب صنایع آبکاری، فروشویی زیستی، تبدیل زیستی و تجمع زیستی جهت جستجو در بانک‌های اطلاعاتی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها: به منظور انجام موثر آلودگی‌زدایی توسط فن‌آوری زیست‌پالایی، می‌بایست کارایی این فرآیند با توجه به دامنه غلظت متفاوت یون‌های فلزی تعیین گردد. همچنین می‌بایست در انتخاب ارگانسیم‌هایی که در مطالعات، بهترین عملکرد را در زیست‌پالایی فلزات مختلف و ترکیبات آن را داشته‌اند، صورت پذیرد. از میان روش‌های میکروبی مختلف، جذب زیستی در مقایسه با فرآیند تجمع زیستی در کاربردهای مقیاس کامل، عملی‌تر می‌باشد. زیرا در تجمع زیستی نیازمند افزودن نوترینت‌ها جهت جذب فعال فلزات سنگین است.

نتیجه‌گیری: استفاده از فرآیندهای زیست‌پالایی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین، بسیاری از محدودیت‌های بزرگ سایر روش‌های فیزیک و شیمیایی را نداشته و از نظر اقتصادی نیز مطلوب‌تر است. با این حال مطالعات بیشتری جهت برطرف نمودن محدودیت‌های کنونی این فن‌آوری برای استفاده در مقیاس عملی مورد نیاز است.

کلید واژه‌ها: فلزات سنگین، میکروارگانسیم، محیط‌های آبی، زیست‌پالایی، متابولیسم گوگرد

* آدرس نویسنده مسئول:

نویسنده مسئول دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تهران ایران

Email: Rnemati@sbmu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۲۸

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۷

مقدمه

آلودگی فلزات سنگین توسط فعالیت‌های صنعتی و توسعه تکنولوژیکی باعث سمیت این آلاینده‌ها، غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بودن آنها و تجمع‌زیستی تهدیدهای جدی برای محیط زیست و بهداشت عمومی ایجاد نموده است [۱]. سطح جهانی آلودگی محیطی به فلزات در ۱۵۰ سال گذشته بیش از ۴۰۰۰ برابر شده است [۲]. هنگامی که فلزات سنگین درحالت عنصر و یا مواد آلی فلزی در می‌آیند، می‌توانند تأثیرات قابل توجه‌ای بر سلامت جوامع بشری داشته باشند. تماس با فلزات سنگین می‌تواند سبب اختلالات عصبی، پیری سلولی، نارسایی کبدی و کلیوی و سرطانزایی شود [۳]. بر این اساس فلزات سنگین شامل کادمیوم، مس، جیوه، سرب، نیکل و روی در لیست اولویت‌دار آلاینده‌های خطرناک می‌باشند

[۳]. مقادیر جزئی از فلزات سنگین نظیر کادمیوم، سرب، مس و کروم که بطور معمول در خاک‌های آلوده وجود دارند، می‌توانند در میکروب‌ها و گیاهان نیز مضر باشند. بطوری که می‌توانند علائم کمبود آهن را تشدید و در نتیجه باعث افت رشد آنها گردند. در جدول ۱ استاندارد آب آشامیدنی و رهنمودهای بهداشتی سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده US EPA : United States Environmental Protection Agency برای برخی فلزات سنگین و تأثیرات مهم آنها بر سلامت انسان آورده شده است. علاوه بر این فلزات سنگین می‌توانند با گروه‌های سولفویدریل پروتئین‌ها ترکیب شوند و باعث کاهش فعالیت آنزیمی نیز گردند. حضور دائمی فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی، تهدیدی همیشگی برای سلامت جوامع بشری می‌شوند [۱].

جدول ۱- محدودیت قانونی US EPA برای برخی فلزات سنگین و محدودیت غلظت آنها در آب آشامیدنی و تأثیرات مهم آنها بر سلامت انسان [۴، ۵]

نام فلز	حداکثر غلظت مجاز هدف ^۱ (MCLG)	حداکثر غلظت مجاز ^۲ (MCL)	اثرات
نقره	-	۰/۱	سمیت برای پوست و بافت سایر اندامها، مشکلات تنفسی، التهاب ریه و گلو، درد معده
آرسنیک	۰/۰۱	۰/۰۱	تأثیر بر فرآیندهای ضروری سلولی مانند فسفریلاسیون اکسایشی و سنتز ATP
باریم	۲	۲	آریتمی قلبی، نارسایی تنفسی، اختلال گوارشی، جمع شدن ماهیچه ای و فشار خون بالا
کادمیوم	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	سرطانز، جهش زا، اختلالات غدد درون ریز، آسیب به ریه، شکننده شدن استخوانها، بهم زدن تعادل کلسیم در سیستمهای بیولوژیکی
کروم کل	۰/۱	۰/۱	ریزش مو، درماتیت‌های آلرژیکی
مس	۱/۳	۱/۳	آسیب کلیوی- مغزی، در غلظتهای بالا منجر به سیروز کبدی و کم خونی مزمن، التهاب معده و روده
جیوه معدنی	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	بیماری های خود ایمنی، افسردگی، خواب آلودگی، خستگی، ریزش مو، بی خوابی، از دست دادن حافظه، بی قراری، اختلال در دید، لرزش، بد خلق و خوئی، صدمه به مغز، نارسایی کلیوی و ریوی
نیکل	--	۰/۲ (حد مجاز WHO)	بیماری های آلرژیک پوستی مانند خارش، سرطانهای ریه، بینی، سینوسها و گلو در صورت استنشاق مداوم، ایمونوتوکسیک، نوروٹوکسیک، ژنوتوکسیک، تأثیر بر باروری، ریزش مو
سرب	۰	۰/۰۱۵	مواجهه ی بالای کودکان میتواند سبب اختلال در رشد، کاهش هوش، از دست دادن حافظه کوتاه مدت، ناتوانی در یادگیری و هماهنگی، ریسک بیماری قلبی عروقی شود.
سلنیوم	۰/۰۵	۰/۰۵	مواجهه حدود حدود ۳۰۰ میکروگرم در روز از طریق رژیم غذایی بر عملکرد غدد درون ریز، فعالیت سلول های ایمنی و دفاعی طبیعی تأثیر میگذارد. سمیت کبدی و اختلالات دستگاه گوارش
روی	۵	۵*	گیجی، خستگی و

* استاندارد ثانویه روی

^۱ Maximum Contaminant Level Goal^۲ Maximum Contaminant Level

روش مطالعه

در این مطالعه به بررسی مطالعات انجام شده در زمینه زیست‌پالایی فلزات سنگین پرداخته شده است. پس از بررسی عناوین و چکیده حدود ۳۰۰ مقاله مرتبط منتشر شده در بانک‌های اطلاعاتی مانند Scopus، SID، Sciencedirect، Pubmed، انتخاب نهایی گردید و مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق از کلید واژه‌های فلزات سنگین، زیست‌پالایی، فاضلاب صنایع آبکاری، فروشویی زیستی، تبدیل زیستی، تجمع زیستی و ... جهت جستجو در بانک‌های اطلاعاتی استفاده شد.

یافته‌ها

راهبردهای مختلف حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی راهبردهای فیزیکوشیمیایی زیادی مانند فیلتراسیون، جذب سطحی، ترسیب شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، اکسیداسیون/احیا، تبادل یون، تکنولوژی غشائی، اسمز معکوس، استخراج با حلال و بازیافت

تبخیری جهت حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده توسعه یافته است [۱]. با این حال اکثر این روش‌ها دارای معایبی مانند نیاز به تجهیزات فنی و سیستم‌های پایشی، مصرف زیاد انرژی، عدم توجیه اقتصادی، کارایی پایین، بهره‌برداری با مشکل بالا، عدم انتخابی عمل کردن فرآیند تصفیه، عدم جداسازی کامل فلزات و برجای گذاشتن باقیمانده‌های آلوده کننده هستند [۱]. در جدول ۲ بطور خلاصه برخی از این راهبردها مقایسه شده‌اند.

از طرفی این روش‌ها، هنگامی که غلظت یونهای فلزی کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر باشد، به اندازه کافی توانایی حذف فلزات سنگین را ندارند. استفاده از روشهای زیستی یا زیست‌پالایی (bioremediation) در حذف فلزات از پسابها، می‌تواند برخی از محدودیت‌ها و مشکلات مربوط به روش‌های فیزیکوشیمیایی را برطرف نماید و راه حل اقتصادی‌تری محسوب می‌شود. بر این اساس در سالهای اخیر، استفاده از توده‌های زیستی مختلف برای حذف فلزات سنگین از پسابها مورد توجه قرار گرفته است [۶۸].

جدول ۲- مقایسه روشهای مختلف تصفیه فلزات سنگین [۸-۶]

مزایا	معایب	فرآیند تصفیه
هزینه سرمایه گذاری اولیه کم، بهره برداری آسان، زمان ته نشینی کوتاه تر و بهبود ته‌نشینی لجن	تولید لجن زیاد، هزینه بهره برداری و دفع لجن بسیار بالا	ترسیب شیمیایی
زمان ماند هیدرولیکی کم، هزینه نسبی کم	تصفیه های بعدی جهت بهبود راندمان حذف فلزات سنگین مورد نیاز است.	شناورسازی با هوای محلول
عدم تولید لجن، زمان مورد نیاز کم	هزینه سرمایه گذاری و جاری بالا، عدم مناسب بودن رزینها برای همه فلزات	تبادل یون
هزینه پایین بهره برداری و سرمایه گذاری، کارایی بالا	نیاز به گونه خاص از میکروبها، شرایط محیطی خاص، نیازمند به سوبسترا برای میکروارگانیسمها	زیست پالایی

زیست‌پالایی

از زیست‌پالایی می‌توان در بازیافت و حذف فلزات از آب‌های آلوده استفاده کرد. از آنجایی که میکروارگانیسم‌ها استراتژی‌های مختلفی جهت زنده باقیماندن در محیط‌های آلوده به فلزات دارند، بنابراین مکانیسم‌های سمیت‌زدایی آنها متفاوت است. برخی از این استراتژی‌ها عبارتند از تجمع زیستی (Bioaccumulation)، فروشویی زیستی (Bioleaching)، جذب زیستی (Biosorption)، تبدیل زیستی (Biotransformation) و معدنی‌سازی زیستی (Biomineralization) [۴]. از این استراتژی‌ها می‌توان در محل آلودگی و یا خارج از محل آلودگی برای آلودگی‌زدایی استفاده نمود. میکروارگانیسم‌ها در تجمع زیستی، فلزات سنگین را بصورت فعال جذب می‌نمایند. تجمع زیستی زمانی صورت می‌گیرد که نرخ دفع یک ماده (بطور معمول سمی)، کمتر از نرخ

در فرآیند زیست‌پالایی، از میکروب‌ها جهت سمیت‌زدایی و تجزیه آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده می‌شود. علی‌رغم مزایای زیست محیطی و اقتصادی این روش، به نظر می‌رسد با توجه به محدودیت‌های کنونی، در حال حاضر استفاده از این فن‌آوری در مقیاس‌های بزرگ، قابلیت عملیاتی شدن ندارد. به عبارت دیگر بدست آوردن میکروب‌های ارزشمند جهت زیست‌پالایی فلزات سنگین از بین سایر انواع میکروب‌ها مشکل است [۱]. همچنین توانایی سازگاری و راندمان زیست‌پالایی میکروارگانیسم‌های گزارش شده، برای کاربرد عملی کافی نمی‌باشد. بدین منظور به نظر می‌رسد مکانیسم‌های زیست‌پالایی هنوز نیازمند درک بیشتر می‌باشند. مکانیسم‌هایی که سبب تسهیل کارکرد زیست‌پالایی توسط میکروب‌های ارزشمند شود، می‌تواند ما را قادر به استفاده عملی از آنها کند [۱].

جذب آن ماده باشد. فروشویی زیستی بطور کلی، تبدیل فلزات جامد به حالت محلول در آب، جهت استفاده میکروارگانیسم از آن فلز تعریف می شود. جذب زیستی نیز یک فرآیند فیزیوشیمیایی است که به واسطه آن آلاینده به صورت غیرفعال به ساختار سلولی باند می شود. در تبدیل زیستی، وضعیت شیمیایی آلاینده در داخل سلول مورد تغییر قرار می گیرد. معدنی سازی زیستی نیز تبدیل یک ماده معدنی یا آلی به یک ماده معدنی دیگر می باشد [۴، ۱۰]. جیو و همکاران، پتانسیل باکتری اندوفیتیک L۱۴ که از برگ فلفل سولانوم تجمع کننده کادمیوم جداسازی شده بود جهت زیست پالایی محلول های سنتتیک کادمیوم (II)، سرب (II)، مس (II) و کروم (IV) را مورد استفاده قرار دادند. در این تحقیق

مکانیسم های زیست پالایی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج این تحقیق باکتری اندوفیتیک L۱۴ توانایی سازگاری بالایی در مقابل چند فلز از خود نشان داد. در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر فلزات سنگین، این باکتری توانست به طور ویژه ۷۵/۷۸، ۸۰/۴۸ و ۲۱/۲۵ درصد بترتیب فلزات کادمیوم (II)، سرب (II) و مس (II) را طی انکوباسیون ۲۴ ساعته جذب نماید [۱]. در جدول ۳، خلاصه ای از مهمترین مطالعات صورت گرفته در زمینه زیست پالایی فلزات سنگین آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود بر اساس این مطالعات، جهت زیست پالایی فلزات سنگین، می بایست بر اساس نوع فلز سنگین، انتخاب نوع میکروارگانیسم مطلوب انجام پذیرد.

جدول ۳- خلاصه ای از مطالعات صورت گرفته در ارتباط با زیست پالایی فلزات سنگین

میکروارگانیسم مورد استفاده	گونه میکروارگانیسم مورد استفاده	نوع فلز سنگین	مهمترین نتایج بدست آمده	رفرنس
Limnithrix planctonica, Syn-echococcus leopoldiensis Phormidium limnetica	سیانوباکتری	Hg(II)	این سیانوباکتریها توانستند تحت شرایط هوایی و غلظت زیر HgS و Hg(۰) محلول را به Hg(II) ۲۰۰ ppb تبدیل نمایند.	[۹]
Endophytic bacteria L14	باکتری اندوفیت	Cd (II), Pb (II), Cu (II) Cr (VI)	از بین ۹۶ نوع اندوفیت جدا شده، نوع EBL14 راندامان بالاتری در حذف فلزات سنگین از خود نشان داد. غلظت حداقلی ممانعت کننده فلزات سنگین کادمیوم، سرب، روی، مس و کروم برای رشد این باکتری در محیط مایع بترتیب ۲، ۴، ۵، ۱۰ و ۱۲ میلی مول گزارش گردید. طی ۲۴ ساعت این باکتری سرب، کادمیوم، مس و کروم را بترتیب حدود ۸۴، ۷۶، ۲۱ و ۳ درصد حذف کرد.	[۱]
Galdieria sulphuraria	جلبک اسید دوست و گرمادوست	Hg(II)	این جلبک در مواجهه با ۱۰۰ ppb جیوه، ۹۰٪ آن را طی ۲۰ دقیقه به سولفید جیوه تبدیل نمود.	[۱۰]
Vibrio harveyi	باکتری مقاوم در برابر کادمیوم (CRB)	Cd(II)	باکتری ویبریو هاروئی بطور طبیعی در محیط های شور وجود دارد. گزارش شده است این باکتری پتانسیل تجمع زیستی کادمیوم را تا ۲۳/۳ میلی گرم به ازاء هر گرم سلول خشک دارد.	[۱۱]
Entrobacter cloacae	باکتری	Cd(II) Cu(II) Co(II)	این باکتری دارای یک پلیساکارید خارج سلولی شلاته کننده فلزات سنگین است. این باکتری در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر فلزات کادمیوم، مس و کبالت به ترتیب ۶۵، ۲۰ و ۸ درصد آنان را شلاته میکنند.	[۱۲]
Rhodobium marinum NW16 Rhodobacter sphaeroides KMS24	باکتری ارغوانی غیر سولفوره	Cu(II) Zn(II) Cd(II)	مزیت استفاده از این ارگانیسم ها، تولید مقادیر زیاد پلی ساکارید خارج سلولی توسط آنها که باعث تجمع فلزات و همچنین محافظت خود در برابر سمیت فلزات میشود. بازدهی حذف فلزات سنگین توسط پلی ساکارید های خارج سلولی این دو گونه به ترتیب ۹۷/۲۹٪ برای سرب، ۹۱/۸۴٪ برای روی، ۰۹/۹۷٪ برای کادمیوم و ۹۰/۵۲٪ برای مس گزارش شده است.	[۱۳]
Desulfovibrio desulfuricans	باکتری احیا کننده سولفات	Cu(II) Zn(II) Cd(II)	در حالی که در حضور فلز Zn تأثیری بر احیا سولفات مشاهده نشد، ولی فلزات Cu و Cd به ترتیب حدود ۳۹ و ۳۲ درصد در کاهش راندامان احیا سولفات موثر شناخته شد. افزودن فلز Zn بر کاهش سمیت Cu بی تأثیر ولی بر کاهش سمیت Cd موثر گزارش گردید.	[۱۴]

با توجه به اینکه معمولا گروه‌های عاملی مواد پلی‌مری خارج سلولی دارای بار منفی هستند، کارایی باند شدن پلی‌مر خارج سلولی با فلزات، وابسته به pH است.

گروه دیگری از مولکولهای خارج سلولی، سیدروفورها (Siderophores) یا آهن‌برها می‌باشند که با فلزات کمپلکس تشکیل می‌دهند [۲۰]. سیدروفورها، مواد خارج سلولی با جرم مولکولی پایین و شلاته‌کننده آهن می‌باشند که بعنوان عامل حلال‌کننده ترکیبات معدنی و آلی آهن، تحت شرایط محدودیت آهن عمل می‌کنند. علاوه بر آهن، سیدروفورها می‌توانند با سایر فلزات مانند آلومینیوم، کادمیوم، مس، گالیوم، ایندیوم، سرب و روی و همچنین با رادیونوکلیدهای اورانیوم و نپتونیم نیز کمپلکس تشکیل دهند. کمپلکس سیدوفورها با فلزات سبب بالا رفتن غلظت محلول فلزات و پایین آوردن سمیت فلزات برای سلول‌ها می‌شود. بیوسورفکتانت‌ها (Biosurfactants) نیز مشابه سیدوفورها ترکیبات خارج سلولی می‌باشند که قادر به تشکیل کمپلکس با فلزاتی مانند روی، مس و کادمیوم و به تبع آن سبب افزایش محلولیت این فلزات و کاهش سمیت آنها می‌شوند [۲۰].

نقش گوگرد و متابولیسم آن در تصفیه بیولوژیکی فلزات سنگین
 بطور معمول گوگرد و متابولیسم آن محور اصلی میکروارگانیسم‌ها در کپی نمودن مکانیسم‌هایی است که سبب تبدیل بیولوژیکی فلزات می‌شود. گوگرد به شکل سولفات جذب سلول‌ها شده و در ادامه به سولفیت (SO_3^{2-}) و تیول‌ها (ترکیباتی که دارای گروه عاملی سولفید هیدروژن [RSH] هستند)، تبدیل می‌شود. این عنصر یک جز ضروری از آمینواسیدها، سیستمین و متیونین است. گوگرد در حالت سولفات معدنی توسط میکروارگانیسم‌ها از محیط جذب می‌شود. جذب سولفات در گیاهان، مخمرها، جلبک‌ها و باکتری‌ها از طریق سیستم‌های فعال صورت می‌گیرد [۲۱۲۵]. بعد از جذب سولفات توسط سلول، سولفات از طریق سیتوپلاسم وارد اندامک‌ها می‌شود و در گیاهان داخل واکوئل‌ها ذخیره می‌شود.

در شکل ۱، به صورت خلاصه احیا سولفات و مسیر تبدیل شدن آن به سیستمین در داخل سلول یک نوع فیتوپلانکتون نشان داده شده است. متالوتیونین‌ها، پپتیدها و پروتئین‌های نسبتا کوچک حاوی سیستمین هستند که با فلزاتی مانند روی، مس و کادمیوم باند می‌شوند [۲۶، ۲۷]. این ترکیبات می‌توانند در تولید سولفید فلزات به طور موثری نقش داشته باشند. هنگامی که گونه‌های یوکاریوتی جلبکی در مواجهه با فلزات سنگین قرار می‌گیرند، یک پاسخ تنشی القا شده فعال می‌شود و باعث سنتز متالوتیونین کلاس II می‌شود. متالوتیونین کلاس II در سیانوباکتری‌ها و جلبک‌ها و گیاهان عالی‌تر مشاهده می‌شوند [۲۶، ۲۷].

راه‌های مختلفی برای جذب فلزات سنگین به داخل سلول شناخته شده است. این مکانیسم‌ها بسته به نوع فلز و همچنین ترکیبات آن متفاوت است. فلزات می‌توانند از طریق فرآیندهای انتقال طبیعی و یا از طریق رقابت جهت ایجاد باند با محل‌های پروتئین‌های ناقل با تقلید مولکولی یا یونی سایر ترکیبات مانند کانال‌های کلسیم (II)، وارد سلول شوند [۳].

میکروارگانیسم‌ها، فلزات سنگین را بصورت فعال (جذب‌زیستی) و یا بصورت غیرفعال (جذب سطحی) جذب می‌نمایند. دیواره سلولی که عمدتا متشکل از پلی‌ساکاریدها، لیپیدها و پروتئین‌ها می‌باشد، گروه‌های عاملی متنوعی جهت باند شدن با فلزات سنگین دارا می‌باشند که شامل گروه‌های کربوکسیلات، هیدروکسیل، آمینو و فسفات می‌باشد [۴]. قارچ‌های خانواده پنسیلیوم، آسپرژیلوس و ریزوپوس بصورت گسترده‌ای جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵۱۷]. میکروجلبک‌ها با توجه به غلظت فلزات در محیط، آنها را می‌توانند از محیط جذب کنند. تجمع یون‌های فلزی در جلبک‌ها بصورت جذب‌زیستی که سرعت بالایی داشته و طی آن یونهای فلزی در یک دوره زمانی کوتاه به سطح سلول اتصال می‌یابند، صورت می‌گیرد. همچنین تجمع زیستی (جذب فعال) هم می‌تواند صورت بگیرد که سرعت آن کمتر است و طی آن، یونهای فلزی از طریق دیواره سلولی با مصرف انرژی به داخل سیتوزول انتقال داده می‌شوند. البته گاهی اوقات این عمل با یک انتشار ساده انجام می‌گیرد [۳۱، ۲۷، ۸].

مطالعه لیفبور و همکاران در ارتباط با سمیت‌زدایی جیوه نشان داده است، میکروجلبک‌های فوتوسنتزکننده و سیانو باکتری‌ها قادر به تبدیل هوازی Hg(II) به ترکیب غیر محلول HgS هستند [۹]. گاهی اوقات می‌توان با افزودن گروه‌های فسفات به دیواره سلولی میکروارگانیسم‌های فتوسنتزکننده، توانایی جرم سلولی برای جذب یونهای فلزی را افزایش داد. این فرآیند با استفاده از استریفیکاسیون گروه‌های هیدروکسیل پلی‌ساکاریدهای دیواره سلولی توسط اسیدفسفریک در محلول حاوی اوره انجام پذیر است [۸].

باند شدن فلزات با مواد خارج سلولی، فلزات را تثبیت و از ورود آن به داخل سلول جلوگیری می‌نماید. مواد خارج سلولی (Extracellular polymeric substances: EPS) یکی از این نوع مواد می‌باشد. مواد خارج سلولی، باند گروه‌های عاملی آنیونی موجود در سطوح سلولی با طیف زیادی از فلزات کاتیونی مانند کادمیوم، سرب، روی و آهن انجام می‌شود. بعنوان مثال تثبیت سرب توسط پلی‌مرهای خارج سلولی چند نوع باکتری مانند استافیلوکوکوس اورئوس، میکروکوکوس لوتئوس و آرتوباکتر مشاهده شده است [۱۸]. در حقیقت باند شدن پلی‌مرهای خارج سلولی با فلز سرب یک مکانیسم معمول میکروارگانیسم‌ها جهت مقاومت در برابر این فلز است [۱۹].

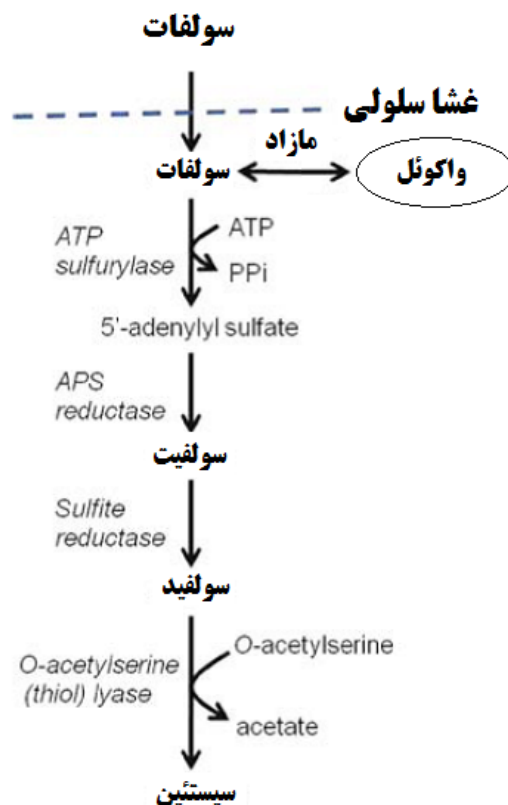
یافتن سولفات و ترکیبات آلی آن با آنزیم های مرتبط جلوگیری می نماید. کلی و همکاران طی مطالعه ای که داشتند به این نتیجه رسیدند که ترکیب اصلی جیوه در چند گیاه، قارچ و سیانوباکتری سولفید جیوه است. بنابراین نتیجه گرفتن که این ارگانیسم ها می توانند جیوه را به سینابر (HgS) و $Hg(0)$ تبدیل نمایند [۳۰]. سولفیده شدن فلزات ترکیب ارجح جهت سمیت زدایی از فلزات است زیرا در این نوع ترکیب فلزات، آنها بصورت رسوبات غیرقابل دسترس بیولوژیکی در می آیند [۳].

فلزات سنگین می توانند در بیرون سلول با تیول های با وزن پایین مولکولی مانند گلوپتاتیون (*glutathione*) باند شوند و در نتیجه از طریق حاملین تیول از غشا سلولی عبور نمایند. مشخص شده است که نقره می تواند با باند شدن با تیوسولفات از طریق غشاء پلاسما سالم عبور نموده و به آسانی وارد جلبک های کلامیدوموناس رینهاردتی (*Chlamydomonas reinhardtii*) و سودوکرچنریلا سابکاپیتاتا (*Pseudokirchneriella subcapitata*) شود [۳۱]. باند فلزات با تیول ها پایدارتر است و احتمال اینکه سبب آسیب اکسیداتیو شود کم است اگرچه در دوزهای بالا همچنان می تواند مضر باشد [۳].

بحث

همانطور که ذکر شد زیست پالایی توجه محققان را جهت بهسازی محیط از آلاینده ها جلب کرده است. ارگانیسم ها در مواجهه با خطر بالای غلظت فلزات سنگین مکانیسم هایی را کپی می کنند که سبب تبدیل بیولوژیکی فلزات به شکل هایی می شود که دارای سمیت کمتری هستند. این مکانیسم ها همچنین باعث می شوند فلزات در محیط کمتر قابلیت دسترسی بیولوژیکی داشته باشند. این خصوصیت میکروارگانیسم ها می باشد که می تواند جهت زیست پالایی مورد بهره برداری قرار گیرد [۳]. فرآیندهای بیولوژیکی هوای جایگزین مناسب و جذابی برای آلودگی زدایی فاضلاب های آلوده به فلزات است. با این حال بمنظور انجام موثر آلودگی زدایی توسط این تکنولوژی می بایست کارایی این فرآیند با توجه به دامنه غلظت متفاوت یون های فلزی تعیین گردد. همچنین می بایست در انتخاب ارگانیسم هایی که در مطالعات بهترین عملکرد را در زیست پالایی فلزات مختلف و ترکیبات آن را داشته اند، صورت پذیرد.

یکی از ضعف ها و ابهامات استفاده از باکتری ها در زیست پالایی، سمیت بالای فلزات آزادی مانند کادمیوم (III)، روی (II) و نیکل (II) حتی در غلظت های پایین (برای مثال برای باکتری دی سولفوویبریو کمتر از $20 \text{ M}\mu$) برای آن است [۳۲]. علاوه بر این، چنین ارگانیسم هایی جهت کارکرد مناسب در حذف فلزات، نیازمند شرایط بی اکسیژنی هستند که حفظ چنین شرایطی در یک سیستم



شکل ۱- فلودیگرام مسیر احیا سولفات در یک فیتوپلانکتون [۳]

کلاس بندی این باندکننده های فلزی بر اساس تعداد و مکان های سیستئین های آن صورت می گیرد. کلاس I، گروه پروتئینی پستانداران، کلاس II، توسط ژنهای مرتبط در میکروارگانیسم ها رمزگذاری می شوند و کلاس III، فوتوشلاته کننده که به صورت آنزیمی سنتز می شوند. بسیاری از گونه ها دارای ژن های کد کننده پپتیدها و پروتئین های متالوتیونین هستند که به صورت فعال با فلزات سنگین باند می شوند. فلزات سنگین می توانند با متالوتیونین ها باند تشکیل داده و از طریق اندوسیتوز به داخل سلول وارد شوند. در یک فرآیند معکوس این شلاته کننده ها، می توانند وسیله ای برای دفع فلزات شوند [۳].

میکروارگانیسم ها و باکتری های بی هوای خاصی توانایی تبدیل زیستی یون های فلزی به سولفیدها را دارند [۹]. باکتری های احیا کننده سولفات که دارای توانایی تشکیل سولفید هیدروژن در شرایط بی اکسیژنی هستند، می توانند یون های فلزی را به صورت سولفید آن ترسیب نمایند [۲۸]. این باکتری های بی هوای با فلزات آهن (III)، اورانیوم (VI)، کروم (VI)، تلوریوم (VII)، مولیبدوم (VI) و پالادیوم (II)، سولفید تشکیل می دهند [۲۹]. نکته قابل توجه این است که تبدیل فلز به ترکیب غیر محلول سولفید آن فلز می تواند باعث جلوگیری از متابولیسم بیشتر گوگرد شود که این امر ناشی از وضعیت فضایی ساختار اتمی این سولفیدها می باشد که از تماس

فلزات سنگین می‌تواند برخی محدودیت‌های سایر روش‌های فیزیکی و شیمیایی را برطرف و روشی مقرون به صرفه‌تر باشد. بنظر می‌رسد از میان روش‌های میکروبی مختلف، جذب‌زیستی در مقایسه با فرآیند تجمع‌زیستی در کاربردهای مقیاس کامل، عملی‌تر است. زیرا در تجمع‌زیستی میکروب‌ها نیازمند افزودن نوترینت‌ها جهت جذب فعال فلزات سنگین است که این کار باعث افزایش اکسیژن‌خواهی بیولوژیکی می‌گردد. از طرف دیگر نگهداری جمعیت میکروبی در برابر سمیت فلزات سنگین و سایر فاکتورهای محیطی مشکل خواهد بود. مطالعات بیشتری در مقیاس میدانی می‌بایست جهت استفاده از این تکنولوژی در صنعت صورت پذیرد.

قدردانی

بدین وسیله از اعضای محترم هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی و نیز مسئول محترم منابع دیجیتال کتابخانه مرکزی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی قدردانی بعمل می‌آید.

محیط باز مشکل ساز خواهد بود. تبدیل‌زیستی سولفید فلزات تحت شرایط هوازی برای جیوه، کادمیوم توسط جلبک‌ها و سیانوباکتری‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است [۹، ۱۰، ۳۳]. در فرآیند تجمع‌زیستی، یون‌های فلزی به صورت داخل سلولی پیوند برقرار می‌کنند؛ بنابراین بازیافت آنها سخت‌تر خواهد بود. متابولیت‌های خارج سلولی تولیدشده توسط توده سلولی زنده نیز ممکن است کمپلکس‌هایی با یون‌های فلزی تشکیل دهند که آنها را در محیط کشت باقی نگه داشته و مانع از جذب فلزات شوند. اگرچه سولفید شدن فلزات، ترکیب ارجح جهت سمیت‌زدایی از فلزات است. ولی انجام این عمل تحت شرایط بی‌هوازی استفاده از آن را محدود نموده است. با توجه به اینکه این عمل توسط برخی میکروارگانیسم‌ها تحت شرایط هوازی نیز می‌تواند، انجام شود. مطالعات بیشتری در این زمینه جهت برطرف نمودن معایب و مشکلات استفاده عملی از آنها در تصفیه آب‌های آلوده به فلزات سنگین در مقیاس کامل مورد نیاز خواهد بود [۳۳].

نتیجه‌گیری

استفاده از فرآیندهای زیست‌پالایی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی

REFERENCES

1. Guo H, Luo S, Chen L, Xiao X, Xi Q, Wei W, et al. Bioremediation of heavy metals by growing hyperaccumulaor endophytic bacterium *Bacillus* sp. L14. *Bioresource Technology* 2010; 101(22):8599-605.
2. Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 2003; 68(1):167-82.
3. Lefebvre DD, Edwards CD. Decontaminating heavy metals using photosynthetic microbes. In: Shah V, editor. *Emerging Environmental Technologies*. Vol 2. New York: Springer; 2010.
4. Dixit R, Malaviya D, Pandiyan K, Singh UB, Sahu A, Shukla R, et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability* 2015; 7(2):2189-12.
5. USEPA. 2012 edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. Washington, DC: Office of Water, United State Environment Protection Agency; 2012 Apr.
6. Boopathy R. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology* 2000; 74(1):63-7.
7. Kurniawan TA, Chan GYS, Lo W-H, Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 2006; 118(1-2):83-98.
8. Suresh Kumar K, Dahms H-U, Won E-J, Lee J-S, Shin K-H. Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2015; 113:329-52.
9. Lefebvre DD, Kelly D, Budd K. Biotransformation of Hg (II) by cyanobacteria. *Applied and Environmental*

Microbiology 2007; 73(1):243-9.

10. Kelly DJ, Budd K, Lefebvre DD. The biotransformation of mercury in pH-stat cultures of microfungi. Botany 2006; 84(2):254-60.

11. Abd-elnaby H, Abou-elela GM, El-sersy Na. Cadmium resisting bacteria in Alexandria Eastern Harbor (Egypt) and optimization of cadmium bioaccumulation by *Vibrio harveyi*. African Journal of Biotechnology 2011; 10(17):3412-23.

12. Iyer A, Mody K, Jha B. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium. Marine Pollution Bulletin 2005; 50(3):340-3.

13. Panwichian S, Kantachote D, Wittayaweerasak B, Mallavarapu M. Removal of heavy metals by exopolymeric substances produced by resistant purple nonsulfur bacteria isolated from contaminated shrimp ponds. Electronic Journal of Biotechnology 2010; 14(4):2.

14. Yue Z-B, Li Q, Li C-c, Chen T-h, Wang J. Component analysis and heavy metal adsorption ability of extracellular polymeric substances (EPS) from sulfate reducing bacteria. Bioresource Technology 2015; 194:399-402.

15. Volesky B, Holan Z. Biosorption of heavy metals. Biotechnology Progress 1995; 11(3):235-50.

16. Huang C, Huang C. Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu (II) removal. Water Research 1996; 30(9):1985-90.

17. Gomes P, Lennartsson P, Persson N-K, Taherzadeh M. Heavy Metal Biosorption by *Rhizopus* Sp. Biomass Immobilized on Textiles. Water, Air, & Soil Pollution 2014; 225(2):1-10.

18. Jarosławiecka A, Piotrowska-Seget Z. Lead resistance in micro-organisms. Microbiology 2014; 160(Pt 1):12-25.

19. Naik MM, Dubey SK. Lead resistant bacteria: Lead resistance mechanisms, their applications in lead bioremediation and biomonitoring. Ecotoxicology and Environmental Safety 2013; 98:1-7.

20. Rajkumar M, Ae N, Prasad MNV, Freitas H. Potential of siderophore-producing bacteria for improving heavy metal phytoextraction. Trends in Biotechnology 2010; 28(3):142-9.

21. Kertesz MA. Bacterial transporters for sulfate and organosulfur compounds. Research in Microbiology 2001; 152(3):279-90.

22. Pollock SV, Pootakham W, Shibagaki N, Moseley JL, Grossman AR. Insights into the acclimation of *Chlamydomonas reinhardtii* to sulfur deprivation. Photosynthesis Research 2005; 86(3):475-89.

23. Smith FW, Hawkesford MJ, Prosser IM, Clarkson DT. Isolation of a cDNA from *Saccharomyces cerevisiae* that encodes a high affinity sulphate transporter at the plasma membrane. Molecular and General Genetics MGG 1995; 247(6):709-15.

24. Takahashi H, Yamazaki M, Sasakura N, Watanabe A, Leustek T, de Almeida Engler J, et al. Regulation of sulfur assimilation in higher plants: A sulfate transporter induced in sulfate-starved roots plays a central role in

- Arabidopsis thaliana*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 1997; 94(20):11102-107.
25. Hawkesford MJ, De Kok LJ. Managing sulphur metabolism in plants. *Plant, Cell & Environment* 2006; 29(3):382-95.
26. Rauser WE. Structure and function of metal chelators produced by plants. *Cell Biochemistry and Biophysics*. 1999; 31(1):19-48.
27. Scarano G, Morelli E. Properties of phytochelatin-coated CdS nanocrystallites formed in a marine phytoplanktonic alga (*Phaeodactylum tricornutum*, Bohlin) in response to Cd. *Plant Science* 2003; 165(4):803-10.
28. Groudeva V, Groudev S, Doycheva A. Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic heavy metals. *International Journal of Mineral Processing* 2001; 62(1):293-9.
29. Lloyd P. The architecture of the WTO. *European Journal of Political Economy* 2001; 17(2):327-53.
30. Kelly D, Budd K, Lefebvre DD. Mercury analysis of acid-and alkaline-reduced biological samples: Identification of meta-cinnabar as the major biotransformed compound in algae. *Applied and Environmental Microbiology* 2006; 72(1):361-7.
31. Hiriart-Baer VP, Fortin C, Lee D-Y, Campbell PG. Toxicity of silver to two freshwater algae, *Chlamydomonas reinhardtii* and *Pseudokirchneriella subcapitata*, grown under continuous culture conditions: Influence of thiosulphate. *Aquatic Toxicology* 2006; 78(2):136-48.
32. Valls M, De Lorenzo V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiology Reviews* 2002; 26(4):327-38.
33. Edwards CD, Beatty JC, Loisel JB, Vlassov KA, Lefebvre DD. Aerobic transformation of cadmium through metal sulfide biosynthesis in photosynthetic microorganisms. *BMC Microbiology* 2013; 13(1):161.

Removal of Heavy metal from aqueous environments using Bioremediation technology – review

Akbar Eslami¹, Reza Nemati^{2*}

1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2- PhD Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Background and Aims: In the last two centuries, world metal pollution level has increased extremely. Presence of some heavy metals in aquatic ecosystems is a constant threat to the health of human societies. Bioremediation- using biological agents to detoxify and degradation of environmental pollutants- provides a suitable alternative method for substitution of current heavy metals removal strategies.

Materials and Methods: In the present review study, about 30 papers, among approximately 300 papers, were selected from databases such as SID, sciencedirect, pubmed and scopus. The papers were analyzed to obtain the latest findings in the bioremediation of heavy metals from aquatic environments. Key words such as heavy metals, bioremediation, galvanic industry wastewater, bioleaching, biotransformation, and bioaccumulation were used to databases search.

Results: In order to get decontamination efficiently, it should be determined the performance of process according to the different range of metal ions concentrations. Moreover, microorganisms should be selected as they have shown the best performance in metals and their compounds bioremediation studies. For full-scale applications, bio-absorption compared with other various microbial methods such as bioaccumulation is more practical. This may be explained by the fact that the addition of nutrients is essential in bio-accumulative adsorption of metals.

Conclusion: This combination of findings provides some support for the conceptual premise that use of bioremediation in order to decontamination of wastewaters containing heavy metals is advantaged by resolving the limitations of physiochemical methods and also in terms of economical issues. However, further studies are needed to overcome the current limitations of this technology, especially to use in practical scales.

Keywords: Heavy metals, Microorganisms, aquatic environments, Bioremediation, Sulfur metabolism

***Corresponding Author:** Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Email: reza.nemati84@gmail.com.

Received: 19 Dec 2015

Accepted: 17 Jan 2016