

专论与综述

细菌固定金属的作用机制

黄淑惠

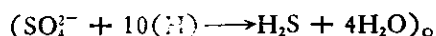
(中国科学院微生物所, 北京 100080)

近十年来, 人们已经广泛研究了细菌固定金属的特性。细菌固定金属又称生物浓缩、生物累积、生物吸附和生物吸收。把具有从溶液中分离金属能力的细菌细胞或细菌合成并分泌的物质以及由细胞制备的衍生物通称为生物吸附剂。这种生物吸附剂可用于以下几方面: 为了减少污染, 保护环境, 从工业过程废液中去除有放射性和有毒的重金属; 净化局部污染的地下水、地表水及湖水; 从工业过程水及海水、湖水和河流中回收低浓度的贵金属。本文介绍细菌固定金属的方式及作用机制。

细菌固定金属能主动和被动的发生^[1]。主动发生的固定作用是有代谢作用的细胞完成金属的转移或细胞与金属之间的反应, 这种过程常常伴随能量消耗。相反, 不一定需要有代谢作用的细胞, 某些休止细胞, 死细胞或细胞产物也能固定金属, 由物理化学反应产生的这种固定金属的作用是被动发生的。

(一) 细菌主动固定金属的作用方式

1. 沉淀作用: 沉淀作用是指由细菌产生某些物质, 该物质能和溶液中的金属发生化学反应, 形成不溶的金属化合物的过程。例如生活在湖泊沉积物、沼泽地和缺氧土壤中的硫酸盐还原菌, 主要有脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 和脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*)。它们氧化有机物, 还原硫酸盐生成硫化氢



硫化氢和金属反应, 生成水不溶的硫化物沉淀, 使可溶性的金属从溶液中分离出来。Jackson 证明了硫酸盐还原菌在自然环境如河流、湖泊中沉淀金属的作用。Brierley 等^[2]在采矿作业区排水处建造蓄水区, 再现自然界发生的沉淀作用。科学家们正在研究应用这种建造潮湿土

壤 (Constructed wetland) 的方法降低矿区排放水的酸度和金属浓度。在这里, 重要的是硫酸盐还原菌数量和活性的增加。此外, 某些细菌细胞表面的磷脂酶能裂解甘油-2 磷酸脂, 产生能沉淀可溶性金属的 HPO_4^{2-} 。Macaskie 和 Dean^[3]用固定化的柠檬酸菌 (*Citrobacter* sp.) 产生的 HPO_4^{2-} 沉淀镉、铅和铀。把细胞固定在网状泡沫塑料上形成生物膜。若用含 $1\mu\text{m}$ 硝酸铀、 $\text{pH}6.9$ 的溶液以 $1.25\text{ml}/\text{min}$ 的流速通过生物膜, 流出液中铀的含量减少了 90%。当通过 40L 上述溶液后, 每克干细胞上沉淀了 9 克铀。用聚丙烯酰胺固定化细胞也能有效地去除溶液中的铀。

2. 在细胞内和细胞表面的累积作用: 胞内固定金属的过程首先是由于物理化学作用金属被吸附到细胞表面, 接着依赖能量转移系统运送金属进入胞内。这种能量转移系统可能是运输代谢需要的钾、镁等金属进入细胞内的。然而, 细胞的这种能量转移系统不能区别电荷相同的是否为代谢需要的金属, 所以在胞内可能累积有毒的重金属。Charley 和 Bull^[4]用假单胞菌 (*Pseudomonas maltophilia*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 等混合物固定金属, 每克干细胞累积了 300mg 银, 累积速度为 $21\text{mgAg}^+/\text{h} \cdot \text{g}$ 干细胞。Strandberg^[6]报道, 铀、镭和铯累积到假单胞菌的胞内。用电子显微镜观察到这些金属在细胞内形成稠密的沉淀。Pooley^[7]证明银在化能自养的硫杆菌细胞表面的累积。形成金属硫化物, 其重量为细胞干重的 25%。

3. 氧化还原作用: 氧化还原分别是金属价态的增加或减少。一般情况下, 氧化还原反应需要有代谢作用的细胞参加, 而有些金属离子还

原不一定由活细胞完成,也可被动的发生。氧化还原作用均能固定金属。Mann等^[8]报道,海洋芽孢杆菌作用于锰产生不溶的氧化物。Woolfolk和Whiteley^[9]证明,解乳酸微球菌(*Micrococcus lactilyticus*)的无细胞抽提物可将磷酸盐还原成亚磷酸盐;五价和三价铋还原为元素铋;亚硒酸盐还原为元素硒;碲酸盐变为元素碲;铅和锰的二氧化物还原为二价等。化能自养菌也能氧化还原金属。如在厌氧条件下,嗜热嗜酸古细菌——硫化叶菌(*Sulfolobus* sp.)把6价钼还原为5价钼。然而,金的还原作用可以被动的发生^[10]。用枯草杆菌的细胞壁及非代谢的完整细胞、以及用藻类和真菌的干细胞吸附 Au^{3+} 或 Au^{1+} 后,都证明离子态的金变成了元素金。这可能是在细胞壁一定的位置上存在着金还原和元素金结晶生长的核心位点。

4. 甲基化和脱甲基化作用:甲基化和脱甲基化是一定的细菌用以转移其生活环境中金属的一种方式。甲基化作用不能固定金属,但能使溶液和土壤中的某些金属变成气态。Wood^[11]指出:锡、钼、铂、金和铈能够甲基化,而铅、镉和锌不能被甲基化。因为金属甲基化后在溶液中不稳定,在一定的环境中可能有过多挥发形的金属存在。这对人和高等生物有严重毒害作用。因此,为了避免这种环境污染问题,了解工业上重要金属是否能被微生物甲基化是重要的。

(二) 被动发生的金属固定作用

被动发生的固定作用以胞外络合和吸附到细胞壁上两种方式固定金属,分别举例说明如下:

1. 胞外络合作用:当细菌细胞产生某些物质并分泌到胞外时,有些物质具有络合金属的能力。它们可以是螯合剂,例如铁末沉着体(siderophores)或者是能够连接金属的胞外聚合物。螯合剂的产生需要活性代谢的细胞或产生聚合物有关酶的存在,一经形成后,这些物质固定金属是被动发生的。Lundgren和Dean^[12]指出,铁末沉着体是一种低分子量的、专门的离子配价体,是细胞为提供代谢需要的铁而合成

和分泌出来的。它是儿茶酚或羟胺的衍生物,能形成恒定的 10^{30} — 10^{30} 三价铁离子浓度。从多种细菌可获得这种物质,例如假单胞菌、放线菌、固氮菌和节杆菌等。Devoe和Holbein^[13]已经合成了一系列的儿茶酚和儿茶酚的代用品用于固定金属。这些物质能抗 NO_2^- 、 Cl^- 和 Br^- 的氧化作用。将这些物质以共价形式连接到固体支持物,如多孔的玻璃珠上。除了铁离子外,也能选择性地回收其它的金属。用这些物质从核工业废液中移走阿类的钷、钷和铀,也用来处理其它工业废液。其处理效果已作了商业上的评价。从溶液中去重金属的效率大于99.9%,排放液中金属的含量低于0.01mg/L。

细菌产生的能够固定金属的胞外聚合物有多糖、核酸和蛋白质。这些聚合物可吸附可溶性的金属,也可用物理捕捉的方式絮凝不溶于水的金属微粒。已开发了用微生物产生的聚合物处理工业废液的方法。例如,Bomstein^[14]用几种细菌提取的核蛋白作为废水处理的絮凝剂。这些细菌包括多囊粘菌(*Polyangian*),粘球菌(*Myxococcus*),芽孢杆菌(*Bacillus*),明串珠菌(*Leuconostoc*),黄杆菌(*Flavobacterium*),微球菌(*Micrococcus*)及产碱杆菌(*Alcaligenes*)等。另外,对生枝动胶菌(*Zoogloea ramigera*)和假单胞菌合成的胞外多糖的性质、组份及其对金属固定的能力等也进行了研究^[15]。

2. 金属键合到细胞壁上:金属连接到细胞壁上可有三种作用机制:离子交换反应;沉淀作用和络合作用。大多数的细菌都具有键合金属的细胞壁的结构。细胞壁固定金属的性质和能力与细胞壁的化学成分和结构有关。例如革兰氏(+)菌的主要成员芽孢杆菌属的菌都具有固定大量金属的能力。因为其细胞壁有一层很厚的、网状的肽聚糖结构,在细胞壁表面存在的磷壁酸质和糖醛酸磷壁酸质连接到网状的肽聚糖上。磷壁酸质的磷酸二酯和糖醛酸磷壁酸质的羧基使细胞壁带负电荷,具有离子交换的性质,能够与溶液中带正电荷的金属离子进行交换反应。这是细胞壁固定金属的主要作用机制。细胞壁吸附金属的效率常比单纯的离子交

换过程更高。这种效率的提高可能是由于成核反应,但目前对此尚未了解清楚^[1]。革兰氏(一)菌的细胞壁在化学组成和结构上与革兰氏(+)菌不同,革兰氏(一)细菌胞壁的两层膜之间只有很薄的一层肽聚糖结构,因此,一般说来它们固定金属的量比较低。此外,胞壁成分中含氮、氧的化学功能基对金属的络合起着主要作用。

胞壁被动发生的金属固定作用在处理含重金属及放射性金属的工业废液中,具有重要的实用价值。因为这些工业废液的组成成份相当复杂,溶液的成分,各种成分的含量以及 pH 值波动很大。活细菌很难适应这种变化,要维持细菌生存和活性是困难的。而且需添加营养,增加处理费用和操作上的困难。若采用死细胞体制备其衍生物,可克服使用活细胞固有的不利条件,降低处理成本。目前已将从细胞制备的衍生物用于处理含金属废液,并且作了商业上的评价^[2,16]。

了解和研究细菌固定金属的作用机制,对于充分利用细菌固定金属的能力,开发更多有效的生物吸附剂,用于处理含重金属及放射性金属的废液,在减少环境污染、保护人和动物的健康和回收微量的贵金属资源等方面尤其具有重要意义。

参 考 文 献

1. Brierley C L: In Environmental Biotechnology-Micro-

- bial Mineral Recovery, Henry L et al. (eds), McGraw-Hill Publishing Company, 303—309, 1990.
2. Brierley J A et al.: U. S. Patent, 4 690 894, 1987.
3. Brierley J A and C L Brierley: In Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments, Trudinger P. A. et al. (eds), Australian Academy of Science, Canberra, 661—667, 1980.
4. Macaskie L E and A C R Dean: *Enzyme Microbiol. Technology*, 9: 2—4, 1987.
5. Charley R C and T Bull: *Arch. Microbiol.*, 123: 239—244, 1979.
6. Strandberg G W et al.: In Environmental Speciation and Monitoring Needs for Trace Metal-containing Substance from Energy Related Processes, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D. C., pp. 27, 1981.
7. Pooley F D: *Nature*, 269: 642—643, 1982.
8. Mann S et al.: *Appl. Microbiol.*, 54: 2140—2145, 1988.
9. Woolfolk C A and Whiteley H R.: *J. Bacteriol.*, 84: 647, 1962.
10. Gee A R and A W L Dudeney: In Biohydrometallurgy, Norris P R and Kelly D P (eds), Science and Technology Letters, Kew Surrey, U. K. 437—451, 1988.
11. Wood J M: *Science*, 183: 1049, 1974.
12. Lundgren D G et al.: In Recent Progress in Biohydrometallurgy, Rossi G and Torma A E (eds), Association Mineraria Sarda, Iglesias, Italy, 55—70, 1983.
13. Devos O W and Holbein B E: In Trace Metal Removal from Aqueous Solution, Thompson R (ed), the Royal Society of Chemistry, London, 58—70, 1986.
14. Bostein R A: U. S. Patent 3 694 706, 1972.
15. Patrick R D: In Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Attia Y A (ed), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987.
16. Brierley J A et al.: In Immobilisation of Ions by biosorption, Eccles H. and Hunt S. (eds), Ellis Horwood, 105—117, 1986.