

# 重金属污染水环境的微生物修复技术

王梁燕<sup>1</sup>, 戴商<sup>1</sup>, 金妙仁<sup>3</sup>, 洪奇华<sup>2\*</sup>

1 浙江大学 生命科学学院 教育部生物系统稳态与保护重点实验室, 浙江 杭州 310058

2 浙江大学 动物科学学院, 浙江 杭州 310058

3 杭州海尔希畜牧科技有限公司, 浙江 杭州 311200

王梁燕, 戴商, 金妙仁, 洪奇华. 重金属污染水环境的微生物修复技术[J]. 生物工程学报, 2024, 40(10): 3427-3440.

WANG Liangyan, DAI Shang, JIN Miaoren, HONG Qihua. Microbial remediation of heavy metal-polluted water[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2024, 40(10): 3427-3440.

**摘要:** 水环境的重金属污染已成为全球环境问题, 威胁着水生生态系统和人类健康。传统的物理和化学方法虽然可以有效地去除重金属污染物, 但成本高、操作复杂、易造成二次污染, 限制了其应用。生物修复是消除多种有毒污染物的有效方法。细菌、真菌、微藻等微生物能将有毒重金属转化为毒性较小的形式, 已成为水环境重金属污染修复中有效且环保的解决方案。本文综述了重金属污染的毒性和作用机制、微生物修复机理以及主要的微生物修复策略, 为去除或减少水域环境的金属污染物以及进行相关工艺开发提供了参考。

**关键词:** 重金属; 水污染; 微生物修复; 基因工程; 联合修复

## Microbial remediation of heavy metal-polluted water

WANG Liangyan<sup>1</sup>, DAI Shang<sup>1</sup>, JIN Miaoren<sup>3</sup>, HONG Qihua<sup>2\*</sup>

1 Key Laboratory of Biosystems Homeostasis and Protection, Ministry of Education, College of Life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China

2 College of Animal Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China

3 Healthy (Hangzhou) Husbandry Sci-tech Co., Ltd., Hangzhou 311200, Zhejiang, China

**Abstract:** Heavy metal pollution in water has become a global environmental problem, threatening aquatic ecosystems and human health. Physical and chemical methods can effectively remove heavy metal pollutants, while their applications are limited due to the high costs, complex operation, and susceptibility to secondary pollution. Bioremediation is the most

资助项目: 浙江省基础公益研究计划(LGN22C010002)

This work was supported by the Basic Public Welfare Research Plan of Zhejiang Province (LGN22C010002).

\*Corresponding author. E-mail: hongqihua@zju.edu.cn

Received: 2023-12-13; Accepted: 2024-04-15; Published online: 2024-04-20

promising method for eliminating toxic pollutants. Microorganisms including bacteria, fungi, and algae can convert toxic heavy metals into less toxic forms, which has become an effective and environmentally friendly solution for the remediation of heavy metal pollution in water environments. This paper expounds the toxicity and mechanism of heavy metal pollution, microbial remediation mechanisms, and primary microbial remediation strategies, providing a reference for the removal or reduction of metal pollutants in water environments as well as the development of related technologies.

**Keywords:** heavy metal; water pollution; microbial remediation; genetic engineering; combined remediation

自然过程、人类活动、工业排放(如冶金、化工、纺织、皮革、采矿、电镀等废水),均会导致有毒重金属在水环境和食物链中积累,进而对生物体构成严重威胁<sup>[1-3]</sup>。即使在极低浓度下,重金属也可能具有毒性,因此重金属污染控制一直是全球关注的焦点。传统用于从废水中去除重金属的为物理和化学方法,主要有物理吸附、过滤、离子交换、沉淀、反渗透和电化学处理等,这些技术成本高、周期长、不环保、效率低<sup>[4]</sup>。新兴的生物修复法通过生物过程对重金属污染物进行降解或还原,而不是简单地将它们从一种介质转移到另一种介质,因而具有底物多样性,效率更高且成本较低。

微生物在一些有毒重金属存在时也能生长,因而可用于清除污染区重金属,保护环境和人类健康。近年来,兼具环保、高效、通用、效益高且不产生二次污染物等众多优势的微生物修复技术引起了人们的极大关注。目前已发现细菌、真菌和微藻对含 Cr、Cu、Ni、Pb、Cd 和 Zn 等重金属的废水均具解毒能力<sup>[5-6]</sup>。本文介绍了重金属污染的来源及生物毒性机制,总结了重金属胁迫下的微生物修复机理和影响因素,并探讨了天然高效微生物的筛选、基因工程微生物的改造、微生物与纳米技术结合以及联合微生物修复等主要微生物修复技术在有害重金属去除方面的巨大潜力。

## 1 重金属污染的来源及其生物毒性

重金属通常是指密度大于  $4.5 \text{ g/cm}^3$  的金属,化学性质稳定不易降解,而且可以通过食物链在生物体内积累,当累积达到一定程度时会对生物体造成毒害作用,具有环境持久性、生物累积性和毒性。水体中重金属来源广泛,各种自然过程如矿物沉积、火山活动、岩石侵蚀、大气沉积,人类工农业和城市活动产生的杀虫剂、化肥、废水和污水排放等,都会污染水系统<sup>[7-8]</sup>。根据生物体的营养需求,重金属可分为必需重金属和非必需重金属。必需重金属如 Fe、Mn、Cu、Zn、Mo、Ni 等有助于细胞的代谢活动或生化反应,是生物体生存所必需的;然而当浓度过高时,会抑制生物体的代谢途径和其他功能,甚至导致死亡。非必需重金属如 Hg、Pb、Cd、Cr、Au、Ag 等不参与正常的生物学功能,有些即使是微量的,也会快速导致毒性<sup>[9]</sup>。不可生物降解的重金属在环境或生物器官中累积,会引发严重的环境和人类健康(致畸和致癌作用)问题,并对植物物种、水生生物和生态系统造成重大威胁<sup>[8]</sup>。

重金属产生生物体毒性的基本机制是:作为活性氧产生中的氧化还原催化剂,破坏酶活性和离子调控,并产生有害和非功能性的生物

大分子加合物,形成分子功能障碍,最终导致细胞和组织损伤<sup>[10-11]</sup>。生物体摄入的重金属往往会转化为最稳定的氧化态,与蛋白质形成稳定的不可解离复合物,干扰生命系统的正常代谢而引起中毒。例如  $\text{As}^{3+}$  通过与蛋白质的硫醇/巯基结合,可使 200 种酶失活,而  $\text{As}^{5+}$  可取代在许多生化途径中形成重要能量来源的磷酸基团。铁介导的毒性归因于  $\text{Fe}^{2+}$ ,可与产生自由基的氧气反应,从而破坏大分子导致细胞死亡。此外,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  可以结合并破坏 DNA<sup>[12]</sup>。重金属的毒性作用取决于其化学性质、浓度、氧化态和生物利用度,多种外部因素(如其他金属、介质 pH 值、有机物含量、磷酸盐和硫酸盐)<sup>[13]</sup> 都会影响重金属在微生境中的生物相互作用。

## 2 重金属污染的微生物修复方法

一些微生物具有高度的适应性和抵抗能力,可以在金属污染区域成长,通过筛选相应的耐重金属微生物菌株,可以更高效地进行水污染环境治理。同时,利用转基因技术可进一步增强菌株降解或清除重金属污染的能力,并降低成本。此外,纳米材料因其物化和机械性能的增强而受到关注,微生物与纳米技术相结合的绿色生物技术也已成为一个新兴领域。近年来,微生物联合植物修复<sup>[9]</sup>因协同植物从水中向地上部分转移并在植物体内富集、转化和利用污染物,提高重金属污染的修复效率而受到广泛关注。

### 2.1 天然高效耐重金属微生物

水环境中较高的重金属浓度会显著影响微生物的细胞表面结构,导致其部分丧失结合重金属的能力。对于含有高浓度特定重金属污染的水域,筛选合适的耐重金属微生物菌株在生物修复中至关重要。通过检测调节污染水域的微生物行为和生长机制,以及微生物对环境变化的反应和代谢,对特定区域的生物修复会更

有效。常用于微生物修复的有细菌、真菌、微藻及其生物膜形成技术。

#### 2.1.1 细菌

许多细菌可以在无任何化学干预的情况下大规模降解金属。最常用于金属生物修复的革兰氏阴性菌属是假单胞菌,其中最多的物种是铜绿假单胞菌,能将重金属汞浓度从 5 mg/L 降低到 350  $\mu\text{g/L}$ ,其次是吉洛不动杆菌和紫罗兰色杆菌。最常用于金属生物修复的革兰氏阳性菌属是芽孢杆菌,能将浓度为 10–50 mg/L 的  $\text{Cr}^{6+}$  完全还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,其中应用最多的是枯草芽孢杆菌<sup>[14]</sup>。光合细菌具有灵活的代谢模式和较高的耐受性,可提高不同废水中重金属的去除效率。基于光合细菌的废水处理技术具有天然捕获营养物质、废水的适应范围大、产生丰富的下游产品等优势<sup>[15]</sup>,因此根据需求选择能够在广泛适宜或在极端条件下生长的有效细菌菌株具有重要的潜在价值。然而 Peng 等<sup>[16]</sup>研究发现,当废水中营养物质丰富时,会存在与微藻、真菌之间竞争的情况,因此调整废水环境以保持光合细菌的主导地位成为一个技术难点。

#### 2.1.2 真菌

真菌具有出色的金属吸收和回收能力,已被广泛用作去除有毒金属的生物吸附剂。真菌通过主动积累、吸附到菌丝体和孢子、细胞内外沉淀和价态转化来耐受和解毒重金属,从而充当重金属生物修复的催化剂<sup>[17]</sup>。曲霉菌、根霉菌、青霉菌和酵母菌可将有毒  $\text{Cr}^{6+}$  转化为毒性较小或无毒的  $\text{Cr}^{3+}$ 。Srivastava 等<sup>[18]</sup>研究表明,曲霉菌属在 pH 6.0 的生物反应器系统中能去除 85% 的铬,而制革厂废水中的铬去除率为 65%。实际生产废水中含有的其他有毒化合物(如芳香烃等),可能会影响霉菌生长状态,导致重金属清除能力下降,采用联合和固定形式修复重金属会更有效。

### 2.1.3 微藻

藻类整治技术是利用蓝藻和各种藻类去除或降解有毒重金属的方法。微藻为自营养生物,与其他微生物吸附剂相比,需要的营养物质很少,产生的生物量却很大<sup>[19]</sup>。微藻具有很高的吸附能力,通过离子交换机制可观察到15.3%–84.6%的生物吸附效率。螺旋藻属和水藻属等微藻能降解Pb、Cu、Cr、Zn、Fe、Mn、As等重金属。尽管微藻被用作有效的重金属生物修复剂,但存在的一些技术问题(如昂贵且耗时的大规模生物质生产、收获和干燥)阻碍了其在实际污染环境中的广泛应用,而将微藻与细菌群落相结合是一种更好的方案<sup>[20]</sup>。海洋和淡水微藻还能够通过生物还原、封存和捕获,将铀和其他重金属进行生物矿化,然而该生物修复技术在自然条件下的实际应用还远未实现<sup>[12,21]</sup>。

### 2.1.4 生物膜

生物膜是一种成熟的生物修复工具,可以将具有表面活性剂或乳化剂特性的分子或外聚物,作为生物吸附剂捕获金属离子,同时对有毒无机元素具有非常高的耐受性<sup>[19]</sup>。利用细菌适应环境形成的生物膜与金属发生相互作用,可用于治理重金属污染。Grujić等<sup>[22]</sup>研究表明,浮游细胞的金属去除率为4.79%–10.25%,而生物膜细胞的金属去除率则高达91.71%–95.39%。Liaqat等<sup>[23]</sup>研究认为,来自制革厂和纸浆废水的微生物菌群生物膜在黑液中对Pb、Ni、Mn、Zn、Cu、Co的重金属生物修复方面具有强大潜力。

## 2.2 基因工程微生物

微生物对各种重金属具有一定的耐受性或抵抗力,但天然微生物菌株通常不具备降解高浓度或剧毒污染物所需的能力。通过引入基因组遗传修饰,改变细胞成分和生物过程,可以

有效提高重金属的选择性和吸附能力,增强降解效率或转化能力。目前主要通过4种原理方法实现微生物的基因工程改造<sup>[24]</sup>:(1)酶特异性和亲和力的修饰;(2)特定途径的构建和调节;(3)治理及监控修复过程;(4)生物传感器在化学感应、毒性降低和终点分析中的应用。

### 2.2.1 抗重金属相关基因的遗传修饰

利用基因工程技术,可对相关抗逆基因位点或区段进行修饰,以改变微生物与重金属互作的特性,通过氧化还原等过程获得理想的重金属降解效果,从而改善水的净化。例如,采用基因工程技术可增强微藻细胞中金属硫蛋白(metallothionein, MT)和植物螯合素(phytochelatin, PC)的合成,以提高微藻类对重金属的生物修复能力<sup>[25]</sup>;对微生物进行工程改造产生海藻糖,能将1 mmol/L  $\text{Cr}^{6+}$ 还原为 $\text{Cr}^{3+}$ ;工程化莱茵衣藻能显著提高对 $\text{Cd}^{2+}$ 的耐受与蓄积;工程化大肠杆菌能够靶向 $\text{As}^{3+}$ 的蓄积;工程化酵母菌可以靶向 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的细胞表面吸附<sup>[19]</sup>。本课题组研究发现耐辐射奇球菌对 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 等重金属离子具有很强的耐受性,经遗传修饰构建的S层蛋白结构缺失突变株,可促进其吸附和转运更多的重金属离子,表现出比野生型更优秀的重金属污染处理能力;当水体中存在较高浓度的重金属离子时,将该细菌改造体与水稻共培养,还可以减少重金属离子对植物的毒性<sup>[26]</sup>。

### 2.2.2 工程微生物的代谢降解途径构建

微生物代谢结构的改变,能使重金属沉积或最大限度地减少重金属的危害。利用遗传学和分子技术进行微生物体内代谢途径工程改造,或者构建相关酶的人工代谢途径,可以获得生物修复能力更高效的工程微生物。可使用DNA shuffling、CRISPR等工程技术提高细菌对重金属的抵抗能力和吸附能力,并进一步去除重金属。Zhu等<sup>[27]</sup>利用基因工程技术,通过引入重

金属捕获基因(富含胱氨酸和金属硫蛋白),构建了合成细菌细胞和磁性纳米颗粒的组装体,用于高效捕获重金属,可除去 90%以上重金属( $\text{Cd}^{2+}$ 和  $\text{Pb}^{2+}$ )且方便回收。Xue 等<sup>[28]</sup>利用合成生物学方法设计并优化了一个具有自控生物安全电路的工程化细菌,当  $\text{Hg}^{2+}$ 浓度高于阈值时,工程化大肠杆菌开始表达吸附  $\text{Hg}^{2+}$ 的蛋白质,并且吸收  $\text{Hg}^{2+}$ 的细胞可以通过磁固定策略从自然环境中移除;当水环境中的  $\text{Hg}^{2+}$ 浓度降至阈值以下时,剩余的细胞会启动“自杀”程序进行自我清除。此方法不仅是一种有前途的重金属修复技术,而且对于维护生物安全很有意义。

### 2.3 微生物辅助纳米技术

纳米技术与微生物相结合,是生物修复的一个新兴策略。近来在纳米生物传感器、基于酶的纳米材料和纳米生物催化剂的帮助下,已将纳米技术用于识别、监测和降解环境污染物<sup>[9]</sup>。

由于纳米材料体积小,可以通过增加表面积和降低活化能来提高微生物的效率,在减轻重金属毒性中可以发挥重要作用,非常适合废水处理,可与传统吸附材料互补。利用细菌、真菌、微藻、植物和放线菌等微生物群落合成的纳米颗粒,可以提高其原位修复应用的特性,如原位处理纺织工业废水中的  $\text{Cr}^{6+}$ ,同时可从废水中去除  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等 90%以上重金属<sup>[29]</sup>。生物活性物质由于与微生物合成的纳米颗粒结合获得了更大硬度,在效能上具有一定优势。研究发现,耐辐射奇球菌具有极强抗氧化性,能高效合成金属纳米颗粒,从而可用于重金属的原位转化或解毒<sup>[30]</sup>。近年来,廉价生物质碳纳米材料(石墨烯、富勒烯、碳纳米纤维和碳纳米管等)、磁性金属纳米颗粒由于可以使用生物质废弃物作为制备原料,且具有较高的比表面积而受到更多关注<sup>[31]</sup>。其中碳纳米管因具有更高机械强度,在各种重金属污染修复

中具有巨大潜力;而磁性纳米材料具有使用方便、回收高效、脱附简单等特点。但目前关于生物质合成碳纳米管和磁性金属纳米颗粒的研究还比较少。

## 2.4 微生物联合修复

### 2.4.1 微生物群落

与单一菌株相比,微生物协同发挥作用可以更有效地降解重金属。微生物修复通常利用生物群落去除或降解污染地区的污染物。Yu 等<sup>[32]</sup>研究表明,人工湿地中以沙雷氏菌属和假单胞菌属为优势属的抗性微生物群落,对  $\text{Cd}^{2+}$ 和  $\text{Zn}^{2+}$ 的去除率分别达到 99.60%和 94.41%。而 Liu 等<sup>[33]</sup>发现铜绿假单胞菌和地衣芽孢杆菌共培养的  $\text{Cd}^{2+}$ 吸附效率比单一菌株提高 32%,并且  $\text{As}^{5+}$ 还原至  $\text{As}^{3+}$ 的生物效率比单一菌株提高 28%,因此修复效果更好。

### 2.4.2 植物-微生物联合修复

虽然传统的植物修复或微生物修复是有效的方法,但过程相当缓慢,并且由于性能不佳,很难实现完全修复。利用两者联合修复可以充分发挥互补优势,将植物蓄积与促进植物生长的微生物相结合,从而显著增强生物降解活性,提高水域重金属污染的修复效率<sup>[20]</sup>。Wu 等<sup>[34]</sup>研究发现植物共生真菌罗伯茨绿僵菌(*Metarhizium robertsii*)能降解甲基汞和还原二价汞,增强对汞污染环境的生物修复并促进植物生长。Ali 等<sup>[35]</sup>研究发现微生物群落能够增强水葫芦对污染水中  $\text{Pb}^{2+}$ 的生物修复并促进植物生长,表明植物-微生物联合修复适用于水体污染修复。但目前用于联合修复的很多植物存在适应性差、生物量小,同时微生物也存在适应性差、宿主专一、无法大规模培养等问题,因此寻找能协同作用的合适的微生物-水生植物体系非常重要。将特色微生物基因转入水生植物,让微生物基因在植物中表达,产生“借体”联合修复效果,也

是一种很好的思路。例如让微生物来源的汞还原酶和有机汞还原酶在植物中表达,可以产生甲基汞和沉积物汞<sup>[36]</sup>。

#### 2.4.3 微生物燃料电池

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)已被用于富含顽固重金属废水的处理,可分别获得 42% (Cd)、84% (Cu)、71% (Fe)、55% (Pb) 和 42% (As) 的去除率<sup>[37]</sup>。与传统的重金属去除方法相比,微生物燃料电池可以减少固体生成并降低废物管理成本,然而由于该技术需要昂贵的半透膜和较高水平的维护,且质子转移效率低,所以并没有占主导地位。为提高效率,Wang 等<sup>[38]</sup>建立了微生物燃料电池和膜生物反应器相结合的自持生物电还原系统,能有效去除废水中的重金属离子,如  $\text{Cu}^{2+}$  (99.9%)、 $\text{Zn}^{2+}$  (99.9%)、 $\text{Cr}^{2+}$  (99.7%)和  $\text{Ni}^{2+}$  (99.8%)。此外,沉积物微生物燃料电池(sediment microbial fuel cell, SMFC)是通过将阳极电极插入水生沉积物中,使本地微生物能够从直接附着在阳极电极上的沉积物有机物中发电,结构简单且成本低廉,使 MFC 技术走向实用化。将大型植物添加到沉积物中能产生根茎沉积物和渗出物,SMFC 能产生可持续的生物电,并可以积累重金属。Wu 等<sup>[39]</sup>构建了一种新型的植物-沉积物微生物燃料电池用于处理含  $\text{Cr}^{6+}$  废水,并研究了植物、初始  $\text{Cr}^{6+}$  浓度及外阻对废水处理的影响,结果表明菖蒲为阴极植物时, $\text{Cr}^{6+}$  去除率为 99.94%,可作为潜在的重金属废水处理方法。

#### 2.4.4 人工生态系统

天然湿地是由植被、土壤和微生物组成的复杂生态系统,可充当大型生物过滤器,保护河流、湖泊和地下水等天然水资源免受各种污染物的侵害。可以综合环境和生物情况建立模拟自然的人工生态系统(即人工湿地),用于矿井排水处理,然而常规人工湿地中重金属的去除效

率差异很大,不同组分配置可达到 20%–90%<sup>[40]</sup>。为增强去除效率,可与其他技术(如植物修复、微生物燃料电池)相结合。Shahid 等<sup>[41]</sup>研究表明细菌能增强大型植物对重金属的吸收,大型植物-细菌共生有利于对痕量重金属的修复。Wang 等<sup>[42]</sup>阐明人工湿地-微生物燃料电池可用于复合污染废水净化,从而实现对 Cr、Cu、Fe、Mn、Ni 和 Cd 等重金属的高效解毒<sup>[32,43]</sup>。近年来研究发现,人工湿地与微电场的耦合可以通过增强植物和微生物生物转化的活性污泥的性能来实现重金属高效稳定的去除率<sup>[44]</sup>。人工生态系统是一种比较新颖高效的废水处理技术,然而还需要进一步研究开发高效、实用、操作和维护简单的技术流程。

#### 2.5 固定化微生物技术

将物理过程与生物修复相结合,也是一种有效方法。将具有特殊功能的微生物固定(如吸附、包埋、共价结合、复合固定等)在合适载体上,能够增加密度并保持活性,可用于提高废水处理效率。例如固定化微生物技术可以克服生物修复技术对高浓度 Cr 等重金属耐受性差的缺点,并提高处理效率<sup>[45]</sup>。但碱洗生物吸附材料后  $\text{Cr}^{6+}$  回收率较低,且去除  $\text{Cr}^{6+}$  时很难将微生物和载体从材料中分离出来。近年来,研究人员尝试使用磁性改性材料作为固定化载体。Wang 等<sup>[46]</sup>发现磁性颗粒具有优异的稳定性和重复利用性,并且易于回收。然而现有工作大多局限于实验室规模,实际应用需要进一步研究。

### 3 重金属污染的微生物修复机理

微生物可以通过各种生物学过程来改变重金属的状态,从而对可溶态和不溶态的有毒有害重金属进行修复<sup>[32]</sup>。根据微生物-金属相互作用模式分析,可将微生物的重金属修复机理主要分为以下几类:生物吸附、生物蓄积、氧化

还原、抗性基因表达等(图 1), 其中生物吸附和氧化还原是最常用的生物修复机制<sup>[14]</sup>。阐明微生物的重金属修复机理, 有利于去除或减少环境金属污染物, 并开发相关工艺以恢复污染水域。

### 3.1 微生物吸附

生物吸附属于一种快速且可逆的被动吸附, 是微生物修复不同重金属浓度水环境中最为广泛的表型适应机制。微生物通过细胞表面或分泌的物质吸附水中的重金属离子, 降低重金属的浓度<sup>[47]</sup>, 阻止其进入食物链, 减轻对水生生物和生态环境的危害。

微生物对重金属离子的细胞外生物吸附不

依赖于代谢, 其结合机制主要有: (1) 范德华力引起的物理生物吸附; (2) 金属离子与细胞壁中的一些活性基团相互作用后在细胞表面形成络合物, 如醛基、氨基、羧基、酮基、磷酸基团和磺酸基团等; (3) 细胞壁上与多糖相连的  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  等元素的离子交换。细胞壁表面生物分子的阴离子官能团(如  $COO^-$ 、 $OH^-$ 、 $PO_4^-$ 、 $SO_4^-$ 、 $RCOO^-$ )可通过静电、络合或离子交换相互作用与金属结合, 增强对重金属的吸附作用<sup>[36]</sup>。农杆菌属、产碱菌属、黄单胞菌属、芽孢杆菌属、假单胞菌属等的胞外多糖有助于生物膜的形成, 并且帮助进行重金属的生物吸

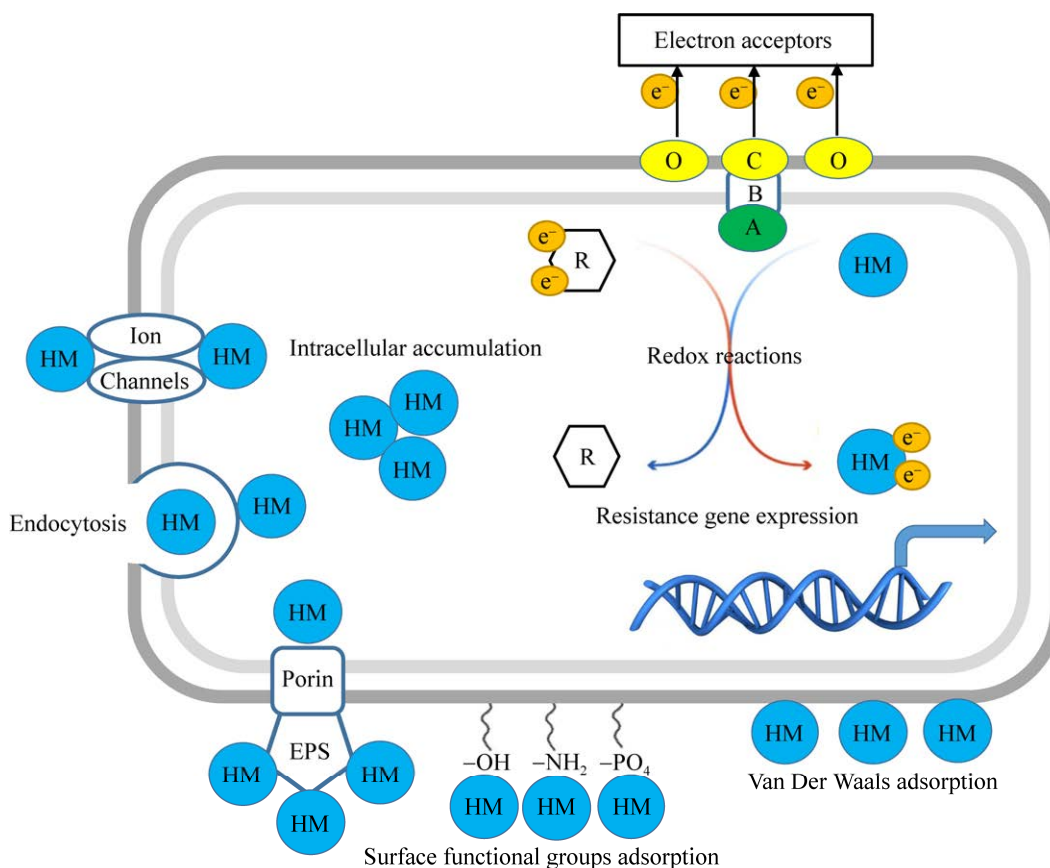


图 1 重金属污染的微生物修复机理示意图

Figure 1 Schematic diagram of microbial remediation mechanism for heavy metal (HM) contamination. R: Intracellular electron donor. A, B and C: Transmembrane protein complex involved in extracellular redox reactions. O and C: Electron donors located on the cell surface. EPS: Extracellular polymeric substances.

附和生物矿化。Vélez 等<sup>[48]</sup>从铅含量为 0.5 mg/L 的工业废水中分离出 3 种假单胞菌, 其中铜绿假单胞菌和硝基还原假单胞菌吸附  $Pb^{2+}$  的能力可达 80% 以上, 主要依赖于胞外多糖的生物吸附; 并发现具有代谢活性的活生物物质在介质中能够去除更多的  $Pb^{2+}$ 。光合细菌是革兰氏阴性菌, 其细胞壁上的羧酸盐基团是结合金属离子的主要候选者, 同时分泌的胞外高分子物质 (extracellular polymeric substances, EPS) 可吸附废水中大量的游离重金属离子<sup>[15]</sup>。Panwichian 等<sup>[49]</sup>测定了两种紫色无硫细菌菌株去除虾塘水中重金属污染的潜力, 两种菌株产生的胞外高分子物质对测试的所有重金属 ( $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ ) 的去除率均比细胞生物物质更高, 可达到 90% 以上。

### 3.2 微生物蓄积

生物蓄积是微生物通过各种不同机制将金属封存在各个细胞区室内的过程, 代谢活跃并依赖能量。微生物通过离子泵、离子通道、内吞作用和脂质渗透来积累重金属, 比吸附慢但主动<sup>[24]</sup>。重金属通过物理化学吸附作用与微藻、细菌和真菌细胞壁上存在的 EPS 相结合, 经主动吸收进行跨膜转移, 然后在孔道蛋白等复合物的帮助下穿过脂质双层进入胞内。例如, 微藻首先利用带负电表面吸附各种形式的金属离子, 然后细胞表面基团或质膜表面结合酶与重金属反应形成复合物、晶体或细胞沉淀物, 并主动运输到细胞内部, 与胞内蛋白和多肽结合, 进行快速生物积累和生物转化<sup>[25]</sup>。一旦金属离子到达细胞质等胞内空间, 即被肽配体和蛋白质螯合, 被相关酶解毒并在细胞器中定位<sup>[50]</sup>。然而, 重金属的生物积累会导致脂质膜和细胞壁的物化成分破坏, 影响细胞内部结构, 如蛋白质和基因表达水平、对废水的应激反应等, 进而导致生物蓄积细胞不能重复使用。Al

Ketife 等<sup>[51]</sup>利用生物同化结合生物蓄积的数学模型来确定绿藻对废水中重金属的去除和回收, 结果表明所建立的数学模型能准确预测重金属的去除率和同化/蓄积机制, 并发现尽管生物吸附比生物蓄积具有更高的金属吸收率, 但生物蓄积对不同金属具有更好的亲和力。

### 3.3 氧化还原

除了生物吸附和蓄积机制, 氧化还原是微生物细胞采用的又一策略。某些微生物可以通过酶促还原将有毒重金属转化为无害形式或毒性较小的价态, 降低其生物毒性和环境风险<sup>[12]</sup>。有毒重金属还原过程研究最多的是铬生物修复机制。通常, 所有  $Cr^{6+}$  微生物修复过程都涉及 1 种或 3 种可能的还原机制组合<sup>[52]</sup>: (1) 在有氧条件下, 与使用 NADH 或 NADPH 作为辅助因子的可溶性铬酸盐还原酶有关; (2) 在无氧呼吸过程中, 有些微生物在电子传递链中使用  $Cr^{6+}$  作为末端电子受体; (3)  $Cr^{6+}$  的还原也可能通过与细胞环境中存在的化合物进行化学反应而发生, 例如氨基酸、核苷酸、糖、维生素、有机酸、谷胱甘肽和金属硫蛋白等。Kumar 等<sup>[53]</sup>研究了从电镀废水中分离的一株多金属耐受真菌的  $Cr^{6+}$  还原潜力, 一些酶类和非酶类的抗氧化剂被用来应对  $Cr^{6+}$  的氧化胁迫, 同时通过显著诱导的铬酸盐还原酶活性进行氧化还原反应, 并通过蓄积和沉淀进行固化。Shi 等<sup>[54]</sup>筛选了一株具有  $Cr^{6+}$  耐性与去除能力的外生菌根真菌, 经  $Cr^{6+}$  处理 12 d 后该真菌的  $Cr^{6+}$  去除率接近 99%, 其中 75% 为细胞外还原, 24% 为吸附, 显示出氧化还原在重金属修复中的重要性。

具有细胞外电子转移能力的微生物广泛分布于地球水圈 (如河流、湖泊和海洋的沉积物) 中, 能够进行细胞质膜醌池和细胞外基质之间的电子交换。例如环境介质中富含铁氧化物的矿物, 在水生环境中常以  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  两种氧化



还原状态存在。希瓦氏菌 MR-1 在水环境中能将细胞内氧化过程与  $\text{Fe}^{3+}$  氧化物的细胞外还原相结合, 该异化铁还原过程对于铁污染物的固定和降解具有重要意义<sup>[55]</sup>。Lovley 等<sup>[56]</sup>和 Neelson 等<sup>[57]</sup>对地杆菌、希瓦氏菌等电活性微生物进行了长期深入的研究, 发现其具有双向电子传递的能力, 可以与胞外的电子供体或者受体进行电子交换, 表现出“吸电”或者“放电”现象, 能通过多血红素 C 型细胞色素、导电蛋白质细丝、可溶性电子穿梭机甚至非生物导电材料等机制还原高价氧化物, 从而参与地下水环境中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{U}^{6+}$  还原等生物修复过程。基于氧化还原原理, 还可以形成微生物群落电子转移网络, 构建具有工程策略的合成微生物组, 使电子在不同微生物物种中穿梭, 从供体到受体形成一个电子流。例如硫或铁氧化细菌产生的挥发性脂肪酸可进一步用于铬酸盐还原细菌的代谢,  $\text{Cr}^{6+}$  可以在厌氧消化污泥中与元素硫或零价铁作为电子供体相结合而被还原, 从而去除地下水和其他水环境中的  $\text{Cr}^{6+}$ <sup>[58]</sup>。

### 3.4 抗性基因

大多数重金属具有毒性, 但生物体不断进化出特定的抗性机制和复杂的胞内途径, 以利用、适应、解毒重金属进行细胞再生<sup>[20]</sup>。参与微生物修复的适应能力与抗性编码基因的表达有关。一旦环境受到影响, 产生的生态失衡往往会改变生物群的营养摄入量, 影响生物生长和对不同金属污染物的抗性模式。紫罗兰梭菌是具有抗金属基因数量最多的物种之一<sup>[14]</sup>, 因此作为金属代谢和抗性相关基因研究较多的细菌。为了快速充分理解微生物体内抗性基因的作用机制, 以及解释对重金属进行生物修复的过程, 基因组学、宏基因组学、转录组学、蛋白质组学、代谢组学和表型组学等多组学技术正在结合应用, 以最大限度地减少重金属污染

综合生物修复过程中出现的问题。

实际上, 不同微生物系统善于采用不同的重金属抗性策略, 而且微生物善于联合应用多种修复机制, 因此上述机制往往同时发生在同一情境的微生物修复之中, 彼此相互协同, 共同促进水体中重金属的去除。如链霉菌属重金属的生物修复同时应用生物吸附、生物蓄积、还原反应等策略, 使其能适应各种重金属环境<sup>[12]</sup>。微藻主要通过金属硫蛋白(metallothionein, MT)和植物螯合素(phytochelatin, PC)两种蛋白质螯合有害金属离子, 转化为无毒的蛋白结合形式来降低重金属毒性, 同时具有较大的细胞表面积以及积聚在细胞膜和细胞壁上的负电荷基团, 如羧基(-COOH)、羟基(-OH)、磷酸盐基团(- $\text{PO}_4$ )和氨基(- $\text{NH}_2$ ), 可以快速有效地强亲和吸收重金属, 而质膜转运蛋白如 Fe 转运蛋白(Fe transporter, FTR)、Zrt-、Irt-样蛋白(Zrt-, Irt-like proteins, ZIP)和 Cu 转运蛋白(Cu transporters, CTR)是协调环境中微藻和高浓度重金属的关键<sup>[25]</sup>。最近, Ran 等<sup>[59]</sup>对 Cd/Pb 处理下的绿微藻进行了转录组分析, 发现“过氧化物酶体”和“硫代谢”通路在重金属处理下富含差异表达基因, 一些抗氧化酶编码基因显著上调, 表明抗氧化酶有助于 Cd/Pb 的解毒。

## 4 污染水域重金属微生物修复的影响因素

许多因素会影响微生物对污染水域的重金属去除, 包括微生物种类、废水金属种类和浓度、光照和 pH 值等<sup>[60]</sup>。例如对于微藻, 其细胞壁的物理结构和化学组成直接影响到处理重金属的能力, 是吸附作用的决定性因素之一。由于微生物表面结合位点有限, 极高的重金属浓度会抑制其生物活性, 从而降低其对重金属

的生物修复能力,甚至导致死亡。微藻的光合生物量和细胞壁的表面积有利于吸附重金属。其表面基团的吸附效率与 pH 值密切相关<sup>[61]</sup>。不同的 pH 值通过影响代谢及其表面基团的活性来刺激或抑制重金属的生物修复。酸性条件下,表面带正电荷,削弱了其对金属的吸附;pH 值的升高会刺激表面负电荷的增加,从而获得更好的性能。例如当 pH 值约为 2.0 时,对  $\text{Cu}^{2+}$  的生物吸附能力低;当 pH 值调节至 3.0–4.0 时,吸附效率大幅增加。在弱酸性条件下,莱茵衣藻对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附能力是其他菌株的 2 倍,并且可以同时吸附更多的  $\text{Pb}^{2+}$ 。在 pH 值较低时,四片藻属(*Tetraselmis* sp.)、角毛藻属(*Chaetoceros* sp.)和菱形藻属(*Nitzschia* sp.)对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力受到抑制;在中性 pH 值时,去除效率最高<sup>[25,62]</sup>。

由于多种因素的影响,微生物对重金属的吸附作用不会随着吸附时间的延长而不断上升到峰值。因此有必要深入研究不同微生物对特定重金属的生物修复路径,以了解微生物生长和有效去除重金属的最佳环境。

## 5 总结与展望

重金属污染正威胁着现有的水源和生态系统,已经成为重要的环境问题。由于重金属的生物累积性和持久性,重金属污染的水环境治理具有挑战性。相较于其他传统方法,生物法修复污染区域具有选择性好、治理效果佳、成本效益高、环境可持续性等诸多优势。

本文着重介绍了微生物修复重金属污染的作用机理,以及微生物修复水域环境的相关技术方法,以期将微生物修复技术更好地应用于解决受重金属污染的水生场景的相关问题。为提高生物修复效率,需要对影响微生物生长和修复过程的物理化学生物条件进行评估优化,

综合考虑水生环境的类型、金属种类、菌株类型、环境因素、表型抗性、基因型抗性,并辅以各种方法的优化组合,以达到最佳的治理效果。

微生物基因工程技术具有良好的应用前景,如可增强微生物的降解和富集能力、构建微生物反应器、开发多功能微生物、降低修复成本等,但存在一些问题和挑战。例如,转基因微生物往往在实验室受控条件下显示出其最大潜力,但其效率在实际待修复水域环境条件下会发生变化,如果能改进技术和优化工艺,实现原位条件下的长期稳定表达,则可极大提高重金属污染修复效率和实际应用价值。对于特殊场景下的重金属修复,可利用能在极端条件下生存的微生物,或引入极端微生物基因资源,此方面的修复技术具有一定的应用前景,本课题组正在深入开展该项研究工作。同时,引入外源微生物等生物强化过程具有一定的风险性,并可能会产生新物种的非适应性和生态失衡问题。如果在原位应用之前深入研究微生物在相关生态系统中的作用,对相关环境风险进行严格评估,则能促进微生物重金属污染修复更好地服务于环境保护和生态修复。而且,目前生物修复成本仍然很高,通过研究重金属生物修复的新机制,鉴定潜在的微生物新物种,开发更为经济、简便的基因编辑技术,可以降低技术成本,使微生物重金属污染修复应用更加广泛。此外,目前微生物重金属污染修复效率不高,可发展组合修复技术,例如结合使用物理修复或化学修复等,以提高整体修复效果,并最大限度地增加社会和生态效益。

## REFERENCES

- [1] HOANG HG, CHIANG CF, LIN C, WU CY, LEE CW, CHERUIYOT NK, TRAN HT, BUI XT. Human health risk simulation and assessment of heavy metal contamination in a river affected by industrial

- activities[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 285: 117414.
- [2] GARG R, SINGH SK. Treatment technologies for sustainable management of wastewater from iron and steel industry-a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(50): 75203-75222.
- [3] KUMAR S, PRASAD S, YADAV KK, SHRIVASTAVA M, GUPTA N, NAGAR S, BACH QV, KAMYAB H, KHAN SA, YADAV S, MALAV LC. Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: role of sustainable remediation approaches-a review[J]. *Environmental Research*, 2019, 179(Pt A): 108792.
- [4] ANDERSON A, ANBARASU A, PASUPULETI RR, MANIGANDAN S, PRAVEENKUMAR TR, ARAVIND KUMAR J. Treatment of heavy metals containing wastewater using biodegradable adsorbents: a review of mechanism and future trends[J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133724.
- [5] AKERMAN-SANCHEZ G, ROJAS-JIMENEZ K. Fungi for the bioremediation of pharmaceutical-derived pollutants: a bioengineering approach to water treatment[J]. *Environmental Advances*, 2021, 4: 100071.
- [6] ZHAO MM, KOU JB, CHEN YP, XUE LG, FAN TT, WANG SM. Bioremediation of wastewater containing mercury using three newly isolated bacterial strains[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 299: 126869.
- [7] GAO JL, LIU QL, SONG LZ, SHI BY. Risk assessment of heavy metals in pipe scales and loose deposits formed in drinking water distribution systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 1387-1395.
- [8] ABIDLI A, HUANG YF, BEN REJEB Z, ZAOUI A, PARK CB. Sustainable and efficient technologies for removal and recovery of toxic and valuable metals from wastewater: recent progress, challenges, and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133102.
- [9] SARAVANAN A, KUMAR PS, DUC PA, RANGASAMY G. Strategies for microbial bioremediation of environmental pollutants from industrial wastewater: a sustainable approach[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137323.
- [10] LIU SH, ZENG GM, NIU QY, LIU Y, ZHOU L, JIANG LH, TAN XF, XU P, ZHANG C, CHENG M. Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: a mini review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 25-33.
- [11] REHMAN K, FATIMA F, WAHEED I, AKASH MSH. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences[J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2018, 119(1): 157-184.
- [12] HALDAR S, GHOSH A. Microbial and plant-assisted heavy metal remediation in aquatic ecosystems: a comprehensive review[J]. *3 Biotech*, 2020, 10(5): 205.
- [13] DÍAZ S, FRANCISCO P, OLSSON S, AGUILERA Á, GONZÁLEZ-TORIL E, MARTÍN-GONZÁLEZ A. Toxicity, physiological, and ultrastructural effects of arsenic and cadmium on the extremophilic microalga *Chlamydomonas acidophila*[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(5): 1650.
- [14] de ALENCAR FLS, NAVONI JA, DO AMARAL VS. The use of bacterial bioremediation of metals in aquatic environments in the twenty-first century: a systematic review[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(20): 16545-16559.
- [15] CHEN JQ, WEI JJ, MA C, YANG ZZ, LI ZH, YANG X, WANG MS, ZHANG HQ, HU JW, ZHANG C. Photosynthetic bacteria-based technology is a potential alternative to meet sustainable wastewater treatment requirement?[J]. *Environment International*, 2020, 137: 105417.
- [16] PENG M, YANG AQ, CHEN Y, ZHANG GM, MENG F, MA X, LI YY. Microbiology community changes during the start-up and operation of a photosynthetic bacteria-membrane bioreactor for wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2018(1): 1-8.
- [17] OJUADERIE OB, BABALOLA OO. Microbial and plant-assisted bioremediation of heavy metal polluted environments: a review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(12): 1504.
- [18] SRIVASTAVA S, THAKUR IS. Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. for removal of chromium from tannery effluent[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(10): 1167-1173.
- [19] IGIRI BE, OKODUWA SIR, IDOKO GO, AKABUOGU EP, ADEYI AO, EJIOGU IK. Toxicity and bioremediation of heavy metals contaminated ecosystem from tannery wastewater: a review[J].

- Journal of Toxicology, 2018: 2568038.
- [20] SARKER A, AL MASUD MA, DEEPO DM, DAS K, NANDI R, ANSARY MWR, ISLAM ARMT, ISLAM T. Biological and green remediation of heavy metal contaminated water and soils: a state-of-the-art review[J]. *Chemosphere*, 2023, 332: 138861.
- [21] KALIN M, WHEELER WN, MEINRATH G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2005, 78(2): 151-177.
- [22] GRUJIĆ S, VASIĆ S, RADOJEVIĆ I, ČOMIĆ L, OSTOJIĆ A. Comparison of the *Rhodotorula mucilaginosa* biofilm and planktonic culture on heavy metal susceptibility and removal potential[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(2): 73.
- [23] LIAQAT I, MUHAMMAD N, ARA C, HANIF U, ANDLEEB S, ARSHAD M, AFTAB MN, RAZA C, MUBIN M. Bioremediation of heavy metals polluted environment and decolourization of black liquor using microbial biofilms[J]. *Molecular Biology Reports*, 2023, 50(5): 3985-3997.
- [24] PRATUSH A, KUMAR A, HU Z. Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review[J]. *International Microbiology*, 2018, 21(3): 97-106.
- [25] YAN CC, QU ZZ, WANG JN, CAO LC, HAN QX. Microalgal bioremediation of heavy metal pollution in water: recent advances, challenges, and prospects[J]. *Chemosphere*, 2022, 286(Pt 3): 131870.
- [26] DAI S, CHEN Q, JIANG M, WANG BQ, XIE ZM, YU N, ZHOU YL, LI S, WANG LY, HUA YJ, TIAN B. Colonized extremophile *Deinococcus radiodurans* alleviates toxicity of cadmium and lead by suppressing heavy metal accumulation and improving antioxidant system in rice[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284: 117127.
- [27] ZHU NL, ZHANG B, YU QL. Genetic engineering-facilitated coassembly of synthetic bacterial cells and magnetic nanoparticles for efficient heavy metal removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 22948-22957.
- [28] XUE YB, DU P, IBRAHIM SHENDI AA, YU B. Mercury bioremediation in aquatic environment by genetically modified bacteria with self-controlled biosecurity circuit[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337: 130524.
- [29] MAHANTY S, CHATTERJEE S, GHOSH S, TUDU P, GAINE T, BAKSHI M, DAS S, DAS P, BHATTACHARYYA S, BANDYOPADHYAY SB, CHAUDHURI P. Synergistic approach towards the sustainable management of heavy metals in wastewater using mycosynthesized iron oxide nanoparticles: biofabrication, adsorptive dynamics and chemometric modeling study[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101426.
- [30] LI JL, WEBSTER TJ, TIAN B. Functionalized nanomaterial assembling and biosynthesis using the extremophile *Deinococcus radiodurans* for multifunctional applications[J]. *Small*, 2019, 15(20): e1900600.
- [31] HOANG AT, NIŽETIĆ S, CHENG CK, LUQUE R, THOMAS S, BANH TL, PHAM VV, NGUYEN XP. Heavy metal removal by biomass-derived carbon nanotubes as a greener environmental remediation: a comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2022, 287(Pt 1): 131959.
- [32] YU GL, WANG GL, LI JB, CHI TY, WANG ST, PENG HY, CHEN H, DU CY, JIANG CB, LIU YY, ZHOU L, WU HP. Enhanced Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> removal from heavy metal wastewater in constructed wetlands with resistant microorganisms[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123898.
- [33] LIU HT, HONG ZQ, LIN JH, HUANG D, MA LQ, XU JM, DAI ZM. Bacterial coculture enhanced Cd sorption and as bio-reduction in co-contaminated systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 444(Pt A): 130376.
- [34] WU CC, TANG D, DAI J, TANG XY, BAO YT, NING JL, ZHEN Q, SONG H, ST LEGER RJ, FANG WG. Bioremediation of mercury-polluted soil and water by the plant symbiotic fungus *Metarhizium robertsii*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119(47): e2214513119.
- [35] ALI MH, MUZAFFAR A, KHAN MI, FAROOQ Q, TANVIR MA, DAWOOD M, HUSSAIN MI. Microbes-assisted phytoremediation of lead and petroleum hydrocarbons contaminated water by water hyacinth[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2024, 26(3): 405-415.
- [36] JYOTI D, SINHA R, FAGGIO C. Advances in biological methods for the sequestration of heavy metals from water bodies: a review[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2022, 94: 103927.

- [37] VÉLEZ-PÉREZ LS, RAMIREZ-NAVA J, HERNÁNDEZ-FLORES G, TALAVERA-MENDOZA O, ESCAMILLA-ALVARADO C, POGGI-VARALDO HM, SOLORZAFERIA O, LÓPEZ-DÍAZ JA. Industrial acid mine drainage and municipal wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(26): 13757-13766.
- [38] WANG HW, YU TT, LI YH, LIU LF, GAO CF, DING J. Self-sustained bioelectrical reduction system assisted iron-manganese doped metal-organic framework membrane for the treatment of electroplating wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 331: 129972.
- [39] WU Q, LIU JQ, MO WJ, LI QN, WAN RH, PENG S. Simultaneous treatment of chromium-containing wastewater and electricity generation using a plant cathode-sediment microbial fuel cell: investigation of associated mechanism and influencing factors[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(14): 41159-41171.
- [40] GALLETTI A, VERLICCHI P, RANIERI E. Removal and accumulation of Cu, Ni and Zn in horizontal subsurface flow constructed wetlands: contribution of vegetation and filling medium[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(21): 5097-5105.
- [41] SHAHID MJ, ALI S, SHABIR G, SIDDIQUE M, RIZWAN M, SELEIMAN MF, AFZAL M. Comparing the performance of four macrophytes in bacterial assisted floating treatment wetlands for the removal of trace metals (Fe, Mn, Ni, Pb, and Cr) from polluted river water[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125353.
- [42] WANG YA, ZHANG XH, XIAO L, LIN H. The in-depth revelation of the mechanism by which a downflow *Leersia hexandra* Swartz constructed wetland-microbial fuel cell synchronously removes Cr(VI) and p-chlorophenol and generates electricity[J]. *Environmental Research*, 2023, 216(Pt 1): 114451.
- [43] FEI YH, HU YH. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: a comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139077.
- [44] SI ZH, WANG YH, SONG XS, CAO X, ZHANG X, SAND W. Mechanism and performance of trace metal removal by continuous-flow constructed wetlands coupled with a micro-electric field[J]. *Water Research*, 2019, 164: 114937.
- [45] JIANG YT, YANG F, DAI M, ALI I, SHEN X, HOU XT, ALHEWAIIRINI SS, PENG CS, NAZ I. Application of microbial immobilization technology for remediation of Cr(VI) contamination: a review[J]. *Chemosphere*, 2022, 286(Pt 2): 131721.
- [46] WANG JC, ZHAO S, LING ZM, ZHOU TY, LIU P, LI XK. Enhanced removal of trivalent chromium from leather wastewater using engineered bacteria immobilized on magnetic pellets[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145647.
- [47] AYANGBENRO AS, BABALOLA OO. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(1): 94.
- [48] VÉLEZ JMB, MARTÍNEZ JG, OSPINA JT, AGUDELO SO. Bioremediation potential of *Pseudomonas* genus isolates from residual water, capable of tolerating lead through mechanisms of exopolysaccharide production and biosorption[J]. *Biotechnology Reports*, 2021, 32: e00685.
- [49] PANWICHIAN S, KANTACHOTE D, WITTAYAWEEERASAK B, MALLAVARAPU M. Removal of heavy metals by exopolymeric substances produced by resistant purple nonsulfur bacteria isolated from contaminated shrimp ponds[J]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2011, 14(4): 2-2.
- [50] FILOTE C, ROȘCA M, HLIHOR R, COZMA P, SIMION I, APOSTOL M, GAVRILESCU M. Sustainable application of biosorption and bioaccumulation of persistent pollutants in wastewater treatment: current practice[J]. *Processes*, 2021, 9(10): 1696.
- [51] AL KETIFE AMD, AL MOMANI F, JUDD S. A bioassimilation and bioaccumulation model for the removal of heavy metals from wastewater using algae: new strategy[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 144: 52-64.
- [52] SAEED MU, HUSSAIN N, SUMRIN A, SHAHBAZ A, NOOR S, BILAL M, ALEYA L, IQBAL HMN. Microbial bioremediation strategies with wastewater treatment potentialities-a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151754.
- [53] KUMAR V, DWIVEDI SK. Hexavalent chromium stress response, reduction capability and bioremediation potential of *Trichoderma* sp. isolated from electroplating wastewater[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 185: 109734.
- [54] SHI L, XUE JW, LIU BH, DONG PC, WEN ZG,

- SHEN ZG, CHEN YH. Hydrogen ions and organic acids secreted by ectomycorrhizal fungi, *Pisolithus sp1*, are involved in the efficient removal of hexavalent chromium from waste water[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 430-436.
- [55] JIANG YG, SHI MM, SHI L. Molecular underpinnings for microbial extracellular electron transfer during biogeochemical cycling of earth elements[J]. *Science China Life Sciences*, 2019, 62(10): 1275-1286.
- [56] LOVLEY DR, HOLMES DE. Electromicrobiology: the ecophysiology of phylogenetically diverse electroactive microorganisms[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2022, 20: 5-19.
- [57] NEALSON KH, ROWE AR. Electromicrobiology: realities, grand challenges, goals and predictions[J]. *Microbial Biotechnology*, 2016, 9(5): 595-600.
- [58] ZHOU SF, SONG D, GU JD, YANG YG, XU MY. Perspectives on microbial electron transfer networks for environmental biotechnology[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 845796.
- [59] RAN Y, SUN DX, LIU X, ZHANG L, NIU ZY, CHAI TY, HU ZL, QIAO K. *Chlorella pyrenoidosa* as a potential bioremediator: its tolerance and molecular responses to cadmium and lead[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 168712.
- [60] CHEN GY, ZHAO L, QI Y. Enhancing the productivity of microalgae cultivated in wastewater toward biofuel production: a critical review[J]. *Applied Energy*, 2015, 137: 282-291.
- [61] MOHD UDAIYAPPAN AF, ABU HASAN H, TAKRIFF MS, SHEIKH ABDULLAH SR. A review of the potentials, challenges and current status of microalgae biomass applications in industrial wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 20: 8-21.
- [62] SALAMA ES, ROH HS, DEV S, ALI KHAN M, ABOU-SHANAB RAI, CHANG SW, JEON BH. Algae as a green technology for heavy metals removal from various wastewater[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2019, 35(5): 75.

(本文责编 郝丽芳)