

فلزات سنگین: اثرات زیست محیطی و روش‌های زیستی حذف آنها

سپیده قربانی^۱، فاطمه تابنده^{۱*}، باقر یخچالی^۱، محمد رضا مهرنیا^۲

۱- تهران، پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، پژوهشکده زیست فناوری صنعت و محیط زیست

۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، بخش مهندسی شیمی، گروه زیست فناوری

پیام نگار: taban_f@nigeb.ac.ir

زمان دریافت: ۱۳۸۸/۱۱/۴

زمان پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۲۲

چکیده

فلزات سنگین از مهمترین آلاینده‌های زیست محیطی به شمار می‌روند که برای سلامتی انسان و به‌ویژه اکوسیستم‌های آبی تهدیدی جدی محسوب می‌شوند. این آلاینده به آسانی در بافت‌های مختلف موجودات زنده انباشته می‌شود و در زنجیره غذایی به گردش در می‌آید. تاکنون روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای حذف فلزات سنگین مطرح شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دامنه گسترده‌ای از مواد زیست‌شناختی، به خصوص گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و بیشتر پروتئین‌ها به دلیل ساختار مناسب برای جذب فلزات سنگین، قیمت پائین و قابل دسترس بودن آن‌ها بیش از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. این جاذب‌ها شامل گروه‌های عاملی فراوانی از جمله کربوکسیل، ایمیدازول، سولفیدریل، آمین، فسفات، سولفات، فنول، کربونیل و آمید هستند که گروه‌های بسیار فعالی برای حذف فلزات سنگین می‌باشند. در این مقاله، تاثیر فلزات سنگین بر محیط زیست و انواع روش‌های زیستی حذف آنها با تاکید بیشتر بر روش‌های نوین مبتنی بر فناوری DNA نوترکیب ارائه می‌شود. ساختار جاذب‌های زیست‌شناختی و چگونگی جذب فلزات سنگین توسط آنها نیز شرح داده می‌شوند. به طور کلی جذب سطحی با استفاده از انواع جاذب‌های زیستی و به ویژه افزایش جذب آنها با استفاده از فنون نمایش سطحی پپتیدها، روشی نوین و کارآمد برای حذف فلزات سنگین به شمار می‌رود.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، آثار زیست محیطی، جذب زیستی، تبدیل زیستی، رسوب دهی زیستی

۱- مقدمه

از فلزات سنگین ارائه نشده است. آنچه که اهمیت دارد، این است که فلزات سنگین معمولاً سمی و با حتی سرطان زا هستند و در بسیاری از پساب‌های صنعتی کم و بیش یافت می‌شوند [۲]. در جدول تناوبی، هر چه به طرف گازهای نادر پیش برویم اکسید فلزات سنگین در طبیعت پایدارتر هستند و در سیستم زیستی با مولکول‌های آلی ایجاد کمپلکس‌های پایدارتری می‌کنند. فلزاتی که خاصیت الکترون‌گاتیویته زیادی دارند مانند مس، نیکل و کبالت میل ترکیبی شدیدی با گروه‌های آمین و سولفیدریل دارند. فلزات

تاکنون تعاریف متعددی برای فلزات سنگین ارائه شده است. فلزات سنگین به گروهی از عناصر گفته می‌شود که دارای وزن مخصوصی بیشتر از ۵/۳ گرم بر سانتیمتر مکعب باشند. با این تعریف حدود ۴۰ عنصر، فلز سنگین محسوب می‌شوند که به شکل‌های پراکنده در تشکیلات معدنی قرار دارند [۱]. رند تعریف دیگری از فلز سنگین ارائه می‌کند بدین صورت که فلزات سنگین عناصری هستند که وزن اتمی آنها بیش از ۴۰ باشد [۸]. به هر حال تا کنون تعریف مشخصی

جذب فلزات سنگین و سمی از محلول‌های قلیایی دارد. جذب سطحی از روش‌های معمول جذب فیزیکی است که در آن از جاذب‌های طبیعی مانند زغال سنگ فعال شده، پوست کاج، ساقه گندم(کاه)، ذرات شن، خاکستر و غیره برای جذب فیزیکی فلزات سنگین استفاده می‌شود [۳]. جذب سطحی کربن فعال بیشتر در جهت حذف مواد آلی از فاضلاب به کار رفته است و استفاده از آن جهت حذف فلزات سنگین نیز در حال پیشرفت است [۱۳]. برای استفاده از روش‌های فیزیکی لازم است که ابتدا فرایندهای ته نشینی و تصفیه به منظور جذب اولیه فلزات سنگین صورت گیرد. بنابراین از کربن فعال بیشتر جهت تکمیل فرایند تصفیه استفاده می‌شود. در دهه اخیر برای جذب سطحی از موارد ارزان قیمت و قابل دسترس استفاده شده است [۴].

روش‌های شیمیایی متعددی برای حذف فلزات سنگین ارائه شده که می‌توان به رسوب دهی شیمیایی، اکسایش و کاهش و تبادل یونی اشاره کرد [۱۶-۱۴]. اکثر فلزات سنگین در شرایط اسیدی، محلول می‌باشند و تحت شرایط معینی از pH قلیایی به صورت رسوب درمی‌آیند [۱۷]. رسوب دهی شیمیایی به دو روش هیدروکسیدی و سولفیدی انجام می‌شود. انحلال‌پذیری فلزات در pHهای مختلف متفاوت است به طوری که در pH اسیدی، محلول و در pH قلیایی نامحلول هستند. در رسوب دهی هیدروکسیدی سعی می‌شود که با ایجاد محیط قلیایی رسوب نامحلول هیدروکسید فلز تشکیل شود. pH بهینه برای تشکیل رسوب فلزی به عوامل متعددی از قبیل نوع فلز، نوع رسوبی که تشکیل می‌شود و حضور مواد کمپلکس دهنده بستگی دارد. در روش رسوب دهی سولفیدی از این ویژگی استفاده می‌شود که انحلال‌پذیری رسوب سولفید فلز بسیار کمتر از انحلال‌پذیری رسوب هیدروکسید می‌باشد. این خاصیت موجب شده است که تشکیل رسوب با بنیان سولفید از فلز، یکی از روش‌های موثر برای حذف فلزات سنگین باشد. اساس روش الکتروشیمیایی آن است که یون‌های فلزی محلول در آب به صورت کاتیون هستند. بنابراین از طریق الکترولیز و روش‌های اکسایش و کاهش، تبدیل آنها به اتم خنثی و در نتیجه حذف آنها امکان پذیر است. به دلیل اندازه بسیار کوچک ابعاد یون‌های فلزات سنگین می‌توان از عوامل شیمیایی شلات‌کننده^۲ استفاده کرد. یون‌های فلزی به مولکول‌های بزرگتر متصل و بی‌حرک می‌شوند و می‌توان آنها را به راحتی جدا کرد. از

سنگین در عمل سوخت و ساز بدن وارد شده عمل آنزیم‌ها را مختل می‌سازند. درجه سمی بودن فلزات سنگین را از روی الکترون‌گاتیویته آنها می‌توان طبقه بندی کرد [۹]. به طور کلی فلزات سنگین شامل فلزات قلیایی خاکی مانند کلسیم و منیزیم، لانتانیدها و اکتانیدها مانند اورانیوم و متالوئیدها شامل آرسنیک می‌باشند. در سیستم‌های آبی فلزات سنگین مانند مس، روی، کادمیم و جیوه به صورت متیل مرکوری، سرب و نیکل وجود دارند. این عناصر برای موجودات زنده سمی هستند، اما بسیاری از آنها مانند مس و روی در غلظت‌های بسیار کم برای سوخت و ساز سلول‌ها ضروری هستند. در حالی که تاکنون برای کادمیم و سرب فعالیت زیستی خاصی شناخته نشده است [۸].

نگرانی‌های انسان هنگامی افزون می‌شود که روش‌های تصفیه موجود برای چنین پساب‌هایی نتواند رعایت قوانین استانداردهای زیست محیطی را تضمین کند. از این رو به نظر می‌رسد که با ادامه استخراج منابع معدنی و انباشت محیطی مواد خطرناک باید روش‌هایی با کارایی بالاتر در سم زدایی و بازیابی چنین فلزاتی لحاظ شود [۱۰]. از این رو حذف این فلزات از اهمیت ویژه ای برخوردار است. روش‌های اصلی حذف فلزات سنگین در محیط آبی، روش فیزیکی، شیمیایی و زیستی است.

روش‌های فیزیکی عمدتاً شامل تصفیه، جذب سطحی، اسمز معکوس (جداسازی غشایی) و تبخیر (بیشتر برای تصفیه آب) می‌شوند [۱۱ و ۱۰]. در روش تصفیه از فیلترهای شنی و ذغالی استفاده می‌شود که اندازه منافذ آنها عامل مهمی در حذف آلاینده‌هاست. در میکروفیلتراسیون، از فیلتر دو جداره استفاده می‌شود که فیلتر دوم منافذ بسیار ریز دارد و برای رسوب فلزات سنگین استفاده می‌شود. با استفاده از فراتصفیه (اولترافیلتراسیون)، ابتدا مواد فعال سطحی^۱ به پساب اضافه می‌شوند و سپس فیلتراسیون انجام می‌شود. استفاده از زئولیت‌های طبیعی از دیگر روش‌های فیزیکی برای جذب فلزات سنگین است. زئولیت‌ها، کریستال‌های آبدار آلومینوسیلیکات‌ها هستند که در ساختمان آنها فلزاتی نظیر منیزیم، پتاسیم و کلسیم وجود دارد. زئولیت‌ها دارای خواص طبیعی جذب و تبادل یونی هستند. روش دیگر حذف فلزات سنگین استفاده از فری هیدرات است. فری هیدرات نام کلی است که به شکل‌های کریستالی اکسی هیدروکسی آهن اطلاق می‌شود. این ماده معدنی تمایل زیادی به

2. Chemical Chelating Agents

1. Surfactants

هدف از این مقاله بررسی روش‌های نوین زیستی برای حذف فلزات سنگین و ارائه تحقیقات جدید در رابطه با انواع جاذب‌های زیستی است.

۲- منابع تولید کننده فلزات سنگین

آلودگی محیط زیست به وسیله فلزات سمی، ناشی از برخی کارخانه‌های صنعتی، فعالیت‌های کشاورزی و پساب‌های حاصل از استخراج معادن است. به عنوان مثال، پساب‌هایی که از صنایع استخراج معادن و کارخانه‌های مختلفی نظیر صنایع آبکاری خارج می‌شوند، حاوی مقادیر نسبتاً زیادی فلزات سمی می‌باشند. اگر تخلیه چنین پساب‌هایی بدون تصفیه صورت گیرد باعث صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست می‌شود [۵۲۰]. جدول (۱) برخی از مهمترین صنایع تولیدکننده فاضلاب حاوی فلزات سنگین را نشان می‌دهد [۲۰].

منعقد کننده‌های شیمیایی مانند آهن، آلومینیم و نمک‌های فریک نیز در صنعت برای حذف فلزات سنگین استفاده می‌شود [۱۸].

در میان روش‌های فیزیکی و شیمیایی روش‌های رسوب دهی شیمیایی، تصفیه، تبادل یونی، روش الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، جذب سطحی توسط کربن فعال و تبخیر از متداول ترین روش‌های حذف یون فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌باشند. از طرفی رسوب‌دهی شیمیایی و روش الکتروشیمیایی در غلظت‌های پایین یون فلزی به خصوص در محدوده غلظت (mg/L) ۱۰۰ - ۱ بی اثر بوده و باعث تولید مقدار بسیار زیاد لجن می‌شود که مشکلات بسیاری به همراه خواهد داشت. همچنین تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب سطحی توسط کربن فعال نیز در غلظت‌های بسیار پایین یون فلزی پرخرج هستند و صرفه اقتصادی ندارند [۱۹]. از این رو در سال‌های اخیر روش‌های زیستی در کنترل و حذف فلزات سنگین بسیار مورد توجه بوده است.

جدول ۱- منابع اصلی تولیدکننده برخی از فلزات سنگین [۲۰]

فلز سنگین	مهمترین صنایع تولید کننده فاضلاب حاوی فلز سنگین
ارسنیک	متالورژی - شیشه - سرامیک - دباغی - رنگ - آفت کش - مواد آتش بازی - شونده ها - داروسازی - نیروگاه ذغال سوز.
آلومینیم	تولید آلومینیم از بوکسیت - قطعات آلومینیمی - کنده کاری با اسید
اورانیم	نیروگاه‌های اتمی - تولید پلوتونیم
آهن	معادن - صنایع شیمیایی - رنگ و رنگدانه - صنایع فلزی بسته بندی (قوطی) - شستشوی قطعات با اسید - تولید تیتان
باریم	متالورژی - شیشه - سرامیک - رنگ - لاستیک - مواد منفجره - مرکب
جیوه	کلروآلکالی - الکتریکی - مواد منفجره - عکاسی - آفت کش - رنگ - داروسازی
روی	ورق گالوانیزه - برنج - پوشش دهی - رنگدانه کاغذ روزنامه - پرداخت فلزات - معادن
سرب	انباره‌های باتری - رنگدانه - بنزین - عکاسی - کبریت - مواد منفجره - پیچ و مهره
طلا	جواهر سازی - آلیاژها - الکترونیک - ابزارهای فضای - شیشه‌های رنگی
قلع	پوشش دهی - سیم قلع - مفرغ - برنز - برخی آلیاژها - آمالگام دندانپزشکی
کادمیم	آلیاژها - سرامیک - رنگدانه - آبکاری - معادن - باتری - پایدار کننده پلاستیک - تلویزیون - فارچ کش
کبالت	نمک‌های کبالت - آبکاری - سرامیک - کاتالیزگر - فیلامنت (رشته) لامپ - شیشه - رنگ
کروم (VI)	پوشش دهی و آبکاری (بویژه قطعات اتومبیل) آب خنک کن - مرکب و رنگ‌های صنعتی - پرداخت سطوح - مواد محافظ - رنگدانه - کنده کاری با اسید
کروم (III)	دباغی چرم و پوست - شیشه - سرامیک - عکاسی - رنگدانه - رنگ‌های نساجی - پوشش دهی - زباله سوز - تولید تیتان
مس	پرداخت قطعات مسی و برنجی - جواهر سازی - معادن مس - کاغذسازی - تولید سیلیسیم - صنایع فلزی و ریخته گری - کودهای شیمیایی - پالایش نفت.
منگنز	آلیاژهای فولادی - باتری‌های خشک - شیشه - مرکب - رنگ - کودهای شیمیایی - کبریت - سرامیک
مولیبدن	معادن - چدن و فولاد - رنگدانه مرکب چاپ - کاتالیزگر - رنگ و سرامیک - قطعات موشک و هواپیما - بدنه راکتور
نقره	عکاسی - جواهر سازی - مصنوعات نقره ای - آلیاژهای فلزی - نوشابه سازی - پوشش دهی و آبکاری - آینه سازی - چینی سازی - مرکب - لباسشویی
نیکل	پوشش دهی و آبکاری - فولاد و ریخته گری - موتور اتومبیل و هواپیما - چاپ - پرداخت فلزات - رنگ تولید سولفات نیکل - شستشوی دیگ بخار
وانادیم	رنگدانه - فولادهای آلیاژی - کاتالیزگر

۳- اثرات زیست محیطی فلزات سنگین

فلزات سنگین و سمی عمدتاً در اثر فعالیت‌های صنعتی سبب آلودگی محیط زیست می‌شوند هر چند که منابعی مانند پسماندهای کشاورزی نیز در این امر شرکت دارند. این آلاینده‌ها عمدتاً به صورت ذرات یا محلول وارد اتمسفر، محیط آبی و زیستگاه‌های خاکی می‌شوند و در محل ورود به محیط تراکم‌های خیلی بالایی از آنها دیده می‌شود به عنوان مثال سلنیم یکی از فلزات سنگین سمی محلول در آب است که وارد آب و جذب خاک می‌شود. بیشتر فلزات سنگین به صورت کاتیون و مواد معدنی موجود در خاک به صورت آنیون ظاهر می‌شوند، بنابراین ذرات آنیونی موجود در خاک تمایل شدیدی به جذب کاتیون‌های حل شده در آب از خود نشان می‌دهند. فرم محلول در آب فلزات سنگین به دلیل انتقال سریع‌تر توسط موجودات زنده بسیار خطرناک‌تر است. اثرات فلزات بر عملکرد اکوسیستم به اشکال گوناگون بروز می‌کند و کنترل آن به لحاظ اقتصادی و بهداشت عمومی حائز اهمیت است. انباشت فلزات سمی و سنگین در خاک‌های مرغوب کشاورزی تقریباً آنها را بدون استفاده می‌کند و جذب زیستی آنها توسط گیاهان و به دنبال آن انباشت در زنجیره غذایی، اثرات نامطلوبی بر تمام سطوح زنجیره‌های غذایی و در نهایت انسان می‌گذارد. اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های زیستی سلول‌های موجودات زنده، تداخل کرده حتی مانع برخی از واکنش‌های زیست شیمیایی سلولها می‌شوند. وجود فلزات سنگین در پساب‌های شهری در سیستم تصفیه پساب اختلال ایجاد می‌کند و باعث کاهش بازدهی تصفیه و در موارد حاد، باعث توقف فعالیت‌های زیستی سیستم‌های تصفیه می‌شود. میزان سمیت فلزات سنگین در شرایط مختلف فرق می‌کند و تابع عواملی مانند غلظت، مدت تماس و سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و زیستی است [۲].

یون‌های فلزی برای بسیاری از فرایندهای زیستی مانند تنفس و رشد ضروری هستند، در صورتی که تجمع فلزات ضروری مانند روی، مس و یا فلزات غیر ضروری سمی مانند کادمیم و جیوه خطرناک است. برخی اختلالات ژنتیکی یا بیماری‌های غیر ژنتیکی ناشی از کمبود یا تجمع فلزات سنگین است که به مواردی از آنها اشاره می‌شود. کمبود مس، بیماری‌های جدی مانند آلزایمر، پارکینسون، سندرم منکس^۱ و ویلسون^۲ را ایجاد می‌کند. کمبود روی

1. Menks Syndrome

نیز باعث چندین سندرم از جمله آکرودرماتیتیس می‌شود. محدوده مجاز برای مس ($\mu\text{g/L}$) ۱ است [۲۱]. مس به عنوان کاتالیزگر در واکنش تولید اکسیژن^۳ به کار می‌رود. روی در غلظت فیزیولوژیکی فعالیت کاهشی ندارد و سمیت آن کمتر از مس است ولی در غلظت‌های بالا، با پروتئین‌ها پیوندهای نامناسب تشکیل می‌دهد [۲۱]. کادمیم (II) از فلزات غیر ضروری است و برخلاف مس و روی حتی در غلظت پایین نیز سمی است. از نمونه‌های آلودگی کادمیم صنعتی می‌توان بیماری ایتای-ایتای^۴ را نام برد. کادمیم آنتی اکسیدان‌ها را نیز از بین می‌برد. کروم (VI) و کادمیم (II) از معمول‌ترین آلوده کننده‌ها در آب‌های طبیعی و فاضلاب هستند. منابع آلوده کننده کروم صنایع آبکاری، چرم سازی، پارچه بافی و نازک کاری فلزات هستند و هر دو فلز سرطان زا می‌باشند [۲۲]. تجمع کادمیم باعث اختلالات کلیوی، نارسایی در دستگاه تنفس، سرطان و فشار خون می‌شود. محدوده مجاز کادمیم در فاضلاب و آب آشامیدنی بین $0.1-0.05 \text{ mg/L}$ است [۲۳].

۴- انواع روشهای زیستی برای حذف فلزات سنگین

از آنجائی که روش‌های رایج فیزیوکوشیمیایی ذکر شده در غلظت‌های پایین فلزات سنگین کارایی ندارند و بسیار گران و پرهزینه هستند و نیز با توجه به اینکه صنعت به دنبال روش‌های ارزان و مناسب برای جذب و حذف فلزات است، بنابراین در چند سال اخیر به روشهای زیستی متوسل شده اند.

در محیط زیست، فلزات ممکن است دستخوش تغییر شوند و به حالت محلول در آیند و یا در بخشی از محیط رسوب کنند و تثبیت شوند. حذف بخش عمده‌ای از فلزات سمی از محیط توسط فعالیت‌های زیستی به طور طبیعی و یا با دخالت انسان، صورت می‌گیرد. ته نشین شدن فلزات توسط میکروارگانیسم‌ها نقش مهمی در چرخه‌های (زیستی - شیمیایی) دارد. در روش‌های زیست فناوری از این فرایندهای طبیعی به منظور حذف هر چه بهتر پسماندهای خاص استفاده می‌شود. سه فرایند مشخص زیست فناوری شامل جذب سطحی از طریق زیستی^۵، تشکیل رسوب خارجی سلولی و جذب شدن از طریق پلیمرهای خالص شده، برای پاکسازی

2. Wilson Syndrome
3. Fenton Reaction
4. Itai-Itai
5. Biosorption

سبز مرده کلرلا و لگاریس^۷ به عنوان جاذب استفاده شده و مقدار جذب (mg/g) ۴۲/۳ گزارش داده شده است [۲۷]. به هر حال رسوب دهی زیستی جهت کنترل و بازیافت فلزات سنگین بخصوص در غلظت‌های پایین قابل استفاده می‌باشد.

۴-۳ جذب زیستی

مکانیسم‌های جذب زیستی فلزات سنگین و سمی در میکروارگانیسم‌های مختلف به دو دسته تقسیم می‌شوند [۲۸].

الف - جذب زیست‌شناختی مستقیم: اصطلاح جذب سطحی به

طریق زیستی برای جذب پیرامونی توسط زیست توده زنده یا مرده به کار می‌رود. این جذب سطحی مستقیم از طریق مکانیسم‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر جذب سطحی یا تبادل یونی^۸ صورت می‌گیرد. وقتی از زیست توده زنده استفاده می‌شود مکانیسم‌های جذب متابولیکی ممکن است در این فرایند دخالت داشته باشند. سلول‌های زنده نیز ممکن است بر اثر خاصیت سمی فلز غیر فعال شوند. از این رو بیشتر سیستم‌های سلول زنده ای که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته اند برای رفع آلودگی پساب‌هایی بوده است که غلظت فلز موجود در آن کمتر از حد غلظت سمی است. در کارخانه‌های بزرگتر می‌توان مخلوطی از میکروارگانیسم‌ها را به کار برد. برای مثال اضافه کردن جلبک‌ها و توده سیانوباکترها به پساب معادن در حال استخراج فلزات، مقدار جیوه، کادمیم، مس و نیکل را در آن به میزان زیادی کاهش می‌دهد. فرآورده‌های تولیدی مشتق از سلول‌های میکروبی مانند متابولیت‌های ترش‌حی، پلی ساکاریدها و ترکیبات دیواره سلولی نیز قادر به جذب و انباشت فلزات هستند [۲۹]. این فرآورده‌ها به منعقد کننده‌های زیستی معروف هستند. این منعقد کننده‌ها از نوع پلی ساکارید ناجور آنیونی با محتوای مونومرهای قندی مانند گلوکز و محتوای اسیدهای آلی نظیر اسید پیروویک هستند.

ب - جذب زیست‌شناختی وابسته به متابولیسم^۹: جذب

یون‌های فلزی وابسته به متابولیسم معمولاً یک فرایند آهسته‌تر از جذب سطحی زیستی است ولی ممکن است که مقادیر

پساب‌های حاوی فلزات سنگین وجود دارد که منحصر به فرد نبوده و ممکن است فرایندهای فیزیکی و شیمیایی و زیست شناختی متعددی در آن دخالت داشته باشند [۲۴]. روش‌های زیستی میکروبی حذف فلزات سنگین که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته اند شامل تبدیل زیستی^۱، رسوب دهی زیستی^۲ و جذب زیستی^۳ می‌باشند.

۴-۱ تبدیل زیستی

در این روش، میکروبیها برخی از فلزات یا شبه فلزات را به عنوان دهنده یا پذیرنده الکترون در سوخت و ساز انرژی به کار می‌برند. در این فرایند ممکن است که یک فلز سمی به یک فلز با سمیت کمتر یا کاملاً غیر سمی تبدیل شود. به عنوان مثال از باکتری‌های احیاکننده سولفات استفاده می‌شود. سولفید هیدروژن تولیدی توسط باکتری را معمولاً با نیتروژن مخلوط می‌کنند و وارد فاضلاب می‌نمایند در نتیجه فلز آهن به صورت سولفید رسوب می‌کند. سولفیدهای آهن را می‌توان در میدان مغناطیسی قوی جذب و جدا کرد [۸].

۴-۲ رسوب دهی زیستی

بعضی از میکروبیها اعم از زنده یا غیر زنده مانند زیست توده مرده یا سلول از پیش تیمار شده^۴ قادرند فلزات را به صورت کاتیون‌هایی در سطح سلول در یک فرایند غیر فعال انباشت نمایند. مورد اخیر مزیت‌های بسیاری دارد که از آن جمله می‌توان به عدم محدودیت غلظت فلز سنگین برای مسمومیت سلول اشاره کرد [۲۵]. مارین و همکارانش در سال ۱۹۹۷، زیست توده زنده و مرده (۲۱ قارچ) را به عنوان جاذب در نظر گرفتند و بیشترین مقدار جذب سرب، (mg/g) ۱۰۰ را برای زیست توده مرده و مقدار (mg/g) ۳۱۰ را برای آگاریکوس کالسوس^۵ زنده گزارش کردند. همچنین ایزیک و همکارانش در سال ۲۰۰۷، کشت مخلوط یورولیتیک^۶ زنده و مرده را به عنوان جاذب فلز سنگین Ni²⁺ در نظر گرفتند که بیشترین میزان جذب آن (mg/g) ۱۳/۵ برای زیست توده مرده و (mg/g) ۱۶/۸۱ برای زیست توده زنده گزارش کردند [۲۶]. در جایی دیگر از جلبک

1. Biotransformation
2. Bioprecipitation
3. Biosorption
4. Pretreated
5. Agaricus callus
6. Ureolytic Mixed Culture

7. *Chlorella vulgaris*
8. Ion Exchange
9. Bioaccumulation

رایزوفیلتراسیون^{۱۱}، ریشه‌های گیاه، فلز را از آبهای آلوده جذب می‌کنند. در روش (گیاه- پایداری)^{۱۲}، گیاهان تحرک و دسترسی زیستی^{۱۳} آلاینده‌ها را با روش تثبیت یا جلوگیری از مهاجرت آنها کاهش می‌دهند. آلاینده‌ها در روش دیگری به نام (گیاه- فراسازی)^{۱۴} از طریق گیاه در اتمسفر رها می‌شوند [۳۲].

کسکینکان و همکارانش در سال ۲۰۰۴، میزان جذب نوعی گیاه آبری به نام *سراتوفیلوم دم‌راسم*^{۱۵} را مورد مطالعه قرار دادند و مقدار جذب (mg/g) ۶/۱۷ برای مس، (mg/g) ۱۳/۹۸ برای روی و (mg/g) ۴۴/۸ برای سرب را گزارش کردند [۳۳].

۵-۲ جلبک‌ها

جلبک‌ها از بزرگترین و متنوع‌ترین گروه ساده شبه گیاهی هستند که به صورت تک سلولی و چند سلولی موجود می‌باشند. واژه شبه گیاهی به دلیل فعالیت فتوسنتزی آن‌هاست که آنها را از پروتوزوآها متمایز می‌کند. مطالعات بسیاری بر روی جلبک‌ها انجام شده و آن‌ها را با توجه به حضور تک کروموزوم دایره ای، حضور پپتیدوگلیکان‌ها در دیواره سلولی، اندازه متفاوت ریبوزوم‌ها و سیستم بیان یوکاریوتی، در گروه‌های کاملاً متفاوتی قرار داده‌اند. جلبک‌ها از گروه‌های هموزن همانند گیاهان تشکیل نشده‌اند. آن‌ها را می‌توان در چندین گروه مستقل شامل جلبک قرمز^{۱۶}، جلبک قهوه‌ای^{۱۷}، جلبک سبز^{۱۸}، خزه، سرخس‌ها و چندین گیاه دیگر طبقه بندی کرد. دیواره سلولی جلبک قهوه‌ای از سه بخش اصلی سلولز، اسید آلجینیک و ساختار نگهدارنده پلیمری متشکل از اسیدهای مانورنیک و گلورنیک، نمک‌هایی مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم و پلی ساکارید سولفات تشکیل شده است که کربوکسیل و سولفات گروه‌های فعال در این نوع از جلبک‌ها هستند. دیواره سلولی جلبک قرمز از سلولز تشکیل شده ولی آن‌ها تمایل به شرکت در جذب زیست‌شناختی در حضور گروه‌های پلی ساکارید ساخته شده از گالاکتان‌ها (آگار و کوارژینات) را دارند. دیواره سلولی جلبک‌های سبز نیز از سلولز تشکیل شده است و درصد زیادی از آن‌ها را

بیشتر فلز از این راه توسط برخی از میکروارگانیسم‌ها و به ویژه مخمرها انباشته شود. اغلب مکانیسم‌های ترابری فلز، بر مبنای گرادیان الکتروشیمیایی پروتون از عرض غشاء سلولی عمل می‌کنند. سرعت جذب داخل سلول همچنین ممکن است تحت تأثیر شرایط فیزیکی و شیمیایی سلول و محیط قرار گیرد [۲۴].

۵- انواع جاذب‌های زیستی

میکروارگانیسم‌ها از جمله باکتریها، جلبک‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و حتی گل‌سنگ‌ها توانایی جذب فلزات سنگین از محیط اطراف خود را دارند. در این روش، مقادیر فلزات جذب شده زیاد است و طیفی از مکانیسم‌ها، از واکنش فیزیکی و شیمیایی مانند جذب سطحی^۱ و ته نشست^۲ تا فرایندهای وابسته به سوخت و ساز سلولی همانند انتقال فعال^۳ را شامل می‌شود.

۵-۱ گیاهان

گیاهان از جمله مهم‌ترین گروه جاذب‌های زیستی برای حذف انواعی از آلاینده‌ها بالاخص فلزات سنگین می‌باشند. فرایند مربوط به حذف آلاینده‌ها و سالم سازی محیط زیست با استفاده از گیاهان با عنوان گیاه پالایی^۴ شناخته شده و اخیراً تحقیقات متعددی در این زمینه انجام شده است. چهرگانی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ چهار گونه گیاهی *آمارانتوس رتروفلکسوس*^۵، *پلی گنوم آویکولار*^۶، *گاندلیا تورنفرتی*^۷ و *نوا موکرانیتا*^۸ را مورد بررسی قرار دادند که در میان آنها *نوا موکرانیتا* بیشترین جذب را برای فلزات سنگین از خود نشان داد [۳۰]. همچنین دانت و همکارانش بر روی جاذب‌های متفاوتی از گیاهان مطالعات بسیاری انجام دادند [۳۱]. پنج روش عمده برای گیاه پالایی برشمرده شده است. در روش (استخراج-گیاه)^۹، گیاه فلز را از خاک حذف، و در بخش‌های قابل برداشت خود انباشته می‌کند. گیاه و میکروب‌های وابسته به آن آلاینده آلی را در روشی دیگر موسوم به تجزیه گیاه^{۱۰} تخریب می‌کنند. در روش

1. Adsorption
2. Deposition
3. Active Transport
4. Phytoremediation
5. *Amaranthus Retroflexus*
6. *Polygonum Aviculare*
7. *Gundelia Tournefortii*
8. *Noea Mucronata*
9. Phytoextraction
10. Phytodegradation

11. Rhizofiltration
12. Phytostabilization
13. Bioavailability
14. Phytovolatilization
15. *Ceratophyllum Demersum*
16. Rhodophyta
17. Phaeophyceae
18. Chlorophyta

قهوه‌ای از خود نشان می‌دهد. در صورتی که مقادیر جذب در جلبک سبز و قرمز بدون کوارژینات، بسیار شبیه و خیلی کمتر از جذب توسط جلبک قهوه‌ای در همان شرایط می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار جذب مربوط به جلبک قهوه‌ای فوکوس اسپیرالیس^۴ می‌باشد که تحقیقات بیشتری بر روی سینتیک جذب فلزات سنگین توسط این سویه نیز انجام شده است [۳۶].

به طور کلی روند جذب فلزات سنگین توسط جلبک‌ها به صورت سرب < مس و کادمیم < روی < نیکل می‌باشد. همچنین روند جذب در جلبک‌ها به صورت قهوه‌ای < قرمز < سبز است.

۵-۳ قارچ‌ها

سلول قارچ، مانند سایر سلول‌ها از سه بخش غشای سلولی، سیتوپلاسم و هسته تشکیل شده است. غشای سلول‌های تشکیل دهنده میسلیم قارچ از یک ترکیب خاص شامل سلولز، کیتین، کیتوزان، آمینوپلی ساکارید، گلوکان، تانن و چربی تشکیل شده است. در اغلب قارچ‌ها کیتین ماده اصلی است. کیتین $(C_8H_{13}O_5N)_n$ یک مولکول زنجیری خطی است که از اتصال (۱ و ۴ ان استیل بتا گلوکز آمین) تشکیل شده است (شکل (۱)).

گلیکوپروتئین‌ها تشکیل می‌دهند. این ساختارها از چندین گروه عاملی (گروه‌های آمینی، کربوکسیل، سولفات، هیدروکسیل و ...) که نقش مهمی در جذب زیست‌شناختی ایفا می‌کنند، تشکیل شده است. جلبک‌ها در فاضلاب صنعتی، باعث کاهش مواد شیمیایی سمی می‌شوند. همچنین در آب‌های کشاورزی باعث جذب کود شیمیایی و نیز در زیست‌راکتورها برای کاهش آلودگی از جمله حذف CO_2 استفاده می‌شوند. گوپتا و همکارانش در سال ۲۰۰۷، نوعی جلبک سبز به نام *ادگونیموم*^۱ را برای جذب فلز سنگین Cd^{+2} در شرایط بهینه (pH= ۵، 200 mg/L) غلظت اولیه $Cd(II)$ و 1 g/L (algal dosage) مورد مطالعه قرار دادند و مقدار جذب برابر $88/9 \text{ mg/g}$ $Cd(II)$ وزن خشک ۸۸/۹ را به دست آوردند [۳۴]. رومرا و همکارانش در سال ۲۰۰۷، انواع اصلی جلبک‌ها (جلبک سبز، قهوه‌ای و قرمز) را در نظر گرفته و میزان جذب ۵ یون فلز سنگین (کادمیم، نیکل، مس، روی و سرب) را در هر کدام مورد بررسی قرار دادند. جدول (۲) میزان جذب انواع جلبک‌ها را نشان می‌دهد (تمامی زیست‌توده‌های مورد مطالعه جلبک‌های دریایی هستند به جز *اسپیروژیرا اینسیگنیس*^۲ که از آب تازه حاصل شده است) [۳۵].

جلبک قرمز *کندروس کریسپوس*^۳ به دلیل وجود کوارژینات (گروه کربوکسیل) و شباهت آن به آلجینات رفتاری شبیه جلبک‌های

جدول ۲- بیشترین میزان جذب (mg/g) برای ۵ سیستم متفاوت جلبک: ۱- کادمیم ورمیلاریا^۵، ۲- اسپیروژیرا اینسیگنیس، ۳- آسپاراگسیس آرماتا^۶، ۴- کندروس کریسپوس، ۵- آسکوفیلوم نودوسوم^۷ و ۶- فوکوس اسپیرالیس [۳۵]

نام فلز	سرب	مس	روی	نیکل	کادمیم
۱	۶۳/۳	۱۶/۹	۲۳/۸	۱۳/۲	۲۱/۸
۲	۵۱/۵	۱۹/۳	۲۱/۱	۱۷/۵	۲۲/۹
۳	۶۳/۷	۲۱/۳	۲۱/۶	۱۷/۱	۳۲/۳
۴	۲۰۴/۱	۴۰/۵	۴۵/۷	۳۷/۲	۷۵/۲
۵	۱۷۸/۶	۵۸/۸	۴۲/۰	۴۳/۳	۸۷/۷
۶	۲۰۴/۱	۷۰/۹	۵۳/۲	۵۰/۰	۱۱۴/۹

1. Oedogonium Sp

4. Fucus Spiralis

7. Ascophyllum Nodosum

2. Spirogyra Insignis

5. Cadium Vermilara

3. Chondrus Crispus

6. Asparagopsis Armata

دادند. در شرایط بهینه (pH = ۶ و pH = ۷) برای جذب Cd(II) به ترتیب توسط *استافیلوکوکوس زایلوسوس* و *سودوموناس*، حداکثر ظرفیت جذب ۲۵۰ و ۲۷۸ (mg g⁻¹) به دست آمد و همچنین برای جذب Cr(VI) در شرایط بهینه، حداکثر جذب ۹۵ و ۱۴۳ (mg g⁻¹) بود که نشان دهنده جذب بالا توسط این دو باکتری است [۳۸]. عواملی مانند نوع زیست توده و غلظت آن، غلظت فلز، pH و مدت تماس بین زیست توده و فلز بر فرایند جذب زیست‌شناختی اثر دارند.

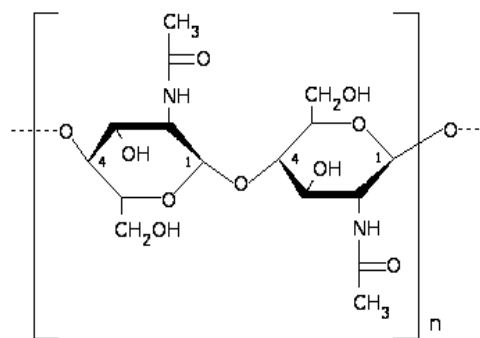
۵-۵ پروتئین‌های سطحی

نمایش سطحی پروتئین‌های ناهمگن در باکتری‌ها به عنوان یک ابزار اساسی در میکروبی‌شناسی، زیست‌شناسی مولکولی و زیست فناوری جهت تهیه واکسن، زیست کاتالیزگر نوترکیب و اهداف زیست محیطی کاربرد دارد [۳۹]. از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی در سیستم نمایش سطحی باکتریایی استفاده شده است. نه تنها پروتئین‌های غشای خارجی بلکه لیپوپروتئین‌ها، پروتئین‌های پیلی و فلاژل به عنوان سیستم‌های نمایش سطحی بر روی باکتری‌های گرم منفی مانند *شریشیا کلی*^۶ و پپتید و پروتئین‌های متصل به غشا یا دیواره سلولی در باکتری‌های گرم مثبت مانند استروپتوکوک، استافیلوکوک و مایکوباکتریوم پیشنهاد شده اند. اخیراً گزارش‌هایی وجود دارد که محققان در صدد ایجاد میکروارگانیسم‌های نوترکیب هستند که دارای توانایی جذب موثرتر فلزات از طریق افزایش کارایی پروتئین‌های سطحی سلول باشند [۴۰ و ۴۱]. نمایش پپتیدهای جذب کننده فلزات سنگین در سطح باکتری از جمله روش‌های نوین زیست فناوری در حذف فلزات سنگین در غلظت پایین می‌باشد که از دهه ۹۰ میلادی توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است [۴۱].

الف- فلاژل

فلاژل‌ها ساختمان‌های رشته ای خارجی هستند که باعث حرکت باکتری می‌شوند. فلاژل‌ها متشکل از پلیمری از چند هزار کپی از پروتئین اصلی فلاژلین و چند پروتئین ضروری دیگر هستند. فلاژل‌ها می‌توانند به چند گروه آنتی ژنی تقسیم شوند. ناحیه N و C

6. Surface Display
7. Escherichia Coli



شکل ۱- ساختار مولکول کیتین

کیتین، ساختار پلی ساکاریدی سخت پوستان را نیز تشکیل می‌دهد و بعد از سلولز، مهم‌ترین زیست پلیمر طبیعی به شمار می‌رود. از کاربردهای کیتین و مشتقات آن حذف یون‌های فلزی مانند اورانیم، نیکل، وانادیم، کروم و مس است. مطالعات نشان داده است که کیتین و مشتقات آن، با داشتن گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل می‌توانند به عنوان جاذب زیستی برای فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرند. [۳۷]. کاپور و ویراقاوان در سال ۱۹۹۷، ظرفیت جذب فلزات سنگین را برای چند جاذب فارچی بررسی کردند. نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که جذب مس کمتر از ۲۰ (mg/g) است به جز در مورد پنیسیلیوم نوتاتوم^۱ که کمی بیشتر است. کادمیم کمتر از ۱۰ (mg/g) جذب می‌شود به جز در مورد مخمر ساکارومیسس سرویسیه^۲ که مقدار جذب ۷۱ (mg/g) و برای کپک *رایزوپوس آریزوس*^۳، مقدار جذب ۳۰ (mg/g) است. جذب روی کمتر از ۲۰ (mg/g) است. مقدار جذب جیوه حداکثر تا ۵۸ (mg/g) در *رایزوپوس آریزوس* است و سرب، بیشترین مقدار جذب را در پنیسیلیوم نوتاتوم دارد که ۱۱۶ (mg/g) است [۲۵].

۴-۵ باکتری‌ها

انواع باکتری‌ها می‌توانند در جذب زیست شناختی مورد استفاده قرار گیرند. زیباگو و همکارانش در سال ۲۰۰۷، مقدار جذب Cr(VI) و Cd(II) را توسط دو باکتری *استافیلوکوکوس زایلوسوس*^۴ و *سودوموناس*^۵ به صورت تک و مخلوط دوتایی مورد بررسی قرار

1. Penicillium Nutatum
2. Sacharomyces Cerevisiae
3. Rhizopus Arrhizus
4. Staphylococcus Xylosus
5. Pseudomonas Sp.

اصلی و سازنده این پیلای، CstH است. این پروتئین (CstH) از لحاظ توالی آمینواسید و ساختمان دوم دارای نواحی مجاز برای ورود اپی توپ‌های خارجی می‌باشد. این سیستم برای نمایش سطحی آنتی ژنهای ST^۴ و LT-B^۵ به منظور تهیه واکسن به کار رفته است [۵۱]. پپتید ۲۲ آمینواسیدی است از گلیکو پروتئین غیر ساختمانی NSP۴ روتاویروس نیز توسط این پیلای روی سطح باکتری نمایش داده شده است [۵۲]. علت موفقیت این سیستم در نمایش سطحی اپی توپهای مختلف با اهداف پزشکی و زیست محیطی به چند دلیل می‌باشد: تعداد زیادی از آن‌ها که روی سطح باکتری وجود دارند، ایمنی زهای قوی هستند، دارای خواص اتصالی به صورت ذاتی می‌باشند، به راحتی خالص می‌شوند و در توالی آمینواسیدی پروتئین (cstH) آمینواسیدی سیستمین وجود ندارد. بنابراین برای وارد کردن پپتیدهای دارای سیستمین به علت عدم تشکیل پیوند دی سولفیدی بین پروتئین حامل و اپی توپ خارجی مناسباند [۵۳]. ساختار این اپرون در شکل (۲) نمایش داده شده است.

استفاده از یک بخش پروتئین متصل شونده به فلز، بر روی سطح *اشریشیاکلی* به عنوان پپتید جاذب فلز در سال ۱۹۹۶ ارائه شده است. این باکتری‌ها قادر به اتصال و جذب Cd²⁺ بودند [۵۴]. البته استفاده از این روش در اتصال به لیگاند اختصاصی برای آلودگی‌های مختلف جای بحث و گفتگو دارد. سلول‌های یوکاریوت توسط پپتیدهای متصل شونده به فلزات مانند GSH (گلوپتایون)، GSH-PCs^۶ و Cys-MTs^۷ باعث تثبیت یون‌های فلزی درون سلول می‌شوند. تولید این پپتیدها در *اشریشیاکلی* باعث افزایش ظرفیت اتصال به فلز به طور موفقیت آمیز شده است [۳۹].

علاوه بر پپتیدهای غنی از سیستمین پپتیدهای غنی از هیستیدین مانند هگزا هیستیدین نیز به صورت‌های His_۶ یا His_۶-Glu-His_۶، پلی هیستیدین به صورت پپتید (His_۶)_n و پپتیدهایی با ترکیب غنی از هیستیدین و سیستمین [۵۵ و ۵۶]، برای اتصال و جذب فلزاتی نظیر نیکل و کادمیم استفاده شده است [۴۳ و ۵۴]. در واقع این آمینواسیدها با ایجاد پیوندهای کئوردینانسی با فلزات سنگین قادر به جذب آنها از محیط هستند. شکل (۳) واکنش بین آمینواسیدهای هیستیدین و فلز دو ظرفیتی نیکل را نشان می‌دهد.

ترمینال آن بسیار حفظ شده است ولی ناحیه مرکزی آن بسیار متغیر و مناسب برای ورود اپی توپ خارجی می‌باشد. اولین گزارش موفق، نمایش یک اپی توپ ۱۱ اسید آمینه ای از لیوزیم تخم مرغ روی فلاژل باکتری *اشریشیاکلی* بود که پلیمر شدن و تحرک فلاژل نیز حفظ شده بود [۴۲]. بزرگترین قطعه ای که وارد فلاژل شده پروتئین YadA آمینواسیدی است که در HV فلاژلین باکتری *اشریشیاکلی* وارد شده است [۴۳].

ب- پیلای

پیلای‌ها زوائد خارج سلولی هستند که واسطه اتصال باکتری به بافت‌های خاص و تشکیل کلنی باکتری در آنجا می‌باشند. پیلای تقریباً از ۱۰۰۰ کپی زیر واحد اصلی آن یعنی پیلین و چند پروتئین کوچک تشکیل شده که در اتصال و تجمع پیلای نقش دارند. حدود ۵۰۰ عدد پیلای روی سطح باکتری را می‌پوشاند. زیر واحد اصلی پیلای که در ایمنی زایی نقش دارد، دارای نواحی بسیار متغیر است. این نواحی نقاط مناسب برای ورود اپی توپ خارجی هستند. انواع مختلف پیلای برای کاربرد آن در سیستم نمایش سطحی وجود دارد. در دهه اخیر طیف وسیعی از پپتیدهای ناهمگن به طور موفقیت آمیزی روی پیلای‌های مختلف به منظور کاربردهای زیست‌فناوری از جمله تولید واکسن و اهداف زیست محیطی نمایش داده شده است [۴۴]. از انواع پیلای‌ها P fimbriae باکتری *اشریشیاکلی* را می‌توان نام برد که دو ناحیه بسیار متغیر HR1 و HR4 دارد. توالی ۲۰-۸ آمینواسید از اپی توپ ویروس FMD بدون تغییر در پیلای وارد این نواحی شده است [۴۵]. نوع دیگر پیلای، تیپ ۱ fimbriae است. این نوع پیلای به سلول‌هایی که دارای واحدهای مانوزی باشند متصل می‌شود. دو زیر واحد مهم FimA و FimH دارد که از آنها به عنوان حامل اپی توپ خارجی استفاده می‌شود [۴۶]. نوع دیگر پیلای استفاده شده در نمایش سطحی باکتریایی، پیلای CS^۳ است. *اشریشیاکلی* مولد انتروتوکسین^۱ دارای عوامل استقرار آنتی ژن عامل کلونی زایی^۲ متعدد از جمله CFA II مرکب از سه جزء CS^۱، CS^۲ و CS^۳ می‌باشد. در همه انواع زیستی بیان می‌شود [۴۷ و ۴۸]. اپرون کدکننده پیلای CS^۳ روی پلاسמיד واقع شده و توالی نوکلئوتیدی آن به طور کامل تعیین شده است [۴۹ و ۵۰]. زیر واحد

4. Heat Stable Toxin
5. Heat Labile Toxin
6. GSH-Related Phyrochelariations
7. Cysterin-Rich Metallothioneins

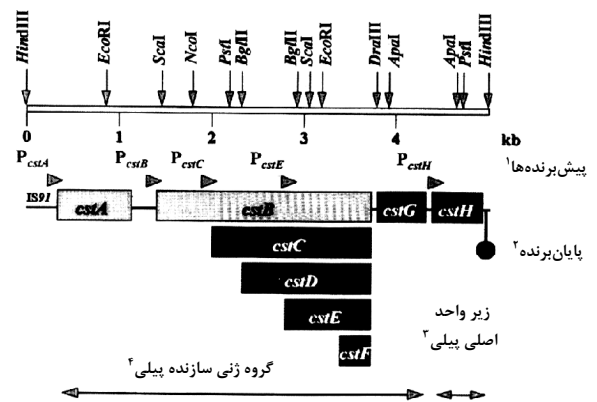
1. Food and Mouth Disease Virus
2. Enterotoxigenic Escherichai Coli (ETEC)
3. Colimization Factor Antigen (CFA)

انجام می‌شود که محصور کردن در شبکه‌های پلیمری^۵ دارای مزایای نسبی است. در این روش از مواد پلیمری طبیعی یا سنتزی مختلفی استفاده می‌شود که می‌توان از پلیمرهای طبیعی پر کاربرد پلی اکریل آمید، سلولز تری استات، آگار، آلجینات، ژلاتین، کاراژینان و غیره نام برد. آلجینات یکی از پر کاربردترین ماتریکس‌ها جهت تثبیت آنزیم است، زیرا از نظر شیمیایی در pH بین ۴ تا ۱۰ بسیار پایدار است، همچنین از نظر مکانیکی به جز در حالتی که غلظت بالایی از یون‌های پتاسیم، منیزیم، فسفات و سترات در محیط وجود داشته باشد نیز پایدار است. اندازه مناسب دانه‌های آلجینات ۳/۵-۰/۵ میلی‌متر است. از این ماتریکس جهت بررسی کارایی پروتئین پیلی هیبرید CS_۳ برای جذب انواعی از فلزات دو ظرفیتی استفاده شده است [۶]. برای تعیین میزان کارایی پیلی نو ترکیب تثبیت شده بر آلجینات کلسیم، جذب چند فلز سنگین دو ظرفیتی از جمله Cd²⁺، Zn²⁺، Cr²⁺ و Pb²⁺ در شرایط بهینه تثبیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر آن است که بیشترین جذب مربوط به Cd²⁺ با مقدار (mg/g) ۴۵/۴۵ و برای فلزات سرب و روی و کرم و نیکل به ترتیب مقادیر ۲۹/۶۰، ۱۸/۲۳، ۱۴/۴۰، ۱۶/۰۰ میلی گرم بر گرم است [۷].

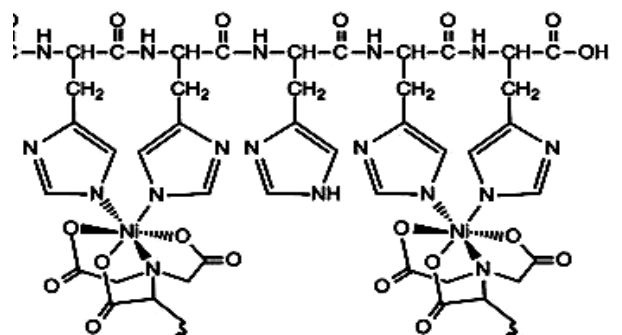
۶- نتیجه‌گیری و چشم انداز آینده

اثرات زیست محیطی ناشی از ورود مقادیر بالاتر از حد مجاز برای انواعی از فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی و خاکی محققین را بر آن داشته است تا با استفاده از فنون مختلف به طور موثر این آلاینده را حذف نمایند. در میان انواع روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی، روش‌های جذب سطحی با استفاده از انواع جاذب‌های زیستی به دلیل مزایای متعدد بیش از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این زمینه نوآوری‌های زیادی انجام شده و محققین علوم مختلف سعی نموده اند تا نتایج تحقیقات را کاربردی‌تر کنند تا در مقیاس‌های بالاتر و برای تصفیه و پاکسازی محیط‌های آلوده بتوانند مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از فنون DNA نو ترکیب برای نمایش پپتیدهای سطحی سلولها، روشی نوین برای حذف فلزات سنگین به شمار می‌رود که در دهه اخیر توجه ویژه ای به آن شده است. در نتیجه بدیهی است که تحقیقات بیشتری برای شناخت سینتیک و ایزوترم فرایند جذب سطحی و افزایش کارایی

5. Entrapment



شکل ۲- ساختار ژنتیکی اپران CS_۳ پیلی. Cst لوکوس زیست‌سنتر بخش‌های مختلف CS_۳ پیلی را بر عهده دارد [۵۱]



شکل ۳- واکنش بین آمینواسیدهای هیستیدین و فلز دو ظرفیتی نیکل [۴۳]

استفاده از پروتئین برای جذب زیست‌شناختی به صورت آزاد مناسب نیست، زیرا اندازه آن‌ها بسیار کوچک است، دوام مکانیکی ندارد و مشکلاتی را در هنگام جداسازی از پساب به وجود می‌آورد. اما استفاده از ذرات پروتئینی تثبیت شده در راکتورهایی که بستر پر شده یا شناور دارند این نقص را به حداقل می‌رساند. همچنین در تثبیت امکان آلودگی به میکروارگانیسم‌های بیگانه کمتر و بازیافت محصول تولید شده نیز راحت تر است. روش‌های مختلف تثبیت آنزیم (پروتئین) غالباً به دو صورت تثبیت آنزیم به صورت محلول و نامحلول تقسیم می‌شود. تثبیت آنزیم به روش نامحلول با دو روش عمده پیوندهای شیمیایی و محصور سازی در شبکه‌های پلیمری

1. Promoters
2. Terminator
3. Major Fimbrial Subunit
4. Assembly Cassette

- (1994).
- [12] R.C. Squires, "Removal of heavy metal from industrial effluents by cross flow micro filtration", *Water Sci. Technol.* 25, 55-67, (1992).
- [13] K. Kadirvelu, "Adsorption of nickel (II) from aqueous solution on to activated carbon prepared from corn pith", *Sep. Pur. Technol.*, 24, 497-505, (2001).
- [14] E.S. Jorgensen, I. Johansen, "Principal of environmental science and technology", Elsevier, (1981).
- [15] S.A. Wasay, "Removal of trace heavy metals by solid-liquid separation", *Int. J. Environ. Studies* 44, 181-188, (1993).
- [16] O. Tunay, "Hydroxide precipitation of complexed metals", *Water Research*. 28, 2117-2124, (1994).
- [17] W.W. Eckenfelder, "Industrial water pollution control", Second Edition, Mc Graw-Hill, Inc, (1989).
- [18] M.C., Graw Hill, W.E., Felder, "Industrial water pollution control", 2nd Edition. HF Lund, New York, USA, (1989).
- [19] B. Voleskey, "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century", *Hydrometallurgy*, 59, 16-203, (2001).
- [20] M.C. Newman, A.W. McIntosh, "Metal Ecotoxicology. Concepts and applications", Chelse. MI: Lewis, (1991).
- [21] H. Yepiskoposyan, D. Egli, T. Fergestad, A. Selvaraj, C. Treiber, G. Multhaupt, O. Georgiev, W. Schaffner, "Transcriptase response to heavy metal stress in *Drosophila* reveals a new zinc transporter that confers resistance to zinc", *Nucleic Acids Res.* 34, 77-4866, (2006).
- [22] Y. Sağ, T. Kutsal, "Fully competitive biosorption of chromium(VI) and iron(III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: Use of the competitive langmuir model", *Process Biochem.* 31, 573-585, (1996).
- [23] E. Fourest, C. Canal, J. Roux, "Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation", *FEMS Microb. Rev.*, 14, 325-332, (1994).
- [24] G. Bitton, "Waste water microbiology", 2nd Edition. Wiley-IEEE, (1999).
- [25] A. Kapoor, T. Viraraghavan, "Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*", *Bioresour. Technol.* 61, 221-227, (1997).
- [26] M. Isik, "Biosorption of Ni (II) from aqueous solution by living and non-living ureolytic mixed culture", *Environ. Eng.* 62, 97-104, (2008).
- [27] G. Domez, Z. Aksu, A. Ozturk, T. Kutsal, "A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae", *Process Biochem.* 34, 885-892, (1999).
- [28] S. Chen, D.B. Wilson, "Construction and characterization of *Escherichia coli* genetically engineered of Hg²⁺-contaminated environments", *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 2442-2445, (1997).
- سیستم با استفاده از دست‌ورزی‌های ژنتیکی و مطالعات بیوانفورماتیکی برای وارد کردن اپی توپ‌های خارجی به تعداد بیشتر و در نواحی مناسب تر و همچنین کاربردی کردن نتایج با کمک انواع پایه‌های تثبیت را می‌طلبند.
- ### مراجع
- [۱] داداشی پور م، "جداسازی میکروارگانسیم‌های تصفیه‌کننده سرب و نیکل از پساب‌ها و بهینه‌سازی شرایط جذب آن‌ها"، پایان نامه کارشناسی ارشد رشته میکروبیولوژی، دانشگاه تهران، (۱۳۷۷).
- [۲] جرسرانی ع، "حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب"، پایان نامه کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، (۱۳۷۵).
- [۳] سیاح زاده ا.ح، "مقایسه جاذب‌های طبیعی در حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، (۱۳۸۱).
- [۴] شریعت پناهی م، "اصول کیفیت و تصفیه آب و فاضلاب"، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، (۱۳۶۸).
- [۵] افتخاریان، م.ع، "بازیابی فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی"، سمینار کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، (۱۳۷۴).
- [۶] قربانی س، تابنده ف، مهرنیا م.ر، یخچالی ب، "بررسی میزان جذب Cd(II) توسط پروتئین جذب شده در کلسیم آلجینات"، کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۸۷).
- [۷] قربانی س، "بررسی میزان جذب فلزات سنگین توسط باکتری *نوترکیب/شربشیا کلی*"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، (۱۳۸۷).
- [8] G.M. Rand, "Fundamentals of an aquatic toxicology", Second Edition, Ecological Service Inc. North Palm Beach, Florida, USA, (1995).
- [9] M.H. Depledge, J.M. Weeks, P. Bjerregaard, "Heavy metals", Handbook of Ecotoxicology, edited by P. callow, Cambridge, MA: Blackwell Scientific, Vol. 2, 79-105, (1994).
- [10] R.W. Furness, P.S. Rainbow, "Heavy metals in the marine environment", Boca Raton, FL: CRC press, (1990).
- [11] G.P. Broom, "Treatment of heavy metal effluents by cross flow micro filtration", *J. Mem. Sci.*, 87, 219-230,

- [29] B. Mattuschka, G. Straube, G. "Biosorption of metals by waste Biomass", J. Chem. Technol. Biotechnol. 58, 57-63, (1993).
- [30] A. Chehregani, M. Noori, H. Lari Yazdi, "Phytoremediation of heavy-metal-polluted soils: Screening for new accumulator plants in Angouran mine (Iran) and evaluation of removal ability", Ecotoxic. Environ. Safety 72, 1349-1353, (2009).
- [31] S. Doumett, L. Lamperi, L. Checchini, E. Azzarello, S. Mugnai, S. Mancuso, G. Petruzzelli, M. Del Bubba, "Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents", Chemosphere 72, 1481-1490, (2008).
- [32] I.D. Pulford, C. Watson, "Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees - a review", Environ. Int. 29, 529-540, (2003).
- [33] O. Keskinan, M.Z.L. Goksu, M. Basibuyuk, C.F. Forster, "Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*)", Bioresour. Technol. 92, 197-200, (2004).
- [34] V.K. Gupta, A. Rastogi, "Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase", J. Hazard. Mat. 153, 759-766, (2008).
- [35] E. Romera, F. González, A. Ballester, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz, "Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae", Bioresour. Technol. 98, 3344-3353, (2007).
- [36] E. Romera, F. González, A. Ballester, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz, "Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*", Bioresour. Technol. 99, 4684-4693, (2008).
- [37] A. Shafaei, F.Z. Ashtiani, T. Kaghazchi, "Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan", Chem. Eng. J. 133, 311-316, (2007).
- [38] M. Ziagova, G. Dimitriadis, D. Aslanidou, X. Papaioannou, E. Litopoulou, "Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures", Bioresour. Technol. 98, 2859-2865, (2007).
- [39] W. Chen, G. Georgiou, "Cell-surface display of heterologous proteins: from high-throughput to environmental applications", Biotechnol. Bioeng. 79, 496-503, (2002).
- [40] H. Wernerus, J. Lehtio, P. Samuelson, S. Stahl, "Engineering of *staphylococcal* surfaces for biotechnological applications", J. Biotechnol., 96, 67-78, (2002).
- [41] H. Wernerus, S. Stahl, "Biotechnological application for surface-engineered bacteria", Biotechnol. Appl. Biochem., 40, 209-228, (2004).
- [42] M. Kuwajima, "Presentation of an antigenic determinant from hen egg-white lysozyme on the flagellar filament of *Escherichia coli*", Biotechnology, 6, 1080-1083, (1988).
- [43] P. Samuelson, E. Gunneriusson, P.A. Nygren, S. Stahl, "Display of proteins on bacteria", J. Biotechnol. 96, 129-154, (2002).
- [44] P. Klemm, M.A. Schembri, "Fimbrial-assisted bacterial surface display of heterologous peptides", Int. J. Med. Microbiol. 290, 215-221, (2000).
- [45] I. Van Die, J. Van Oosterhout, I. Van Megen, H. Bergmans, W. Hoekstra, B. Enger-Valk, S. Barteling, F. Mooi, "Expression of foreign epitopes in p-flmbriae of *Escherichia coli*", Mol. Gen. Genet. 222, 297-303, (1990).
- [46] L. Pallesen, P. Klemm, "Chimeric fimbrial vaccines", In: Klemm, CRC Press, Boca Raton, Fla, 271-276, (1994).
- [47] A. Cravioto, S.M. Scotland, B. Rowe, "Hemagglutination activity and colonization factor antigens I and II in enterotoxigenic and non enterotoxigenic strains of *Escherichia coli* isolated from human", Infect. Immun., 36, 189-197, (1982).
- [48] B. Yakhchali, "Expression of foreign epitopes in CS3 fimbriae", PhD Thesis, Adelaide University, Australia, (1996).
- [49] M. Jalajakumari, C.J. Thomas, R. Halter, P.A. Manning, "Genes for biosynthesis and assembly of CS3 pili of CFA/II enterotoxigenic *Escherichia coli*: novel regulation of pilus production bypassing an amber codon", Mol. Microbiol. 3, 1685-1695, (1989).
- [50] M.M. Levine, P. Ristanio, G. Marley, C.J. Smyth, S. Knutton, E. Boedeker, R. Black, C. Young, M. Clements, C. Cheney, R. Pantaik, "Coli surface antigens 1 and 3 of colonization factor antigen II positive enterotoxigenic *Escherichia coli*: Morphology, purification, and immune responses in humans", Infect. Immun. 44, 409-420, (1984).
- [51] B. Yakhchali, P.A. Manning, "Epitope analysis of the CS3 fimbrial subunit of human Enterotoxigenic *Escherichia coli* and the construction of novel CS3::ST and CS3::LT-B immunogens", Behring. Inst. Mitt. 98, 124-134, (1997).
- [52] A. Hosseini, "Expression of NSP4 antigenic determinant of rotavirus in CS3 pili of enterotoxigenic E.coli", PhD Thesis. Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran, (2003).
- [53] B. Saffar, B. Yakhchali, M. Arbabi, "Development of a bacterial surface display of hexahistidine peptide using CS3 pili for bioaccumulation of heavy metals", Curr. Microbiol. 55, 273-277, (2007).
- [54] C. Sousa, A. Cebolla, V. Delorenzo, "Enhanced metaloadsorption of bacteria cells displaying poly-his peptides", Nat. Biotechnol., 14, 1017-1020, (1996).
- [55] Z. Xu, S.Y. Lee, "Display of polyhistidine peptides on the *Escherichia coli* cell surface by using outer membrane protein C as an anchoring. Motif", Appl. Environ. Microbiol. 65, 5142-5147, (1999).
- [56] P. Kotrba, L. Dolekova, V.D. Lorenzo, T. Ruml, "Enhanced bioaccumulation of heavy metal ions by bacterial cells due to surface display of short metal binding peptides", Appl. Environ. Microbiol. 65, 1092-1098, (1999).