

Gong Z C, Zhang Y W, Zhou Q, *et al.* Advances in decontamination of toxic metals by microalgae: mechanisms of action and influencing factors [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2025, 49(10): 102519. [龚子超, 张延文, 周琪, 等. 微藻对有毒金属的净化技术研究进展: 作用机理和影响因素 [J]. 水生生物学报, 2025, 49(10): 102519.]

综述

微藻对有毒金属的净化技术研究进展: 作用机理和影响因素

龚子超^{1,2} 张延文^{2,3} 周琪^{2,3} 马进^{2,4} 宋立荣² 贾云璐²

(1. 大连海洋大学水产与生命学院, 大连 116023; 2. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078)

摘要: 作为光合生物, 微藻在有毒金属净化方面表现出巨大的应用潜力。文章系统梳理了微藻应对有毒金属的吸附与转化机制, 分析了影响微藻生物吸附效率的关键环境因素, 如有毒金属离子环境浓度、pH及温度等。此外, 文章评估了微藻在不同生长阶段对有毒金属污染净化能力的差异, 揭示了其在净化过程中的动态特性及潜在优化策略。在此基础上, 文章深入探讨了微藻作为生物吸附剂的可持续性和再生性, 强调了其在环境友好型净化技术中的应用潜力。最后, 文章展望了微藻在有毒金属净化领域所面临的挑战, 包括净化效率提升、实际应用的技术瓶颈以及生态风险控制, 为相关领域的深入研究提供了理论依据和技术基础。

关键词: 有毒金属; 净化技术; 生物吸附; 生物转化; 微藻

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2025)10-102519-14

doi: 10.3724/1000-3207.2025.2025.0033 **CSTR:** 32229.14.SSSWXB.2025.0033



有毒金属是一类高毒性且难以降解的环境污染物。随着工业化、城市化及各类人为活动的不断推进, 其使用量大幅增加, 导致环境中累积量急剧上升^[1]。工业开采、化石燃料燃烧和电子废弃物分解等途径进一步加剧了有毒金属的富集^[2]。这些污染物在土壤、水体和大气中迁移扩散, 通过生物富集和沿食物链的传递, 产生明显的生物放大效应, 最终在顶级消费者体内(如肝脏、骨骼和神经系统等)形成毒性累积^[3], 威胁生态安全和人类健康^[4]。同时, 有毒金属对人类健康的危害与器官损伤、功能障碍、癌症(伴随基因突变)及长期慢性病之间的相关性日益凸显, 已引起世界卫生组织(瑞士日内瓦)和国际癌症研究机构(法国里昂)等国际监管机构的高度关注^[1]。其中, 汞、砷、镉和铅被正式列为十大“主要健康问题化学品”^[5]。目前, 从土壤和

水体中去除有毒金属的传统物理化学方法, 如过滤、离子交换、反渗透、膜分离和固定化等技术^[6], 存在成本高、效率低的问题。相比之下, 净化技术作为一种低成本、环保的替代方案备受关注, 其中微藻因其个体小、表面积体积比高及敏锐的金属感应与解毒机制, 已成为有毒金属净化中的关键工具。

微藻(Microalgae)是一类广泛分布的单细胞或简单多细胞形式的光合微生物, 具有结构简单但功能齐全的细胞体系。它们以高效的光合作用和快速生长著称, 能适应多种极端环境, 包括有毒金属污染区域^[7]。例如念珠藻(*Nostoc* sp.)、拟柱胞藻(*Cylindrospermopsis* sp.)和集胞藻(*Synechocystis* sp.)等, 常被发现于含铅、镉、汞等有毒金属的环境中, 表明其对有毒金属胁迫具有良好的适应能力^[8]。微藻不仅表现出对这些污染物的耐受性^[9], 还能通过

收稿日期: 2025-02-11; 修订日期: 2025-04-30

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0907400)资助 [Supported by the National Key Research and Development Program of China (2020YFA0907400)]

作者简介: 龚子超(1994—), 男, 硕士研究生; 主要研究方向为微藻生物技术。E-mail: gongzc2022@163.com

通信作者: 贾云璐(1987—), 男, 博士; 主要研究方向为微藻逆境应答与环境生物技术。E-mail: jiayunlu@ihb.ac.cn

代谢调控和抗氧化酶作用,减轻毒性影响实现自我保护,展现出独特的净化潜力^[10]。此外,微藻在碳循环、固氮及高价值物质合成中发挥重要作用,充分体现了其卓越的生物学特性^[9]。

研究发现,基于对微藻自身代谢活动的依赖程度,可将其对有毒金属的去除过程归纳为两个阶段^[11]。首先,微藻在暴露于有毒金属水体后,经快速吸附作用在短时间内由胞外聚合物(Extracellular polymeric substances, EPS)吸附有毒金属离子^[12]。然而,该吸附过程通常具有可逆性,存在解吸风险,影响净化技术的稳定性和持久性。第二阶段中,微藻通过生物转化将有毒金属转化为其他无毒或低毒状态^[13]。然后有毒金属离子经金属转运蛋白或特定有毒金属运输系统进入微藻胞内,可与相关金属螯合蛋白结合,将有毒金属储存在微藻的细胞内^[14]。该阶段反应通常缓慢且不可逆。

本文围绕微藻与有毒金属的互作过程与机制,系统评述了微藻对有毒金属的吸附与转化途径,主要包括三个方面:(1)梳理了微藻去除有毒金属的机理及影响其去除效率的环境因素;(2)分析了微藻的生物学特性对其生物吸附和去除能力的影响;(3)探讨了微藻作为有毒金属生物吸附剂的技术重复性与再生性。

1 微藻净化有毒金属的作用机制

微藻对有毒金属的净化机制包括胞外吸附、转化及胞内转化、螯合富集与外排解毒等(图 1)。表 1 系统梳理了微藻细胞外主要参与有毒金属、类金属去除的官能团及其去除能力。

1.1 有毒金属在微藻胞外的快速吸附

微藻胞外吸附过程包括有毒金属离子与其胞外官能团间离子交换、配位络合及生物沉淀等。

有毒金属在微藻细胞表面的离子交换 离子交换是微藻与有毒金属互作的主要过程之一。在离子交换过程,微藻EPS的 H^+ 或其他阳离子被亲和力更高的有毒金属离子取代。Shen等^[15]发现集胞藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803) EPS的羟基和亚氨基能够高效结合并去除溶液中 Cd^{2+} 。蓝杆藻(*Cyanothece* sp. CCY 0110)的EPS也存在大量离子交换位点,可与诸多有毒金属阳离子在其细胞表面进行离子交换^[16]。

有毒金属在微藻细胞表面的配位络合 微藻的细胞外配位络合作用是指微藻通过胞外官能团中的氮、氧、磷及硫等配位原子与有毒金属离子形成稳定配位络合物的过程^[26]。微藻通过与有毒金属离子形成稳定的外层络合物或内层络合物,

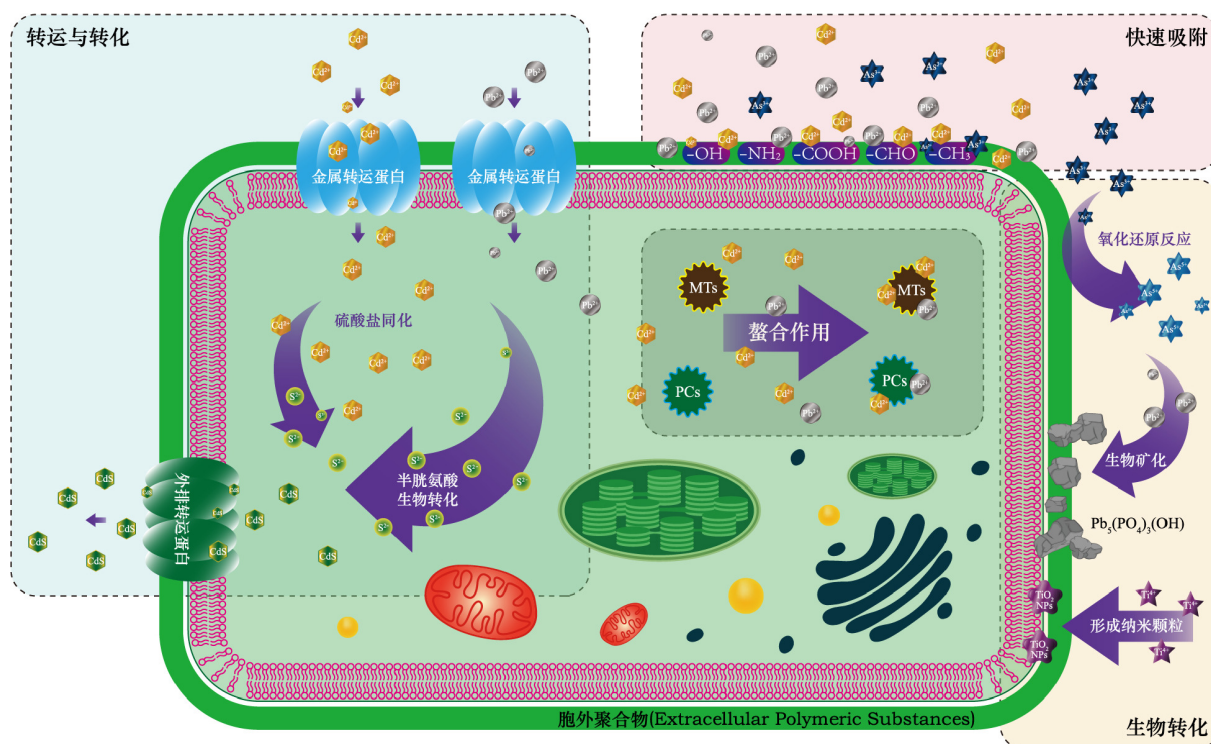


图 1 微藻细胞与有毒金属的互作过程及其分子机制

Fig. 1 Interaction processes between microalgal cells and toxic metals and their molecular mechanisms

TiO₂ NPs. 二氧化钛纳米颗粒; PCs. 植物螯合肽; MTs. 金属硫蛋白

TiO₂ NPs. titanium (TiO₂) nanoparticles; PCs. phytochelatins; MTs. metallothioneins

从而将其有毒金属负载于其细胞表面。外层络合物通过金属离子与官能团之间的静电作用形成, 其间无直接化学键, 仅依赖静电引力结合。相比之下, 内层络合物结构更为复杂, 其中金属离子原本配位的水分子被官能团取代, 形成直接的化学键。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线衍射分析, 证实微藻EPS中的羧基是参与配位络合反应的主要官能团^[27]。极大螺旋藻(*Spirulina maxima*)细胞外壁多糖通过其羟基和酰胺基功能基团与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、

Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子发生络合反应^[28]。

有毒金属在微藻细胞表面的生物沉淀 微藻利用EPS中具有阴离子活性官能团与可溶性金属阳离子反应生成碳酸盐、磷酸盐、硫化物和氢氧化物等难溶或不溶性化合物, 即生物沉淀作用^[29]。随着pH升高, 微藻EPS的官能团被电离, 形成脱质子官能团, 从而导致有效结合位点和电荷密度增加。这些变化使得微藻EPS与金属离子相互作用, 形成不溶性化合物^[30]。Raungsomboon等^[31]研究发

表 1 参与有毒金属、类金属去除的微藻细胞表面官能团及其去除率

Tab. 1 Microalgal cell-surface functional groups involved in the removal of toxic metals and metalloids, and their removal efficiencies

有毒金属 Toxic metal	藻种类型 Algae species	官能团 Functional group	初始有毒 金属浓度 Initial toxic metal conc. (mg/L)	最大生物吸附量 Maximum biosorption capacity (mg/g)	去除率 Removal efficiency (%)	参考文献 Reference
As^{3+}	集胞藻 <i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803	—OH、=NH、C=O	0—37.5	0.04—0.212	52.8	[17]
As^{5+}	集胞藻 <i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803	—OH、=NH、C=O	0—37.5	0.032—0.198	49.5	[17]
	莱茵衣藻 <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	—OH、=NH、P=O、 —C=ONH ₂	11.7	0.160	20.1	[18]
Cd^{2+}	集胞藻 <i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803	—OH、 —COOH、=NH、 —CH ₃ 、—CHO	0.2、0.4、0.6、 0.8、1.0	0.142	>86	[15]
	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	C—O、C=O、 —COOH、—NH	0.1、1、10	—	65	[19]
	拟甲色球藻 <i>Chroococcidiopsis thermalis</i> S.M/S9	PO_4^{3-} 、—COOH	1000	160 225	—	[7]
	点形念珠藻 <i>Nostoc punctiforme</i> A.S/S4					
	灰色念珠藻 <i>Nostoc muscorum</i>	—OH、—COOH、 —NH ₂	10—100	666.7	79	[20]
	颤藻 <i>Oscillatoria</i> sp.	—OH、—COOH、 —NH ₂ 、 PO_4^{3-} 、 —C=ONH ₂ 、—CH ₃	0、5、25	—	~60	[21]
	螺旋藻 <i>Spirulina</i> sp.	—OH、—COOH、 PO_4^{3-}	—	159	—	[22]
Cr^{3+}	螺旋藻 <i>Spirulina</i> sp.	—OH、—COOH、 PO_4^{3-}	—	185	—	[22]
Cr^{6+}	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	C—O、C=O、 —COOH、—NH	1、5、10、20	—	100	[19]
	念珠藻 <i>Nostoc</i> sp.	—OH、—COOH、 —NH ₂ 、—CONH ₂	40	—	66	[23]
	念珠藻 <i>Nostoc</i> sp.	—OH、=NH、—CH、 —CHO、C=O、(SO_3) ⁻	100	—	98.16	[24]
Mn^{2+}	鱼腥藻 <i>Anabaena spiroides</i>	—OH、—COOH、 —NH ₂	0—22	10.0±2.0	—	[25]
Ni^{2+}	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	C—O、C=O、 —COOH、—NH	0.1、1、10	—	100	[19]
Pb^{2+}	灰色念珠藻 <i>Nostoc muscorum</i>	—OH、—COOH、 —NH ₂	10—100	833	85	[20]
^{226}Ra	拟甲色球藻 <i>Chroococcidiopsis thermalis</i> S.M/S9	PO_4^{3-} 、—COOH	1000	1.01×10^{-3} 6.73×10^{-6}	—	[7]
	点形念珠藻 <i>Nostoc punctiforme</i> A.S/S4					
^{238}U	拟甲色球藻 <i>Chroococcidiopsis thermalis</i> S.M/S9	PO_4^{3-} 、—COOH	1000	630 730	—	[7]
	点形念珠藻 <i>Nostoc punctiforme</i> A.S/S4					

现碱性(pH>8.5)溶液中 Pb^{2+} 与胶质黏球藻(*Gloeocapsa gelatinosa*)胞外荚膜多糖(CPS)中羧基作用生成不溶性化合物。

1.2 有毒金属在微藻表面的生物转化

微藻能够通过生物转化改变有毒金属的价态或形态,实现有毒金属“钝化”脱毒或毒性减弱,该机制也可作为微藻去除有毒金属的重要技术途径。生物转化主要包括催化氧化还原状态、合成纳米金属颗粒及生物矿化等。

催化氧化还原状态 微藻EPS通过催化氧化还原反应,进行电子转移,从而改变金属离子的价态或形态,这一过程能有效降低有毒金属的毒性^[29]。当微囊藻(*Microcystis* sp. PCC 7806)、念珠藻(*Nostoc* sp. PCC 7120)和集胞藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)暴露于 NaAsO_2 溶液时,亚砷酸盐在氧化作用下转化为砷酸盐^[32]。铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)可将99%的亚砷酸盐转化为砷酸盐^[33],而相比较,念珠藻(*Nostoc* sp. PCC 7120)的转化率为29%—57%^[34]。

形成金属纳米颗粒 有毒金属离子经氧化还原反应改变后,进一步被转化为不同形态的金属纳米颗粒(Nanoparticles, NPs)^[35]。有毒金属纳米颗粒首先吸附于微藻EPS上,随后通过被动扩散迁移至细胞壁与细胞膜之间的间隙^[36]。栅藻(*Scenedesmus obliquus*) EPS可将 Ti^{4+} 转化为 TiO_2 NPs,显著降低 Ti^{4+} 毒性^[37]。Mahawar等^[38]研究表明,Ag NPs、ZnO NPs和CuO NPs可在眉藻(*Calothrix elenkinii*)细胞表面积累。

有毒金属生物矿化 研究表明,微藻EPS可通过形成凝胶状的多孔外壳,促进生物矿化作用,将有毒金属离子转化为硫化物、磷酸盐、碳酸盐、氧化物或氢氧化物等形式,并在多糖基质中聚集沉积,形成细粒矿物,从而限制有毒金属进入胞内^[39]。绿球藻(*Chlorococcum* sp.)和席藻(*Phormidium* sp.)通过EPS对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和两种金属组合矿化作用,导致其EPS产量和胞外有毒金属积累量增加^[40]。蓝藻(*Gloeomargarita lithophora*)可将 ^{226}Ra 和 ^{90}Sr 转化形成无定形碳酸钙包裹体^[41],实现金属离子的生物矿化。

1.3 有毒金属在微藻胞内的转运与转化

微藻的金属转运RND驱动蛋白复合物是由中心RND质子-底物反向转运体(CzcA、CusA为RND蛋白)、膜融合蛋白(CzcB、CusB)和外膜因子(CzcC、CusC)所组成^[14]。在软管藻(*Hapalosiphonaceae*)镉抗性藻株JJU2的基因组中发现了镉耐受基因 czcA 、 czcB 和 cadA ^[42],这些基因编码了细胞膜

结合有毒金属离子外排系统中的关键结构蛋白CzcA和CzcB^[43]。

有毒金属一旦进入细胞,会通过特定酶作用被解毒或转化,随后以毒性较低或无毒形式存储或排出细胞。集胞藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)含有 Sb^{3+} 、 As^{3+} 抗性操纵基因簇 arsBHC ,可作为有毒金属生物转化调控体系^[44],该基因簇中 sll0946 基因过表达可提高藻株对Cd胁迫的耐受性。集胞藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)中的 arsB 基因编码一种特异性外排泵,可将 AsO_4^{3-} 或 As^{3+} 排出细胞外。该基因在将 As^{5+} 还原为 As^{3+} 后,协助实现细胞对砷的有效排出,从而发挥解毒作用^[45]。微藻还能够将有毒金属离子在胞内转化为相对无毒的金属硫化物,从而降低其毒性。例如,莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)、裂殖红藻(*Cyanidioschyzon merolae*)及聚球藻(*Synechococcus leopoliensis*)能够将 Cd^{2+} 生物转化为CdS,其硫元素的主要来源于半胱氨酸^[46]。此外,泽丝藻(*Limnithrix planctonica*)和小型月牙藻(*Selenastrum minutum*)可以将 Hg^{2+} 生物转化为 HgS ^[47]。

1.4 有毒金属与金属结合蛋白的螯合作用

微藻的金属硫蛋白(MTs)和植物螯合肽(PCs)能够吸附通过转运蛋白进入细胞内的有毒金属,从而实现对有毒金属的解毒作用。聚球藻(*Synechococcus* sp. PCC 7942) MTs蛋白SmtA能够与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 特异性结合,当增加培养基中 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{6+} 等有毒金属离子浓度时, smtA 表达量显著上调^[48]。同样,颤藻(*Oscillatoria brevis*)中 bmtA 基因表达量亦随培养基中有毒金属离子浓度增加而升高。 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 均能显著诱导 bmtA 和 bxa1 基因表达并翻译产生BmtA和CPx-ATPase^[49]。

PCs结构中羧基和巯基能够高效结合多种金属。鱼腥藻PCC 7120在 As^{5+} 胁迫下,其PCs被显著诱导^[50]。在100 $\mu\text{mol/L}$ Cd^{2+} 胁迫条件下,盖丝藻(*Geitlerinema* sp. PCC 7407)中的PCs合成酶被迅速激活,PCs合成量显著增加^[51]。

谷胱甘肽(Glutathione, GSH)在微藻中具有双重作用,不仅是合成PCs关键原料,还能够直接通过其半胱氨酸残基的巯基与有毒金属离子形成络合物,从而降低有毒金属对微藻的细胞毒性^[52]。三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum*)暴露于10 $\mu\text{mol/L}$ Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 溶液7h后,其GSH中约有50%的 γ -谷氨酸-半胱氨酸($\gamma\text{-Glu-Cys}$)残基转化为PCs以结合 Cd^{2+} ^[53]。进一步研究表明,当这些细胞被转移至无有毒金属的培养基中时,PCs会逐渐分解,释放的GSH含量随之恢复。在莱茵衣藻(*Chlamydomonas*

reinhardtii)中, 研究发现 Hg^{2+} 优先通过与GSH的巯基直接络合, 而非通过诱导PCs的合成来实现解毒^[54]。

2 影响微藻去除有毒金属效率的环境因素

环境因素既可以直接影响微藻对有毒金属的去除效率, 也可以通过改变微藻的生长与生理状况间接影响有毒金属的去除效率。主要因素包括有毒金属离子环境浓度、pH及温度等^[14]。在特定环

境条件下, 普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)与灰色念珠藻(*Nostoc muscorum*)等藻株能够实现对有毒金属的最佳净化效果。通过构建并应用这些优化条件, 可显著提高微藻对有毒金属的去除效率, 从而为净化技术在实际应用中提供坚实的理论与技术支撑。

表2展示了不同微藻对有毒金属或类金属的去除效果, 受多种因素影响, 包括微藻种类、有毒金

表 2 微藻对有毒金属或类金属的去除效率比较

Tab. 2 Comparative analysis of the removal efficiency of toxic metals and metalloids by microalgae

有毒金属 Toxic metal	藻种类型 Algae species	温度 Temperature (°C)	最佳pH Optimal pH	初始有毒 金属浓度 Initial toxic metal conc. (mg/L)	反应时间 Time (min)	最大生物 吸附量 Maximum biosorption capacity (mg/g)	去除率 Removal efficiency (%)	参考文献 Reference
As^{5+}	莱茵衣藻 <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	—	9.5	12	180	4.63	38.6	[18]
	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	—	5.5	12	180	3.89	32.4	
	绿藻 <i>Chlorophyceae</i> spp.	—	9.5	12	180	—	—	
	栅藻 <i>Scenedesmus almeriensis</i>	—	9.5	12	180	5.0	40.7	
	膝胞转板藻 <i>Maugeotia genuflexa</i>	20	6.0	10	60	57.48	96	[55]
Cd^{2+}	极微小球藻 <i>Chlorella minutissima</i> UTEX2341	28	6.0	—	20	303.03	74.34	[56]
	小球藻 <i>Chlorella</i> sp. (Immobilized)	—	7.8—8.0	20	80	—	59.67	[57]
	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i> JSC-7 (Flocculation)	28	—	4	4320	21.5	87	[58]
	链带藻 <i>Desmodesmus</i> sp. MAS1	23	3.5	2	23040	—	>58	[59]
	绿藻 <i>Heterochlorella</i> sp. MAS3	23	3.5	2	23040	—	>58	
	栅藻 <i>Scenedesmus</i> -24	—	6.0	200	—	48.4	60.5	[60]
	栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i> (Self-flocculation)	30	6.0	50	10	144.93	93.39	[61]
	栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i> (Non-flocculation)	30	6.0	50	10	84.03	—	
Cr^{3+}	四尾栅藻 <i>Scenedesmus quadricauda</i>	25	6.0	100	120	58.47	98.3	[62]
Cr^{6+}	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	25	2.0	147	240	63.2	43	[63]
	极微小球藻 <i>Chlorella minutissima</i> (Immobilized)	30	2.0	100	2880	57.33	99.7	[64]
	钝顶螺旋藻 <i>Spirulina platensis</i> (Methylated)	25	—	18—25	120—240	16.7	80	[65]
	念珠藻 <i>Nostoc</i> sp.	30	6.0	40	120	—	66	[23]
	四尾栅藻 <i>Scenedesmus quadricauda</i>	25	2.0	100	120	46.51	47.6	[62]
Hg^{2+}	四尾栅藻 <i>Scenedesmus quadricauda</i> (Biochar)	22	2.0	10	240	25.19	100	[66]
	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	20	5.0	48	120	16.8	72.9	[67]
	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i> (Biomimetic Mineralization)	25	7.0	10	1440	—	94.74	[68]
Ni^{2+}	鞘藻 <i>Oedogonium hatei</i>	25	5.0	700	80	40.9	—	[69]
Pb^{2+}	角毛藻 <i>Chaetoceros</i> sp.	25	6.0	20	180	8	60	[70]
	小球藻 <i>Chlorella</i> sp.	25	6.0	20	180	10.4	78	
	席藻 <i>Phormidium</i> sp.	25	5.0	10	40	2.305	92.2	[71]
Zn^{2+}	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i> JSC-7 (Flocculation)	28	—	5	4320	71.5	92.3	[58]
	普通小球藻 <i>C. vulgaris</i> CNW11	28	—	5	4320	6.1	67.4	

属离子的环境浓度、pH和温度等。有毒金属离子的环境浓度对微藻吸附性能具有双重作用。在适度范围内可提高吸附效率,但当浓度过高时会产生细胞毒性,反而导致吸附能力下降。溶液pH的变化影响微藻细胞表面的电荷状态,从而影响其对金属离子的吸附能力。温度变化可能增加微藻细胞膜的流动性和金属离子的扩散速率,提高吸附效率。深入理解这些因素的作用机制,有助于优化微藻在有毒金属污染治理中的应用。

2.1 有毒金属离子的环境浓度

微藻去除有毒金属离子的效率与环境中有毒金属离子浓度密切相关。在一定浓度范围内,随着金属离子浓度的升高,大部分微藻的去除效率明显提高^[72]。例如,在Cr⁶⁺初始浓度升高的情况下,干燥的具尾鳍藻(*Dinophysis caudata*)和渐尖鳍藻(*D. acuminata*)对其去除效率显著^[73]。莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)对Hg²⁺、Cd²⁺和Pb²⁺吸附效率也随培养基中离子初始浓度增加而升高^[74]。在相同pH和室温条件下,探讨了不同初始Zn²⁺ [(25—175) mg/L]对侧生藻(*Fischerella ambigua* ISC67)去除Zn²⁺的影响。结果表明,随着初始Zn²⁺浓度的升高,其去除率呈现上升趋势,最佳效果出现在175 mg/L时^[75]。由此可见低浓度有毒金属对微藻具有毒物兴奋效应,能够激活微藻自我恢复和维持机制,促进生长代谢^[76],进而提高金属离子吸附、转运与转化能力。然而,过高的有毒金属离子浓度会对微藻细胞产生不可逆损伤,如蛋白质结构变性、必需元素取代及氧化平衡破坏,从而干扰微藻正常生长和代谢,降低其去除有毒金属的效率。在暴露于2.5 mg/L Ni²⁺和Cu²⁺溶液时,普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)对这两种金属离子的去除率分别达到69%和80%;而当浓度升至10 mg/L时,其去除率分别下降至约37%和42%^[77]。

2.2 pH

pH不仅能够影响微藻EPS上官能团电离和电荷属性,还会改变官能团组成和结合活性,从而影响微藻对有毒金属的去除效率^[14, 72]。多数微藻在pH 5.0—8.5时对金属阳离子的去除效率最佳,且随着溶液pH的升高,其去除有毒金属的效果显著增强。低pH溶液中H⁺与有毒金属离子竞争,同时EPS上官能团质子化,阻碍金属阳离子与官能团结合,导致微藻对有毒金属离子的去除效率降低。高pH溶液中H⁺减少,有毒金属阳离子与配体结合形成复合物,有效结合于微藻细胞表面,提升微藻对有毒金属离子的去除能力^[78]。当溶液的pH在3.0—4.5,小球藻(*Chlorella miniata*)对Cr³⁺去除率随

pH值增加而提高^[79]。当培养基pH为8.5时,集胞藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)对As³⁺的吸附量最大。而对于As⁵⁺, pH为4.5时的吸附量与As³⁺水平相当^[17]。在pH为7.0时,灰色念珠藻(*Nostoc muscorum*)能够去除培养基中80%的Cd²⁺,而在pH为4.0时,其去除率仅为30%^[80]。除此之外,在碱性溶液中,部分金属阳离子易与OH⁻结合,形成难溶的氢氧化物沉淀,导致其在溶液中的浓度降低^[19]。

2.3 环境温度

环境温度影响生长微藻的生长与生理生化状态,进而影响其对有毒金属的去除效率。温度从25℃升至35℃,灰色念珠藻(*Nostoc muscorum*)对Zn²⁺的去除效率由85%增至98.5%^[81]。温度升高使具尾鳍藻(*Dinophysis caudata*)和渐尖鳍藻(*D. acuminata*)对Cr⁶⁺去除率随之增加^[73]。死亡微藻不受最佳生长温度的限制,其适应温度范围较宽,有利于在更广泛的温度条件下保持稳定的功能。当温度由15℃升至45℃时,普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)藻粉对Ni²⁺的吸附能力由48.1 mg/g提升至60.2 mg/g^[82]。随着温度从20℃升至50℃,干燥的团扇藻(*Padina pavonica*)生物质对Al³⁺的吸附率1h内由83%提高到98%^[83]。

综上所述,在最佳pH条件下,有毒金属离子与配体结合生成复合物,并牢固附着于微藻细胞表面。适宜温度提高了细胞膜的流动性和酶活性,从而加速了吸附过程及后续的生物转化。适当提高初始金属浓度可为金属离子与吸附位点间提供充分驱动力,但浓度过高则可能引发细胞毒性,降低整体去除效率。各因素协同作用证实,微藻去除有毒金属主要依赖于快速胞外吸附、生物转化及缓慢胞内转运与螯合的多步净化机制,为进一步优化净化技术工艺提供了坚实的理论依据。综上,在实际应用中应综合考虑pH、温度和金属浓度等因素,以实现有毒金属污染的高效治理。

3 微藻自身生物特性影响其对有毒金属的去除效率

除了环境因素,微藻的生物学特性也会影响其去除有毒金属的效率。研究微藻自身特性对其金属离子去除效率的影响,不仅有助于深化对其生物去除机制的理解,还对优化去除过程和提高应用效率具有重要意义。

3.1 “生长微藻”与“死亡微藻”的有毒金属去除效率差异

除了生长微藻常被用于有毒金属污染治理,藻细胞经脱水干燥或者改性而成的生物质(下称死亡

微藻)亦常作为生物基材料用于有毒金属污染治理,但二者去除效率存在明显差异^[84]。与生长微藻相比,死亡微藻吸附有毒金属具有以下优势:(1)不受金属离子毒性的影响;(2)可通过化学或物理方法改性以提高吸附效能;(3)吸附后可通过洗脱和再生处理实现重复使用;(4)避免生长微藻可能带来的生物逸散风险。

但是,生长微藻对有毒金属去除机制更加多元,故而普遍认为生长微藻比死亡微藻对有毒金属的去除率更高。生长时期螺旋藻(*Spirulina* sp.)对 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 最大生物吸附量分别为389、333、304和1378 mg/g,而该藻藻粉则仅为130、100、167和515 mg/g^[85]。生长时期栅藻(*Scenedesmus obliquus*)对 Zn^{2+} 最大生物吸附量836.5 mg Zn^{2+} /g 干重,热灭活后该藻的最大吸附量为209.6 mg Zn^{2+} /g 干重^[86]。生长时期斜生四链藻(*Tetradesmus obliquus*)可在20min内去除100% Fe^{3+} ,而该藻藻粉1h的去除率仅有43%^[87]。生长时期蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)、二形栅藻(*Scenedesmus dimorphus*)和铜绿微囊(*Microcystis aeruginosa*)藻细胞在5min内对 Pb^{2+} 吸附效率分别为95%、99%和96%,而灭活后死亡微藻吸附效率分别降至55%、68%和65%^[88]。此外,也有研究表明死亡微藻吸附效率较生长微藻更好的情况。生长时期莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)和死亡微藻(高温处理和HCl处理)对 Cr^{6+} 最大生物吸附量分别为18.2、25.6和21.2 mg Cr^{6+} /g 干重^[89]。凯氏类小球藻(*Parachlorella kessleri*)藻粉可在2min内快速去除75%的 Ag^{+} ,而生长微藻24h的 Ag^{+} 去除率为68%,且主要在胞外形成银纳米颗粒^[90]。生长时期普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)对 Ni^{2+} 去除率为69.2%,对 Cu^{2+} 去除率为80.1%。而HCl处理后的死亡微藻对 Ni^{2+} 去除率为93.2%,对 Cu^{2+} 去除率为96.2%^[77]。因此,针对不同金属,生长微藻与死亡微藻的去除性能及特异性不同^[72]。

环境净化工程应用时,生长微藻和死亡微藻各有优势。生长微藻适合用于处理低浓度有毒金属的地表水或经过预处理的废水。而对于有毒金属浓度较高、pH波动较大的工业废水,若超过微藻细胞的耐受限度,且缺乏藻类生长必需的营养物质,难以维持藻类的生物活性^[91]。生长微藻通过生物代谢和吸附作用提供生态净化方案,而死亡微藻则因其优越的稳定性和耐受性,是一种高效生物吸附处理策略。

3.2 不同生长阶段微藻的有毒金属去除率差异

微藻活性与其生长阶段有关,进而影响其对有毒金属的去除效率。微藻生长通常分为四个阶段:

调整期、指数期、稳定期和衰亡期^[92]。在不同生长阶段,微藻细胞结构、代谢活动及表面官能团的活性和数量均会发生变化,从而影响其吸附能力和解毒效率。在对数生长期,微藻代谢活动旺盛,细胞表面官能团数量多且活性高,能更有效地吸附和固定有毒金属离子;而在稳定期或衰亡期,虽然代谢活动减缓,但细胞壁结构更加稳定,可能表现出更好的吸附能力。调整期螺旋藻(*Spirulina* sp.)对 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Se^{4+} 吸附率分别为81.2%、98.3%、98.93%、99.73%、79%和98.83%,而调整期水绵(*Spirogyra* sp.)吸附率分别为89.6%、98.23%、99.73%、99.6%、81.53%和98.16%^[93]。Li等^[94]研究发现,指数期、稳定期和衰亡期的小球藻(*Chlorella* sp. QB-102)对 Pb^{2+} 最大生物吸附量分别为205.5、298.5和171.9 mg/g,即稳定期细胞对 Pb^{2+} 结合能力更高。栅藻、蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)和新月藻(*Closterium lunula*)对 Cu^{2+} 生物富集系数在胁迫24h后达到第1个峰值,指数期降至最低值,但稳定期又有所上升^[95]。

4 微藻作为生物吸附剂的再生

为提高微藻(特别是死亡微藻)去除有毒金属的可持续性,对已饱和或使用过的微藻吸附剂进行解吸再生处理至关重要。为实现有毒金属的高效回收和吸附剂的循环利用,必须慎选解吸洗脱剂,其应对微藻表面官能团无害,从而确保吸附剂可高效再生、重复使用,避免损害吸附性能^[96]。0.1 mol/L EDTA对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 的解吸效果显著,可支持三个连续的吸附-解吸过程^[97]。Gong等^[98]研究发现利用0.1 mol/L HNO_3 、EDTA和盐酸可有效解吸由极大螺旋藻(*Spirulina maxima*)藻粉吸附的 Pb^{2+} 。Bon等^[21]研究发现,1.7 mmol/L EDTA能够有效解吸颤藻(*Oscillatoria* sp.)表面吸附的 Cd^{2+} 。

微藻生物吸附剂的再生是提高废水处理效率的关键技术,其再生技术包括热再生、化学再生、电化学再生或超声波再生等,可恢复吸附剂活性,既提升其使用效率,又增强其可持续性^[97]。冻干微藻吸附 In^{3+} 后可用0.1 mol/L HCl再生, In^{3+} 回收率高达80%,并且可以进行多个循环使用^[99]。微藻生物吸附剂的循环使用和再生性对于提高其净化过程的经济性,具有重要技术价值。

5 结论

微藻是一类环境适应性强且代谢高效的单细胞光合微生物。它们通过进化形成多种分子机制,以应对有毒金属胁迫,包括胞外快速吸附与生物转

化、胞内转运与转化、螯合富集及金属外排解毒。微藻对有毒金属的净化能力受环境因素和其自身特性共同影响。环境影响因素包括有毒金属的环境浓度、pH、温度等。同时,生长微藻可通过生物代谢和吸附作用实现有毒金属的生态净化,而死亡微藻因其稳定性和耐受性,成为处理工业废水等不利于生长微藻代谢活动的污染水体的高效生物吸附策略。此外,微藻的活性与其生长阶段密切相关,这直接影响其对有毒金属的去除效率。微藻兼具自养和异养特性,培养成本低,具备可持续性和再生性,显示出作为生物吸附剂的巨大应用潜力,尤其在有毒金属污染治理中。因此,利用微藻处理有毒金属废水具有显著的生态和经济效益。如图2为环境中有毒金属来源及微藻对其去除过程总结模式图。

尽管目前对微藻净化过程及其机制已有一定了解,但研究的深度和广度仍亟待拓展。未来的研究工作可以聚焦在以下几个方面:

(1) 微藻技术在生态净化和资源化利用方面具有显著潜力,但在规模化发展过程中,其环境敏感性与技术经济性瓶颈仍是亟待解决的问题。微藻生长对环境参数(如光照、温度、pH等)高度依赖,限制了其在复杂环境条件下的功能稳定性。引入基于机器学习的环境建模与预测技术,通过动态调

控光生物反应器参数,实现微藻生长代谢的优化,提高其生长效率^[100]。此外,集成智能传感与自动化控制系统的连续流生物反应器能够有效降低微藻收获与处理的能耗与人工成本,显著提升工艺效率。

(2) 系统生物学通过整合多组学数据(如基因组学、转录组学及蛋白质组学等),为微藻在有毒金属污染净化中的应用提供了新的视角。通过解析与构建微藻的代谢网络模型,系统生物学方法能够精确调控微藻的代谢途径,提升其对有毒金属的吸附和转化能力。例如利用动态代谢通量分析(DMFA)和代谢控制分析(MCA)技术,可以实时监测微藻生长状态和代谢活性,为净化过程优化提供数据支持^[101]。此外,系统生物学结合基因编辑和代谢工程,能够设计并构建高效的微藻细胞工厂,通过优化代谢通路和调控网络,进一步增强其有毒金属污染净化能力。

(3) 微藻用于净化有毒金属污染的工程化和规模化应用。从优质藻株的选育到高效光反应器的设计,都需要系统的研发与优化。通过筛选和改造具有高吸附能力及耐受性的微藻,可以提升净化效率。同时,开发高效的光生物反应器,并优化光照、温度和气体供应条件,将提高微藻的生长和净化性能。加强生物资源与技术装备的协同研发,推动微藻净化技术的集成化与自动化。

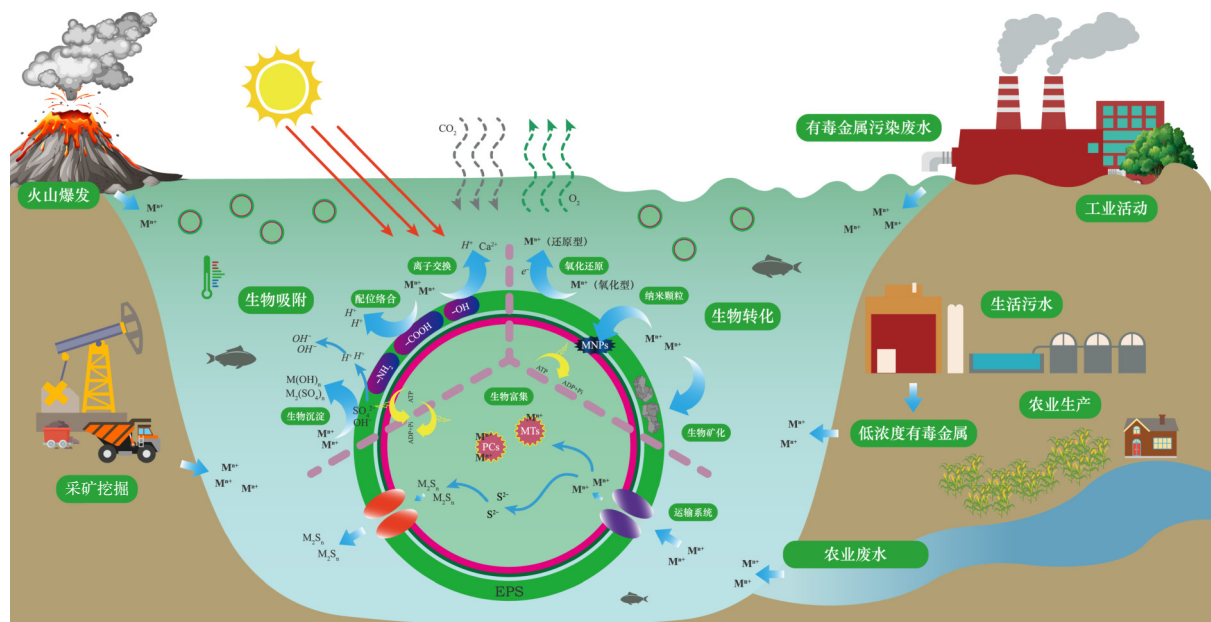


图2 微藻有毒金属去除机制模式图

Fig. 2 Schematic diagram of the mechanisms of toxic metal removal by microalgae

M^{2+} . 有毒金属离子; $M(OH)_n$. 有毒金属氢氧化物; $M_2(SO_4)_n$. 有毒金属硫酸盐; M_2S_n . 有毒金属硫化物; MNPs. 有毒金属纳米颗粒; PCs. 植物螯合肽; MTs. 金属硫蛋白; EPS. 胞外聚合物

M^{2+} . toxic metal ions; $M(OH)_n$. toxic metal hydroxides; $M_2(SO_4)_n$. toxic metal sulfate; M_2S_n . toxic metal sulfides; MNPs. toxic metal nanoparticles; PCs. Phytochelatin; MTs. Metallothioneins; EPS. extracellular polymeric substances

(4) 微藻技术在减污降碳方面具有显著优势。微藻通过光合作用吸收二氧化碳, 同时去除废水中的有毒金属。微藻生物质可转化为高附加值的生物燃料、生物化学品和生物材料, 实现资源循环利用。此外, 将微藻技术与碳交易市场结合, 能够通过碳减排获得经济效益^[102]。

(5) 微藻技术的多场景适应性和兼容性。将微藻技术与微生物群落、植物等多层级生物生态技术相结合, 构建复合生态系统, 从而提高污染治理效果^[103]。开发立体生态净化技术, 利用微藻在不同生态位的功能, 实现在水体、土壤和大气中的协同净化。

(作者声明本文符合出版伦理要求)

参考文献:

- [1] Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, *et al.* Heavy Metal Toxicity and the Environment [M]. Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Basel: Springer Basel, 2012: 133-164.
- [2] Saravanan P, Saravanan V, Rajeshkannan R, *et al.* Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment [J]. *Environmental Research*, 2024(258): 119440.
- [3] Sun Y X, Zhu L. Impact of heavy metal pollution on environmental management and protection [J]. *Environmental Engineering*, 2023, **41**(4): 304-305. [孙迎雪, 朱琳. 重金属污染对环境管理与保护的影响 [J]. 环境工程, 2023, **41**(4): 304-305.]
- [4] Zamani-Ahmadmahmoodi R, Malekabadi M B, Rahimi R, *et al.* Aquatic pollution caused by mercury, lead, and cadmium affects cell growth and pigment content of marine microalga, *Nannochloropsis oculata* [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, **192**(6): 330.
- [5] Wang F, Wang B, Qu H, *et al.* The influence of nanoplastics on the toxic effects, bioaccumulation, biodegradation and enantioselectivity of ibuprofen in freshwater algae *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Environmental Pollution*, 2020(263): 114593.
- [6] Yan L, Van Le Q, Sonne C, *et al.* Phytoremediation of radionuclides in soil, sediments and water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021(407): 124771.
- [7] Heidari F, Riahi H, Aghamiri M R, *et al.* ²²⁶Ra, ²³⁸U and Cd adsorption kinetics and binding capacity of two cyanobacterial strains isolated from highly radioactive springs and optimal conditions for maximal removal effects in contaminated water [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2018, **20**(4): 369-377.
- [8] Lourembam J, Haobam B, Singh K B, *et al.* The molecular insights of cyanobacterial bioremediations of heavy metals: the current and the future challenges [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2024(15): 1450992.
- [9] Thoré E S J, Muylaert K, Bertram M G, *et al.* Microalgae [J]. *Current Biology*, 2023, **33**(3): R91-R95.
- [10] Yan C, Qu Z, Wang J, *et al.* Microalgal bioremediation of heavy metal pollution in water: Recent advances, challenges, and prospects [J]. *Chemosphere*, 2022(286): 131870.
- [11] Cui J, Xie Y, Sun T, *et al.* Deciphering and engineering photosynthetic cyanobacteria for heavy metal bioremediation [J]. *Science of The Total Environment*, 2021(761): 144111.
- [12] Foong S Y, Ma N L, Lam S S, *et al.* A recent global review of hazardous chlorpyrifos pesticide in fruit and vegetables: Prevalence, remediation and actions needed [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020(400): 123006.
- [13] Juwarkar A A, Yadav S K. Bioaccumulation and Biotransformation of Heavy Metals [M]. Bioremediation Technology. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010: 266-284.
- [14] Chakdar H, Thapa S, Srivastava A, *et al.* Genomic and proteomic insights into the heavy metal bioremediation by cyanobacteria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022(424): 127609.
- [15] Shen L, Li Z, Wang J, *et al.* Characterization of extracellular polysaccharide/protein contents during the adsorption of Cd(II) by *Synechocystis* sp. PCC6803 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(21): 20713-20722.
- [16] Mota R, Rossi F, Andrenelli L, *et al.* Released polysaccharides (RPS) from *Cyanothece* sp. CCY 0110 as biosorbent for heavy metals bioremediation: interactions between metals and RPS binding sites [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, **100**(17): 7765-7775.
- [17] Naveed S, Li C, Zhang J, *et al.* Sorption and transformation of arsenic by extracellular polymeric substances extracted from *Synechocystis* sp. PCC6803 [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020(206): 111200.
- [18] Saavedra R, Muñoz R, Taboada M E, *et al.* Comparative uptake study of arsenic, boron, copper, manganese and zinc from water by different green microalgae [J]. *Bioresource Technology*, 2018(263): 49-57.
- [19] Liu D M, Ni J X, Gang M M, *et al.* Research on adsorption properties of several heavy metals by *Chlorella* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(10): 3710-3718. [刘冬梅, 倪佳鑫, 江苗苗, 等. 小球藻对多种重金属吸附性能的研究 [J]. 环境科学学报, 2020, **40**(10): 3710-3718.]
- [20] Dixit S, Singh D P. An evaluation of phycoremediation potential of cyanobacterium *Nostoc muscorum*: characteristics

- terization of heavy metal removal efficiency [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2014, **26**(3): 1331-1342.
- [21] Bon I C, Salvatierra L M, Lario L D, *et al.* Prospects in cadmium-contaminated water management using free-living cyanobacteria (*Oscillatoria* sp.) [J]. *Water*, 2021, **13**(4): 542.
- [22] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(1): 75-84.
- [23] Warjri S M, Syiem M B. Analysis of biosorption parameters, equilibrium isotherms and thermodynamic studies of chromium (VI) uptake by a *Nostoc* sp. isolated from a coal mining site in Meghalaya, India [J]. *Mine Water and the Environment*, 2018, **37**(4): 713-723.
- [24] Husien S, Labena A, El-Belely E, *et al.* Application of *Nostoc* sp. for hexavalent chromium [Cr(VI)] removal: planktonic and biofilm [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, **102**(16): 3744-3765.
- [25] Freire-Nordi C S, Vieira A A H, Nascimento O R. The metal binding capacity of *Anabaena spiroides* extracellular polysaccharide: an EPR study [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(6): 2215-2224.
- [26] Dobrowolski R, Szcześ A, Czemińska M, *et al.* Studies of cadmium(II), lead(II), nickel(II), cobalt(II) and chromium(VI) sorption on extracellular polymeric substances produced by *Rhodococcus opacus* and *Rhodococcus rhodochrous* [J]. *Bioresource Technology*, 2017(225): 113-120.
- [27] Shou W, Kang F, Lu J. Nature and value of freely dissolved EPS ecosystem services: insight into molecular coupling mechanisms for regulating metal toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(2): 457-466.
- [28] Li J H, Zeng Z Q, Xue Y M, *et al.* Study on mechanism of heavy metal accumulation in *Spirulina maxima*, cyanophyta [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1998, **29**(3): 274-279. [李建宏, 曾昭琪, 薛宇鸣, 等. 极大螺旋藻富集重金属机理的研究 [J]. 海洋与湖沼, 1998, **29**(3): 274-279.]
- [29] Naveed S, Li C, Lu X, *et al.* Microalgal extracellular polymeric substances and their interactions with metal(loid)s: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, **49**(19): 1769-1802.
- [30] Zhou Y, Xia S, Zhang J, *et al.* Insight into the influences of pH value on Pb(II) removal by the biopolymer extracted from activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017(308): 1098-1104.
- [31] Raungsomboon S, Chidthaisong A, Bunnag B, *et al.* Production, composition and Pb^{2+} adsorption characteristics of capsular polysaccharides extracted from a cyanobacterium *Gloeocapsa gelatinosa* [J]. *Water Research*, 2006, **40**(20): 3759-3766.
- [32] Yin X X, Chen J, Qin J, *et al.* Biotransformation and volatilization of arsenic by three photosynthetic cyanobacteria [J]. *Plant Physiology*, 2011, **156**(3): 1631-1638.
- [33] Wang Z, Luo Z, Yan C. Accumulation, transformation, and release of inorganic arsenic by the freshwater cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(10): 7286-7295.
- [34] Xue X M, Yan Y, Xiong C, *et al.* Arsenic biotransformation by a cyanobacterium *Nostoc* sp. PCC 7120 [J]. *Environmental Pollution*, 2017(228): 111-117.
- [35] Dong B, Liu G, Zhou J, *et al.* Roles of molecular weight-fractionated extracellular polymeric substance in transformation of Au(III) to Au nanoparticles in aqueous environments [J]. *Science of The Total Environment*, 2020(728): 138889.
- [36] Mahana A, Guliy O I, Mehta S K. Accumulation and cellular toxicity of engineered metallic nanoparticle in freshwater microalgae: Current status and future challenges [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021(208): 111662.
- [37] Dalai S, Pakrashi S, Joyce Nirmala M, *et al.* Cytotoxicity of TiO_2 nanoparticles and their detoxification in a freshwater system [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013(138): 1-11.
- [38] Mahawar H, Prasanna R, Singh S B, *et al.* Influence of silver, zinc oxide and copper oxide nanoparticles on the cyanobacterium *Calothrix elenkinii* [J]. *BioNanoScience*, 2018, **8**(3): 802-810.
- [39] Qiu H Q, Hu M Y, Huang Y L. Potential of microbial extracellular polysaccharides in the bioremediation of heavy metals and the underlying biochemical mechanism [J]. *Chemistry of Life*, 2021, **41**(12): 2545-2555. [裘红权, 胡美瑶, 黄益丽. 微生物胞外多糖在修复重金属污染中的潜力及其生物化学机制 [J]. 生命的化学, 2021, **41**(12): 2545-2555.]
- [40] García-Meza J V, Barrangue C, Admiraal W. Biofilm formation by algae as a mechanism for surviving on mine tailings [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(3): 573-581.
- [41] Mehta N, Benzerara K, Kocar B D, *et al.* Sequestration of radionuclides Radium-226 and Strontium-90 by cyanobacteria forming intracellular calcium carbonates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(21): 12639-12647.
- [42] Victoria A J, Cao E, Salmaso N, *et al.* Draft genome sequence of the cadmium-resistant strain JJU2, belonging to the family *Hapalosiphonaceae* of the cyanobacteria [J]. *Microbiology Resource Announcements*, 2018, **7**(8): e00876-18.
- [43] Nesler A, DalCorso G, Fasani E, *et al.* Functional

- components of the bacterial CzcCBA efflux system reduce cadmium uptake and accumulation in transgenic tobacco plants [J]. *New Biotechnology*, 2017(35): 54-61.
- [44] López-Maury L, Florencio F J, Reyes J C. Arsenic sensing and resistance system in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. strain PCC 6803 [J]. *Journal of Bacteriology*, 2003, **185**(18): 5363-5371.
- [45] Sánchez-Riego A M, López-Maury L, Florencio F J. Genomic responses to arsenic in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 [J]. *PLoS One*, 2014, **9**(5): e96826.
- [46] Edwards C D, Beatty J C, Loisel J B R, *et al.* Aerobic transformation of cadmium through metal sulfide biosynthesis in photosynthetic microorganisms [J]. *BMC Microbiology*, 2013(13): 161.
- [47] Kelly D, Budd K, Lefebvre D D. Mercury analysis of acid- and alkaline-reduced biological samples: identification of *meta*-cinnabar as the major biotransformed compound in algae [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, **72**(1): 361-367.
- [48] Morby A P, Turner J S, Huckle J W, *et al.* SmtB is a metal-dependent repressor of the cyanobacterial metallothionein gene *smtA*: identification of a Zn inhibited DNA-protein complex [J]. *Nucleic Acids Research*, 1993, **21**(4): 921-925.
- [49] Liu T, Nakashima S, Hirose K, *et al.* A metallothionein and CPx-ATPase handle heavy-metal tolerance in the filamentous cyanobacterium *Oscillatoria brevis* 1 [J]. *FEBS Letters*, 2003, **542**(1/2/3): 159-163.
- [50] Pandey S, Rai R, Rai L C. Proteomics combines morphological, physiological and biochemical attributes to unravel the survival strategy of *Anabaena* sp. PCC7120 under arsenic stress [J]. *Journal of Proteomics*, 2012, **75**(3): 921-937.
- [51] Bellini E, Varotto C, Borsò M, *et al.* Eukaryotic and prokaryotic phytochelatin synthases differ less in functional terms than previously thought: a comparative analysis of *Marchantia polymorpha* and *Geitlerinema* sp. PCC 7407 [J]. *Plants*, 2020, **9**(7): 914.
- [52] Romano R L, Liria C W, Machini M T, *et al.* Cadmium decreases the levels of glutathione and enhances the phytochelatin concentration in the marine dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2017, **29**(2): 811-820.
- [53] Morelli E, Scarano G. Synthesis and stability of phytochelatin induced by cadmium and lead in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* [J]. *Marine Environmental Research*, 2001, **52**(4): 383-395.
- [54] Howe G, Merchant S. Heavy metal-activated synthesis of peptides in *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Plant Physiology*, 1992, **98**(1): 127-136.
- [55] Sari A, Uluzölü Ö D, Tüzün M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia geneflexa*) biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **167**(1): 155-161.
- [56] Yang J, Cao J, Xing G, *et al.* Lipid production combined with biosorption and bioaccumulation of cadmium, copper, manganese and zinc by oleaginous microalgae *Chlorella minutissima* UTEX2341 [J]. *Bioresource Technology*, 2015(175): 537-544.
- [57] Valdez C, Perenguez Y, Mátyás B, *et al.* Analysis of removal of cadmium by action of immobilized *Chlorella* sp. micro-algae in alginate beads [J]. *F1000Research*, 2018(7): 54.
- [58] Alam M A, Wan C, Zhao X Q, *et al.* Enhanced removal of Zn^{2+} or Cd^{2+} by the flocculating *Chlorella vulgaris* JSC-7 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015(289): 38-45.
- [59] Abinandan S, Subashchandrabose S R, Venkateswarlu K, *et al.* Acid-tolerant microalgae can withstand higher concentrations of invasive cadmium and produce sustainable biomass and biodiesel at pH 3.5 [J]. *Bioresource Technology*, 2019(281): 469-473.
- [60] Jena J, Pradhan N, Aishvarya V, *et al.* Biological sequestration and retention of cadmium as CdS nanoparticles by the microalga *Scenedesmus*-24 [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2015, **27**(6): 2251-2260.
- [61] Zhang X, Zhao X, Wan C, *et al.* Efficient biosorption of cadmium by the self-flocculating microalga *Scenedesmus obliquus* AS-6-1 [J]. *Algal Research*, 2016(16): 427-433.
- [62] Shokri Khoubestani R, Mirghaffari N, Farhadian O. Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, **34**(4): 949-956.
- [63] Sibi G. Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris* [J]. *Green Energy & Environment*, 2016, **1**(2): 172-177.
- [64] Singh S K, Bansal A, Jha M K, *et al.* An integrated approach to remove Cr(VI) using immobilized *Chlorella minutissima* grown in nutrient rich sewage wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2012(104): 257-265.
- [65] Finocchio E, Lodi A, Solisio C, *et al.* Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(2): 264-269.
- [66] Daneshvar E, Zarrinmehr M J, Kousha M, *et al.* Hexavalent chromium removal from water by microalgal-based materials: Adsorption, desorption and recovery studies [J]. *Bioresource Technology*, 2019(293): 122064.
- [67] Solisio C, Al Arni S, Converti A. Adsorption of inorganic mercury from aqueous solutions onto dry biomass of *Chlorella vulgaris*: kinetic and isotherm study [J].

- Environmental Technology*, 2019, **40**(5): 664-672.
- [68] Peng Y, Deng A, Gong X, *et al.* Coupling process study of lipid production and mercury bioremediation by biomimetic mineralized microalgae [J]. *Bioresource Technology*, 2017(243): 628-633.
- [69] Gupta V K, Rastogi A, Nayak A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **342**(2): 533-539.
- [70] Molazadeh P, Khanjani N, Rahimi M R, *et al.* Adsorption of lead by microalgae *Chaetoceros* sp. and *Chlorella* sp. from aqueous solution [J]. *Journal of Community Health Research*, 2015, **4**(2): 114-127.
- [71] Das D, Chakraborty S, Bhattacharjee C, *et al.* Biosorption of lead ions (Pb^{2+}) from simulated wastewater using residual biomass of microalgae [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(10): 4576-4586.
- [72] Zeraatkar A K, Ahmadzadeh H, Talebi A F, *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016(181): 817-831.
- [73] Sen S, Nandi S, Dutta S. Application of RSM and ANN for optimization and modeling of biosorption of chromium (VI) using cyanobacterial biomass [J]. *Applied Water Science*, 2018, **8**(5): 148.
- [74] Tüzün İ, Bayramoğlu G, Yalçın E, *et al.* Equilibrium and kinetic studies on biosorption of $Hg(II)$, $Cd(II)$ and $Pb(II)$ ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Journal of Environmental Management*, 2005, **77**(2): 85-92.
- [75] Safari M, Ahmady-Asbchin S. Biosorption of zinc from aqueous solution by cyanobacterium *Fischerella ambigua* ISC67: optimization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies [J]. *Water Science and Technology*, 2018, **78**(7): 1525-1534.
- [76] Sun J, Cheng J, Yang Z, *et al.* Microstructures and functional groups of *Nannochloropsis* sp. cells with arsenic adsorption and lipid accumulation [J]. *Bioresource Technology*, 2015(194): 305-311.
- [77] Mehta S K, Gaur J P. Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris* [J]. *Ecological Engineering*, 2001, **18**(1): 1-13.
- [78] Gupta V K, Rastogi A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1): 407-414.
- [79] Han X, Wong Y S, Tam N F Y. Surface complexation mechanism and modeling in $Cr(III)$ biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata* [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **303**(2): 365-371.
- [80] Raghavan P S, Potnis A A, Bhattacharyya K, *et al.* Axenic cyanobacterial (*Nostoc muscorum*) biofilm as a platform for $Cd(II)$ sequestration from aqueous solutions [J]. *Algal Research*, 2020(46): 101778.
- [81] Diengdoh O L, Syiem M B, Pakshirajan K, *et al.* Zn^{2+} sequestration by *Nostoc muscorum*: study of thermodynamics, equilibrium isotherms, and biosorption parameters for the metal [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, **189**(7): 314.
- [82] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris* [J]. *Process Biochemistry*, 2002, **38**(1): 89-99.
- [83] Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(1/2/3): 973-979.
- [84] Monteiro C M, Castro P M L, Malcata F X. Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications [J]. *Biotechnology Progress*, 2012, **28**(2): 299-311.
- [85] Doshi H, Ray A, Kothari I L. Bioremediation potential of live and dead *Spirulina*: Spectroscopic, kinetics and SEM studies [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, **96**(6): 1051-1063.
- [86] Monteiro C M, Castro P M L, Xavier Malcata F. Biosorption of zinc ions from aqueous solution by the microalga *Scenedesmus obliquus* [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, **9**(2): 169-176.
- [87] Bouzit L, Bouharat D, El Yousfi F, *et al.* Comparative study of the biosorption of Fe^{3+} ion by living and dead biomass prepared from the microalga *Scenedesmus obliquus* [J]. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2020, **10**(8): 783.
- [88] Cheng F B B, Gan T T, Zhao N J, *et al.* Adsorption characteristics of four freshwater microalgae to heavy metal lead in water [J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, **34**(6): 1-6. [程方贝贝, 甘婷婷, 赵南京, 等. 4种淡水微藻对水体重金属铅吸附特性研究 [J]. 环境科技, 2021, **34**(6): 1-6.]
- [89] Arica M Y, Tüzün İ, Yalçın E, *et al.* Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of $Cr(VI)$ ions [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(7): 2351-2358.
- [90] Sedláková-Kaduková J, Pristaš P. Study of mechanisms used by algae to decrease the silver toxicity in aquatic environment [J]. *Inżynieria Mineralna*, 2021, **1**(1): 115-118.
- [91] Zhi T T, Cheng L H, Xu X H, *et al.* Advances on heavy metals removal from aqueous solution by algae [J]. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(8): 1782-1794. [支田田, 程丽华, 徐新华, 等. 藻类去除水体中重金属的机理及应用 [J]. 化学进展, 2011, **23**(8): 1782-1794.]

- [92] Novoveská L, Nielsen S L, Eroldoğan O T, *et al.* Overview and challenges of large-scale cultivation of photosynthetic microalgae and cyanobacteria [J]. *Marine Drugs*, 2023, **21**(8): 445.
- [93] Mane P C, Bhosle A B. Bioremoval of some metals by living algae *Spirogyra* sp. and *Spirulina* sp. from aqueous solution [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2012, **6**(2): 571-576.
- [94] Li Y, Xia L, Huang R, *et al.* Algal biomass from the stable growth phase as a potential biosorbent for Pb(II) removal from water [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(55): 34600-34608.
- [95] Yan H, Pan G. Toxicity and bioaccumulation of copper in three green microalgal species [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(5): 471-476.
- [96] Gautam R K, Mudhoo A, Lofrano G, *et al.* Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1): 239-259.
- [97] Yaashikaa P R, Kumar P S, Saravanan A, *et al.* Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: a review on pretreatment, removal mechanism and future outlook [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021(420): 126596.
- [98] Gong R, Ding Y, Liu H, *et al.* Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(1): 125-130.
- [99] Nicomel N R, Otero-Gonzalez L, Arashiro L, *et al.* Microalgae: a sustainable adsorbent with high potential for upconcentration of indium(III) from liquid process and waste streams [J]. *Green Chemistry*, 2020, **22**(6): 1985-1995.
- [100] Gao X Y, Zhang J, Liu J X, *et al.* Analysis of the effect of microalgae growth under different conditions based on response surface methodology and machine learning algorithm [J]. *Interdisciplinary Science Letters*, 2024, **8**(3): 398-409. [高新颖, 张静, 刘晶雪, 等. 基于响应面法和机器学习算法分析不同条件下微藻生长影响的研究 [J]. *交叉科学快报*, 2024, **8**(3): 398-409.]
- [101] Leighty R W, Antoniewicz M R. Dynamic metabolic flux analysis (DMFA): a framework for determining fluxes at metabolic non-steady state [J]. *Metabolic Engineering*, 2011, **13**(6): 745-755.
- [102] Yu K L, Ong H C, Zaman H B. Integrated energy informatics technology on microalgae-based wastewater treatment to bioenergy production: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024(368): 122085.
- [103] Oruganti R K, Biji A P, Lanuyanger T, *et al.* Artificial intelligence and machine learning tools for high-performance microalgal wastewater treatment and algal biorefinery: a critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2023(876): 162797.

ADVANCES IN DECONTAMINATION OF TOXIC METALS BY MICROALGAE: MECHANISMS OF ACTION AND INFLUENCING FACTORS

GONG Zi-Chao^{1,2}, ZHANG Yan-Wen^{2,3}, ZHOU Qi^{2,3}, MA Jin^{2,4}, SONG Li-Rong² and JIA Yun-Lu²

(1. College of Fisheries and Life Science, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China)

Abstract: The intensification of human activities has resulted in pervasive toxic metal pollution in water bodies, thereby endangering ecosystems and human health through bioaccumulation in food chains. Decontamination technology, recognized for its cost-effectiveness, versatility, and minimal secondary pollution, has garnered considerable attention. Among the diverse methods, photosynthetic microalgae exhibit considerable potential in the purification of toxic metals. These microalgae actively remove toxic metals through diverse molecular mechanisms during their life cycle, and continue to purify water via residual adsorption after death. This review explores the molecular response mechanisms of microalgae under toxic metal stress and the environmental factors affecting their decontamination efficiency. A comparative analysis of live vs. non-living algal biomass highlights the dynamic remediation advantages of live algae and the rapid treatment potential of non-living algae. The present review also discusses the sustainability and regeneration potential of microalgae as biosorbents. Furthermore, it elucidates the potential of microalgae-based toxic metal applications, while also delineating the challenges in the domain of toxic metal decontamination.

Key words: Toxic Metal; Decontamination technology; Biosorption; Biotransformation; Microalgae

《水生生物学报》第十三届编委会名单

主 编 缪 炜
副 主 编 解绶启 徐 军
顾问编委 包振民 曹文宣 陈宜瑜 桂建芳 刘少军 麦康森 唐启升
责任编委 毕永红 刘焕章 王洪铸 肖武汉 周 莉 周巧红 周志刚
编 委 Annette Janssen 艾庆辉 曹 宏 曾 巾 陈勇生 陈 隽 陈良标 陈宇顺 丁 君
段存明 段 明 甘南琴 葛 伟 郭传波 何德奎 何建国 何舜平 胡晗华 胡 炜
姜海波 李创举 李大鹏 李德亮 李富花 刘海平 刘 阳 鲁义善 罗大极 梅 洁
梅志刚 彭作刚 秦启伟 任鸣春 任贻超 石小涛 宋林生 孙永华 吴辰熙 夏继刚
徐 镇 Ralf Aben 严小军 杨 光 杨 军 杨丽华 叶乃好 叶章颖 殷 战 游伟伟
张承才 张春晓 张 黎 张修峰 张 义 张永安 赵亚乾 赵 哲 郑先虎 朱新平
庄 平 邹 钧 周集中
(按拼音顺序排序)

《水生生物学报》第二届青年编委会名单

阿依巧丽 蔡永久 陈联合国 陈善楠 陈文波 邓 运 冯 佳 冯 琳 付耀武 高 坚
高志鹏 桂 朗 侯 瑞 黄 贝 黄晓晨 贾银涛 江炎亮 江志坚 姜 帅 姜 勇
蒋广震 金俊琰 兰书斌 李国文 李洁明 李 昆 李世国 李 顺 李松林 刘凯琳
刘士凯 刘 鑫 鲁 蒙 马 睿 马 伟 牟希东 冉 超 沈彦军 石 军 史西志
舒龙飞 宋 炜 宋一清 苏国欢 孙盛明 陶 捐 田 娟 王连生 王自蕊 王宗吉
吴成龙 吴小易 熊 杰 熊 雄 严 威 杨嘉龙 杨连东 杨 淞 于永耀 殷旭旺
曾 聪 曾 燊 张 东 张月星 章 双 赵大显 赵 峰 赵信国 郑 尧 朱 斌
(按拼音顺序排序)