

Bioåtervinning av metaller med hjälp av svamp

Ursprungsartikeln "Bio-recovery of valuable elements by fungi" skrevs av Geoffrey Michael Gadd, Qianwei Li och Xinjin Liang för MiSAC (Microbiology in Schools Advisory Committee) som en del av "MiSAC Anniversary Articles Collection". Artikeln är översatt av Elisabeth Strömberg.

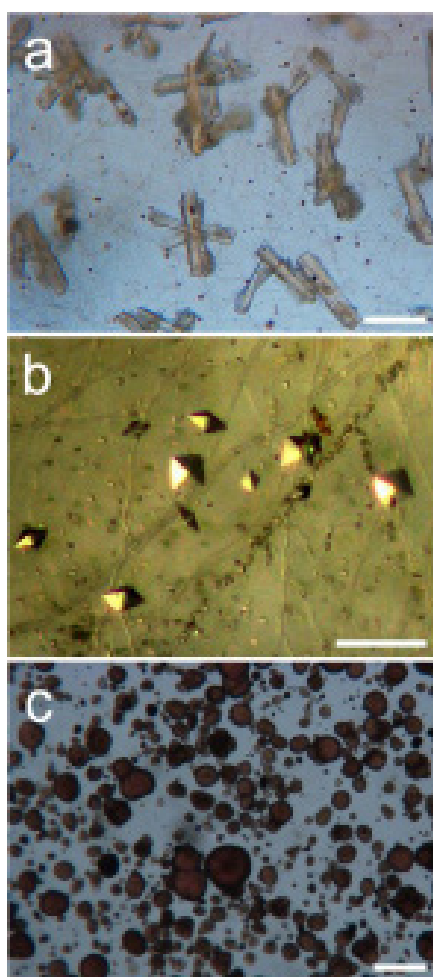


Texten i sin helhet omfattas av ovanstående rättigheter enligt Creative Commons.

Många viktiga metallkällor är hotade av överexploatering, olämplig återvinning och tillvaratagande samt på grund av geopolitiska spörsmål. Förbrukningen av metaller och mineraler har ökat stadigt under de senaste årtiondena och ökad befolkning gör att efterfrågan kommer att tillta. Vidare är den ökande efterfrågan av energiproduktion från förnyelsebara källor, som sol- och vindkraft och fler energieffektiva elektroniska material, inklusive de som används i datorer, mobiltelefoner och televisionsapparater, mycket beroende av en rad värdefulla metaller och mineraler. Sådana "E-tech-produkter" inkluderar kobolt, platinagruppens metaller och sällsynta jordartsmetaller liksom halvmetallerna selen och tellur. En del av dessa material finns det redan för lite av och kan vara svåra att återfå genom konventionell gruvdrift och utvinning och hittas kanske endast på några få geografiska ställen. Detta gör försörjningskällorna sårbara för ekonomiska och politiska krafter. EU är nästan helt beroende av importerad tillförsel. Därför är det ett angeläget behov att förbättra tillgången av viktiga metaller, mineraler och grundämnen samt hitta nya brytningsprocesser så att de minimerar påverkan på omgivningen av föroreningar och ökade växthusgasutsläpp. Av de många världsomfattande initiativ som tar hänsyn till dessa problem är mikrobiell biobehandling sedd som en viktig komponent bland de metoder som kan användas för att förbättra tillgången av metaller.

Mikroorganismernas betydelse för miljön

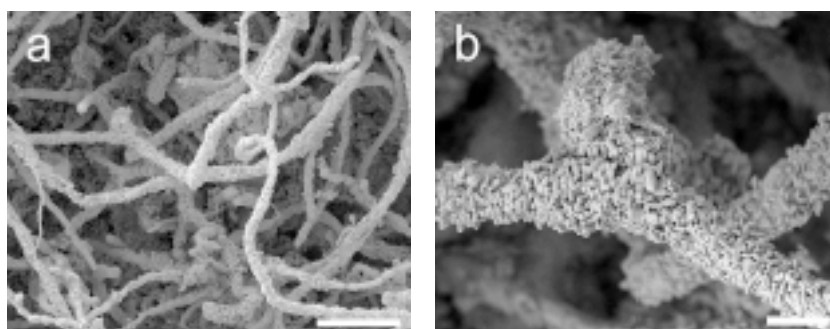
Mikroorganismernas förmåga att förändra det kemiska tillståndet hos metaller och mineraler är av mycket stor betydelse i den naturliga omgivningen. Det är en del av den naturliga cykeln för bland annat metaller och associerade element som t. ex. fosfat och sulfat, i klippblock, mineraler och jord. Den växande kunskapen inom geomikrobiologi omfattar många aspekter av mikrobiell metall- och mineralbiotransformation. Arter från alla mikrobiella grupper kan vara inblandade. Det är stora metaboliska skillnader mellan bakterier och arkéer, något som gör att dessa grupper får stor vetenskaplig uppmärksamhet. Trots detta växer intresset för olika svampgrupper (fungi), på grund av deras stora betydelse i marken och deras förmåga att utföra många metall- och mineraltransformationer. Många av dessa geo-mykologiska processer är av betydelse för den naturliga cykeln av element, klippblock- och mineraltransformation, växtproduktion och bionedbrytning, liksom till hjälp vid metall- och mineraltransformationer och vid återvinning.



FIGUR 1. Oxalatmineral som bildats av svampar. (a) koboltoxalat bildat av *Aspergillum niger* i ett agarodlingsmedium med koboltkarbonat (Streck = 50 μm). (b) kalciumoxalat bildat av *A. niger* i ett agarodlingsmedium med kalciumhydroxid (Streck = 100 μm). (c) koboltkarbonat bildat av *Neurospora crassa* i ett agarodlingsmedium med koboltklorid och urea (Streck 50 μm).

Mineralisering och nedbrytning med hjälp av svampar

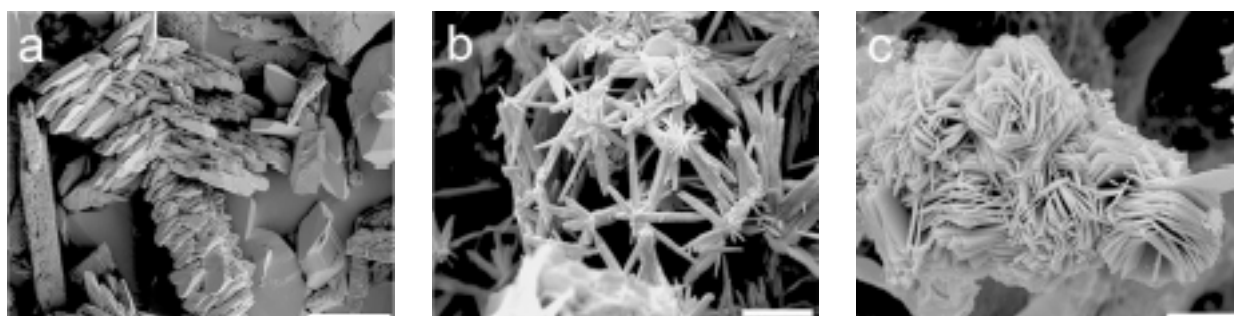
Svampar är mycket lämpade som geologiskt aktiva organismer och de flesta visar en grenad trådlik och utforskande livsstil. De utnyttjar organiskt material för sin tillväxt och energi och utsondrar en variation av extracellulära enzymer och andra substanser som interagerar med organisk och oorganisk substans. De kan direkt och indirekt åstadkomma att många slag av mineraler bildas, inklusive oxider, fosfater, karbonater och oxalater (Figur 1), liksom former av metaller och halvmetaller som silver (Ag), Selen (Se) och Tellur (Te). Sådan biomineralisering beror huvudsakligen på organismen som modifierar den lokala mikroomgivningen så att det uppstår lämpliga kemiska förhållanden för utfällning. Detta beror på organismens metabolism. Jämfört med den enklare bakteriecellens form tillför den trådlika svamptillväxten ytterligare strukturstöd och stabilitet liksom ett reaktivt nätverk för biomineralisering (Figur 2).



FIGUR 2. Scanning elektronmikroskopiska bilder av rhodochrosit (MnCO_3) fällning på hyfer av *Neurospora crassa* som vuxit i ett odlingsmedium med urea och MnCl_2 (Streck = 30 resp. 5 μ).

Svampar är mycket viktiga bionedbrytare av organiskt material, vilket kan ge mineralformationer där bionedbrottna produkter reagerar med tillgängliga metaller. Till exempel kan inverkan av fosfatasenzymer på fosforinnehållande organiskt substrat resultera i frisläppande av oorganiskt fosfat som i sin tur kan fällas ut med tillgängliga metaller. Flera trådformiga svampar och jäst kan i betydande omfattning fälla ut bly eller uranfosfater på sina ytor när de växer på organiskt fosfor i närvaro av lösligt bly (Pb) och uran (U) (Figur 3). Sådant avlägsnande av potentiellt toxiska eller radioaktiva ämnen har potential för biologisk marksanering (remediering). En ny upptäckt var den svampmedierade bildningen pyromorfit, ett mycket olöslig blyfosfat, vars fosfat kan komma från både organiska och oorganiska källor. Även bildande av stabila uranfosfatmineraler under svamptillväxten i närvaro av uranoxider eller utarmat uran har också demonstrerats.

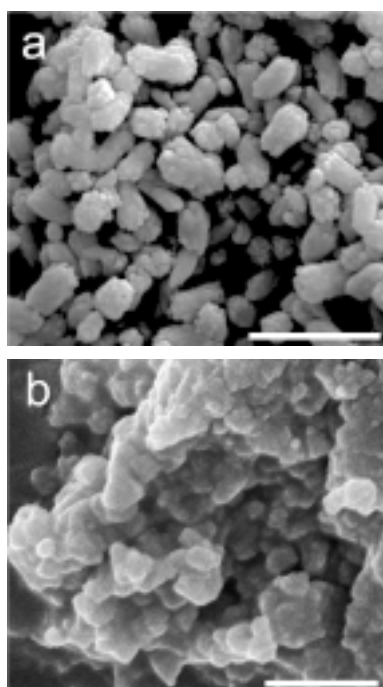
Karbonatutfällning med hjälp av mikroorganismer har använts för metall- och radionuklid-bioåtervinning, jordstabilisering och förstärkning av betong. Detta system är också en lo-



FIGUR 3. Bildandet av bly eller uraniumfosfat mineraler efter att svamp har vuxit på ett organiskt fosfatinnehållande substrat (glycerol-2- fosfat) i närvaro av lösligt $Pb(NO_3)_2$ eller $UO_2(NO_3)_2$. (a) Pb mineraler som bildats av *Aspergillus niger* (Streck = 50 μm) (b) Pb mineraler som bildats av *Paecilomyces javanicus* (Streck= 5 μm) (c) U mineraler bildade av *A. niger* (Streck = 5 μm).

vande metod för återvinning av toxiska eller värdefulla metaller som kobolt (Co), nickel (Ni), och lantan (La). Många frilevande svampar kan bryta ner urea, vilket resulterar i betydande produktion av karbonat som fälls ut med varje mottaglig metall som finns närvarande (Figur 3).

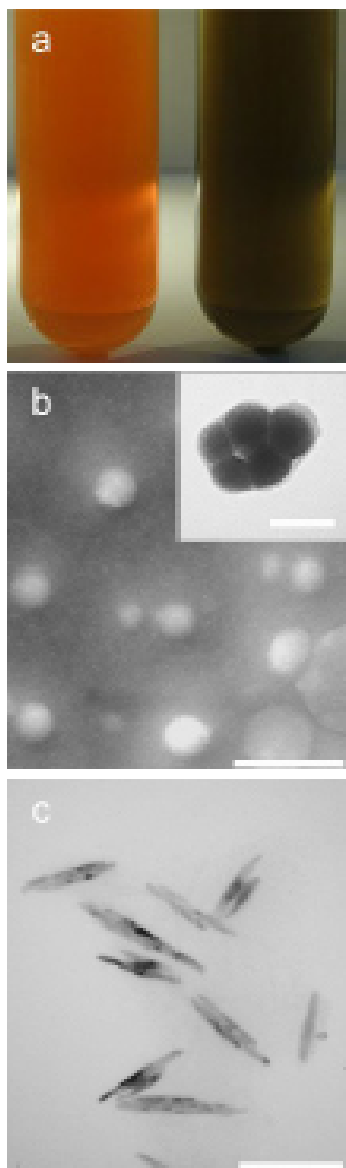
För odlade svampar har det visat sig att även vätskan som svamparna har fällningsegenskaper som gör det möjligt för metaller att återfås från en lösning i ren form. Ren otavit (kadmiumkarbonat, $CdCO_3$) fick man fram på detta sätt med en del av partiklarna i nanostorlek (Figur 4). Svampar isolerade från kalkrika jordar kunde fälla ut kalcit ($CaCO_3$) och strontiumkarbonat ($SrCO_3$), liksom olekminskit ($Sr(Sr,Ca)CO_3$) och Sr-innehållande vaterit ($(Ca_xSr_{1-x})CO_3$), vilket resulterade i ett nästan fullständigt borttagande av strontium (Sr) från lösningen. Metallkarbonater har flera industriella applikationer och används också som föregångare till viktiga metalloxider. I en fantasirik demonstration fann man att värmeinducerad nedbrytning av svampbiomassa och utfälld mangankarbonat ($MnCO_3$) resulterade i kompositmaterial av karboniserad biomassa-manganoxid som kunde användas som elektrodmaterial i superkondensatorer och litiumjonbatterier. Detta fann man hade utomordentliga elektrokemiska egenskaper i jämförelse med annat Mn-oxidmaterial som framställts utan biologiska metoder, och i litiumjonbatterier som behöll ca 90 % av sin laddningsförmåga efter 200 laddning/urladdningscykler.



FIGUR 4. Scanning elektronmikroskopiska bilder av metallkarbonat mineraler i mikro- och nanoskala, som bildats av en blandning lösliga metallklorider i ett medium med tillsats av urea som svampen *Neurospora crossa* vuxit i. (a) otavite ($CdCO_3$) (Streck = 1 μm). (b) koboltkarbonat ($CoCO_3$) (Streck = 300 nm).

Mikrober i industriproduktion

Mikro- och nanopartiklar som innehåller metaller har många olika applikationer. Användande av mikrober (t ex svampar), som omformar metaller för produktion av nanopartiklar kan ge viss kontroll över storlek, morfologi och komposition. Detta är av betydelse för produktion av nytt avancerat biomaterial med applikationer inom metall- och radionuklidsanering, metall bioåtervinning, antimikrobiell behandling (t.ex. nano-silver), solenergi, elektriska batterier och mikroelektronik. Många



FIGUR 5. Svampproduktion av metalloider i nanoskala.

(a) suspension av selen (rött) och tellur (svart) som erhållits efter reduktion av natriumselenit resp. tellurit i ett odlingsmedium där svamp vuxit
 (b) scanning elektronmikroskopisk bild av selen nanopartiklar (Streck = 500 nm). Den infällda bilden är en transmissions-elektronmikroskopisk bild av ett nanopartikelaggregat. (Streck = 200 nm).
 (c) transmissionselektronisk bild av tellurnanostavar (Streck = 400 nm).

svampar fäller ut nanoformer av metaller och halvmetaller genom biologisk reduktion av joner t.ex Ag(I) till elementärt silver Ag(0); selenat [Se(VI)] och selenit [Se(IV)] till elementärt selen [Se(O)]; tellurit [Te(IV)] till elementärt tellur [Te(O)] (Figur 5). Många av de svampbiomineraler som nämnts tidigare kan vara i nano- eller mikroskala (Figur 4 & 5), vilket ger dem ytterligare fysikaliska och kemiska egenskaper förutom sina metallegenskaper. T.ex kan svamp Mn-oxider avskilja metaller som bly (Pb), zink (Zn), kobolt (Co), nickel (Ni) och krom (Cr) och också oxidera vissa organiska föreningar. Många svampar bildar olösliga metalloxalater vid samverkan med några olika metaller och metallinnehållande mineraler, t.ex. de av Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Sr, Zn, Ni och Pb. Dessa har olika industriella användningsområden, liksom de ger en annan metallåtervinningsmekanism.

Svampar möjliggör marksanering

Som allmänt förekommande i jord och på stenar är svampar inblandade i en serie av metall- och mineraltransformationer genom mekanismer som komplexbildning, mineralupplösning och sekundära mineralformationer. Dessa mekanismer har en negativ påverkan vid t.ex. bionedbrytningen av klippor och mineralbaserade material i byggnader och kulturarv. På positiva sidan är svamparnas samspel med metaller och mineraler av stor betydelse vid biologisk marksanering, återvegetation och avgiftning efter industriella utsläpp och spillvattenströmmar. De utgör också en viktig komponent för hela den mikrobiella repertoar av mekanismer som används vid metallåtervinning och produktion av användbart biomaterial. Med växande oro över skötsel, förvaring och återförande av världens metaller och mineraltillgångar är det tydligt att svamparnas egenskaper kan utgöra möjliga användbara lösningar på ett skenbart olösligt problem.

Ytterligare läsning

Gadd G.M. (2007). Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research* **Vol 111**, pp 3-49.

Gadd G.M. (2010) Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology* **Vol 156**, pp 609 – 643.

Johnson D.B. (2014). Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology* **Vol 30**, pp 24 – 31.

Kumari D., Quian X-Y., Pan, X., Achal V., Li Q. and Gadd G.M. (2016). Microbially-induced carbonate precipitation for immobilization of toxic metals. *Advances in Applied Microbiology* **Vol 94**, pp 79-108.

Li Q., Jia Z., Csetenyi L and Gadd G.M. (2016). Fungal biomineralization of manganese as a novel source of electrochemical materials. *Current Biology* **Vol 26**, pp 950-955.

Lloyd J.R., Pearce C.I., Coker V.S., Patrick R.A.D.P., van der Laan G., Cutting R., Vaughan D.V., Paterson-Beedle M., Mikheenko I., Yong P. and Macaskie L.E. (2008). Biomineralization: linking the fossil record to production of high value functional materials. *Geobiology* **Vol 6**, pp 285-297.

Macaskie L.E., Empson R.M., Cheetham A.K., Grey C.P. and Skarnulis A.J. (1992). Uranium bioaccumulation by a *Citrobacter* sp. as a result of enzymically mediated growth of polycrystalline HUO_2PO_4 . *Science* **Vol 257**, pp 782-784.

Natural Environment Research Council (2013). Sustainable use of natural resources. <http://www.nerc.ac.uk/research/funded/programmes/minerals/science-and-implementation-plan/>

Rhee Y.J., Hillier S. and Gadd G.M. (2012). Lead transformation to pyromorphite by fungi. *Current Biology* **Vol 22**, pp 237-241.

Tackord

Vi är tacksamma för finansiellt stöd som har erhållits för viss del av den forskning som beskrivs i artikeln från "the Natural Environment Research Council" (NE/M010910/1 (TeaSe); NE/M011275/1 (COG³)). Vi tackar också för stöd från "the China Scholarship Council" för ett doktorandstipendium till Q.L. (No. 201206120066) och stöd från "the Science Foundation of the China University of Petroleum, Beijing (No. 2462017YJRC010).

Om författarna

Professor G.M. Gadd är geomikrobiolog och har mer än 40 års forskningserfarenhet från interaktioner mellan metaller, mineraler- och mikrober. För närvarande så innehar han "the Boyd Baxter Chair of Biology" och leder den geomikrobiologiska gruppen vid Universitetet i Dundee. Han har publicerat mer än 270 referegranskade artiklar och hållit mer än 270 inviterade föreläsningar i mer än 20 länder. Han var ordförande för "the British Mycological Society" och är en invald ledamot av "the Royal Society for Biology", Linnean Society, American Academy of Microbiology, Learned Society of Wales, Royal Society of Edinburgh och är ledamot av the European Academy of Microbiology.

Dr Qianwei Li kommer från Datong City i Kina och tog sin examen vid "Harbin Institute of Technology" innan hon erhöll sin doktorsexamen från Universitetet i Dundee (2016) då hon arbetade med svampanomineraler. Hon är för närvarande "Associated Professor in the China University of Petroleum, Beijing".

Dr Xinjing Liang är från Guangzhou i Kina och fick sin examen vid Beijing University of Chemical Technology. Hon erhöll en Master of Research examen vid St Andrews universitet i miljövetenskaplig biologi, varefter hon tog sin doktorexamen i Dundee (2015) där hon nu är forskningsassistent och arbetar med svampinducerade halvmetalltransformationer och biomineralisering.