

# **Mikroorganizmy — czynnikiem modyfikującym stężenie kadmu w roztworze glebowym<sup>1</sup>**

*Małgorzata Majewska, Ewa Kurek*

*Zakład Mikrobiologii Środowiskowej,  
Instytut Mikrobiologii i Biotechnologii,  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej  
ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin*

**Słowa kluczowe:** kadm, glebowe formy Cd, mobilizacja Cd, immobilizacja Cd, aktywność mikrobiologiczna

## **Wprowadzenie**

Średnia zawartość kadmu w minerałach rozproszonych w skałach mieści się w granicach  $0,03\text{--}0,22\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a w większym stężeniu występuje w zasadowych skałach magmowych oraz łupkach [20]. Ten metal ciężki może być wprowadzony do gleby z nawozami fosforowymi stosowanymi w praktyce rolniczej, z opadami tlenku kadmu ulatniającego się w procesach hutniczej przeróbki rud metali nieżelaznych (np. cynku) i z osadami ściekowymi zawierającymi go często w wysokich stężeniach [18, 20, 48]. Skażone tym metalem gleby mogą zawierać od 1 do  $1638\text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$  [19]. Choć kadm nie jest potrzebny do rozwoju roślin, to jest pobierany przez system korzeniowy i może być włączony do łańcucha pokarmowego, gdy rośliny są wykorzystywane w żywieniu ludzi i zwierząt. U ssaków efektem toksyczności Cd mogą być aberracje chromosomalne, niszczenie jąder komórkowych, zaburzenia metabolizmu wapnia i fosforu, stopniowe blokowanie funkcji nerek i wątroby oraz zmiany nowotworowe [36]. Ogólna zawartość kadmu w glebach nie jest równoznaczna z ilością tego metalu, która aktualnie może być włączona do łańcucha pokarmowego. Przybliżonych informacji na ten temat dostarcza określenie ilości kadmu w formie rozpuszczalnej oraz wymiennej, które decydują o szybkości jego migracji w profilu glebowym oraz pobieraniu przez rośliny.

---

<sup>1</sup> Praca finansowana przez KBN, projekt nr 6 P04C 045 21.

## Formy kadmu w glebie

W glebach wyróżnia się następujące formy kadmu: rozpuszczalna [4, 50], wymienna [4, 13, 50], węglanowa [13], połączona z tlenkami Mn i Fe [13, 50], skompleksowana z substancją organiczną [4, 50], wytrącona w postaci siarczków [12, 53], w siatce krystalicznej minerałów — określana też jako frakcja reszkowa [4, 13, 48, 50]. Formy te są w różnym stopniu podatne na przemieszczanie w środowisku i w różnym stopniu dostępne dla roślin.

Istnieje równowaga pomiędzy stężeniem metali zasocjowanych z fazą stałą gleby i rozpuszczonymi w roztworze glebowym. Przejście metali z fazy stałej do roztworu glebowego jest kontrolowane przez procesy sorpcji i desorpcji. Sorpcja metali w glebie może być albo **niespecyficzną** (elektrostatyczna, jonowymienna) lub **specyficzną** (chemisorpcja). W reakcjach **sorpcji elektrostatycznej** następuje wymiana między kationami a jonami uprzednio zajmującymi miejsca aktywne na powierzchni sorbentu. Wymiana ta zachodzi w ilościach równoważnych i zależy od gęstości ładunku na powierzchni sorbującej [2, 34]. Drugi typ sorpcji — **chemisorpcja** — zachodzi na powierzchni hydroksytlenków, przy krawędziach glikokrzemianowych minerałów ilastych, na powierzchni glebowej substancji organicznej, a desorpcja zachodzi z dużą trudnością z powodu tworzenia wiązań kowalencyjnych między metalem i powierzchnią sorbentu [2, 34]. W większości nieskażonych gleb około 99% zawartego w nich kadmu jest związane z fazą stałą, a tylko około 1% znajduje się w roztworze glebowym [10].

Kadm jest preferencyjnie sorbowany przez minerały węglanowe zarówno na ich powierzchni, jak również wbudowywany w ich strukturę — Cd może dyfundować w matriks  $\text{CaCO}_3$  [13, 57].

Tlenki metali (głównie Mn i Fe) są relatywnie stabilne w glebie w warunkach tlenowych, ale mogą przechodzić do roztworu w warunkach beztlenowych, gdy przyjmują elektrony pochodzące z utleniania przez mikroorganizmy substancji organicznej. Z tego względu tlenki Mn i Fe należy uwzględniać przy ocenie ryzyka wymycia metali ciężkich do wód gruntowych [57].

Substancja organiczna wykazuje powinowactwo do kationów metali z powodu deprotonizacji grup funkcyjnych, takich jak amonowe, iminowe, karboksylowe, fenolowe, hydroksylowe i sulfhydrylowe [11]. Może ona chelatować metal lub sorbować go wewnątrz frakcji humusowej.

Podczas beztlenowej mineralizacji substancji organicznej, gdy alternatywnymi akceptorami elektronów są siarczany (dysymilacyjna redukcja siarczanów), wydzielany jest  $\text{H}_2\text{S}$ , który z jonami Cd tworzy nierozpuszczalny siarczek. Jednak po podniesieniu potencjału redoks i utlenieniu  $\text{S}^{-2}$ , metal przechodzi ponownie w formę rozpuszczalną [57]. W glebach kwaśnych o pH 4,5–5,5 kadm jest bardzo mobilny [20].

Metal frakcji reszkowej jest wiązany wewnątrz siatki minerałów krzemianowych i może być dostępny tylko po ich trawieniu silnymi kwasami w podwyższonej temperaturze. Ta frakcja stanowi mniej niż 10% całkowitej puli metalu [50].

## Mikrobiologiczna mobilizacja kadmu

---

Mobilność kadmu — jak i innych metali — w glebie zależy od formy, w jakiej one występują. Fizykochemiczne właściwości roztworu glebowego, takie jak pH potencjał redoks, obecność kompleksujących organicznych i nieorganicznych anionów, siła jonowa oraz ich interakcja z powierzchnią fazy stałej gleby, wpływają na formy Cd występującego w glebie. Aktywność mikroorganizmów zasiedlających glebę w istotny sposób wpływa na te właściwości [14, 25].

Badania Browna i in. [7] wykazały, że sorpcja kadmu do skał wulkanicznych była obniżana w obecności namnażających się mikroorganizmów. Pobieranie tego metalu z osadów ściekowych przez rośliny i inne organizmy glebowe może być zwiększone w obecności drobnoustrojów. Mikroorganizmy, metabolizując związki organiczne, produkują CO<sub>2</sub> oraz kwasy organiczne, które zakwaszają środowisko [7, 52], a przez to zwiększają ruchliwość Cd.

Szczególną rolę w uruchamianiu Cd mają mikroorganizmy zasiedlające strefę korzeniową roślin. Obecność węglowodanów sprzyja mikrobiologicznej produkcji kwasów organicznych o niskiej masie cząsteczkowej. Ilość produkowanych w ryzosferze kwasów organicznych zależy od gatunku, a nawet szczepu mikroorganizmu. W strefie korzeniowej trawy *Lolium perenne* L. stwierdzono zwiększoną (w porównaniu ze sterylą hodowlą) 10-krotnie produkcję kwasów organicznych po wprowadzeniu do gleby *Penicillium rubrum* STOLL, 25-krotnie po dodaniu *Fusarium oxysporum* SCHLECHT. i aż 34-krotnie w przypadku obecności *Penicillium notatum* WESTLING. Bakterie produkujące kwasy mogą stanowić od 5% do 32% ogólnej liczebności bakterii zasiedlających ryzosferę [33]. Kwasy te nie tylko obniżają pH, ale mogą także tworzyć z kadmem rozpuszczalne kompleksy. Krishnamurti i in. [26] obserwowali wzrost uwalniania Cd zaadsorbowanego przez glebę w obecności niskocząsteczkowych kwasów organicznych w ciągu pierwszych dwóch godzin doświadczenia, a następnie spadek jego mobilności. Prawdopodobnie kwasy organiczne ulegały mikrobiologicznej degradacji, a jony Cd<sup>+2</sup> były ponownie adsorbowane na ujemnie naładowanych cząstkach gleby. Przypuszczenie to potwierdzają obserwacje, że odnawianie co dwie godziny puli kwasów organicznych powodowało uwalnianie Cd do roztworu glebowego, a wprowadzone do gleby kwasy octowy, cytrynowy, fumarowy tworzyły rozpuszczalne kompleksy z jonami Cd<sup>+2</sup> [26].

Innym, ale równie ważnym, czynnikiem zwiększającym mobilność kadmu oraz innych metali jest aktywność bakterii siarkowych (*Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Sulfolobus*). Zmiany stanu utlenienia siarki (S<sup>-2</sup> → SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) powodują zwiększenie ruchliwości metali. Końcowy produkt utleniania, jakim jest kwas siarkowy, mobilizuje metal z fazy stałej do roztworu. Te procesy zachodzące spontanicznie w przyrodzie często stają się problemem na obszarach zanieczyszczonych. Wykazano, że zespół bakterii siarkowych naturalnie występujących w środowisku jest w stanie obniżyć pH nawet o 3–4 jednostki [44, 55].

Badania Seidela i in. [44] wykazały, że zakwaszenie gleby powstające w wyniku procesów naturalnych jest wydajniejsze w uruchamianiu Cd oraz innych metali z fazy stałej niż traktowanie gleby kwasami mineralnymi. Utlenianie elementarnej siarki przez rodzime mikroorganizmy glebowe do kwasu siarkowego uruchamiało aż 74% Cd zawartego w glebie i było o wiele skuteczniejsze niż wymywanie kadmu roztworem kwasu.

*Thiobacillus ferrooxidans* uzyskuje energię z utleniania żelaza (II) i zredukowanych związków siarki. Może więc rozpuszczać zarówno zawierające żelazo, jak też wolne od żelaza siarczki, takie jak CdS, ZnS, NiS, CoS, CuS i Cu<sub>2</sub>S [42].

Na mobilność kadmu i prawdopodobnie jego biodostępność wpływają związki kompleksujące, syntetyzowane i wydzielane do podłoża przez bakterie i rośliny. Fe (III) jest pobierane przez rośliny zbożowe jako rozpuszczalny kompleks Fe<sup>III</sup>-fitometalofofor. Zaobserwowano, że także kompleks Zn-fitometalofofor jest pobierany przez korzenie kukurydzy, co wskazuje, że miejsca wiążące na błonie komórek korzenia tej rośliny nie są wysoce specyficzne dla kompleksów Fe<sup>III</sup>-fitometalofofor. Prawdopodobnie również Cd może wchodzić do komórki poprzez ten mechanizm, jakkolwiek nie ma opublikowanego dowodu popierającego taką możliwość [51].

Gilis i in. [16] wykazali, że siderofofor (alcaligin E), produkowany przez oporny na metale ciężkie szczep *Alcaligenes eutrophus* CH34, modyfikował krystaliczną strukturę CdHPO<sub>4</sub> i tworzył kompleks z kationami Cd. Kompleks siderofofor-Cd, jak wnioskują autorzy, ulegając dysocjacji (alcaligin E-Cd ↔ alcaligin E + Cd<sup>+2</sup>), zwiększała pulę wolnych kationów Cd.

Mikroorganizmy produkują również wiele innych związków wpływających na mobilność metali. *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027 produkuje monoramnolipid (biosurfaktant), który tworzy stabilny, rozpuszczalny w wodzie kompleks z Cd. W obecności ramnolipidu w fazie wodnej pozostaje 88–97% kadmu [17]. Stabilny kompleks kadm-biosurfaktant może łatwo ulegać przemieszczaniu w profilu glebowym i docierać do wód gruntowych. Jednak dostępność kadmu dla roślin w takiej formie jest prawdopodobnie ograniczona.

Mikroorganizmy mogą również wpływać na mobilność metali poprzez modyfikowanie glebowej substancji organicznej. Substancja organiczna o szerokim stosunku C : N zawiera frakcję rozpuszczalną, która — kompleksując jony Cd<sup>+2</sup> — zwiększa ich mobilność [41]. Wzrost pH gleby sprzyja na ogół immobilizacji kationów metali. Obserwuje się jednak sytuacje, gdy ruchliwość Cd w glebie wzrasta po podniesieniu pH. Jest to spowodowane tworzeniem ruchliwych metaloorganicznych kompleksów z rozpuszczoną w tych warunkach glebową substancją organiczną, która w wyższym pH nie ulega tak silnej protonizacji, jak przy niskim pH gleby [21].

## Mikrobiologiczna immobilizacja kadmu

---

### Wiązanie kadmu przez osłony komórkowe

Mikroorganizmy ze względu na wysoki stosunek powierzchni do objętości mają duże zdolności sorpcyjne. Gromadzenie metali na powierzchni komórek wiąże się głównie z kompleksującymi właściwościami polimerów ściany komórkowej. Skład grzybowej ściany komórkowej zależy od gatunku [1, 46]. Z tego względu obserwuje się istotne różnice w powinowactwie do metali między gatunkami, szczepami, a nawet typami komórek tych samych organizmów [35, 56], wynikające z odmienności oraz ilości grup funkcyjnych, a także rozkładu ładunku na ich powierzchni. *Allomyces macrogynus* BUTLER ma ścianę komórkową zdominowaną przez chitynę, *Mucor rouxii* CALMETTE zawiera głównie chitozan, u drożdży zaś polimery te stanowią tylko 1% ściany komórkowej [3]. Cd może być wiązany do ujemnie naładowanych miejsc w chitynie, celulozie czy melaninie wchodzących w skład ściany komórkowej [15]. Ściana komórkowa drożdży wiąże metal przez fosfomannany oraz grupy karboksylowe w białkach powierzchniowych [9]. Osłony bakteryjne również nie są strukturami jednorodnymi. Ścianę komórkową bakterii Gram-dodatnich stanowi wielowarstwowa mureina (peptydoglikan) połączona z kwasami tejchojowymi i tejchuronowymi, a u bakterii Gram-ujemnych jest ona pojedyncza lub najwyżej potrójna, otoczona dodatkową strukturą — błoną zewnętrzną [32, 47]. Otoczką (egzopolisacharyd), zewnątrzkomórkowa substancja śluzowa, składająca się głównie z cukrów obojętnych, zawiera również pewien procent aminocukrów oraz kwasów uronowych [30, 32, 43]. Osłony bakteryjne mają charakter anionowy i łatwo wiążą kationy metali. Kwasy tejchojowe i tejchuronowe wiążą metale dwuwartościowe przez grupy  $\text{COO}^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ , peptydoglikan poprzez grupy karboksylowe oraz aminowe, a ładunek ujemny otoczek pochodzi głównie od grup fosforanowych kwasów uronowych [23, 32, 47].

Badania Schlekata i in. [43] wykazały, że bakteryjny egzopolisacharyd (EPS) ma wysokie powinowactwo do kadmu, gdyż ponad 90% jonów  $\text{Cd}^{+2}$  zostało usuniętych z roztworu w jego obecności. Loaëc i in. [30] wykazali, że sorpcja Cd na EPS *Alteromonas macleodii* subsp. *fijiensis* podnosiła się ze wzrostem początkowego stężenia tego metalu tak długo, aż miejsca wiążące uległy wysyceniu. Walker i in. [47] dowiedli, że Gram-dodatnia bakteria *Bacillus subtilis* wiąże 2–4 razy więcej kationów metalu niż Gram-ujemna *Escherichia coli*. Fakt ten prawdopodobnie jest spowodowany większą gęstością ładunku na peptydoglikanie i większą ilością samego peptydoglikanu w ścianie komórkowej *B. subtilis*. U *E. coli* metale są wiązane przez polarne, anionowe fragmenty fosfolipidów oraz kwasowe grupy polipeptydów w błonie zewnętrznej [9]. Zmodyfikowane genetycznie komórki *Escherichia coli* zawierające w błonie zewnętrznej peptydy bogate w histydynę lub cysteinę intensywniej wiązały Cd w porównaniu ze szczepem dzikim [24]. Również komórki *E. coli* TB1, zawierające peryplazmatyczne białko z wbudowanym peptydem wiążącym metal [39], oraz rekombinowa-

ne szczepy *Staphylococcus xylosus* i *Staphylococcus carnosus*, posiadające na swojej powierzchni białko zawierające hisdydynamę, wiązały istotnie więcej jonów kadmu niż szczepy niemodyfikowane [40].

Większość mikroorganizmów zasiedlających agregaty glebowe jest w bezpośrednim kontakcie z minerałami ilastymi, a przez to mogą zmieniać ich powierzchnię sorpcyjną [35]. Ilość Cd związanego przez mieszaninę iltu (montmorylonit lub kaolinit) z osłonami komórkowymi *E. coli* lub ścianami komórkowymi *B. subtilis* była wyższa niż przez sam ilt, chociaż nie stanowiła sumy ilości kadmu sorbowanego przez pojedyncze składniki mieszaniny. Sugeruje to, że bakteryjne struktury powierzchniowe interagując z minerałami ilastymi mogą istotnie zmieniać pojemność sorpcyjną gleby [47].

Mikroorganizmy pełnią ważną rolę w dystrybucji metali zarówno przy niskim, jak i obojętnym odczynie gleby. Morley i in. [35] wykazali, że wychwytywanie jonów metali z roztworu glebowego przez grzyby może mieć istotne znaczenie w kwaśnych glebach (pH < 5), gdzie są one głównym składnikiem glebowej biomasy mikrobiologicznej. Grzyby mogą mieć również duże znaczenie w immobilizacji Cd w wypadku postępującego zakwaszenia gleby sprzyjającego rozpuszczaniu mineralnych związków metali. Wykazano, że przy pH 4 grzybnia zimmobilizowała 5% ogólnej ilości kadmu wprowadzonego do roztworu, przy pH 7 zaś mniej niż 1% [25]. Również w badaniach Blaude'a i in. [5] stwierdzono, że grzybnia *Paxillus involutus* (BATSCH: FR) FR. sorbuje większe ilości kadmu przy pH 4,5 niż przy pH 7.

Obliczenia przeprowadzone przez Krantz-Rülckera i in. [25] wskazują, że mimo wysokiego powinowactwa jonów metali do grzybni frakcja metalu zimmobilizowanego przez grzyby w hipotetycznym układzie glebowym o neutralnym pH byłaby nieistotna. Stwierdzono zmiany stosunku liczebności bakterii do grzybów w glebie w miarę podnoszenia pH oraz wzrost akumulacji kadmu przez bakterie, co sugeruje ich większą rolę w unieruchamianiu metali w glebie o neutralnym niż niskim pH [29]. *Pseudomonas putida* wiązał około 20% kadmu z roztworu o pH 6,7, a grzyb *Trichoderma harzianum* RIFAI przy tym samym pH o połowę mniej [28]. Obserwowano również wzrost biosorpcji Cd przez biomasę *Actinomyces* wraz ze wzrostem pH. Przy wartości pH 7,5 Cd był usuwany z roztworu w blisko 100% [23].

### Wewnątrzkomórkowe gromadzenie kadmu

Innym sposobem immobilizacji toksycznych metali przez mikroorganizmy jest ich gromadzenie we wnętrzu komórki. Proces ten wymaga systemu aktywnego ich transportu przez błonę cytoplazmatyczną. Transport taki jest procesem zależnym od metabolizmu. Wykazano, że w niskiej temperaturze obniżała się akumulacja <sup>109</sup>Cd oraz jego dystrybucja pomiędzy różne organelle komórkowe [5], a wzrost temperatury w granicach fizjologicznych podnosił aktywność metaboliczną komórek, zwiększając również immobilizację metalu [8]. Aktywne metabolicznie grzybnie *Mortie-*

*rella isabellina* OUDEN. [25] oraz *Fusarium* spp. [37] akumulowały istotnie więcej jonów kadmu niż grzybnie głodzone.

Pobrane przez komórki jony metali mogą być unieruchamiane przez białka funkcjonalnie podobne do zwierzęcych metalotionein. *Schizosaccharomyces pombe* jest grzybem syntetyzującym fitochelatyny zbudowane z powtarzających się jednostek (Glu-Cys)<sub>n</sub>-Gly. Wielocysteinowe metalotioneiny, jak również fitochelatyny immobilizują metal poprzez tworzenie wiązań tiolowych z kationem metalu [38].

Badania Boswella i in. [6] wykazały, że Cd wewnątrzkomórkowy może być depozytowany w granulach zawierających fosforan kadmu oraz innych dwuwartościowych metali. Szczep *E. coli* syntetyzujący polifosfatazę degradował nagromadzone polifosforany i następowała precypitacja kadmu wewnątrz komórki jako fosforanu [22].

### Pozakomórkowa precypitacja kadmu

Unieruchamianie kadmu może również polegać na wiązaniu go z zewnątrzkomórkowymi metabolitami białkowymi. Dodanie kadmu do płynu uzyskanego po hodowli szczepu *Arhtrobakter* sp. sterylizowanego metodą filtracji powodowało wytrącenie precypitatu. Jego analiza wykazała, że jest to białko o masie 42600 Da ze zdolnością do immobilizacji  $0,364 \mu\text{g Cd} \cdot \text{mg}^{-1}$  suchej masy [27]. Cunningham i in. [12] stwierdzili, że ilość pozakomórkowych produktów białkowych ekstrahowana z hodowli *Clostridium thermoaceticum* traktowanych kadmem była dwa razy większa niż z hodowli bez kadmu.

Inną drogą unieruchamiania kadmu jest konwersja jego rozpuszczalnych form do siarczków lub fosforanów. Szczep *Citrobacter* izolowany z zanieczyszczonych gleb uwalniał nieorganiczny fosforan ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ze związków organicznych (z udziałem kwaśnej fosfatazy), który precypitował jako fosforan kadmu [31]. W wyniku aktywności bakterii redukujących siarczany (*Desulfovibrio*, *Desulfomonas*) powstający  $\text{H}_2\text{S}$  może reagować z kadmem i precypitować w postaci CdS. Proces redukcji siarczanów wiąże się też z podnoszeniem pH w otoczeniu bakterii. Dlatego obok powstającego  $\text{H}_2\text{S}$  również ten czynnik może mieć wpływ na efektywniejszą precypitację kadmu w postaci nierozpuszczalnych osadów [53].

White i in. [54] stwierdzili, że wyizolowana z naturalnych osadów mieszana kultura bakterii redukujących  $\text{SO}_4^{2-}$  produkowała znaczne ilości białek i polisacharydów, które nie występowały w hodowli czystej kultury *Desulfotomaculum* sp. Czysta kultura unieruchamiała tylko 25–30% ilości Cd zimmobilizowanego przez mieszaną kulturę. Fakt ten może sugerować, że mobilność Cd w tym wypadku była kontrolowana przez dwa procesy: precypitację CdS oraz wiązanie przez zewnątrzkomórkowe polimery.

Ilość jonów siarczkowych powstająca w hodowli *Clostridium thermoaceticum* traktowanych kadmem była 4 razy większa niż w kontroli bez kadmu [12]. Tworzenie zewnątrzkomórkowego precypitatu CdS było obserwowane również w hodowlach *Klebsiella planticola* Cd-1 [45] i *Pseudomonas aeruginosa* [49].

## Podsumowanie

Stężenie kadmu w roztworze glebowym jest wypadkową procesów mobilizujących metal z fazy stałej gleby i immobilizujących ten metal z roztworu glebowego. Mobilizacja kadmu zależy w dużym stopniu od aktywności mikroorganizmów modyfikujących środowisko glebowe w wyniku produkcji CO<sub>2</sub>, kwasów organicznych i nieorganicznych oraz związków kompleksujących powstających w wyniku metabolizmu i modyfikacji glebowej substancji organicznej. Immobilizacja metali przez komórki mikroorganizmów może opierać się na ich wiązaniu z osłonami komórkowymi, gromadzeniu wewnątrzkomórkowym, tworzeniu nierozpuszczalnych kompleksów metali z metabolitami pozakomórkowymi oraz precypitacji w postaci siarczków i fosforanów.

## Literatura

- [1] Ahrazem O., Gomez-Miranda B., Prieto A., Barasoín I., Bernabé M., Leal J.A. 1999. Structural characterization of a cell wall polysaccharide from *Penicillium vermoesonii*: chemotaxonomic application. *Can. J. Bot.* 77: 961–968.
- [2] Anielak A.M. 2000. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa: 107–108.
- [3] Arons J.M. 1965. The cell wall. W: *The Fungi*, tom I: *The Fungal Cell*. G.C. Ainsworth, A.S. Sussman (red.), Academic Press, New York and London: 58–59.
- [4] Asami T., Kubota M., Orikasa K. 1995. Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead and copper in unpolluted and polluted soils. *Water Air Soil Pollut.* 83: 187–194.
- [5] Blaude D., Botton B., Chalot M. 2000. Cadmium uptake and subcellular compartmentation in the ectomycorrhizal fungus *Paxillus involutus*. *Microbiology* 146: 1109–1117.
- [6] Boswell C.D., Dick R., Macaskie L.E. 1999. The effect of heavy metals and other environmental conditions on the anaerobic phosphate metabolism of *Acinetobacter johnsonii*. *Microbiology* 145: 1711–1720.
- [7] Brown R.L., Bowman R.S., Kieft T.L. 1994. Microbial effect on nickel and cadmium sorption and transport in volcanic tuff. *J. Environ. Qual.* 23: 723–729.
- [8] Chan P., Ting Y.P. 1995. Effect of heavy metals uptake on the electrokinetic properties of *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Letters* 17: 107–112.
- [9] Chmiel A. 1998. *Biotechnologia. Podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*. PWN, Warszawa: 228–230.
- [10] Christensen T. H., Huang P. M. 1999. Solid phase cadmium and the reactions of aqueous cadmium with soil surfaces. W: *Cadmium in soils and plants*. M.J. McLaughlin, B.R. Singh (red.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, The Netherlands: 65–96.
- [11] Cornejo J., Hermosín M.C. 1996. Interaction of humic substances and soil clay. W: *Humic substances in terrestrial ecosystems*. A. Piccolo (red.), Elsevier Science: 595–624.
- [12] Cunningham D.P., Jr Lundie L.L. 1993. Precipitation of cadmium by *Clostridium thermoaceticum*. *Appl Environ. Microbiol.* 59: 7–14.
- [13] Curtis P.J. 1994. Release of metals from a Cd-contaminated streambed in response to experimental acidification and neutralization. *Water Resources Research* 30: 3449–3454.
- [14] Ernst W.H. 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plant. *Appl. Geochem.* 11: 163–167.

- [15] Galli U., Schuepp H., Brunold C. 1994. Heavy metal binding by mycorrhizal fungi. *Physiol. Plant.* 92: 364–368.
- [16] Gilis A., Corbisier P., Baeyens W., Taghavi S., Mergeay M., Mergeay M., van der Lelie M. 1998. Effect of the siderophores alcaligin E on the bioavailability of Cd to *Alcaligenes eutrophus* CH34. *J. Inds Microbiol. Biotech.* 20: 61–68.
- [17] Herman D.C., Artiola J.F., Miller R.M. 1995. Removal of cadmium, lead and zinc from soil by rhamnolipid biosurfactant. *Environ. Sci. Technol.* 29: 2280–2285.
- [18] Jeng A.S., Sing B.R. 1995. Cadmium status of soils and plant from a long-term fertility experiment in southeast Norway. *Plant Soil* 175: 67–74.
- [19] Jopony M., Young S.D. 1994. The soil: solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45: 59–70.
- [20] Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN wydanie II, Warszawa: 156–170.
- [21] Kalbitz K., Wennrich R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment* 209: 27–39.
- [22] Keasling J.D., Hupf G.A. 1996. Genetic manipulation of polyphosphate metabolism affects cadmium tolerance in *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 743–746.
- [23] Kefala M.I., Zouboulis A.I., Matis K.A. 1999. Biosorption of cadmium ions by *Actinomyces* and separation by flotation. *Environ. Poll.* 104: 283–293.
- [24] Kotrba P., Dolečková L., De Lorenzo V., Ruml T. 1999. Enhanced bioaccumulation of heavy metal ions by bacterial cells due to surface display of short metal binding peptides. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 1092–1098.
- [25] Krantz-Rülcker C., Allard B., Schnürer A.B. 1996. Adsorption of IIB-metals by three common soil fungi — comparison and assessment of importance for metal distribution in natural soil systems. *Soil. Biol. Bioch.* 28: 967–975.
- [26] Krishnamurti G.S.R., Cieslinski G., Huang P.M., Van Rees K.C.J. 1997. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: implication in cadmium availability. *J. Environ. Qual.* 26: 271–277.
- [27] Kurek E., Francis J.A., Bollag J.-M. 1991. Immobilization of cadmium by microbial extracellular products. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21: 106–111.
- [28] Ledin M., Krantz-Rülcker C., Allard B. 1996. Zn, Cd and Hg accumulation by microorganisms, organic and inorganic soil component in multi-compartment systems. *Soil Biol. Biochem.* 28: 791–799.
- [29] Ledin M., Krantz-Rülcker C., Allard B. 1999. Microorganisms as metal sorbent: comparison with other soil constituents in multi-compartment systems. *Soil Biol. Biochem.* 31: 1639–1648.
- [30] Loaëc M., Olier R., Guezennec A. 1997. Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide. *Wat. Res.* 31: 1171–1179.
- [31] Macaskie L.E., Dean A.C.R., Cheetham A.K., Jakeman R.J.B., Skarnulis A.J. 1987. Cadmium accumulation by a *Citrobacter* sp.: the chemical nature of the accumulated metal precipitate and its location on the bacterial cells. *J. Gen. Microbiol.* 133: 539–544.
- [32] Markiewicz Z. 1993. Struktura i funkcja osłon bakteryjnych. PWN Warszawa.
- [33] Marschner H. 1998. Soil-Root interface: Biological and biochemical processes. Soil chemistry and ecosystem health. Special Publication no 52 Soil Science of America: 191–231.
- [34] McBride M.B. 1991. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. W: Interaction at the soil colloid - soil solution interface. G.H. Bolt et al. (red.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, the Netherlands: 149–174.

- [35] Morley G.F., Gadd G.M. 1995. Sorption of toxic metals by fungi and clay mineral. *Mycol. Res.* 99: 1429–1438.
- [36] Newhook R., Long G., Meek M.E., Liteplo R.G., Chan P., Argo J., Dorner W. 1994. Cadmium and its compounds: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Environ. Carcino. Ecotox. Revs.* C12(2): 195–217.
- [37] Ngu M., Moyar E., Magan N. 1998. Tolerance and uptake of cadmium, arsenic and lead by *Fusarium* pathogens of cereals. *International Biodeterioration and Biodegradation* 42: 55–62.
- [38] Ow D.W. 1996. Heavy metals tolerance genes: prospective tools for bioremediation. *Resources, Conservation and Recycling* 18: 135–149.
- [39] Pazirandeh M., Wells B.M., Ryan R.L. 1998. Development of bacterium-based heavy metal biosorbents: enhanced uptake of cadmium and mercury by *Escherichia coli* expressing a metal binding motif. *Appl. Environ. Microbiol.* 64: 4068–4072.
- [40] Samuelson P., Wernérus H., Svedberg M., Ståhl S. 2000. Staphylococcal surface display of metal binding polyhistidyl peptidyls. *Appl. Environ. Microbiol.* 66: 1243–1248.
- [41] Sánchez-Martín M.J., Sánchez-Camazano M. 1993. Adsorption and mobility of cadmium in natural, uncultivated soils. *J. Environ. Qual.* 22: 737–742.
- [42] Schippers A., Sand W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulphides and sulfur. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 319–321.
- [43] Schlekot C.E., Decho A.W., Chandler G.T. 1998. Sorption of cadmium to bacterial extracellular polymeric sediment coatings under estuarine conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 1867–1874.
- [44] Seidel H., Ondruschka J., Morgenstern P., Stottmeister U. 1998. Bioleaching of heavy metals from contaminated aquatic sediments using indigenous sulfur-oxidizing bacteria: a feasibility study. *Water Sci. Technol.* 37(6–7): 387–394.
- [45] Sharma P.K., Balkwill D.L., Frenkel A., 2000. Vairavamurthy M.A. A new *Klebsiella planticola* (Cd-1) grows anaerobically at high cadmium concentrations and precipitates cadmium sulfide. *Appl. Environ. Microbiol.* 66: 3083–3087.
- [46] Sivan A., Chet I. 1989. Cell wall composition of *Fusarium oxysporum*. *Soil Biol. Biochem.* 21:869–871.
- [47] Walker S.G., Flemming C.A., Ferris F.G., Beveridge T.J., Bailey G.W. 1989. Physico-chemical interaction of *Escherichia coli* cell envelopes and *Bacillus subtilis* cell walls with two clay and ability of the composite to immobilize heavy metals from solution. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 2976–2984.
- [48] Walter I., Cuevas G. 1999. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *The Science of the Total Environment* 226: 113–119.
- [49] Wang C.L., Michels P.C., Dawson S.C., Kitisakkul S., Baross J.A., Keasling J.D., Clark D.S. 1997. Cadmium removal by a new strain of *Pseudomonas aeruginosa* in aerobic culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 63: 4075–4078.
- [50] Wasay S.A., Barrington S., Tokunaga S. 1998. Retention form of heavy metals in three polluted soils. *J. Soil Contamination* 7: 103–119.
- [51] Welch R.M., Norvell W.A. 1999. Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plant. W: Cadmium in soils and plants. M.J. McLaughlin, B.R. Singh (red.), Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, The Netherlands: 124–150.
- [52] Wen X., Allen H.E. 1999. Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *The Science of the Total Environment* 227: 101–108.

- [53] White C., Gadd G.M. 1996. Mixed sulphate-reducing bacterial cultures for bioprecipitation of toxic metals: factorial and response-surface analysis of the effects of dilution rate, sulphate and substrate concentration. *Microbiology* 142: 2197–2205.
- [54] White C., Gadd G.M. 1998. Accumulation and effects of cadmium on sulphate-reducing bacterial biofilms. *Microbiology* 144: 1407–1415.
- [55] White C., Sharman A.K., Gadd G.M. 1998. An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals. *Nature Biotechnology* 16: 572–575.
- [56] Yin P., Yu Q., Jin B., Ling Z. 1999. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. *Wat. Res.* 33: 1960–1963.
- [57] Yong R.N., Mohamed A.M.O., Warkentin B.P. 1992. Principles of contaminant transport in soil. Elsevier, New York.

## **Microorganisms — a factor affecting cadmium concentration in soil solution**

---

**Key words:** cadmium, cadmium forms in soil, cadmium mobilization, cadmium immobilization, biosorption, microbial activity

### Summary

The amounts of cadmium in soil solution are a resultant of its mobilization from the soil solid phase and its immobilization from the soil solution. Microbial soil activity markedly affects both of these processes. Microorganisms influence cadmium mobilization throughout the modification of environmental conditions. This includes production of CO<sub>2</sub>, organic and inorganic acids, formation of soluble complexes of metal with chelates, which can be microbial metabolites or products of microbial transformation of the soil organic matter. Microbially mediated immobilization of cadmium from the soil solution can involve binding of metal by cell envelopes, its intracellular accumulation, formation of insoluble Cd complexes with extracellular biopolimeres, or precipitation of cation with microbially produced inorganic anions, such as sulphides and phosphates.

Wynagrodzenie autorskie sfinansowane zostało przez Stowarzyszenie Zbiorowego Zarządania Prawami Autorskimi Twórców Dzieł Naukowych i Technicznych KOPIPOL z siedzibą w Kielcach z opłat uzyskanych na podstawie art. 20 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.