

**SYANOREMEDIAATIO – SYANOBAKTEERIT  
RASKASMETALLIEN KIERRÄTYKSESSÄ**

TkK-tutkielma  
Turun yliopisto  
Bioteknologian laitos  
Biotekniikka  
Joulukuu 2024  
Tiila Peurala

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

TURUN YLIOPISTO

Bioteknologian laitos

TIILA PEURALA: Syanoremediaatio – syanobakteerit raskasmetallien kierrätyksessä

Tutkielma, 22 s.

Biotekniikka

Joulukuu 2024

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

-----

Syanoremediaatio on menetelmä, jossa syanobakteereja hyödynnetään raskasmetallien poistamiseen saastuneista ympäristöistä, kuten jätevesistä ja teollisuuden saastuttamilta alueilta. Tämän tutkielman tavoitteena on tarkastella syanobakteerien käyttöä raskasmetallien kerääjinä sekä tutkia mahdollisuuksia hyödyntää kerättyjä raskasmetalleja uudelleen nanoteknologian sovelluksissa, edistäen samalla kiertotaloutta. Tutkielma käsittelee syanobakteerien ominaisuuksia ja sitä, miksi ne sitovat tehokkaasti metallikationiineja. Tutkielmassa käydään läpi raskasmetallien sitomisen mekanismeja, metallinanopartikkeleiden synteisiä sekä metallien jatkokäyttöä.

Syanobakteerit ovat tehokkaita raskasmetallien poistajia, sillä niiden soluseinän negatiivisesti varautuneet ryhmät ja eksopolysakkaridit sitovat metalli-ioneja. Tämä toiminta perustuu biosorptioon ja bioakkumulaatioon. Lisäksi syanobakteerit kestävät äärimmäisiä ympäristöolosuhteita, mikä tekee niistä joustavan ja kestävä vaihtoehdon puhdistusprosesseihin. Syanoremediaatiolla kerätyt raskasmetallit voidaan hyödyntää metallinanopartikkeleiden sovelluksissa, mikä tukee kiertotaloutta. Lääketieteessä metallinanopartikkeleita voidaan hyödyntää esimerkiksi antimikrobisina aineina ja syövän torjunnassa. Ympäristönsuojelussa metallinanopartikkelit soveltuvat saasteiden, kuten haitallisten väriaineiden puhdistukseen sekä jätevesien käsittelyyn. Teollisuudessa niitä voidaan käyttää katalyytteinä sekä antibakteerisissa ja ultraviolettisäteilyä kestävässä materiaaleissa. Bioteknologian alalla metallinanopartikkelit ovat hyödyllisiä muun muassa biosensoreissa, diagnostiikassa ja antimikrobisina pinnoitteina.

Syanoremediaation soveltaminen on kuitenkin vielä tutkimus- ja kehitysvaiheessa, eikä menetelmää ole laajamittaisesti otettu käyttöön teollisessa mittakaavassa. Syanoremediaatio edistää sekä ympäristön että talouden kestävyttä, ja vähentää raskasmetallien haitallisia vaikutuksia ekosysteemeissä. Menetelmän tulevaisuudennäkymät ovat lupaavat, ja tutkimus- ja kehitystyö voivat edelleen parantaa sen tehokkuutta sekä sovellettavuutta.

Asiasanat: syanoremediaatio, syanobakteerit, raskasmetallit, eksopolysakkaridit, biosorptio, bioakkumulaatio, metallinanopartikkelit, nanoteknologia, kiertotalous.

## Sisällysluettelo

<i>1 Johdanto</i> .....	2
<i>2 Syanobakteerit raskasmetallien poistajina</i> .....	3
2.1 Raskasmetallien ja ravinteiden talteenotto kestäväällä tavalla .....	3
2.2 Syanobakteerien ominaisuudet .....	5
2.3 Syanobakteerien eksopolysakkaridit.....	5
<i>3 Raskasmetallien poistoprosessit syanobakteerien avulla</i> .....	7
3.1 Raskasmetallien poistomekanismit.....	7
3.2 ROS:n muodostuminen syanobakteerisolussa.....	9
3.3 Veden ja jäteveden puhdistus syanobakteereilla.....	10
3.4 Syanobakteerilajien teho yleisimpien raskasmetallien poistossa.....	11
<i>4 Metallinanopartikkelien synteesi ja sovelluskohteet</i> .....	13
4.1 Fykonanoteknologia .....	13
4.3 Lääketieteen sovellukset .....	14
4.4 Ympäristönsuojelun sovellukset .....	14
4.5 Teollisuuden sovellukset .....	15
4.6 Bioteknologian sovellukset .....	15
<i>5 Tulevaisuuden kehitysnäkymät</i> .....	16
<i>6 Johtopäätökset</i> .....	17
<i>7 Lähteet</i> .....	18

# 1 Johdanto

Raskasmetallit kuten kadmium (Cd), kromi (Cr), kupari (Cu), lyijy (Pb), elohopea (Hg), nikkeli (Ni), seleeni (Se) ja sinkki (Zn), ovat ympäristössä yleisesti esiintyviä alkuaineita, joiden pitoisuudet vaihtelevat alueellisen geologian mukaan. Kaivostoiminta, teollisuus ja kaupunkialueiden valumat lisäävät näiden metallien pitoisuuksia ekosysteemeissä, joissa ne eivät luonnollisesti esiintyisi. Raskasmetallit kulkeutuvat helposti veteen, maaperään ja ilmaan, eikä niiden saastuttamia vesistöjä ole aina helppoa havaita ilman tarkkoja mittauksia. Suurina pitoisuuksina raskasmetallit ovat myrkyllisiä ja ne vaikuttavat vesieliöiden selviytymiseen, lisääntymiseen ja käyttäytymiseen. Raskasmetallien poistaminen ympäristöstä onkin tärkeää. (Shaw-Allen ja Surter II 2015.)

Raskasmetallien talteenotto ja uudelleenkäyttö antavat teollisuudelle taloudellisia mahdollisuuksia kiertotalouden periaatteiden mukaisesti. Kiertotalouden soveltaminen raskasmetallien hyödyntämisessä tehostaa resurssien käyttöä ja jätteiden minimointia, jotka ovat keskeisiä ympäristön kestävyuden edistämässä. Kiertotalouden periaatteiden mukaisesti luodaan suljettuja järjestelmiä, joissa materiaalien käyttö optimoidaan ja jätteet hyödynnetään uusina resursseina. Esimerkiksi raskasmetallien saastuttamat jätevedet voidaan käsitellä niin, että niistä saadaan talteen arvokkaita metalleja, jotka voidaan käyttää uudelleen teollisuusprosesseissa. (Ciani ja Adessi 2023.)

Syanoremediaatio on prosessi, jossa syanobakteereja käytetään raskasmetallien poistamiseen saastuneista ympäristöistä. Tämä tekee siitä keskeisen osan kiertotaloutta, sillä syanobakteerit sitovat tehokkaasti raskasmetalleja ja muodostavat metallirikkaita biomassoja, joista metallit voidaan talteenoton jälkeen hyödyntää esimerkiksi nanoteknologian sovelluksissa. Kiertotalouden näkökulmasta syanobakteerien erityinen etu on niiden kyky tuottaa arvokkaita biomassoja bioremediaation sivutuotteena. Näitä biomassoja voidaan edelleen hyödyntää nanomateriaalien valmistuksessa, lannoitteina tai biopolttoaineiden, kuten bioetanolin ja biokaasun, tuotannossa. Syanoremediaation avulla raskasmetallit voidaan siis poistaa ympäristöstä samalla, kun syanobakteerien tuottamat materiaalit ja biomassat luovat lisäarvoa, parantaen prosessin taloudellista ja ympäristöllistä kestävyttä. Verrattuna aiempiin biopuhdistustekniikoihin syanobakteerit ovat erityisen kestävä ja monikäyttöinen vaihtoehto, sillä ne pystyvät toimimaan monenlaisissa ympäristöolosuhteissa ja tarjoavat luonnonmukaisen tavan ympäristön puhdistamiseen ja materiaalien kierrättämiseen. (Ciani ja Adessi 2023.)

Syanobakteerien eksopolysakkaridit (EPS) ovat syanoremediaation kannalta merkittäviä yhdisteitä niiden anionisen luonteen ja monipuolisen sokerikoostumuksen ansiosta. EPS pystyy sitomaan tehokkaasti positiivisesti varautuneita raskasmetalli-ioneja, sillä sen rakenteessa on useita negatiivisia ryhmiä, kuten sulfaatti-, fosfaatti- ja karboksyyliiryhmiä, jotka toimivat kelatoivina aineina. Näiden ominaisuuksien vuoksi EPS:n on osoitettu toimivan raskasmetallien sitojana syanoremediaatiossa. (Cui ja muut 2021; Micheletti ja muut 2008; Potnis ja muut 2021.)

Syanoremediaatiolla kerättyjä raskasmetalleja hyödynnetään fykonanoteknologian (engl. *phyconanotechnology*) alalla. Fykonanoteknologia on uusi nanoteknologian sovellus jossa hyödynnetään fotosynteettisten mikro-organismien biomateriaalia nanohiukkasten tuotantoon. Tämä tarkoittaa, että syanobakteerien keräämä arvokas biomassa käytetään metallinanopartikkeleiden muodossa eri teollisuudenaloilla. (Chan ja muut 2022; Pandey ja muut 2022.) Fykonanoteknologian avulla tuotetuilla metallinanopartikkeleilla on suuri määrä mahdollisia sovelluksia diagnostiikassa, biosensoreissa, kuvantamisessa, katalyysissä, bioenergian tuotannossa sekä lääketieteessä (Hamida ja muut 2020). Fykonanoteknologian tavoitteena on myös lisätä EPS:n markkina-arvoa ja tukea kiertotalouteen perustuvaa järjestelmää (Morais ja muut 2022).

Tämän tutkielman tavoitteena on tarkastella syanobakteereja potentiaalisina raskasmetallien kerääjinä saastuneesta maa-aineksesta ja vedestä sekä tutkia mahdollisuuksia hyödyntää kerättyjä raskasmetalleja uudelleen metallinanopartikkeleina. Näin syanobakteerit voivat sekä puhdistaa ympäristöä että edistää kiertotaloutta, sillä ne tuottavat arvokkaita nanomateriaaleja eri teollisuuden alojen käyttöön.

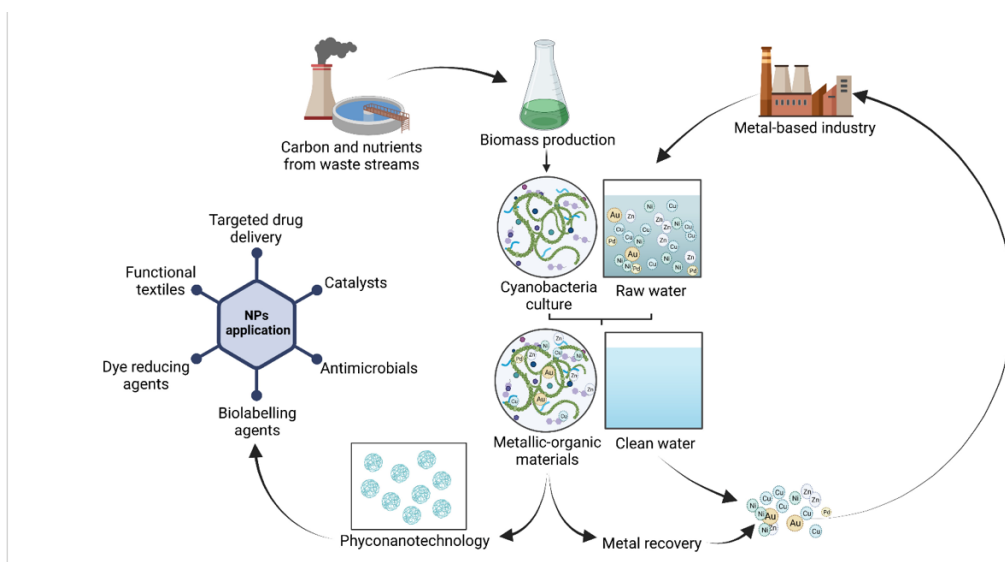
## 2 Syanobakteerit raskasmetallien poistajina

### 2.1 Raskasmetallien ja ravinteiden talteenotto kestäväällä tavalla

Syanobakteerien tehtävä syanoremediaatiossa on merkittävä, sillä ne voivat toimia tehokkaina ns. nano-tehtaina ympäristön puhdistuksessa. Syanobakteerit kykenevät keräämään raskasmetalleja ympäristöstään, mikä vähentää näiden aineiden haitallisuutta ympäristölle ja eliöstölle. Raskasmetallien sitomisen ja pelkistämisen tehokkuus kasvaa suhteessa metallien pitoisuuteen. Syanoremediaatio perustuu syanobakteerien monipuolisiin pelkistäviin entsyymeihin, erityisesti reduktaseihin, jotka mahdollistavat raskasmetallien immobilisoinnin ja pelkistämisen. (Mandhata ja muut 2022.) Lisäksi syanobakteereja voidaan kasvattaa ravinnerikkaissa jätevesissä, kuten maatalouden ja

elintarviketeollisuuden sivuvirroissa. Näin jätevesistä voidaan samanaikaisesti poistaa raskasmetalleja ja ottaa talteen tärkeitä ravinteita, kuten typpeä ja fosforia. Tämä vähentää tavanomaisten lannoitteiden tarvetta ja edistää luonnon kiertokulkuja. Syanobakteerit tarjoavat siis kaksivaikutteisen ratkaisun, jossa ne sekä puhdistavat jätevesiä että hyödyntävät niiden sisältämiä ravinteita, mikä lisää syanoremediaation ympäristöhyötyjä. (Ciani ja Adessi 2023.)

Syanoremediaatioprosessi (kuva 1) mahdollistaa raskasmetallien talteenoton ja vedenpuhdistuksen lisäksi metallien jatkojalostuksen arvokkaiksi tuotteiksi fykonanoteknologian avulla. Syanobakteerit ovat tässä prosessissa keskeisinä raskasmetallien sitoijina ja osallistuvat metallinanopartikkelien muodostukseen, mikä tukee kiertotaloutta. Tällöin jätevirtojen metallit ovat lähtöaineena nanomateriaaleille, joilla on merkittävä lisäarvo. Resurssitehokas jätevirtojen hyödyntäminen mahdollistaa metallinanopartikkeleiden käytön muun muassa biomerkkauksessa, väriaineiden pelkistysaineina, funktionaalisissa tekstiileissä, lääkkeiden kohdennetussa jakelussa, katalyytteinä sekä antimikrobisina aineina (kuva 1). Koska syanobakteerien on todistettu sitovan hyvin raskasmetalleja ja muuntavan niitä nanomateriaaleiksi kestävästi, ne ovat lupaavia mikrobeja kemikaalittomien puhdistusmenetelmien edistämisessä. (Ciani ja Adessi 2023.)



**Kuva 1.** Syanoremediaatioprosessi raskasmetallien talteenotossa ja uudelleenkäytössä. *Syanobakteerit käyttävät hiilen lähteenään hiilidioksidia teollisuuden päästöistä ja keräävät etenkin ammoniumia, ammoniumnitraattia ja fosfaattia teollisuuden jätevesistä. Tällöin syanobakteerien biomassatuotanto tehostuu. Metalliteollisuudesta saatu raakavesi syötetään syanobakteeriviljelmiin, joissa syanobakteerit sitovat raskasmetalleja ja poistavat niitä vedestä. Puhkaan veden muodostumisen jälkeen metallit*

*voidaan ottaa talteen ja palauttaa metalliteollisuuden käyttöön. Talteenotetut metallit voidaan hyödyntää fykonanoteknologiassa nanopartikkeleiden sovelluksissa. (Ciani ja Adessi 2023.)*

## 2.2 Syanobakteerien ominaisuudet

Syanobakteerit ovat fotoautotrofisia bakteereja, jotka edustavat suurinta ja laajinta mikro-organismiryhmää ja kykenevät yhteyttämällä kasvamaan itsenäisesti. Fotosynteesin avulla aineita voidaan tuottaa hiilineutraalisti. Syanobakteerit ovat erittäin sopeutuvia ja niitä esiintyy monenlaisissa ympäristöissä ympäri maailmaa, mikä mahdollistaa niiden käytön useissa bioteknologisissa sovelluksissa. Syanobakteereja pyritään käyttämään hiileneutraaleina tuotantotehtaina. Syanobakteerien aineenvaihdunnallinen monimuotoisuus mahdollistaa syanoremediaation soveltamisen. (Mona ja muut 2020; Priyanka ja muut 2020.)

Syanobakteerit selviytyvät erinomaisesti äärimmäisissä ympäristöolosuhteissa, kuten torjunta-aineita, öljytuotteita, radioaktiivisia yhdisteitä tai raskasmetalleja sisältävissä ympäristöissä. Tämän vuoksi niiden hyödyntäminen ympäristön puhdistamisessa kiinnostaa tutkijoita. Lisäksi syanobakteerien laajamittainen viljely on mahdollista suurissa altaissa, ja ne pystyvät sitomaan hiilidioksidia sekä osa lajeista myös ilmakehän tyyppiä, mikä tekee niistä omavaraisia ja sopeutuvia sekä kontrolloituihin että saastuneisiin ympäristöihin. (Mona ja muut 2020; Priyanka ja muut 2020.)

Syanobakteerien soluseinät ovat usein täynnä negatiivisesti varautuneita ryhmiä, jotka ovat potentiaalisia sitoutumiskohtia raskasmetalleille. Metallikationit voivat sitoutua nopeasti syanobakteerisolujen pinnalle (kuva 2), minkä jälkeen ionit voivat siirtyä solujen sisälle aktiivisten kuljettajien ja kantajamolekyylien avulla. Syanobakteerisolujen sisällä metallikationit muuttuvat vähemmän myrkyllisiksi muodoiksi ja varastoituvat soluihin. (Micheletti ja muut 2008; Mota ja muut 2022.)

## 2.3 Syanobakteerien eksopolysakkaridit

Syanobakteerien soluseinän ulkopuolen pinnalle tuottamat eksopolysakkaridit (EPS) ovat rakenteeltaan heteropolymeerejä. EPS:lle on ominaista vahva anioninen luonne, joka johtuu rakenteessa olevista uronihapoista ja sulfaattia sisältävistä sokereista (Potnis ja muut 2021). Hydrofiilisyyden ja hydrofobisuuden ansiosta EPS-molekyylit voivat tarttua erilaisiin pintoihin, mikä lisää niiden tehokkuutta raskasmetallien sitojina. EPS-

molekyylien hydrofobiset osat kiinnittyvät helposti kiinteille, vettä hylkiville pinnoille, kuten orgaanisiin materiaaleihin tai öljypitoisiin ympäristöihin. Hydrofiiliset osat puolestaan tarttuvat hyvin mineraaleihin, ravintoaineisiin ja vesimolekyyliin. Tämä EPS:n kaksipuolinen ominaisuus mahdollistaa EPS-molekyylien tarttumisen sekä kiinteisiin pintoihin että liuenneiden aineiden kanssa, mikä tekee niistä tehokkaita raskasmetallien poistajia saastuneissa ympäristöissä. (Cruz ja muut 2020.)

EPS-rakenne sisältää monenlaisia monosakkarideja, kuten glukoosia, ramnoosia ja ksyloosia, jotka muodostavat geelimäisen, suojaavan matriisin. Tämä matriisi parantaa syanobakteerien selviytymiskykyä haastavissa, raskasmetallipitoisissa ympäristöissä ja mahdollistaa laajan, huokoisen pinta-alan raskasmetallien sitoutumiselle. EPS:ssä olevat negatiivisesti varautuneet ryhmät, kuten sulfaatti-, fosfaatti-, karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmät, toimivat kelatoivina aineina ja sitovat positiivisesti varautuneita raskasmetalli-ioneja tehokkaasti (kuva 2). Lisäksi sokeriketjut tukevat ionien pidättymistä EPS-matriisiin, mikä tehostaa raskasmetallien talteenottoa vedestä ja maaperästä. (Cruz ja muut 2020; Cui ja muut 2021.)

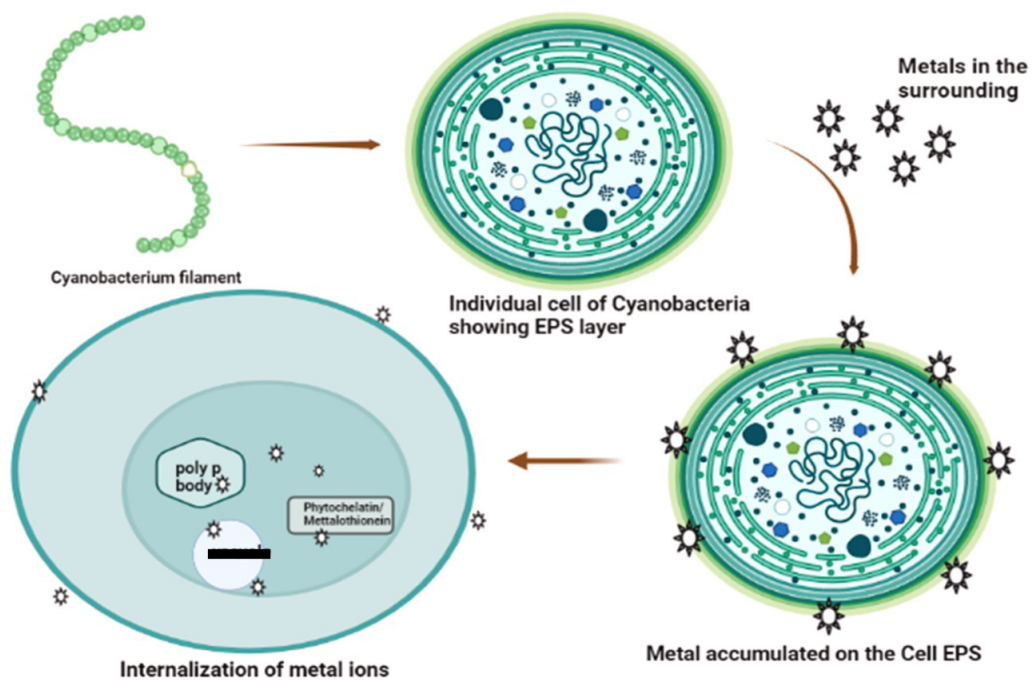
Karboksyyli-ryhmien ja uronihappojen on todistettu sitovan hyvin lyijyä ja kromia (Potnis ja muut 2021). EPS:n raskasmetallien sitomiskyvyn merkitys syanoremediaatiolle on todistettu mutageneesin, röntgenspektroskopian, FTIR-spektroskopian sekä elektronimikroskopian avulla. Mutageneesitutkimuksissa on havaittu, että tiettyjen EPS-biosynteesiin osallistuvien geenien mutaatiot ovat vaikuttaneet polysakkaridien tuotantoon ja niiden kykyyn sitoa raskasmetalleja. Esimerkiksi *Synechocystis* PCC6803 tehdyissä tutkimuksissa WzC- ja WzB-proteiinien mutaatiot heikensivät EPS tuotantoa, mikä johti suoraan heikentyneeseen raskasmetallien sitomiskykyyn. (Potnis ja muut 2021.)

EPS voi myös suojata soluja myrkyllisiltä aineilta ja edistää biofilmien muodostumista, mikä edelleen tehostaa raskasmetallien sitoutumista (Morais ja muut 2022). Koska EPS-molekyylien tuotantomäärät ja koostumus voivat vaihdella eri syanobakteerikantojen ja kasvuolosuhteiden mukaan, tehokkaaseen tuotantoon tähtääviä optimointiprosesseja täytyy vielä kehittää lisää. Näiden prosessien kehittäminen voisi lisätä EPS-tuotannon taloudellista kannattavuutta ja käyttökelpoisuutta syanoremediaation sovelluskohteissa. (Morais ja muut 2022; Pagli ja muut 2024.)

## 3 Raskasmetallien poistoprosessit syanobakteerien avulla

### 3.1 Raskasmetallien poistomekanismit

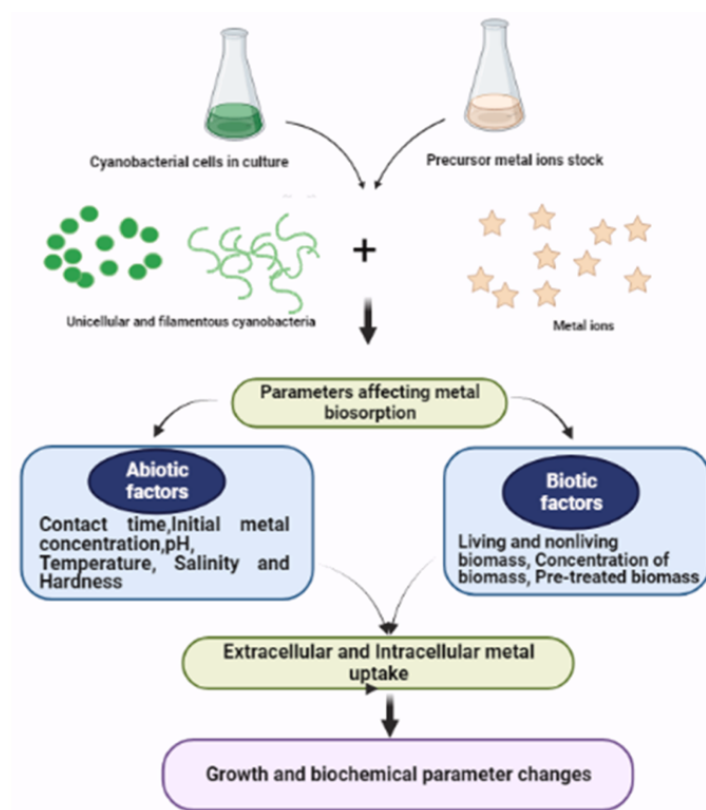
Keskeiset mekanismit raskasmetallien poistossa syanobakteereilla ovat biosorptio (engl. biosorption) ja bioakkumulaatio (engl. bioaccumulation), jotka hyödyntävät eri lähestymistapoja metallien sitomiseen ja käsittelyyn. Biosorptio on passiivinen prosessi, joka ei vaadi solujen aineenvaihduntaa, ja se toimii sekä elävillä että kuolleilla soluilla. (Pandey ja muut 2022.) Siinä raskasmetallien ionit sitoutuvat solujen pintarakenteisiin kuten kuvasta 2 nähdään (Cui ja muut 2021).



**Kuva 2.** Syanobakteerin EPS:n rooli metallien sitomisessa. *Syanobakteerin filamentista erottuu yksittäinen solu, jonka pinnalla näkyy EPS-kerros. EPS-kerros sitoo ympäröivässä tilassa olevia metallihiukkasia, jotka kerääntyvät EPS:ään solun pinnalle. Metallikationit siirtyvät solun sisään, missä ne kulkeutuvat solun eri osiin. (muokattu kuvasta Kalita ja Baruah 2023.)*

Kuvasta 3 käy ilmi että, biosorptioon vaikuttavat abioottiset (kontakti-aika, metallipitoisuus, pH, lämpötila, suolapitoisuus) ja bioottiset tekijät (biomassan tyyppi, määrä ja käsittely). pH säätelee metalli-ionien liukoisuutta ja biomassan funktionaalisten ryhmien varautumista, mikä vaikuttaa ionien sitoutumiskykyyn. Alhainen pH voi vähentää biosorptiota lisäämällä protonoitumista, kun taas liian korkea pH voi johtaa metallien saostumiseen. Lämpötila puolestaan vaikuttaa funktionaalisten ryhmien reaktiivisuuteen ja biosorptioprosessien tehokkuuteen, mutta liian korkeat lämpötilat

voivat vahingoittaa aktiivisia sitoutumiskohtia. Sopivat olosuhteet optimoivat biosorptiotehokkuuden; monille syanobakteerikannoille optimaaliset ovat pH 4–7 ja lämpötila 25–30 °C. (Kalita ja Baruah 2023.)



**Kuva 3.** Biosorptioon vaikuttavat tekijät. Kaaviomainen esitys biosorptioon vaikuttavista kriittisistä tekijöistä. Prosessissa yhdistetään syaanobakteerien ja metallikationien liuokset, jolloin biosorptioon vaikuttavat abioottiset (kontaktaika, metallipitoisuus, pH, lämpötila, suolapitoisuus) ja bioottiset tekijät (biomassan tyyppi, määrä ja käsittely). Nämä tekijät ohjaavat metallin ulko- ja sisäpuolista sitoutumista ja vaikuttavat solujen kasvuun ja biokemiallisiin ominaisuuksiin. (Kalita ja Baruah 2023.)

Abioottisten ja bioottisten tekijöiden ohjaama biosorptio perustuu mekanismeihin, kuten ioninvaihtoon, adsorptioon, pintakompleksien muodostumiseen, saostumiseen tai kelaatioon (Bhatt ja muut 2022). Ioninvaihdossa metalli-ionit vaihtavat paikkaa muiden ionien kanssa solupinnalla. Adsorptiossa metalli-ionit kiinnittyvät solun pinnalle ilman kemiallisia reaktioita. Pintakompleksit muodostuvat, kun metalli-ionit luovat sidoksia solupintaan. Saostumisessa metalli-ionit muuttuvat kiinteiksi yhdisteiksi solupinnalla. Kelaatiossa metalli-ionit sitoutuvat solupinnan kemiallisiin ryhmiin muodostaen stabiileja rakenteita. (Pagli ja muut 2024.) Näiden mekanismien ansiosta metalli-ionit kiinnittyvät solujen pinnalle nopeasti ja ilman metabolista aktiivisuutta, mikä tekee

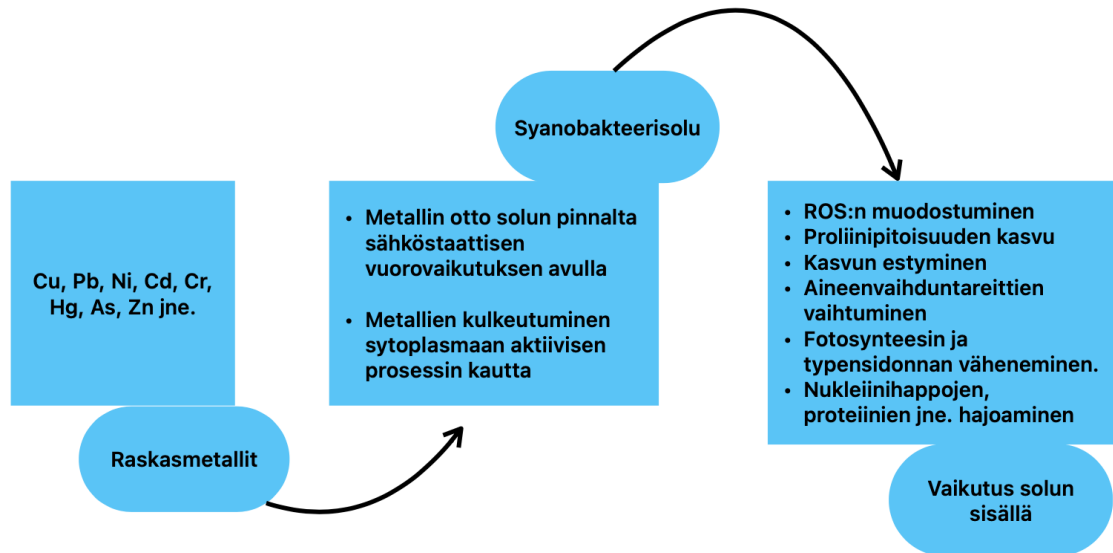
biosorptiosta tehokkaan ja vähemmän alttiin metallimyrkytyksille (Al-Amin ja muut 2021).

Bioakkumulaatio on aktiivinen prosessi, jossa raskasmetallit siirtyvät solun sisään sitoutumalla kantajaproteiineihin tai ne pääsevät solun sisään avautuvan ionikanavan läpi (Bloch ja Ghosh 2022). Solun sisällä raskasmetallit sitoutuvat sytoplasmassa sijaitseviin metallotioneiniineihin (engl. *metallothionein*), jotka sitovat metalleja tioliryhmien avulla, tai polyfosfaattirakeisiin, jotka voivat myös kerätä raskasmetalleja (Cui ja muut 2021). Bioakkumulaatiossa solu suojautuu raskasmetallien myrkyllisyydeltä muuntamalla ne vähemmän haitallisiin muotoihin antioksidanttien, kuten fytokelatiinien, avulla. (Chakdar ja muut 2022).

Biosorptio ei ole riippuvainen elävien solujen toiminnasta, mikä tekee siitä vähemmän herkän raskasmetallien toksisuudelle. Lisäksi biosorptio mahdollistaa metallien talteenoton teollisuuden käyttöön. Bioakkumulaatiossa puolestaan metallit sitoutuvat solun sisään, missä ne voidaan käsitellä turvallisemmin. Eri syanobakteerilajien yhteisviljelmät voivat lisätä sekä biosorption että bioakkumulaation tehokkuutta raskasmetallien poistossa. (Ciani ja Adessi 2023.)

### 3.2 ROS:n muodostuminen syanobakteerisolussa

Syanoremediaation kannalta reaktiivisten happilajien (ROS) asema raskasmetallikuormituksen yhteydessä on erityisen tärkeä, koska raskasmetallit aiheuttavat ROS:n muodostumista syanobakteereissa. ROS voi aiheuttaa solujen rakenne- ja toimintavaurioita (kuva 4). ROS, kuten vetyperoksidi, singlettihappi, superoksidianioni ja hydroksyyliiradikaalit, vahingoittavat soluissa nukleiinihappoja, proteiineja ja lipidejä, mikä puolestaan heikentää fotosynteesiä ja typensidontaa. Kuva 4 havainnollistaa, miten raskasmetallien kertyminen syanobakteerisoluihin sähköstaattisten vuorovaikutusten ja aktiivisten kuljetusprosessien kautta lisää ROS:n määrää ja aiheuttaa muutoksia solun aineenvaihdunnassa, kuten proliinipitoisuuden kasvua. (Kalita ja Baruah 2023.)



**Kuva 4.** Raskasmetallien vaikutukset syanobakteerisoluisissa. *Raskasmetallien kertyminen syanobakteerisoluihin sähköstaattisen vuorovaikutuksen ja aktiivisten kuljetusprosessien kautta johtaa reaktiivisten happilajien (ROS) muodostumiseen sekä muutoksiin solun aineenvaihdunnassa, kuten proliinipitoisuuden kasvuun, kasvun estymiseen, fotosynteesin ja typensidonnan heikentymiseen sekä proteiinien ja nukleiinihappojen hajoamiseen. (muokattu kuvasta Kalita ja Baruah 2023.)*

Syanobakteerit käyttävät suojausmekanismia ROS:ää vastaan, mikä perustuu antioksidanttientsyymeihin, kuten katalaasiin, superoksididismutaasiin ja askorbaattiperoksidaasiin. Näiden entsyymien lisääntynyt aktiivisuus raskasmetallien läsnä ollessa auttaa syanobakteereja selviytymään metallien aiheuttamasta oksidatiivisesta stressistä. Lisäksi stressi lisää proliinin tuotantoa, mikä suojaa soluja ROS:n aiheuttamilta vaurioilta. Proliinin määrän nousun on havaittu olevan suoraan yhteydessä raskasmetallipitoisuuteen, mikä edistää syanobakteerien vastustuskykyä ympäristön stressitekijöitä vastaan ja tekee niistä tehokkaita syanoremediaatioissa. (Kalita ja Baruah 2023.)

### 3.3 Veden ja jäteveden puhdistus syanobakteereilla

Elektrolyysiprosessien jätevesien käsittely on erityisen haastavaa, sillä prosessit tuottavat metallipitoisia jätevesiä, joiden käsittely on usein kallista ja monimutkaista. Elektrolyysijätevesissä esiintyvät korkeat metallipitoisuudet lisäävät käsittelykustannuksia ja vaativat usein monivaiheisia puhdistusmenetelmiä. Syanoremediaatio voisi olla kustannustehokas ratkaisu metallipitoisuuden alentamiseen elektrolyysiprosessien jätevesissä, sillä se voisi vähentää elektrolyysiprosessien ympäristövaikutuksia ja edistää arvokkaiden metallien kierrätystä. (Li ja muut 2022.)

Yksi esimerkki raskasmetallien puhdistamisesta jätevedestä on syanobakteerien käyttö biofiltreissä tai bioreaktoreissa. Näissä järjestelmissä elävät tai immobilisoidut syanobakteerisolut voivat sitoa raskasmetalli-ioneja biosorptio- ja bioakkumulaatiomekanismeilla. Kun saastunutta vettä johdetaan biofilttereiden tai bioreaktorien läpi, syanobakteerit voivat sitoa raskasmetallit soluihinsa, joko niiden solupintarakenteisiin kiinnittyneinä tai sisälleen kertyneinä. Syanoremediaatioprosessin lopuksi syanobakteerien sisältämät raskasmetallit voidaan ottaa talteen. Syanobakteerit tai niistä valmistetut biosorbentit erotetaan vedestä ja raskasmetallit uutetaan kemiallisesti. Näin saatu metalli voidaan sitten käsitellä turvallisesti, ja vesi on puhdistunut haitallisista raskasmetalleista. (Chakdar ja muut 2022.)

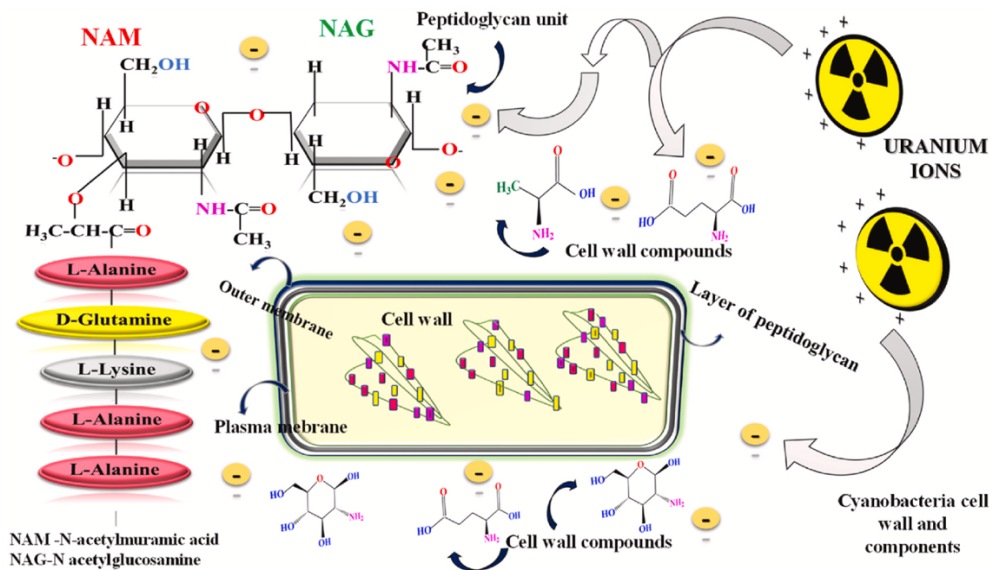
Syanobakteerien syanoremediaatiopotentiaalia voidaan entisestään parantaa geenitekniikan avulla, muokkaamalla esimerkiksi metallinsietokykyyn liittyviä geenejä, kuten metallotioneineja, fytokelatiineja tai metalli-ioneja kuljettavia proteiineja. Näitä metallinsietokykyyn liittyviä geenejä muokataan geeninsiirtojen ja genomien editoinnin avulla. Kohdegeenejä voidaan yli-ilmentää, jolloin niiden tuottamat proteiinit lisääntyvät, tai niitä voidaan parantaa CRISPR-Cas9-menetelmällä tai satunnaismutageneesilla. Muokatut geenit siirretään syanobakteereihin plasmidivälitteisesti tai integroimalla ne genomiin. Siirtoon käytetään menetelmiä, kuten elektroporaatiota tai syanobakteerien luonnollista transformaatiota. Siirrettyjen geenien toimivuus varmistetaan analysoimalla geenien ilmentyminen ja proteiinitasot esimerkiksi PCR- ja Western blot -menetelmillä. Lopuksi muokattujen syanobakteerien metallinsietokyky ja raskasmetallien poistotehokkuus testataan. (Chakdar ja muut 2022.)

### 3.4 Syanobakteerilajien teho yleisimpien raskasmetallien poistossa

Syanobakteerit ovat osoittautuneet lupaaviksi mikro-organismeiksi raskasmetallien, kuten Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se ja Zn, poistossa. Niiden tehokkuus vaihtelee lajien, metallin tyypin ja metallipitoisuuden mukaan. Syanobakteerien rakenteelliset ominaisuudet, kuten EPS:n negatiivisesti varautuneet ryhmät ja monimutkainen soluseinä rakenne tukevat niiden kykyä sitoa raskasmetalleja. Kuitenkin liian suuret metalli-ionipitoisuudet voivat heikentää raskasmetallien poistotehokkuutta, koska korkeat pitoisuudet vaikuttavat solujen elinkykyyn ja elintoimintoihin. (Ciani ja Adessi 2023.)

Erityisesti *Synechocystis sp.* ja *Anabaena variabilis* ovat tehokkaita tiettyjen metallien, kuten kromin ja arseenin poistossa. *Synechocystis sp.* pystyy saavuttamaan jopa 77 % As(V)-ionien poistotehokkuuden, kun sen lähtöpitoisuus on 1 mg/l. Tämän arseeninpoistokyvyn taustalla ovat syanobakteerin arseeniresistenssigeenit, jotka mahdollistavat korkean sietokyvyn ja hyvän poistomekanismin. (Hossain ja Okino 2024.) *Anabaena variabilis* puolestaan on tehokas kadmiumin poistossa saavuttaen jopa 78 % poistotehokkuuden 1 mg/l pitoisuudella, vaikka Cd:n toksisuus alkaa vaikuttaa haitallisesti syanobakteerien elinkykyyn metallipitoisuuden kasvaessa. *Synechocystis sp.* on myös erittäin suorituskykyinen kromin poistaja, saavuttaen jopa 91 % poistotehokkuuden 2 mg/l lähtöpitoisuudessa, ja se pystyy poistamaan myös lyijyä saavuttaen 77 % poistotehokkuuden 1 mg/l pitoisuudessa. (Hossain ja Okino 2024.) Lisäksi *Nostoc muscorum*, joka muodostaa biofilmejä lasipinnoille, on osoittanut hyvää kykyä sietää kadmiumia ja poistaa sitä tehokkaammin kuin solut, jotka eivät ole kiinnittyneet mihinkään pintaan, eli irralliset solut (Raghavan ja muut 2020).

Uraanin poistossa *Anagnostidinema amphibium* on osoittanut, että metallin sitoutuminen tapahtuu pääasiassa syanobakteerin soluseinän karboksyyli- ja fosfaattiryhmien välityksellä. Kuvassa 5 on piirrettyä peptidoglykaanin monomeeri, jossa ovat NAG- ja NAM-sokerit sekä lyhyt peptidiketju. Uraanin sitominen tapahtuu adsorptioprosessien kautta, joissa solun periplasmisessa tilassa oleva peptidoglykaani sitoo uraania. Uraani sitoutuu peptidoglykaanin sokereihin. (Dutta ja muut 2022.)



**Kuva 5.** U(VI)-ionien poistomekanismi syaanobakteeri *Anagnostidinema amphibium* soluissa. Kaaviomainen esitys oletetusta mekanismista, jossa *Anagnostidinema amphibium* poistaa U(VI)-ioneja vesiliuoksesta. Uraani-ionit sitoutuvat soluseinässä

*olevaan peptidoglykaanikerroksen sokereihin eli NAM- ja NAG-sokereihin (Smječanin ja muut 2023.)*

## 4 Metallinanopartikkelien synteesi ja sovelluskohteet

### 4.1 Fykonanoteknologia

Fykonanoteknologia on nanoteknologian osa-alue, joka pohjautuu fotosynteettisten mikro-organismien ja biopohjaisten materiaalien hyödyntämiseen. Se on kehittyvä tutkimusala, jonka tavoitteena on lisätä syanobakteerien taloudellista arvoa hyödyntämällä niiden metallinsidontakykyä. Nanopartikkelit ovat erittäin pieniä, 1–100 nanometrin kokoisia hiukkasia, joilla on ainutlaatuisia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, kuten suuri pinta-ala suhteessa tilavuuteen. (Chan ja muut 2022; Pandey ja muut 2022.) Fykonanoteknologiassa syanobakteerien biomassan käyttö nanoteknologian sovelluksissa mahdollistaa uusien materiaalien kehittämisen, joissa pienikokoisten nanohiukkasten suuri pinta-ala parantaa esimerkiksi niiden reaktiokykyä ja kestävyyttä (Hamida ja muut 2020).

Metallinanopartikkelien tuotantoon syanoremediaatiolla ei ole vielä olemassa standardoitua menetelmää, sillä tutkimus on vielä kesken. Syanobakteerit pystyvät kuitenkin muodostamaan nanopartikkeleita solujensa sisällä biologisten mekanismien avulla. Nanopartikkelien muodostuminen alkaa, kun syanobakteerisolun sisällä biomolekyylit, kuten fykosyaniinit, nitraatti- ja nitriittireduktaasi sekä peptidit toimivat pelkistiminä. Nämä molekyylit muuttavat metalli-ionit niiden neutraaliin alkuainemuotoon, hyödyntäen fotosynteesin, soluhengityksen ja muiden redox-reaktioiden tuottamia elektroneja. Pelkistuksen jälkeen metalli-ionit alkavat muodostaa ytimiä, jotka kasvavat nanopartikkeleiksi. Syanobakteerien biomolekyylit, kuten polysakkaridit ja proteiinit, stabiloivat kasvavia hiukkasia ja estävät niiden kasaantumisen. Muodostuneet nanopartikkelit voivat olla solun sisällä esimerkiksi solulimassa tai solukalvoilla. (Pandey ja muut 2022.)

Metallinanopartikkelien tuottaminen syanobakteerien avulla voi olla kustannustehokas ja ympäristöystävällinen vaihtoehto moniin sovelluksiin, kuten diagnostiikkaan, antimikrobisiin materiaaleihin, katalyysiin ja lääkeaineiden kuljetukseen (Hamida ja muut 2020; Morais ja muut 2022). Fykonanoteknologian odotetaan edistävän syanobakteerien sisältämien EPS:ien markkina-arvoa, sillä EPS:n heterogeeninen koostumus tukee laajoja käyttötarkoituksia nanomateriaaleissa (Selmani ja muut 2022).

Vaikka tutkimusala on vasta kehittymässä, sen yhdistäminen syanoremediaatioon voisi luoda kiertotalouden periaatteisiin perustuvan järjestelmän, joka muuntaa jätteitä tärkeiksi tuotteiksi (Morais ja muut 2022).

Syanobakteerien ominaisuutta syntetisoida metallinanopartikkeleita on tutkittu useilla eri syanobakteerilajilla. Syanobakteerit, kuten *Anabaena variabilis*, *Arthrospira platensis*, *Nostoc carneum*, *Oscillatoria limnetica*, *Synechocystis sp.*, tuottavat erilaisia nanomateriaaleja, kuten hopea-, kulta-, kuparioksidi- ja titaanidioksidinanopartikkeleita. Näillä nanomateriaaleilla on potentiaalia lääketieteen, ympäristönsuojelun, teollisuuden ja bioteknologian sovelluksissa. (Ciani ja Adessi 2023.) Englannin kielessä raskasmetalleihin luokitellaan myös kulta, hopea ja rauta niiden tiheyden, massan ja järjestysluvun perusteella, vaikka suomenkielisessä määritelmässä niitä ei pidetä raskasmetalleina. Tästä syystä viitataan syanoremediaation yhteydessä kulta- ja hopeananopartikkeleihin raskasmetalleina.

#### 4.3 Lääketieteen sovellukset

Lääketieteessä syanobakteerien tuottamilla metallinanopartikkeleilla on useita etuja erityisesti antimikrobisina ja syöpää torjuvina aineina. Esimerkiksi *Nostoc carneum* tuottaa hopeananopartikkeleita (7–27 nm), joilla on merkittävät antibakteeriset, antihemolyyttiset ja sytotoksiset ominaisuudet. Näiden ominaisuuksien ansiosta *N. carneum* -pohjaiset Ag-nanopartikkelit sopivat lääketieteellisiin sovelluksiin, kuten syöpäsolujen hoitoon ja patogeenisten bakteerien torjuntaan. (El-Naggar ja muut 2018.) *Oscillatoria limnetica* -syanobakteerin hopeananopartikkelit (5–26 nm) ovat puolestaan tehokkaita antibakteerisina ja antikarsinogeenisina. Ne ovat erityisen hyödyllisiä moniresistenttien bakteerikantojen, kuten *Escherichia coli* ja *Bacillus cereus*, sekä syöpäsolujen, kuten rint- ja paksusuolisyöpäsolujen, torjunnassa. (Hamouda ja muut 2019.) Lisäksi *Synechocystis sp.* tuottaa hopeananopartikkeleita, joilla on antibakteerisia ja haavanparannus ominaisuuksia. Esimerkiksi tätä syanobakteerilajia voidaan hyödyntää lääkeainekuljetuksessa sekä antibakteerisina pinnoitteina. (Younis ja muut 2019.)

#### 4.4 Ympäristönsuojelun sovellukset

Ympäristönsuojelussa syanobakteerien tuottamat metallinanopartikkelit auttavat veden ja maaperän saasteiden, kuten raskasmetallien ja orgaanisten väriaineiden, puhdistuksessa. *Anabaena variabilis* tuottaa hopeananopartikkeleita, jotka voivat poistaa biosorptiolla haitallisia väriaineita, kuten malakiittivihreää. (Ismail ja muut 2021).

Hopeananopartikkelien tuottamat vapaat radikaalit hajottavat väriaineen fotokatalyyttisesti. Näitä partikkeleita voidaan käyttää teollisessa vedenkäsittelyssä. (Ismail ja muut 2021). *Arthrospira platensis* tuottaa myös ympäristönsuojelussa hyödyllisiä kultananopartikkeleita ja kuparioksidin nanopartikkeleita. Niitä voidaan hyödyntää myrkyllisten teollisten ja orgaanisten saasteiden, kuten atsoväriaineiden ja nitroaromaattien, hajottamisessa valokemiallisten prosessien avulla. (Alsamhary ja muut 2022; Zayadi ja Abu Bakar 2020.)

#### 4.5 Teollisuuden sovellukset

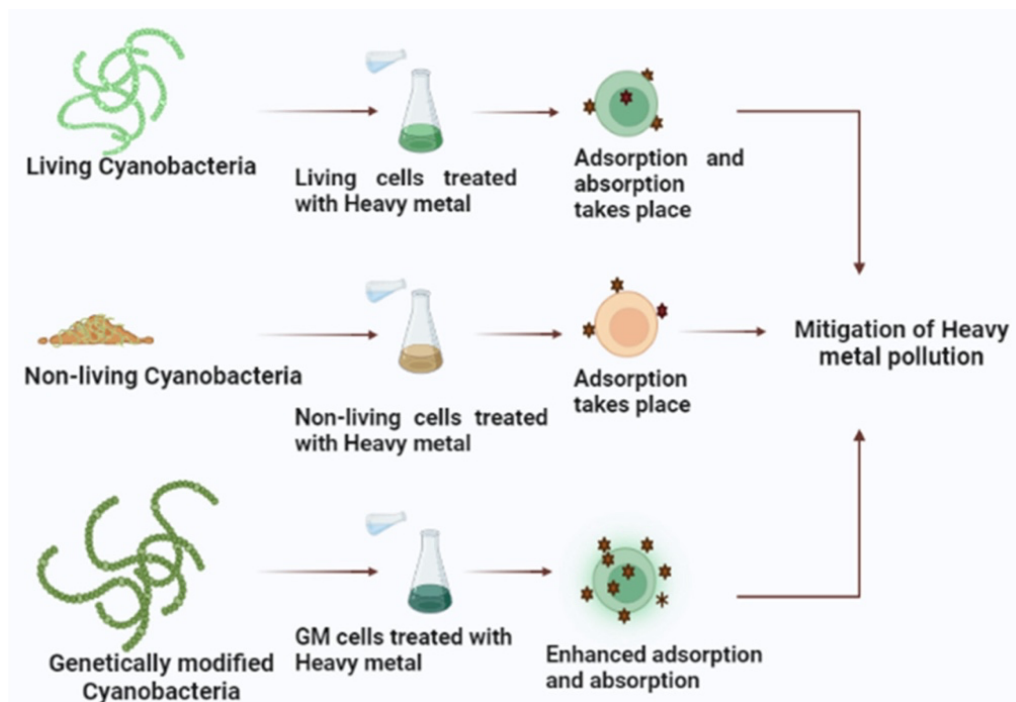
Syanobakteerien tuottamat metallinanopartikkelit ovat lupaavia teollisuuden sovelluksiin, erityisesti niiden antimikrobisten ominaisuuksien ja katalyyttisen potentiaalin ansiosta. Esimerkiksi *Arthrospira platensis* -syanobakteerin tuottamat kultananopartikkelit (noin 14 nm) toimivat ns. vihreinä katalyytteinä, jotka ovat erittäin reaktiivisia ja selektiivisiä, mikä tekee niistä hyödyllisiä lääkkeiden ja kemikaalien tuotannossa. Käyttömahdollisuudet ovat kuitenkin toistaiseksi tutkimusvaiheessa, eivätkä metallinanopartikkelit ole vielä saavuttaneet laajaa teollista käyttöä. Tekstiili- ja pakkausteollisuudessa hopeananopartikkeleita voidaan hyödyntää antibakteeristen ja ultraviolettiäiteilyä kestävien materiaalien valmistuksessa. Syanobakteerien polysakkaridit stabiloivat ja kiinnittävät nanopartikkelit tehokkaasti materiaaleihin, mikä parantaa niiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. (Ciani ja Adessi 2023.)

#### 4.6 Bioteknologian sovellukset

Bioteknologian alalla metallinanopartikkeleita käytetään biosensoreissa ja diagnostiikassa niiden hyvän reaktiivisuuden ja selektiivisyyden ansiosta. *Synechocystis sp.* tuottaa titaanidioksidin nanopartikkeleita (noin 73 nm), joilla on antibakteerisia, homeilta suojaavia ja antioksidanttisia vaikutuksia. Näiden pienten nanopartikkelien ansiosta niitä voidaan hyödyntää infektioiden estämisessä lääke- ja elintarvikepakkauksissa, antimikrobisina pinnoitteina lääketieteellisissä laitteissa ja mahdollisesti myös synergistisesti perinteisten lääkkeiden kanssa kroonisten sairauksien hoidossa. (Siddiqui ja muut 2022.)

## 5 Tulevaisuuden kehitysnäkymät

Geenimuunneltujen syanobakteerien soveltaminen raskasmetallien sitomisen ja biosorption tehostamiseksi on keskeinen osa kehittyvää syanoremediaatioprosessia (kuva 6). Erityisesti metallothioneiiniin, EPS:ien ja trehaloosin ylituotanto lisää syanobakteerien kykyä sitoa raskasmetalleja. (Kalita ja Baruah 2023.) Geenitekniikalla voidaan muokata syanobakteerien pinnalla sijaitsevia funktionaalisia ryhmiä, kuten amiini-, karbonyyli-, karboksyylihappo- ja hydroksyyli-ryhmiä. Nämä geeniteknisesti muokatut ryhmät sitovat tehokkaasti positiivisesti varautuneita metallikationeja (kuva 6), jotka siirtyvät syanobakteerien soluseinämän läpi solulimaan. (Cui ja muut 2021.) Kuva 6 havainnollistaa, kuinka geenitekniikan avulla muokatut protoniaktiiviset funktionaaliset ryhmät syanobakteerien soluseinämässä ja EPS-kerroksessa parantavat niiden kykyä sitoa positiivisesti varautuneita raskasmetalli-ioneja. Tämä geenimuokkaus mahdollistaa syanobakteerien käytön raskasmetallien biosorbaattoreina myös silloin, kun ne eivät ole metabolisesti aktiivisessa tilassa. Lisäksi geenitekniikalla tuotetut rekombinantit solupintaproteiinit mahdollistavat spesifin raskasmetallien sitomisen ja lisäävät syanobakteerien raskasmetallien kestävyyskykyä. (Kalita ja Baruah 2023.)



**Kuva 6.** Tehostettu raskasmetallien biosorptio muokatuilla syanobakteereilla. Raskasmetallien biosorptiomekanismien tehokkuus elävillä, ei-elävillä ja geeniteknisesti muokatuilla syanobakteereilla, joista muokatut ovat tehokkaimpia raskasmetallien poistossa. Geeniteknisesti muokatut syanobakteerit tuottavat metallothioneiinia, EPS:ää ja trehaloosia normaalia enemmän, mikä parantaa niiden kykyä sitoa ja poistaa raskasmetalleja tehokkaasti ympäristöstä. (Kalita ja Baruah 2023.)

Syanobakteerien massatuotannon kehittäminen on tärkeää, kun syanobakteereja sovelletaan raskasmetallien poistoon ja metallinanopartikkelien talteenottoon. Teollisessa mittakaavassa syanobakteerit voidaan kasvattaa ravinteikkaassa jätevedessä, joka sisältää raskasmetalleja. Tällöin raskasmetallit saadaan talteen samalla kun vähennetään keinotekoisien lannoitteiden käyttöä ja vedenkulutusta. Fotobioreaktorien käyttö on tehokas tapa syanobakteerien kasvattamiselle, koska suljetut järjestelmät vähentävät ulkoisten kontaminanttien vaikutusta ja mahdollistavat raskasmetallien jatkuvan talteenoton syanobakteeribiomassasta. Biomassan keräämisen jälkeen raskasmetallit voidaan irrottaa biomassasta, jolloin syntyy korkealaatuisia metalliorgaanisia materiaaleja, jotka soveltuvat biokatalyytteina moniin teollisiin prosesseihin. (Encarnaçao ja muut 2023; Micheletti ja muut 2008; Ramírez Calderón ja muut 2020.) Kiertotaloutta edistävän mallin tavoitteena on maksimoida biomassan ja raskasmetallien hyötykäyttö. Tulevaisuudessa biomateriaalien fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, raskasmetallien tyyppi ja määrä tulisi optimoida, jotta raskasmetallien talteenotto paranisi. (Ciani ja Adessi 2023.)

Nanoteknologian soveltaminen syanoremediaatiossa sisältää monia lupaavia näkökulmia, mutta vaatii myös perusteellista turvallisuusarviointia. Syanobakteerien avulla tuotetut metallinanohiukkaset voisivat olla resurssitehokkaita ja ekologisesti kestäviä vaihtoehtoja useille teollisuudenaloille. Tuotantoprosessien turvallisuus ja nanomateriaalien ekotoksisuus vaativat kuitenkin lisää tutkimusta ennen kaupallista käyttöönottoa. (Sheldon ja Woodley 2018.) Syanobakteerien eksopolysakkaridien hyödyntäminen metallipitoisten biokatalyyttien valmistuksessa on osana kestävää kiertotaloutta, mutta metallinanohiukkasten tuotannon ja turvallisuuden suhteen tarvitaan edelleen standardoituja käytäntöjä. Näin saadaan minimoitua haitallisten ympäristövaikutusten riski. (Morais ja muut 2022.)

## 6 Johtopäätökset

Syanobakteerien hyödyntäminen raskasmetallien kierrätyksessä ja metallinanopartikkelien tuotannossa on lupaava, mutta edelleen kehitysvaiheessa oleva teknologia, joka yhdistää ympäristönsuojelun ja kestäväen teollisuuden tavoitteet. Syanoremediaation avulla voidaan puhdistaa saastuneita alueita ja ottaa talteen arvokkaita metalleja, mikä edistää luonnonvarojen tehokkaampaa käyttöä. Samalla syanobakteerien käyttö metallinanopartikkelien tuotannossa avaa uusia mahdollisuuksia

esimerkiksi lääkkeiden valmistuksessa, antibakteerisissa pinnoitteissa ja katalyyttisovelluksissa. Näiden teknologioiden kehittäminen on keskeistä kiertotalouden edistämiseksi, jossa jätteet ja saasteet voidaan muuntaa arvokkaiksi resursseiksi.

Jatkossa geeniteknologian ja fotobioreaktoreiden käyttö voi tehostaa syanobakteerien kykyä sitoa raskasmetalleja ja parantaa syanoremediaation tehokkuutta. Tämä voisi mahdollistaa syanoremediaation laajemman soveltamisen teollisuudessa ja bioteknologiassa. Minun mielestäni syanoremediaatio edustaa ympäristöystävällisempää ja resurssitehokkaampaa tulevaisuutta. Syanobakteerit ovat mielestäni keskeisessä roolissa kestävän kehityksen ja globaalien ympäristötavoitteiden saavuttamisessa, mikä tekee niiden tutkimuksesta ja kehittämisestä erityisen tärkeää.

## 7 Lähteet

- Al-Amin, A., Parvin, F., Chakraborty, J. & Kim, Y.-I. (2021) Cyanobacteria mediated heavy metal removal: a review on mechanism, biosynthesis, and removal capability. *Environ Technol Rev* **10**:44–57.
- Alsamhary, K., Al-Enazi, N. M., Alhomaidi, E. & Alwakeel, S. (2022) *Spirulina platensis* mediated biosynthesis of CuO Nps and photocatalytic degradation of toxic azo dye Congo red and kinetic studies. *Environ Res* **207**:112172.
- Bhatt, P., Bhandari, G., Bhatt, K. & Simsek, H. (2022) Microalgae-based removal of pollutants from wastewaters: Occurrence, toxicity and circular economy. *Chemosphere* **306**:135576.
- Bloch, K. & Ghosh, S. (2022) Chapter 23—Cyanobacteria mediated toxic metal removal as complementary and alternative wastewater treatment strategy. Teoksessa V. Kumar & M. Kumar (Toim.), *Integrated environmental technologies for wastewater Treatment and sustainable development* (ss. 533–548). Elsevier.

- Chakdar, H., Thapa, S., Srivastava, A. & Shukla, P. (2022) Genomic and proteomic insights into the heavy metal bioremediation by cyanobacteria. *J Hazard Mater* **424**:127609.
- Chan, S. S., Low, S. S., Chew, K. W., Ling, T. C., Rinklebe, J., Juan, J. C., ... Show, P. L. (2022) Prospects and environmental sustainability of phyconanotechnology: a review on algae-mediated metal nanoparticles synthesis and mechanism. *Environ Res* **212**:113140.
- Ciani, M. & Adessi, A. (2023) Cyanoremediation and phyconanotechnology: cyanobacteria for metal biosorption toward a circular economy. *Front Microbiol* **14**:1166612.
- Cruz, D., Vasconcelos, V., Pierre, G., Michaud, P. & Delattre, C. (2020) Exopolysaccharides from cyanobacteria: strategies for bioprocess development. *Appl Sci* **10**:11.
- Cui, J., Xie, Y., Sun, T., Chen, L. & Zhang, W. (2021) Deciphering and engineering photosynthetic cyanobacteria for heavy metal bioremediation. *Sci Total Environ* **761**:144111.
- Dutta, S., Ghosh, D., Lahiri, A., Chakraborty, S. & Pandit, S. (2022) Chapter 15—Cyanoremediation: A clean and green approach toward the sustainable environment. Teoksessa S. Rodriguez-Couto & M. P. Shah (Toim.), *Development in wastewater treatment research and processes* (ss. 335–354). Elsevier.
- El-Naggar, N. E.-A., Hussein, M. H. & El-Sawah, A. A. (2018) Phycobiliprotein-mediated synthesis of biogenic silver nanoparticles, characterization, in vitro and in vivo assessment of anticancer activities. *Sci Rep* **8**:8925.
- Encarnação, T., Ramos, P., Mohammed, D., McDonald, J., Lizzul, M., Nicolau, N., Sobral, A. J. F. N. (2023) Bioremediation using microalgae and cyanobacteria and biomass valorisation. Teoksessa T. Encarnação & A. Canelas Pais (Toim.),

*Marine organisms: a solution to environmental pollution? Uses in bioremediation and in biorefinery* (ss. 5–28). Cham: Springer international publishing.

Hamida, R., Ali, M., Redhwan, A. & Bin-Meferij, M. (2020) Cyanobacteria – A promising platform in green nanotechnology: a review on nanoparticles fabrication and their prospective applications. *Int J Nanomedicine* **15**: 6033–6066.

Hamouda, R. A., Hussein, M. H., Abo-elmagd, R. A. & Bawazir, S. S. (2019) Synthesis and biological characterization of silver nanoparticles derived from the cyanobacterium *Oscillatoria limnetica*. *Sci Rep* **9**:13071.

Hossain, M. S. & Okino, T. (2024) Cyanoremediation of heavy metals (As(v), Cd(ii), Cr(vi), Pb(ii)) by live cyanobacteria (*Anabaena variabilis*, and *Synechocystis* sp.): An eco-sustainable technology. *RSC Adv* **14**:10452–10463.

Ismail, G. A., Allam, N. G., El-Gemizy, W. M. & Salem, M. A. (2021) The role of silver nanoparticles biosynthesized by *Anabaena variabilis* and *Spirulina platensis* cyanobacteria for malachite green removal from wastewater. *Environ Technol* **42**:4475–4489.

Kalita, N. & Baruah, P. (2023) Cyanobacteria as a potent platform for heavy metals biosorption: Uptake, responses and removal mechanisms. *J Hazard Mater Adv* **11**:100349.

Mandhata, C. P., Sahoo, C. R. & Padhy, R. N. (2022) Biomedical applications of biosynthesized gold nanoparticles from cyanobacteria: an Overview. *Biol Trace Elem Res* **200**:5307–5327.

Micheletti, E., Colica, G., Viti, C., Tamagnini, P. & De Philippis, R. (2008) Selectivity in the heavy metal removal by exopolysaccharide-producing cyanobacteria. *J Appl Microbiol* **105**:88–94.

- Mona, S., Kumar, V., Deepak, B. & Kaushik, A. (2020) Cyanobacteria: The eco-friendly tool for the treatment of industrial wastewaters. Teoksessa R. N. Bharagava & G. Saxena (Toim.), *Bioremediation of industrial waste for environmental safety: Volume II: Biological agents and methods for industrial waste management* (ss. 389–413). Singapore: Springer Singapore.
- Morais, M. G., Santos, T. D., Moraes, L., Vaz, B. S., Morais, E. G. & Costa, J. A. V. (2022) Exopolysaccharides from microalgae: production in a biorefinery framework and potential applications. *Bioresour Technol Rep* **18**:101006.
- Mota, R., Flores, C. & Tamagnini, P. (2022) Cyanobacterial extracellular polymeric substances (EPS). Teoksessa J. M. Oliveira, H. Radhouani, & R. L. Reis (Toim.), *Polysaccharides of Microbial Origin: Biomedical Applications* (ss. 139–165). Cham: Springer International Publishing.
- Pagli, C., Chamizo, S., Migliore, G., Rugnini, L., De Giudici, G., Braglia, R., Cantón, Y. (2024) Isolation of biocrust cyanobacteria and evaluation of Cu, Pb, and Zn immobilisation potential for soil restoration and sustainable agriculture. *Sci TOTAL Environ* **946**.
- Pandey, S., Rai, L. C. & Dubey, S. K. (2022) Cyanobacteria: Miniature factories for green synthesis of metallic nanomaterials: a review. *BioMetals* **35**:653–674.
- Potnis, A. A., Raghavan, P. S. & Rajaram, H. (2021) Overview on cyanobacterial exopolysaccharides and biofilms: role in bioremediation. *Rev Environ Sci Biotechnol* **20**:781–794.
- Priyanka, Kumar, C., Chatterjee, A., Wenjing, W., Yadav, D. & Singh, P. K. (2020) Chapter 10—Cyanobacteria: Potential and role for environmental remediation. Teoksessa P. Singh, A. Kumar, & A. Borthakur (Toim.), *Abatement of Environmental Pollutants* (ss. 193–202). Elsevier.

- Raghavan, P. S., Potnis, A. A., Bhattacharyya, K., Salaskar, D. A. & Rajaram, H. (2020) Axenic cyanobacterial (*Nostoc muscorum*) biofilm as a platform for Cd(II) sequestration from aqueous solutions. *Algal Res* **46**:101778.
- Ramírez Calderón, O. A., Abdeldayem, O. M., Pugazhendhi, A. & Rene, E. R. (2020) Current updates and perspectives of biosorption technology: an alternative for the removal of heavy metals from wastewater. *Curr Pollut Rep* **6**:8–27.
- Selmani, A., Kovačević, D. & Bohinc, K. (2022) Nanoparticles: from synthesis to applications and beyond. *Adv Colloid Interface Sci* **303**:102640.
- Shaw-Allen, P. & Surter II, G. (2015) Metals. US EPA.  
<<https://www.epa.gov/caddis/metals>> (Luetu 18.10.2024)
- Sheldon, R. A. & Woodley, J. M. (2018) Role of biocatalysis in sustainable chemistry. *Chem Rev* **118**:801–838.
- Siddiqui, T., Khan, N. J., Asif, N., Ahamad, I., Yasin, D. & Fatma, T. (2022) Screening, characterisation and bioactivities of green fabricated TiO<sub>2</sub> NP via cyanobacterial extract. *Environ Sci Pollut Res* **29**:39052–39066.
- Smječanin, N., Nuhanović, M., Sulejmanović, J., Mašić, E. & Sher, F. (2023) Highly effective sustainable membrane based cyanobacteria for uranium uptake from aqueous environment. *Chemosphere* **313**:137488.
- Younis, N. S., Bakir, E. M., Mohamed, M. E. & El Semaary, N. A. (2019) Cyanobacteria as nanogold factories II: chemical reactivity and anti-myocardial infraction properties of customized gold nanoparticles biosynthesized by cyanothecce sp. *mar drugs* **17**.
- Zayadi, R. A. & Abu Bakar, F. (2020) Comparative study on stability, antioxidant and catalytic activities of bio-stabilized colloidal gold nanoparticles using microalgae and cyanobacteria. *J Environ Chem Eng* **8**:103843.