

Zastosowanie biosorbentów w procesach usuwania metali z roztworów wodnych

Irena Wojnowska-Baryła

Ewa Klimiuk

Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków

Akademia Rolniczo-Techniczna

Olsztyn

1. Wstęp

W badaniach prowadzonych w ostatnich latach przez Bella, Tsezosa (1), Ghandour i in. (2), Wojnowską i in. (3) wykazano, że biosorbenty stanowią alternatywę dla fizykochemicznych metod usuwania metali z roztworów wodnych. Wykorzystanie biosorbentów do usuwania metali ciężkich ze ścieków zasługuje na szczególną uwagę ze względu na biologiczne pochodzenie sorbentów, jak również na znacznie niższe koszty ich uzyskania, w porównaniu do jonitów czy membran filtracyjnych (4). Efektywność usuwania metali z roztworów przez biosorbenty jest natomiast porównywalna do osiągniętej metodami fizycznymi.

Biosorbenty to żywe i martwe komórki mikroorganizmów, ale również wydzielane i wydalone z komórki składniki ściany komórkowej, pigmenty, polisacharydy i białka (5). Proces usuwania metali przez materiał biologiczny (biosorbenty) w wyniku reakcji fizykochemicznej jest nazywany biosorpcją (6). Chociaż każdy materiał biologiczny ma właściwości biosorpcyjne, to większość badań nad usuwaniem metali ciężkich ze środowiska koncentruje się na systemach mikrobiologicznych i wykorzystaniu biopolimerów (7,8).

Celem pracy było przedstawienie teoretycznych i praktycznych wyników badań nad usuwaniem metali z roztworów wodnych przez biosorbenty jako alternatywy dla istniejących metod odzyskiwania metali ze środowiska.

2. Mechanizm usuwania metali przez biosorbenty

Metale są wykorzystywane przez mikroorganizmy w procesach wzrostu i metabolizmu komórkowego. Niezbędne mikroorganizmom metale, takie jak: K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Co, Mn oraz te, które nie mają biologicznego zna-

czenia, mogą być magazynowane w wyniku niespecyficznego fizykochemicznego reakcji, jak również wskutek magazynowania wewnątrzkomórkowego.

Przyjmuje się, że mechanizm usuwania metali z roztworów wodnych przez biosorbenty polega na wiązaniu dodatnio naładowanych kationów metali przez aniony grup funkcyjnych związków występujących na powierzchni i wewnątrz biosorbentu (9). Usuwanie metali przez biosorbenty następuje w wyniku adsorpcji na powierzchni biosorbentu, kompleksowania, wymiany jonowej, wytrącania nierozpuszczalnych związków, a także procesów aglomeracji, filtracji i sedymentacji. Wyróżnia się dwie fazy usuwania metali przez biosorbenty:

- 1) szybką, niezależną od aktywności życiowej biosorbenta,
- 2) wolniejszą, zależną od metabolizmu oraz szybkości transportu kationów metali do wnętrza biosorbenta.

2.1. Faza pierwsza — wiązanie powierzchniowe

W badaniach wykazano, że 85-90% całkowitego usunięcia metalu przez biosorbent ma miejsce w ciągu pierwszych 10-15 minut sorpcji (10). Największe ilości metali są usuwane jednak w pierwszych kilku sekundach. Zakłada się, że wiązanie metali ciężkich przez biosorbenty jest spowodowane głównie siłami fizykochemicznymi i tylko nieznacznie wspomagane przez biologiczne mechanizmy transportu i akumulacji. Według Norberga i Molina (11) pobór metali przez biosorbent to proces biernej sorpcji, nie zmieniającej się przy utracie czynności życiowych biosorbenta. Stąd martwe komórki mikroorganizmów akumulują metale ciężkie w tym samym lub większym stopniu co żywe mikroorganizmy. Omawiany mechanizm usuwania metali przez biosorbenty dotyczy szybkiego wiązania powierzchniowego przez ujemnie naładowane grupy funkcyjne ściany komórkowej lub polimerów. Ściany komórkowe są silnie elektroujemne i mogą oddziaływać z przeciwjonami występującymi w środowisku. Ściana komórkowa bakterii gramododatnich zbudowana jest z usieciowanego polimeru, tworzącego siatkę mureinową o grubości 25 cząsteczek peptydoglikanu. Drugim składnikiem ściany komórkowej jest kwas teichowy, liniowy polimer fosforanu glicerolu. Kwas teichowy stanowi 50-60% masy całej ściany bakterii gramododatnich. Polimery budujące szkielet ściany tworzą gęstą sieć o ładunku ujemnym, co umożliwia wiązanie kationów metali (12). Ściany komórkowe bakterii gramujemnych zawierają również peptydoglikan w postaci pojedynczej warstwy o grubości trzech cząsteczek. Na zewnętrznej powierzchni ścian znajduje się podwójna warstwa lipidowa. Błona zewnętrzna w swej części powierzchniowej zawiera lipopolisacharydy, a wewnętrznej — fosfolipidy. Za wiązanie kationów metali odpowiedzialne są grupy fosforanowe tych związków. Friis i Myers-Keith (12) w przeprowadzonych badaniach wykazali istnienie konkurencji o miejsca aktywne między jonami metali a protonami wodorowymi. Według Macaskie i in. (13) przy pH poniżej 6,5 procesy sorpcji kadmu są zahamowane. Optymalny odczyn podczas usuwania kadmu z roztworów wodnych wynosił 8,0 (14). Podwyższenie odczynu roztworu powyżej 8,5 powodowało dodatkowe usuwanie jonów metalu wskutek wytrącania w postaci węglanu (15).

Mikroorganizmy zdolne są syntezować wiele polimerów, wśród których można wyróżnić polisacharydy, białka, kwasy nukleinowe, glikoproteiny i lipopolisacharydy. Połączenie metalu z polimerami polega na reakcji wymiany jonowej pomiędzy kationami grup karboksylowych, fosforanowych, hydroksylowych, jak również na tworzeniu połączeń kompleksowych. Tworzenie połączenia kompleksowego polimeru z kationem zależy od interakcji pomiędzy kationem a przynajmniej dwoma grupami hydroksylowymi polimeru. Wapń, ołów, miedź, stront, kobalt, cynk tworzą połączenia kompleksowe z polisacharydami w obecności grup hydroksylowych. Mniejsze zdolności do tworzenia kompleksów z grupami hydroksylowymi wykazują jony kadmu, srebra i żelaza.

Obok wiązania z grupami funkcyjnymi ściany komórkowej metale tworzą także kompleksy z substancjami zewnątrzkomórkowymi, tj. egzopolimerami. Są to związki polimeryczne wytwarzane przez mikroorganizmy jako składniki struktur ściany w postaci otoczek lub jako zewnątrzkomórkowe makrocząsteczki wydzielane do środowiska. Substancje te mogą tworzyć kowalencyjne wiązania z powierzchnią komórki (kapsuły albo pochwy) lub tylko luźno do niej przylegać. Wszystkie egzopolimery są zbudowane z obojętnych cukrów (głównie heksoz), aminocukrów i kwasów uronowych (16). Anionowy charakter egzopolimerów, wynikający z przewagi grup elektroujemnych, pozwala na wiązanie znacznych ilości kationów metali. Scott i in. (17) wykazali, że gatunki bakterii, które tworzą polisacharydową kapsułę wokół komórki są bardziej efektywnymi biosorbentami niż gatunki nie posiadające kapsuły.

Występujące w osadzie czynnym bakterie *Zoogloea ramigera* odgrywają zasadniczą rolę w biosorpcji, ponieważ są zdolne do intensywnego wytwarzania zewnątrzkomórkowych polimerów (18). *Zoogloea ramigera* akumuluje na powierzchni około $3 \text{ mmole Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ przy koncentracji biomasy w reaktorze wynoszącej $1 \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (9). Przyczyną dużej w stosunku do osadu czynnego zdolności sorpcyjnej *Zoogloea ramigera* było również wystąpienie dodatkowego mechanizmu w akumulacji metali, tj. flokulacji.

Wysoka efektywność usuwania metali przez osad czynny, jak wykazały Wojnowska i Klimiuk (19), zależała zarówno od systemu oczyszczania ścieków, z którego pochodził osad czynny, jak i stężenia rozpuszczalnych związków organicznych i nieorganicznych w wodzie nadosadowej osadu czynnego. Najwyższą zdolnością sorpcyjną $q_{\text{max}} = 373 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ charakteryzował się osad czynny z komory beztlenowej układu Phoredox, w którego wodzie nadosadowej stężenie rozpuszczalnych związków organicznych, mierzone wartością ChZT, wynosiło $90 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, a ortofosforanów $19,3 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$. Maksymalną zdolność sorpcyjną q_{max} , wynoszącą $444,4 \text{ mg Hg} \cdot \text{g}^{-1}$ bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, uzyskano dla biomasy zawieszanej w roztworze fosforanu sodowego o stężeniu 50 mM, podczas gdy dla biomasy zawieszanej w wodzie destylowanej q_{max} wynosiła $194 \text{ mg Hg} \cdot \text{g}^{-1}$ (14). Właściwości sorpcyjne osadu czynnego badanego przez Wojnowską i Klimiuk (19) zależały również od zawartości fosforu w biomacie. Wzrost ilości fosforu z 2% dla osadu czynnego z hodowli okresowej do 4,9% w osadzie z komory tlenowej układu Phoredox spowodował wzrost wartości q_{max} z $48,9 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ do $74,89 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$. Friis, Myers-Keith (12) wykazali, że dla biomasy o za-

wartości 5% fosforu w suchej masie, co odpowiadało $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol P, ilość kadmu związana z fosforanami może wynieść $6,55 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}\text{P}$.

Substancje, które wpływają na stopień kumulacji metali przez biosorbenty to wytwarzane przez mikroorganizmy polimery zawierające w swojej budowie cząsteczki glukozy, galaktozy i kwasu mannuronowego. Alginian jest polisacharydem zbudowanym ze zblokowanych kopolimerów reszt kwasu β -D-mannuronowego i α -guluronowego. Według Deansa i Dixona (20) biopolimery, takie jak alginian, chitosan czy celuloza, są zdolne do obniżenia stężenia jonów metali w roztworze w wyniku wiązania na zasadzie chelatowej wymiany jonowej i kompleksowania z różnymi grupami funkcyjnymi. W badaniach Klimiuk i in. (21) wykorzystano technikę usuwania kadmu polegającą na wprowadzaniu upłynnionych biosorbentów, tj. alginianu oraz mieszaniny alginianu z osadem czynnym bezpośrednio do roztworu siarczanu kadmu, co powodowało zamykanie kadmu wewnątrz żelującego polimeru. Wyznaczone z równania Langmuira stałe sorpcyjne q_{max} i K_c wyniosły dla alginianu $176 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ i $0,19 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, a dla alginianu z dodatkiem osadu czynnego odpowiednio $116 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ i $0,16 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

Innym biopolimerem wytwarzanym przez mikroorganizmy, a wykorzystywanym do wiązania metali z roztworów wodnych, jest melanina. Zlokalizowana jest w ścianie komórkowej lub po jej wewnętrznej stronie w postaci granulek lub skupienia elektronów. Granulki mogą być uwalniane do środowiska otaczającego komórkę. Melaniny zbudowane są z grup fenolowych, peptydów, węglowodorów alifatycznych, kwasów tłuszczowych, a zatem posiadają możliwości przyłączania metali (22). Nie wszystkie wytwarzane przez mikroorganizmy polisacharydy posiadają zdolność efektywnego wiązania metalu. Zdolność ta zależy od wielkości ładunku ujemnego polimeru, jak również od możliwości tworzenia wiązań kompleksowych przez metal (23).

Sorpcja powierzchniowa metali przez *Citrobacter* sp. jest katalizowana przez kwaśną fosfatazę, zlokalizowaną na powierzchni ściany komórkowej, która uwalniając z substratu HPO_4^{-2} , umożliwia wytrącenie dwuwartościowych kationów na powierzchni ściany komórkowej jako MeHPO_4 . Proces jest niespecyficzny i efektywność usuwania metali zależy od stopnia nierozpuszczalności fosforanów metali: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

Bakterie redukujące siarczany są wykorzystywane do usuwania metali ciężkich z roztworów w wyniku tworzenia nierozpuszczalnych siarczków metali (24). Z badań przeprowadzonych przez Wojnowską i in. (3) wynika, że stała sorpcji k wyznaczona z równania Freundlicha dla szczepu *Proteus vulgaris* była 2 do 10 razy wyższa niż wartości stałych sorpcji uzyskanych dla bakterii gramujemnych i gramododatnich badanych przez Mullenę i in. (25). Bakterie *Proteus vulgaris* posiadają zdolność wytwarzania zewnątrzkomórkowych polimerów oraz redukcji siarczanów do siarczków.

2.2. Faza druga — transformacja wewnątrzkomórkowa

Mikroorganizmy mogą transformować metale ciężkie w wyniku utlenienia, redukcji, metylacji i demetylacji. Kultury bakterii opornych na Hg^{2+} redukują

Hg²⁺ do Hg⁰, wytwarzając reduktazę rtęciową (26). Wiele szczepów bakterii, glonów, grzybów i drożdży może redukować Au²⁺ do Au⁰ (27) i Ag⁺ do Ag⁰. Metale w formie zredukowanej odkładane są wokół rosnących kolonii bakterii (28). Mikrobiologiczne przemiany arsenu i chromu powodują zmniejszenie toksyczności ścieków zawierających As³⁺ i CrO₄²⁻. Wytworzona przez bakterie oksydaza arseninowa utlenia As³⁺ do As⁵⁺, który może być wytrącony ze ścieków. Natomiast CrO₄²⁻ redukowany jest w warunkach beztlenowych do Cr³⁺ i również może być usunięty ze ścieków w wyniku koagulacji (29).

Połączenia metali ciężkich z białkami komórkowymi są charakterystyczne dla sinic (30), bakterii (31), glonów (33), grzybów nitkowatych (33) oraz drożdży (34).

Metalotioniny są polipeptydami bogatymi w cysteinę, mogącymi wiązać zarówno metale niezbędne komórce, takie jak Cu, Zn, jak i metale toksyczne, np. Cd. Występująca w środowisku w stężeniu toksycznym miedź indukuje u *Saccharomyces cerevisiae* powstawanie białka bogatego w cysteinę, które tworzy następnie metalotioninę miedzi (Cu-MT) magazynowaną w komórce, a tym samym prowadzi do detoksykacji środowiska. Fogiel i in. (35) sugerują, że mechanizm tworzenia Cu-MT może być wykorzystany do usuwania metali ciężkich ze środowiska. Jednakże Cd, Ag, Co nie indukują syntezy MT. Inouhe i in. (36) opisują indukowanie kadmem syntezy białka u *Saccharomyces cerevisiae*. Inną grupą cząsteczek wewnątrzkomórkowych przyłączających metale są krótkie peptydy-g-glutamylowe zawierające cysteinę. Synteza tych peptydów przebiega w obecności Cu, Pb, Zn, Ag i Cd. Główną funkcją metalotionin oraz peptydów tworzących połączenia z metalami jest detoksykacja, przechowywanie i regulacja wewnątrzkomórkowego stężenia jonów metalu.

3. Immobilizacja

Skuteczność stosowania biosorbentów do usuwania metali ciężkich z roztworów zależy od możliwości łatwego oddzielenia od roztworu, możliwej regeneracji i wielokrotnego wykorzystania biosorbentów. Niekorzystnymi cechami biosorbentów, występujących w postaci wolnej biomasy, są: małe rozmiary, niska wytrzymałość mechaniczna i podobna do roztworu gęstość komplikująca rozdzielanie biosorbenta od roztworu. Zdyspergowane wskutek toksycznego działania metalu, zawieszone w roztworach komórki bakterii, czy koloidalne cząsteczki polimerów, trudno sedymentujące, mogą obniżać sprawność usuwania metali. W celu poprawy warunków sedymentacji, zmniejszenia ilości komórek wymywanych z reaktora i zagęszczenia mikroorganizmów lub biopolimeru w reaktorze stosuje się immobilizację. Proces polega na unieruchomieniu komórek, biopolimerów na/lub w nierozpuszczalnym w wodzie nośniku. Immobilizowane biosorbenty mogą być wielokrotnie wykorzystane, co jest szczególnie ważne, gdy do usuwania metali stosuje się kultury bakteryjne czy biopolimery (3,37). Wszystkie grupy mikroorganizmów mogą być immobilizowane (38). Stosowane do immobilizacji techniki to adsorpcja, wiązanie kowalencyjne pomiędzy nośnikiem a biomasą, flokulacja i pułapkowanie (inkluzja). Najczę-

ściej wykorzystywanymi metodami immobilizacji komórek są adsorpcja na nośnikach w wyniku oddziaływania elektrostatycznego między nośnikiem a powierzchnią komórki oraz inkluzja (pułapkowanie), polegająca na włączeniu komórek w sieć przestrzenną nośnika. Nakajima i Sakaguchi (39) uzyskali ziarna poliakrylamidowe z inkludowaną biomasą *Streptomyces* sp. posiadające dużą odporność mechaniczną, sorbujące metale z roztworów z następującą selektywnością: $UO_2^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$. Ziarna biosorbenta zachowały swoje właściwości sorpcyjne po pięciu cyklach sorpcji i desorpcji w 0,1 M Na_2CO_3 . Immobilizowany w poliakrylamidzie *Citrobacter* sp. wykorzystano do sorpcji Cd^{2+} , Cu^{2+} i Pb^{2+} z roztworu zawierającego glicero-2 fosforan, uzyskując wysoką efektywność procesu w przedziale temperatur od 2 do 45°C (40). Tsezos i in. (41) zastosowali immobilizowany *Rhizopus arrhizus* do biosorpcji uranu. Ziarna biosorbenta o średnicy 0,7-1,3 mm zawierały od 12 do 23% polimeru. Obciążenie biosorbenta uranem wynosiło $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ w powtarzających się cyklach biosorpcji i desorpcji. Nośniki alginianowe i poliakrylamidowe wykazywały odporność na ciśnienie hydrostatyczne oraz mechaniczną degradację. Immobilizacja komórek bakterii powoduje jednak rozrzedzenie nośnika i może osłabiać oddziaływania między łańcuchami polisacharydu, a tym samym wpływać na jego trwałość. Uzyskanie ziaren alginianu o dobrych właściwościach mechanicznych wymaga użycia wyższych stężeń nośnika do immobilizacji. Klimiuk i in. (21) badając sprawność usuwania kadmu przez immobilizowany w alginianie sodu i alkoholu poliwinylowym osad czynny o różnym stężeniu suchej masy, wykazali, że obliczone ze wzoru Langmuira wartości K_C zmieniały się w przedziale od 0,016 do $0,328 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, a wartości q_{max} malały od 120 do $8 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ sm wraz ze wzrostem suchej masy nośnika.

Immobilizacja jest także jednym ze sposobów polepszenia zdolności usuwania metali przez mikroorganizmy (42). Wojnowska i in. (3) określili wpływ immobilizacji bakterii *Klebsiella pneumoniae* w nośniku alginianowym na efektywność usuwania kadmu z roztworów wodnych. Immobilizowane *Klebsiella pneumoniae* usuwały większe ilości kadmu niż wolne (nie zamknięte w nośniku) *Klebsiella pneumoniae*. Jednakże parametry sorpcji wyznaczone z równań Freundlicha i Langmuira dla immobilizowanych bakterii były niższe niż dla nośnika alginianowego, co oznacza, że alginian był efektywniejszym biosorbentem kadmu niż immobilizowane *Klebsiella pneumoniae*. Podobne wyniki otrzymali także Garnham i in. (37), badając sorpcję Co, Zn i Mn przez immobilizowane *Chlorella salina*. Sprawność usunięcia kobaltu przez immobilizowane glony oraz nośnik była taka sama i wynosiła około 62%. Wojnowska i in. (3) na podstawie uzyskanych wyników wskazują, że immobilizacja bakterii w nośniku alginianowym nie powoduje wzrostu zdolności sorpcyjnych bakterii. Według Wilkinsona i in. (42) immobilizacja wpływa na poprawę właściwości sorpcyjnych mikroorganizmów. W badaniach prowadzonych nad usuwaniem rtęci wykazano, że immobilizowane *Chlorella emersonii* akumulowały znacznie więcej metalu niż komórki zawieszony w roztworze. Ilość metalu usuwana przez alginian (nośnik) była bardzo niska i wynosiła tylko 7% początkowego stężenia rtęci w roztworze. W badaniach Klimiuk i in. (21) wykazano, że ziarna żelowanego 1% alginianu sodu usuwały jony

kadmie ze średnią sprawnością około 80%. Potwierdzeniem wysokich zdolności alginianu jako biosorbenta metali są wyniki badań prowadzonych przez Deansa i Dixona (20). Autorzy ci wykazali, że kwas alginianowy w warunkach przeprowadzonych przez nich eksperymentów usuwał jony ołowiu ze średnią sprawnością wynoszącą 90%.

Technika immobilizacji związków organicznych (biopolimerów) mających zdolność sorpcji metali ciężkich jest taka sama jak komórek mikroorganizmów. Najefektywniejszą techniką immobilizacji biopolimerów jest adsorpcja na powierzchni nośnika. Nośnik posiada grupy, z którymi cząsteczki biosorbenta łączą się tworząc wiązania kowalencyjne. Wybór nośnika do immobilizacji zależy od takich czynników jak: powierzchnia, wielkość i objętość por, mechaniczna odporność, gęstość, łatwość immobilizacji. Holbein i in. (43) przeprowadzili badania sorpcji metali przez immobilizowaną cysteinę, nie uzyskali jednak dobrego wiązania między nośnikiem a cysteiną, co ograniczyło stopień odzysku metali.

Szczególnie efektywne w usuwaniu kadmu z roztworów wodnych były biosorbenty składające się z karagenu z inkludowanym alginianem (44). W wyniku inkluzji alginianu w karagenianie uzyskano wzrost wartości stałej K_c obliczonej z równania Langmuira dla żelowanego karagenianu z $0,0026 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ do $0,05 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ dla karagenianu z inkludowanym 1,5% alginianem. Wysoką sprawnością w usuwaniu kadmu z roztworów wodnych charakteryzowały się zastosowane przez Klimiuk i in. (21) biosorbenty alginianowe oraz alginianowe z inkludowanym alkoholem poliwinylowym. Najefektywniejszym z badanych biosorbentem kadmu, okazał się alginian 2% żelowany w postaci ziaren.

4. Desorpcja

Praktyczne wykorzystanie biosorbentów zależy od efektywności akumulowania metali, od łatwości odzyskania metali z biosorbentu, a także możliwości regeneracji biosorbentu w celu wielokrotnego użycia w cyklu sorpcji-desorpcji (6). Mechanizm odzysku metali z biosorbentów zależy od mechanizmu akumulacji metali. Gdy sorpcja metalu jest niezależna od metabolizmu komórkowego, wówczas metody desorpcji są analogiczne do stosowanych w procesie wymiany jonowej. Natomiast, akumulacja metalu zależna od metabolizmu komórkowego, wewnątrzkomórkowego wiązania, wytrącania na powierzchni komórki lub wiązania metalu przez indukowane białka, wymaga np. rozpuszczania biosorbenta w roztworach silnych kwasów (22). W większości prowadzonych badań koncentruje się na metodach w niewielkim stopniu uszkadzających biosorbent (45). Rozcieńczone kwasy mineralne (0,1M) np. HNO_3 , HCl , H_2SO_4 mogą być efektywnie wykorzystane jako desorbenty. Wojnowska i in. (3) w przeprowadzonych badaniach wykazali, że proces desorpcji kadmu z biosorbentów przebiegał najefektywniej z kwasem siarkowym. Jedyne w przypadku biosorbentu alginianowego lepszym desorbentem okazał się kwas azotowy.

W zakresie pH 5-7 metale takie jak Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Co^{2+} są silnie związane z biomasą mikroorganizmów. Obniżenie pH do 2 powoduje uwalnianie metali z biosorbentu. Jednak metale takie jak Au^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} pozostają przy tym pH na biosorbencie. W celu odzysku metali z biosorbenta konieczne jest dodanie ligandów tworzących stabilne połączenie z jonami metali. Merkaptoetanol dodany przy $\text{pH} > 9$ destabilizuje pierwotnie utworzone połączenia między metalem a biosorbentem, np. z grupami sulfonowymi, których trwałość jest niezależna od pH. Pozostałe słabe połączenia metalu z grupami karboksylowymi są zależne od pH roztworu. Według Greene'a i Darnalla, (46) umożliwia to selektywną desorpcję. Proces selektywnej desorpcji został wykorzystany do usunięcia Au^{2+} , Cl^{4-} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} z immobilizowanej w poliakrylamidzie *Chlorella vulgaris*. Przy pH 2 odzyskano jony Zn^{2+} i Cu^{2+} . Pozostałe jony Hg^{2+} oraz Au^{2+} zostały odzyskane z biosorbenta przy pH 5 po dodaniu merkaptanoetanolu.

5. Praktyczne zastosowanie biosorbentów

W najprostszym ujęciu biosorpcja może być rozważana jako proces przebiegający w dwóch fazach, tj. fazie kontaktu roztworu zawierającego metale z sorbentem, w wyniku czego następuje pobór metalu oraz w fazie desorpcji, w której następuje uwalnianie metalu z sorbenta i regeneracja sorbenta. Proces sorpcji/desorpcji metalu przeprowadza się w reaktorach okresowych lub o przepływie ciągłym. Stosowane są układy reaktorów pracujących równolegle i szeregowo, pozwalające na maksymalizowanie efektów usuwania metali. W reaktorach okresowych i reaktorach o przepływie ciągłym do oddzielenia obciążonego metalem biosorbenta wykorzystywane są procesy sedymentacji, flotacji, filtracji oraz wirowania. Oddzielony biosorbent poddany zostaje regeneracji lub spaleni (6). Idealnie jest, gdy w procesie desorpcji powstają małe ilości zanieczyszczeń.

Przemysłowe zastosowanie biosorbentów zależy od takich czynników jak: wysokie obciążenie metalem, selektywność, łatwość odzysku zasorbowanego metalu, efektywność równa metodom fizycznym i chemicznym. Badania sorpcji kadmu w przepływie prowadzono w reaktorze *air-lift* wypełnionym ziarnem alginianowym (3). Najwyższą w badaniach sprawność usunięcia kadmu, równą 96,5%, uzyskano dla najniższego obciążenia ziaren alginianowych ładunkiem kadmu $0,16 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Zaletą reaktorów *air-lift* w procesach usuwania metali jest możliwość prowadzenia sorpcji metalu z roztworów i desorpcji z biosorbentów w jednym reaktorze. Ostatnio obserwuje się coraz większe zainteresowanie zastosowaniem samych polisacharydów do usuwania metali z roztworów wodnych, czego potwierdzeniem są prace prowadzone przez Deansa i Dixona (20). Również uzyskane przez autorki wyniki badań własnych sugerują, że skuteczność immobilizowanych biosorbentów zależy przede wszystkim od rodzaju nośnika. W praktycznym zastosowaniu immobilizowane biosorbenty wykazują wysoką sprawność usuwania metali z roztworów i łatwość desorpcji przy użyciu tanich desorbentów, takich jak słabe

roztwory kwasów mineralnych. Cena wytworzenia biosorbenta poprzez namnażanie biomasy grzybów, drożdży, wynosi 1-5 \$ za kg s.m., a glonów 15-18 \$ za kg s.m., w porównaniu do ceny żywicy jonowymiennej 15-31 \$ za kg. Cena biosorbentów wykorzystujących produkty pofermentacyjne lub osad czynny zależy od kosztów suszenia oraz transportu. Koszt 1 kg immobilizowanej *Chlorella* sp. wynosi 0,6 \$ (47).

Literatura

1. Bell J. P., Tsezos M., (1988), *Water Research*, 22, 10, 1245-1251.
2. Ghandour W., Hubbard J. A., Deistung J., (1988), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 28, 559-565.
3. Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M., Krzysik R., Stachowiak D., Maciejewska A., Bulińska M., (1995), *Zastosowanie immobilizowanych komórek bakterii do usuwania metali ciężkich ze ścieków*. Raport końcowy z realizacji projektu badawczego nr 660319102.
4. Pradhan A. H., Levine A. D., (1992), *Water Science Technology*, 26, 9-11, 2153-2156.
5. Gadd G. M., de Rome L., (1988), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 29, 610-617.
6. *Biosorption of Heavy Metals*, (1990), Ed. Volesky B., Boca Raton: CRC Press.
7. Hunt S., (1986), *Immobilisation of Ions by Bio-sorption*, Eds. Eccles H., Hunt S., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 15-46.
8. Macaskie L. E., Dean A. C. R., (1990), *Biosorption of Heavy Metals*, Ed. Volesky B., Boca Raton: CRC Press, 199-248.
9. Norberg A., Rydin S., (1984), *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 265-268.
10. Kiff R. I., Little, D. R., (1986), *Immobilisation of Ions by Bio-sorption*, Eds. Eccles H., Hunt S., Ellis Horwood Ltd, Chichester.
11. Norberg A. B., Molin N., (1983), *Water Research*, 17, 10, 1333-1336.
12. Friis N., Meyers-Keith P., (1986), *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 21-28.
13. Macaskie L. E., Wates J. M., Dean A. C. R., (1987), *Biotechnology and Bioengineering*, 30, 1, 66-73.
14. Chang J. S., Hong J., (1994), *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 999-1006.
15. Remacle J., Muguruza I., Fransolet M., (1992), *Water Research*, 26, 7, 923-927.
16. Markiewicz Z., (1993), *Struktura i funkcje osłon bakteryjnych*, PWN, Warszawa.
17. Scott J. A., Palmer S. J., (1990), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33, 220-225.
18. Sterritt R. M., Lester J. N., (1986), *Immobilisation of Ions by Bio-sorption*, Ed. Eccles H., Ellis Horwood Ltd, Chichester.
19. Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E., (1995), *Substancje Toksyczne w Środowisku*, 4 i 5, 51-55.
20. Deans J. R., Dixon B. G., (1992), *Water Research*, 26, 4, 469-472.
21. Klimiuk E., Wojnowska-Baryła I., Stachowiak D., (1995), *Substancje Toksyczne w Środowisku*, 4 i 5, 57-62.
22. Gadd G. M., Gray D. J., Newby P. J., (1990), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34, 116-121.
23. Kaplan D., Christiaen D., Arad S. M., (1987), *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 2953-2956.
24. Barnes L. J., Janssen F. J., Sherren J., Versteegh J. H., Koch R. O., Scheere P. J. H., (1991), *The 1991 IchemE Research Event, Research and Technology Symposium and Recruitment Fair*, Institution of Chemical Engineers, Rugby, 33-36.
25. Mullen M. D., Wolf D. C., Ferris F. G., (1989), *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 12, 3143-3149.
26. Lovely D. R., Phillips E. J. P., Gorby Y. A., Landa E. R., (1991), *Nature*, 350, 413-416.
27. Gee A. R., Dudeney A. W. L., (1988), *Biohydrometallurgy*, Eds. Norris P. R., Kelly D. P., *Science and Technology Letters*, 437-452.

28. Kierans M. A., Staines M., Benett H., Gadd G. M., (1991), *Biology of Metals*, 4, 100-106.
29. Fuji E., Toda K., Ohtake H., (1990), *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 69, 365-367.
30. Olafson R. W., (1984), *International Journal of Peptide Research*, 24, 303-308.
31. Rayner M. H., Sadler P. J., (1989), *Metal-Microbe Interactions*, Eds. Poole R. K., Gadd G. M., IRL Press, Oxford.
32. Robinson N. J., (1989), *Journal of Applied Phycology*, 1, 5-18.
33. Munger K., Germann N. A., Lerch K., (1985), *EMBO Journal*, 4, 1459-1462.
34. Winge D.R., Reese R. N., Mehra R. K., Tarbet E. B., Hughes A. K., Dameron C.T., (1989), *Metal Ion Homeostasis: Molecular Biology and Chemistry*, Eds. Hamer D. H., Winge D. R., Alan R. Liss. Inc., New York, 301-311.
35. Fogiel S., Welch J. W., Maloney D. H., (1988), *Journal of Basic Microbiology*, 28, 147-160.
36. Inouhe M., Hiyama M., Tohoyama H., Yoho M., Murayama T., (1989), *Biochimica et Biophysica Acta*, 993, 51-55.
37. Garnham G. W., Codd G. A., Gadd G. M., (1992), *Environ. Sci. Technol.*, 26, 9, 1764-1769.
38. de Rome L., Gadd G. M., (1991), *Journal of Industrial Microbiology*, 7, 97-104.
39. Nakajima A., Sakaguchi T., (1986), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 24, 59-64.
40. Macaskie L.E., Dean A C. R., (1987), *Enzyme and Microbial Technology*, 9, 2-4.
41. Tsezos M., McCready R. G. L., Bell J. P., (1989), *Biotechnology and Bioengineering*, 34, 10-17.
42. Wilkinson S. C., Goulding K. H., Robinson P. K., (1989), *Biotechnology Letters*, 11, 12, 861-864.
43. Holbein B. E., Brener D., Greer C., Browne E. N. C., (1987), US Patent 4654322.
44. Wojnowska-Baryła I., (1995), *Substancje Toksyczne w Środowisku*, 4 i 5, 41-45.
45. Faison B. D., Cancel C. A., Lewis S. N., Adler H. I., (1990), *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 3649-3656.
46. Greene B., Darnall D.W., (1990), *Microbial Mineral Recovery*, Eds. Ehrlich H. L., Brierley C. L., McGraw-Hill Publishing Company, New York.
47. Kuyucak N., (1990), *Biosorption of Heavy Metals*, Ed. Volesky B., Boca Raton: CRC Press, 371-378.

Using biosorbents in the processes of metal removal from water solution

Summary

This paper presents an overview of the theoretical and practical results of the heavy metals uptake by biosorbents. The influence of different factors on the heavy metal uptake by biosorbents was documented. Biosorption and related desorption mechanism were emphasized in this paper.

Key words:

biosorption, heavy metals, biopolymers, microorganisms, adsorption.

Adres do korespondencji:

Irena Wojnowska-Baryła, Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków,
Akademia Rolniczo-Techniczna, 10-957 Olsztyn-Kortowo.