

Charakterystyka zdolności usuwania kadmu przez biosorbenty bakteryjne

Irena Wojnowska-Baryła

Ewa Stolarczyk

Anna Grędzińska

Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków

Akademia Rolniczo-Techniczna

Olsztyn

1. Wstęp

Mikroorganizmy wykazujące zdolności biosorpcji wykorzystywane są do usuwania metali ze środowiska. Miejscami jonogennymi na powierzchni komórek mikroorganizmów są głównie reszty fosforanowe, grupy karboksylowe białek oraz grupy karboksylowe peptydoglikanu (1). Wiązanie kationów metali w tych miejscach następuje na drodze wymiany jonowej i kompleksowania ze słabo kwasowymi grupami funkcyjnymi i określane jest ogólnie mianem adsorpcji (2). Usuwanie metali z roztworów przez mikroorganizmy może również następować przez fizykochemiczne wiązanie z polimerami zewnątrzkomórkowymi i siarczkami (3).

Wysoka sprawność usuwania metali oraz łatwość ich pozyskania powoduje, że bakterie są coraz częściej wykorzystywane jako biosorbenty.

Do badań nad usuwaniem kadmu z roztworów wodnych wybrano bakterie, których budowa i metabolizm stwarzają możliwości wystąpienia sorpcji powierzchniowej. Na podstawie parametrów równań Freundlicha i Langmuira, w pracy scharakteryzowano zdolności usuwania kadmu przez wybrane szczepy bakterii.

2. Metodyka

2.1. Przygotowanie biosorbentów

W badaniach wykorzystano następujące szczepy bakterii: *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas* sp. Przed hodowlą biomasy bakterie przechowywane na

skosach agarowych uaktywniono przez trzykrotne pasażowanie na bulionie odżywczym. Inkubację prowadzono w temp. 37°C przez 18 h. Uaktywnioną biomasą w ilości 20 cm³ zaszczepiono 2 dm³ bulionu odżywczego i inkubowano przez 18 h w temp. 37°C. Namnożone bakterie oddzielano od podłoża przez wirowanie przy 15 tys. obr. · min⁻¹ przez 15 min. Odwirowaną biomasę przenoszono do kolby miarowej o objętości 50 cm³ i uzupełniano wodą jałową. Sucha masa zagęszczonych bakterii wynosiła od 16,66 do 49,11 g · dm⁻³. Biomasę bakterii wykorzystywano jako biosorbent kadmu z roztworów wodnych o różnym stężeniu początkowym.

2.2. Przygotowanie roztworu kadmu

Roztwór podstawowy kadmu o stężeniu 20 mg Cd²⁺ · cm⁻³ sporządzano rozpuszczając 45,84 g 3 CdSO₄ · 8 H₂O w 1 dm³ wody dejonizowanej. W zależności od serii badań roztwór podstawowy kadmu rozcieńczano wodą dejonizowaną do wymaganego stężenia początkowego kadmu.

2.3. Badania zdolności usuwania kadmu przez bakterie

Badanie sorpcji kadmu przez biomasę prowadzono w dwóch równoległych zestawach kolb: do każdej kolby zestawu kontrolnego dodawano 10 cm³ roztworu kadmu o założonym dla danej serii przedziale stężeń. Do drugiego zestawu kolb, zawierających po 10 cm³ roztworu kadmu o stężeniu takim jak w próbach kontrolnych, dodawano 100 mg s.m. badanych bakterii (biosorbentu). Zawartość kolbek obu zestawów uzupełniano wodą dejonizowaną do objętości 50 cm³. Próbkę wytrząsano przez 30 min. Po tym czasie biosorbent oddzielano od roztworu przez 15 min wirowanie przy 15 tys. obr. · min⁻¹. W odwirowanych próbach kontrolnych i w próbach z biosorbentem oznaczano ilość kadmu pozostałego w roztworze.

Badania prowadzono w trzech seriach:

- w I — stężenie początkowe kadmu w roztworze wodnym wynosiło: 0,05; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,2 i 2,5 mg Cd²⁺ · dm⁻³; jako biosorbent stosowano bakterie *Escherichia coli*,
- w II — badania prowadzono dla stężeń: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 i 30,0 mg Cd²⁺ · dm⁻³, stosując *E. coli* oraz *Kliebsiella pneumoniae* jako biosorbenty,
- w III — badano usuwanie kadmu z roztworów o stężeniach 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 100,0; 150,0 i 200,0 mg Cd²⁺ · dm⁻³ przez bakterie *Proteus vulgaris*, *Enterobacter cloacae*, *Kliebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas* sp.

2.4. Metody analityczne

Zakres analiz obejmował:

- oznaczenie zawartości kadmu w roztworach metodą adsorpcji atomowej w aparacie Spektr AA-20+ firmy Warian,

- oznaczenie suchej masy zagęszczonych bakterii (4).

2.5. Metody matematyczne

Na podstawie uzyskanych wyników usuwania kadmu z roztworów przez badane biosorbenty wyznaczono:

- sprawność usuwania kadmu z roztworów wodnych jako procentowy stosunek kadmu zaadsorbowanego do jego początkowej zawartości w roztworze,
- parametry równań Freundlicha i Langmuira.

Równanie Freundlicha, opisujące przebieg sorpcji, ma następującą postać:

$$q = k \cdot [C_{Cd^{2+}}]^{\frac{1}{n}}$$

gdzie:

$C_{Cd^{2+}}$ — stężenie kadmu w roztworze w stanie równowagi [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$],
 k — stała sorpcji, określająca przewidywaną ilość kadmu usuniętego z roztworu przez gram suchej masy sorbentu w stężeniu równowagi $1 \mu\text{mol Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$],

$\frac{1}{n}$ — współczynnik rozdziału, określający stosunek ilości kadmu usuniętego do ilości kadmu pozostałego w roztworze w stanie równowagi [$\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$].

Parametry k i $\frac{1}{n}$ wyznaczano przekształcając równanie Freundlicha do postaci liniowej. Równanie Freundlicha po zlinearyzowaniu ma postać:

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_{Cd^{2+}}$$

gdzie:

$$k = 10^b; \frac{1}{n} = a$$

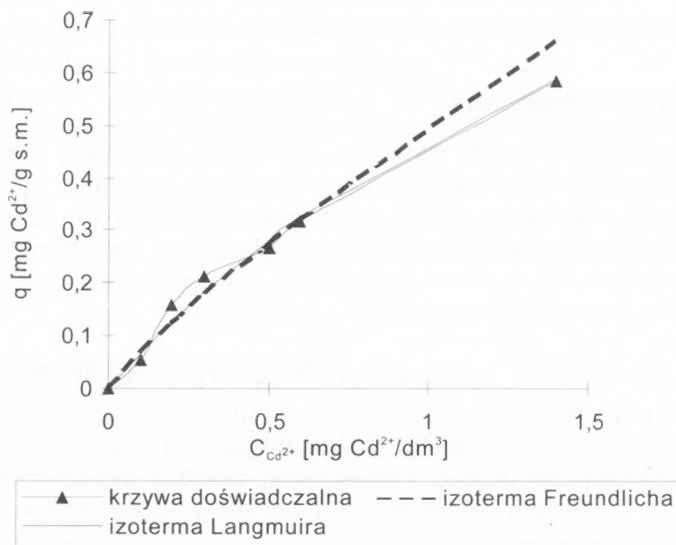
Parametry równania Langmuira: q_{max} i K_C obliczano ze zlinearyzowanej postaci równania:

$$q = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_{Cd^{2+}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_C}$$

gdzie:

K_C — stała dysocjacji kompleksu jon kadmu-biosorbent [$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}\text{Cd}^{2+}$],
 $C_{Cd^{2+}}$ — stężenie kadmu w roztworze w stanie równowagi [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$],
 q — ilość kadmu usuniętego przez gram suchej masy biosorbentu [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$],

q_{max} — maksymalna zdolność sorpcji, tzn. ilość substancji sorbowanej, powodująca pokrycie powierzchni sorbentu warstwą jednocząsteczkową [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$].



Rys. 1. Ilość kadmu usuniętego (q) przez bakterie *Escherichia coli* z roztworów o stężeniach początkowych 0,2-2,5 $\text{mg Cd}^{2+}/\text{dm}^3$ w zależności od stężenia kadmu w stanie równowagi ($C_{\text{Cd}^{2+}}$).

3. Wyniki

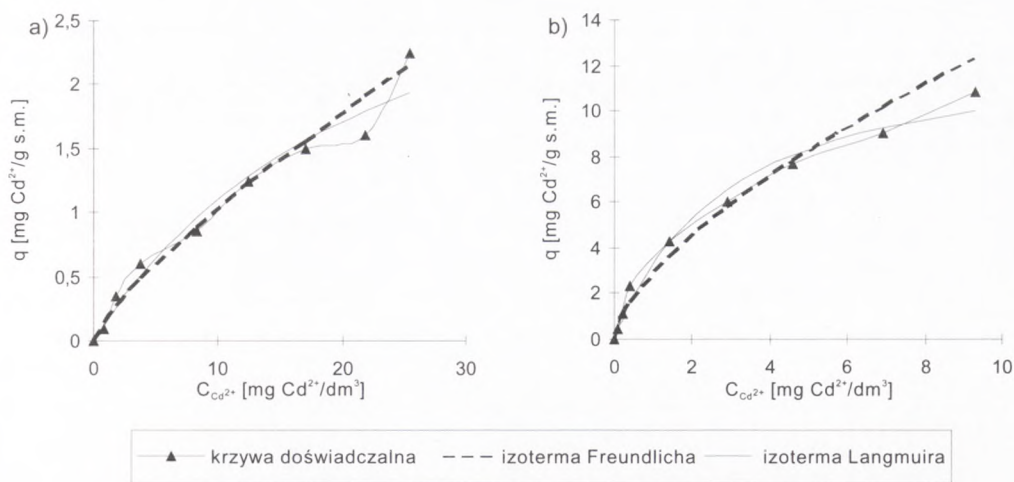
W serii I badano usuwanie kadmu przez biomasę bakterii *Escherichia coli* w zakresie stężeń początkowych kadmu od 0,2 do 2,5 $\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$. Przebieg usuwania kadmu przez *E. coli* z roztworów przedstawiono na rysunku 1.

Sprawność usuwania kadmu przez biomasę *E. coli* utrzymywała się na stałym poziomie i wynosiła niezależnie od stężenia początkowego kadmu w roztworze średnio 51,8% (tab. 1). Parametry sorpcji wyznaczone z równań Freundlicha i Langmuira, charakteryzujące przebieg sorpcji kadmu przez *E. coli*, zestawiono w tabeli 1. Maksymalna zdolność sorpcyjna q_{max} wyznaczona z równania Langmuira dla *E. coli* wynosiła 1,48 $\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$, a wartość

TABELA 1

PARAMETRY SORPCJI KADMU Z ROZTWORÓW WODNYCH O STĘŻENIACH OD 0,2 DO 2,5 $\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ PRZEZ *E. coli*

Rodzaj bakterii	Średnia sprawność usuwania kadmu (%)	Parametry równania					
		Freundlich			Langmuir		
		k	$\frac{1}{n}$	r^2	q_{max}	K_c	r^2
<i>Escherichia coli</i>	51,8	0,495	0,862	0,972	1,48	0,471	0,78



Rys. 2. Ilość kadmu usuniętego (q) przez bakterie: a) *Escherichia coli*, b) *Klebsiella pneumoniae* z roztworów o stężeniach początkowych 1-30 mg Cd²⁺/dm³ w zależności od stężenia kadmu w stanie równowagi ($C_{Cd^{2+}}$).

stałej dysocjacji K_c równa była $0,471 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}\text{Cd}^{2+}$. Parametry Freundlicha: stała sorpcji k oraz współczynnik rozdziału $\frac{1}{n}$ wynosiły odpowiednio $0,495 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$ i $0,852 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$ Z porównania wartości współczynników korelacji r^2 (tab. 1) wynika, że usuwanie kadmu z roztworów o stężeniach od $0,2$ do $2,5 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ przez bakterie *E. coli* przebiegało zgodnie z równaniem Freundlicha.

W serii II badania usuwania kadmu z roztworów wodnych prowadzono w zakresie stężeń początkowych od 1 do $30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$, a jako biosorbent stosowano bakterie *Escherichia coli* oraz *Klebsiella pneumoniae*. Przebieg sorpcji kadmu przez bakterie *E. coli* oraz *Klebsiella pneumoniae* przedstawiono na rysunku 2.

Sprawność usuwania kadmu przez *E. coli* oraz *Klebsiella pneumoniae* zmniejszała się ze wzrostem stężeń początkowych metalu w roztworze. Bakterie *Klebsiella pneumoniae* charakteryzowały się średnią sprawnością usuwania kadmu wynoszącą 82% . Średnia sprawność usuwania kadmu przez bakterie *E. coli* była ok. 5-krotnie niższa i wynosiła $18,6\%$. Parametry sorpcji kadmu wyznaczone z równań Freundlicha i Langmuira zestawiono w tabeli 2.

Wartości współczynników korelacji wskazują, że usuwanie kadmu z roztworów o stężeniach od 1 do $30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ przez *E. coli* przebiegało zgodnie z równaniem Freundlicha, natomiast sorpcja kadmu przez *Klebsiella pneumoniae* mogła być opisana zarówno równaniem Langmuira jak i Freundlicha.

TABELA 2

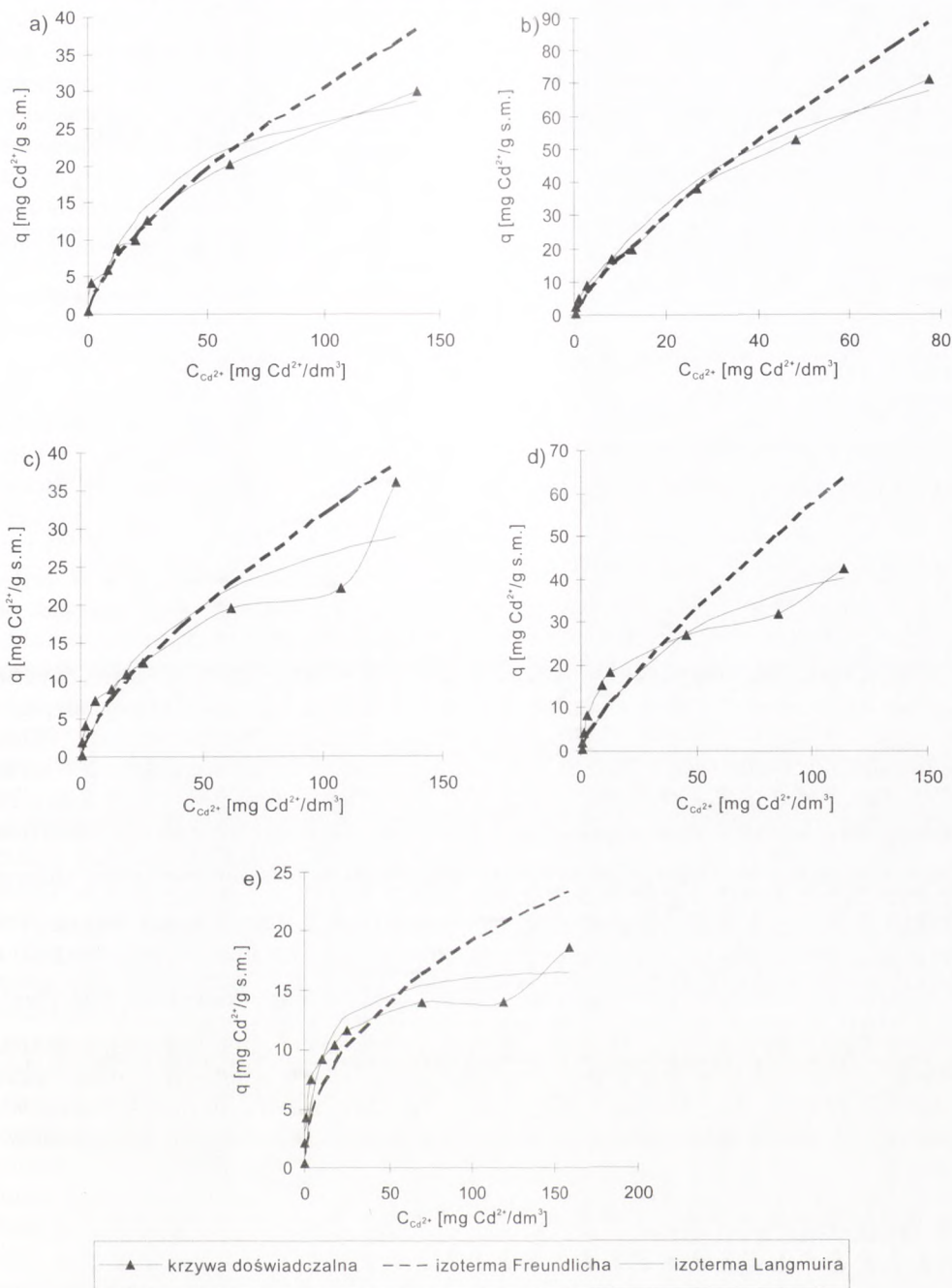
PARAMETRY KINETYCZNE SORPCJI KADMU Z ROZTWORÓW WODNYCH O STĘŻENIACH OD 1 DO 30 mg Cd²⁺ · dm⁻³

Rodzaj bakterii	Średnia sprawność usuwania kadmu (%)	Parametry równania					
		Freundlich			Langmuir		
		k	$\frac{1}{n}$	r ²	q _{max}	K _c	
		mg Cd ²⁺ · g ⁻¹ s.m.	dm ³ · g ⁻¹ s.m.		mg Cd ²⁺ · g ⁻¹ s.m.	dm ³ · mg ⁻¹ Cd ²⁺	
<i>Escherichia coli</i>	18,6	0,165	0,793	0,981	3,81	0,041	0.
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	82,0	2,911	0,647	0,981	13,16	0,342	0.

W badanym przedziale stężeń początkowych kadmu, znacznie wyższą wartość maksymalnej zdolności sorpcyjnej q_{max} , równą 13,16 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m., wykazywały bakterie *Klebsiella pneumoniae*. Wartość stałej dysocjacji kompleksu jon kadmu — biosorbent K_c wynosiła 0,342 dm³ · mg⁻¹ Cd²⁺. Wartość q_{max} dla *E. coli* wynosiła 3,81 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m., przy stałej dysocjacji K_c równej 0,041 dm³ · mg⁻¹Cd²⁺. Wartości współczynników rozdziału $\frac{1}{n}$ wynosiły od 0,647 dm³ · g⁻¹s.m. (*Klebsiella pneumoniae*) do 0,793 dm³ · g⁻¹s.m. (*E. coli*), a wartości stałej sorpcji k od 0,165 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m. dla *E. coli* do 2,911 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m. dla *Klebsiella pneumoniae*.

W serii III badano zdolności usuwania kadmu z roztworów o stężeniach od 1 do 200 mg Cd²⁺ · dm⁻³ przez bakterie *Enterobacter cloacae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris* oraz *Pseudomonas* sp. Spośród badanych szczepów najwyższą średnią sprawnością usuwania kadmu, wynoszącą 78%, charakteryzowały się bakterie *Proteus vulgaris*. Natomiast sprawności usuwania kadmu z roztworów w omawianym zakresie stężeń przez *Enterobacter cloacae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris* oraz *Pseudomonas* sp. były zbliżone i wynosiły średnio około 60%. Obserwowano spadek sprawności usuwania kadmu przez bakterie *Klebsiella pneumoniae* z 82% dla roztworów o stężeniach 1-30 mg Cd²⁺ · dm⁻³ (seria II) do 60% dla przedziału stężeń od 1 do 200 mg Cd²⁺ · dm⁻³. Przebieg sorpcji kadmu w zakresie stężeń od 1 do 200 mg Cd²⁺ · dm⁻³ przedstawiono na rysunku 3. Parametry sorpcji wyznaczone z równań Freundlicha i Langmuira zestawiono w tabeli 3.

Najwyższą wartością maksymalnej zdolności sorpcyjnej q_{max} , wynoszącą 111,1 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m., charakteryzował się *Proteus vulgaris*. Wartość q_{max} wyznaczona dla *Pseudomonas* sp. była około 2-krotnie niższa od wartości q_{max} dla *Proteus vulgaris*. Najniższą wartość maksymalnej zdolności sorpcyjnej q_{max} , równą 17,24 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m., wyznaczono dla bakterii *Enterobacter cloacae*. Bakterie *Klebsiella pneumoniae* i *Proteus mirabilis* charakteryzowały się zbliżonymi wartościami maksymalnej zdolności sorpcyjnej q_{max} , równymi 34,48 i 39,37 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m.



Rys. 3. Ilość kadmu usuniętego (q) przez bakterie: a) *Klebsiella pneumoniae*, b) *Proteus vulgaris*, c) *Proteus mirabilis*, d) *Pseudomonas sp.*, e) *Enterobacter cloacae* z roztworów o stężeniach początkowych 1-200 $mg\ Cd^{2+}/dm^3$ w zależności od stężenia kadmu w stanie równowagi ($C_{Cd^{2+}}$).

TABELA 3

PARAMETRY KINETYCZNE SORPCJI KADMU Z ROZTWORÓW WODNYCH O STĘŻENIACH OD 1 DO 200 mg Cd²⁺ · dm⁻³

Rodzaj bakterii	Średnia sprawność usuwania kadmu (%)	Parametry równania				
		Freundlich			Langmuir	
		k	$\frac{1}{n}$	r ²	Q _{max}	K _c
		mg Cd ²⁺ · g ⁻¹ s.m.	dm ³ · g ⁻¹ s.m.		mg Cd ²⁺ · g ⁻¹ s.m.	dm ³ · mg ⁻¹ Cd ²⁺
<i>Enterobacter cloacae</i>	58,8	2,52	0,439	0,891	17,24	0,116
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	66,2	2,88	0,582	0,832	34,48	0,06
<i>Pseudomonas sp.</i>	64,9	1,60	0,677	0,891	58,82	0,019
<i>Proteus mirabilis</i>	53,2	1,25	0,704	0,894	39,37	0,021
<i>Proteus vulgaris</i>	78,0	2,79	0,794	0,958	111,1	0,022

Najwyższą wartość stałej sorpcji k , równą 2,88 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m., wyznaczono dla bakterii *Klebsiella pneumoniae*. Zbliżone wartości stałej sorpcji k wyznaczono dla bakterii *Proteus vulgaris* oraz *Enterobacter cloacae*, które wynosiły odpowiednio 2,79 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m. oraz 2,52 mg Cd²⁺ · g⁻¹s.m.). Wartości stałej k dla *Proteus mirabilis* i *Pseudomonas sp.* były około 2-krotnie niższe od wartości stałej sorpcji k *Klebsiella pneumoniae* (tab. 3). Wartość współczynnika rozdziału $\frac{1}{n}$ (tab. 3) była najniższa dla *Enterobacter cloacae* (0,439 dm³ · g⁻¹s.m.). Wyznaczone dla bakterii: *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis* i *Pseudomonas sp.* współczynniki rozdziału $\frac{1}{n}$ wynosiły od 0,582 dm³ · g⁻¹s.m. (*Klebsiella pneumoniae*) do 0,794 dm³ · g⁻¹s.m. (*Proteus vulgaris*). Wartości współczynników korelacji wykazują, że usuwanie kadmu z roztworów o stężeniach od 1 do 200 mg Cd²⁺ · dm⁻³ przez bakterie *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas sp.*, *Enterobacter cloacae* przebiegało zgodnie z równaniem Langmuira.

4. Dyskusja wyników

W pracy, do oszacowania zdolności sorpcyjnych bakterii, wykorzystano równania sorpcji Freundlicha i Langmuira. Z badań prowadzonych przez Bauda i Blocka (5) wynika, że zastosowanie równań Freundlicha i Langmuira w celu określenia zdolności mikroorganizmów do usuwania metali z roztworu jest niewystarczające ze względu na występowanie oprócz sorpcji dodatko-

wych mechanizmów usuwania metali. W prezentowanych badaniach czas sorpcji wynosił 30 minut i ograniczał usuwanie kadmu przez biosorbenty bakteryjne do pierwszej fazy, tj. szybkiego, niezależnego od metabolizmu mikroorganizmów poboru metalu. Obliczone wartości współczynników korelacji wskazują na przydatność równań Freundlicha i Langmuira do opisu mechanizmu biernej sorpcji kadmu przez biosorbenty bakteryjne. Potwierdzają one wyniki badań Mullena i in. (6), którzy wykazali celowość stosowania równań Freundlicha i Langmuira do oceny zdolności sorpcyjnych mikroorganizmów. Sterritt i Lester (7) stwierdzili, że izotermy adsorpcji, opisujące usuwanie metali przez mikroorganizmy w zależności od stężenia początkowego metalu w roztworze, mają najczęściej kształt krzywych typu S i L. Sigmoidalne krzywe typu S opisane są najczęściej równaniem Freundlicha, natomiast krzywe typu L, o kształcie prostokątnej hiperboli, równaniem Langmuira. Uzyskane w badaniach zależności stężenia kadmu usuwanego z roztworu od stężenia wolnych jonów metalu pozostałego w roztworze, tj. izotermy adsorpcji miały kształt krzywych typu L i S. Izotermy usuwania kadmu z roztworów wodnych o stężeniach $0,2 - 30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ przez badane bakterie miały najczęściej kształt krzywej typu S, a przebieg sorpcji był zgodny z równaniem Freundlicha. Według Sterritta i Lestera (7) w przypadku sorpcji charakteryzującej się krzywą typu S, obecność metalu związanego podczas fazy początkowej adsorpcji sprzyja wzrostowi ilości metalu zaadsorbowanego w czasie dalszej sorpcji. Każda cząsteczka warstwy poprzedniej staje się centrum adsorpcyjnym dla warstwy następnej. W miarę wzrostu stężenia równowagi koncentracja substancji sorbowanej rośnie, a wysycenie nie jest obserwowane. Przebieg sorpcji kadmu z roztworów o stężeniach od 1 do $200 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ był zgodny z równaniem Langmuira, a krzywa adsorpcji miała kształt typu L. Mechanizm L-sorpcji wynika z faktu, że wiązanie coraz większej ilości jonów metalu przez biosorbent powoduje stopniowe obniżenie dostępności miejsc aktywnych. W tej sytuacji wzrostowi stężenia równowagi kadmu w roztworze nie towarzyszy wzrost ilości kadmu usuwanego.

Na podstawie parametrów równań Langmuira i Freundlicha wykazano, że spośród badanych bakterii najwyższą zdolnością do usuwania kadmu charakteryzował się *Proteus vulgaris*. Stała sorpcji k była od 2 do 10 razy wyższa niż wartości stałych sorpcji uzyskanych dla bakterii gramujemnych i gramododatnich, wykorzystywanych w badaniach usuwania kadmu przez Mullena i in. (6). Buchaman i in. (8) wykazali, że bakterie *Proteus vulgaris* posiadają zdolność wytwarzania zewnątrzkomórkowych polimerów oraz redukcji siarczanów do siarczków. Morper (9) uważa, że tworzenie nierozpuszczalnych siarczków ma duże znaczenie w usuwaniu metalu z roztworów wodnych. Można przypuszczać, że usuwanie kadmu przez bakterie *Proteus vulgaris* było wypadkową wiązania metalu ze ścianą komórkową, zewnątrzkomórkowymi polimerami oraz wytrącania w postaci nierozpuszczalnych siarczków. W omawianej pracy badano zdolności sorpcyjne *Proteus vulgaris* oraz innego gatunku bakterii z rodzaju *Proteus*, tj. *Proteus mirabilis*. *Proteus mirabilis* wykazywał znacznie niższe zdolności usuwania kadmu w porównaniu do *Proteus vulgaris*.

Mikroorganizmami uznawanymi przez wielu badaczy za dobre i selektywne biosorbenty metali ciężkich są bakterie należące do rodzaju *Pseudomonas* sp. (10,11,12). Wysokie zdolności usuwania kadmu przez *Pseudomonas* sp. zostały potwierdzone w omawianych badaniach. Stała sorpcji k była równa $1,596 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$ i przewyższała 4-krotnie wartość $0,389 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$, uzyskaną dla *Pseudomonas aeruginosa* przez Mullen i in. (6). Wiązanie metali przez bakterie *Pseudomonas* sp. może być powodowane obecnością zewnątrzkomórkowych polimerów luźno związanych ze ścianą komórkową. Jednym z wydzielanych przez *Pseudomonas* sp. egzopolimerów jest alginian bakteryjny — acetylowany polimer kwasu guluronowego i mannowego (13). Strandberg i in. (11) badając biosorpcję uranu przez komórki *Pseudomonas aeruginosa* określili, że ilość zakumulowanego metalu stanowi od 10 do 15% suchej masy komórki. Chang i Hong (12) stwierdzili wysokie powinowactwo tej bakterii do jonów rtęci. Maksymalna zdolność sorpcyjna q_{max} badanych przez tych autorów bakterii *Pseudomonas aeruginosa* wynosiła $194,4 \text{ mg Hg}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$ i była 3-krotnie wyższa niż maksymalna zdolność sorpcyjna *Pseudomonas* sp. stosowanego jako biosorbent kadmu. Wskazuje to na zróżnicowane właściwości sorpcyjne bakterii w stosunku do różnych metali.

W badaniach jako biosorbent kadmu wykorzystano bakterie *Klebsiella pneumoniae*. Komórki *Klebsiella pneumoniae* otoczone są kapsułą zbudowaną z egzopolimerów (8). Składnikami ściśle związanej z komórką pochwy są polisacharydy złożone z obojętnych cukrów i kwasów uronowych z przewagą grup elektroujemnych, np. karboksylowych (13,14). W badaniach Scotta i in. (15) wykazano, że bakterie tworzące polisacharydową kapsułę wokół komórki są bardziej efektywnymi biosorbentami niż gatunki nie posiadające kapsuły. *Klebsiella pneumoniae* wykazywała wysoką sprawność usuwania kadmu z roztworów o stężeniach od 1 do $30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$, wynoszącą średnio 82%. Rozszerzenie zakresu stężeń początkowych kadmu, w których prowadzono sorpcję, spowodowało obniżenie sprawności usuwania kadmu do 50%. Spowodowało również zmianę mechanizmu usuwania kadmu na bliższy równaniu Langmuira. Wskazuje to na wysycenie miejsc aktywnych na powierzchni komórki podczas sorpcji.

Najniższą zdolność usuwania kadmu spośród badanych bakterii wykazywały bakterie *Escherichia coli*. Właściwości sorpcyjne zmniejszały się ze wzrostem stężeń początkowych kadmu. Podobne wyniki uzyskali Mullen i in. (6), którzy otrzymali wysoką wartość stałej sorpcji k — $1,067 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$ i niewielką współczynnika rozdziału $\frac{1}{n}$ — $0,497 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$ Wartości te wskazują na mniejszą efektywność usuwania kadmu przez *Escherichia coli* w wyższych stężeniach. Analogiczny spadek zdolności sorpcyjnych *E. coli* dla sorpcji jonów srebra zaobserwowali Ghandour i in. (16). Istnieją dwa rodzaje miejsc aktywnych, które biorą udział w wiązaniu jonów metali przez *E. coli*: wewnątrzkomórkowe i powierzchniowe. W niskich stężeniach początkowych sorbowanego metalu zajmowane są miejsca wewnątrzkomórkowe o większym powinowactwie do metali. Wysycenie tych miejsc powoduje wiązanie jonów

metali na powierzchni komórki. Miejsca powierzchniowe charakteryzują się mniejszym powinowactwem do jonów metali i efektywność sorpcji słabnie.

5. Podsumowanie

Na podstawie parametrów równań Freundlicha i Langmuira określano zdolności wiązania kadmu przez biosorbenty bakteryjne. Z wyznaczonych parametrów równań Freundlicha i Langmuira, opisujących sorpcję kadmu przez badaną biomasę bakterii, wynika, że rodzaj równania opisującego usuwanie kadmu z roztworów wodnych przez komórki bakterii zależał od zakresu stężeń początkowych kadmu w roztworze. Usuwanie kadmu przez badane szczepy bakterii z roztworów wodnych o niskich stężeniach początkowych przebiegało zgodnie z równaniem Freundlicha. Wzrost stężenia początkowego kadmu powyżej $30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ powodował zmianę mechanizmu usuwania kadmu i sorpcja przebiegała zgodnie z równaniem Langmuira.

W pracy stwierdzono, że bakterie z rodzin *Enterobacteriaceae* i *Pseudomonadaceae* wykazywały zróżnicowane zdolności usuwania kadmu z roztworów wodnych. Spośród badanych szczepów bakterii najlepszymi biosorbentami były *Proteus vulgaris* i *Pseudomonas* sp., które wykazywały wysokie zdolności sorpcyjne w szerokim zakresie stężeń ($1\text{-}200 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$). W zakresie niskich stężeń ($1\text{-}30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$) najefektywniejszym biosorbentem kadmu były bakterie *Klebsiella pneumoniae*. Wzrost stężenia początkowego metalu w roztworze powodował spadek zdolności wiązania kadmu przez większość badanych biosorbentów. Z tego względu wybór biosorbentu bakteryjnego powinien uwzględniać stężenia początkowe kadmu w roztworze.

Indeks oznaczeń

- $C_{\text{Cd}^{2+}}$ — stężenie kadmu w roztworze w stanie równowagi [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$],
 C_o — stężenie początkowe kadmu w roztworze [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$],
 k — stała sorpcji; przewidywana ilość kadmu usuniętego przez gram suchej masy sorbentu w stężeniu równowagi $1 \mu\text{mol Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$],
 K_c — stała dysocjacji kompleksu jonu Cd^{2+} i sorbentu [$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}\text{Cd}^{2+}$],
 $\frac{1}{n}$ — współczynnik rozdziału [$\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$],
 q — ilość kadmu usuniętego przez gram suchej masy sorbentu [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$],
 q_{max} — maksymalna zdolność sorpcyjna [$\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}\text{s.m.}$],
 r^2 — współczynnik korelacji danych doświadczalnych z uzyskanymi na podstawie równań Freundlicha i Langmuira,
 n — sprawność procesu usuwania kadmu [%],
 η_{sr} — średnia sprawność procesu usuwania kadmu [%].

Literatura

1. Beveridge T. J., Murray R. G. E., (1980), *J. Bacteriol.*, 141, 876-887.
2. Fu G., Allen H. E., (1992), *Water Research*, 26, 2, 225-233.
3. Hänel K., Horwood E., (1988), *Immobilisation of Ions by Bio-sorption*, Eds. Eccles H., Hunt S., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 173-182.
4. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B., (1976), *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa.
5. Bauda P. J. Block C., (1985), *Environ. Technol. Lett.*, 6, 445-452.
6. Mullen M. D., Wolf D. C., Ferris F. G., (1989), *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 12, 3143-3149.
7. Sterritt R. M., Lester J. N., (1986), *Immobilisation of Ions by Bio-sorption*, Eds. Eccles H., Hunt S., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 173-182.
8. *Bergey's manual of determinative bacteriology*, (1974), Eds. Buchaman R. E., Gibbons N. E., The Williams and Wilkins Company, Baltimore.
9. Morper M., (1986), *Immobilisation of Ions by Bio-sorption*, Eds. Eccles H., Hunt S., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 173-182.
10. Remacle J., (1981), *Water Research*, 15, 1, 67-71.
11. Strandberg G. W., Shumate S. E., Parrott J. R., (1981), *Applied and Environmental Microbiology*, 41, 1, 237-245.
12. Chang J. S., Hong J., (1994), *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 999-1006.
13. Sutherland I. W., (1985), *Ann. Rev. Microbial.*, 39, 243-270.
14. Hejzlar J., Chudoba J., (1986), *Water Research*, 20, 10, 1209-1216.
15. Scott J. A., Palmer S. J., (1990), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33, 220-225.
16. Ghandour W., Hubbard J. A., Deistung J., (1988), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 28, 559-565.

Characteristics of the ability to uptake cadmium by bacteria biosorbents

Summary

The ability of the following bacteria: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas* sp. to uptake cadmium from water solution was investigated. Based on the parameters of Freundlich and Langmuir equations it was found that the kind of equation describing cadmium uptake by bacteria cells depended on the range of initial cadmium concentration in solution. Cadmium uptake by the investigated strains of bacteria from solution with low initial concentration of cadmium proceeded according to the Freundlich model. Increasing of the initial cadmium concentration above $30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ resulted in a change of the cadmium uptake mechanism and sorption was according to the Langmuir model. The best biosorbents were *Pseudomonas* sp. and *Proteus vulgaris* which showed high sorption ability in a wide range of initial concentrations ($1\text{-}200 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$). In the range of low initial cadmium concentration ($1\text{-}30 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$), the most efficient biosorbent was *Klebsiella pneumoniae*.

Key words:

Cadmium, sorption, biosorbent, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas* sp.

Adres do korespondencji:

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