

Justyna Koc-Jurczyk

MIKROBIOLOGICZNE USUWANIE METALI CIĘŻKICH ZE ŚCIEKÓW

Streszczenie. Uprzemysłowienie i urbanizacja doprowadziły do zwiększonego uwalniania metali ciężkich do środowiska naturalnego (gleby, jeziora, rzeki, morza, oceany, wody podziemne). Badania nad biosorpcją metali ciężkich mają na celu wyszczególnienie typów mikroorganizmów, które skutecznie je wiążą. Ma to znaczenie zarówno ze względu na retardację zużywania metali poprzez ich odzysk, jak i spowalnianie zanieczyszczania środowiska przez ich nadmierne stężenia. Najnowsze badania donoszą o możliwości zastosowania jako biosorbentów biomasy grzybów, alg morskich, odpadów i pozostałości rolniczych, drożdży, bakterii a także materiałów, w których skład wchodzi chitozan wytworzony z powłok skorupiaków. Biohydrometalurgia jest postrzegana jako nowa i „zielona” technologia usuwania metali ciężkich ze ścieków.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, ścieki, biosorpcja, retardacja

WPROWADZENIE

Występowanie metali w wodach, gruntach i atmosferze zależy zarówno od czynników naturalnych, jak i gospodarczej działalności człowieka. Metale dostają się do środowiska w wyniku procesów geochemicznych spowodowanych erupcją wulkanów oraz w wyniku wietrzenia skał. Formy metali w środowisku zależą od wielu czynników, takich jak: właściwości danego metalu, odczynu (pH), potencjału oksydoredukcyjnego, obecności innych metali oraz ligandów. Obecność metali z powodu ich powszechnego występowania w glebach, wodach, osadach dennych i organizmach żywych nie jest wystarczającym dowodem skażenia. Skażenie oznacza występowanie metali w dużym, w stosunku do poziomu ich tła, stężeniu. Toksyczność metali ciężkich i ich bioakumulacja w łańcuchu pokarmowym są jednym z problemów środowiskowych i zdrowotnych współczesnego społeczeństwa [Mudhoo i in. 1989; Vijayaraghavan, Yun 2008; Kordialik-Bogacka 2011].

Do głównych źródeł antropogenicznych metali można zaliczyć procesy spalania w elektrowniach, elektrociepłowniach, lokalnych kotłowniach oraz zakładach przemysłowych, transport drogowy, procesy produkcji bez udziału spalania, górnictwo rud metali czy utylizację odpadów. Za pierwiastki szczególnie niebezpieczne w środowisku uznaje się Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn, zaliczane do metali ciężkich [Mudhoo i in. 1989]. Metale ciężkie charakteryzują się zwykle gęstością większą niż $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, a ich liczba atomowa zawiera się pomiędzy 22 i 34 oraz 40 a 52. W niektórych przypadkach termin metale ciężkie obejmuje również metaloidy jak arsen czy selen [Klimiuk, Łebkowska 2003; Fu, Qi 2011].

Celem pracy jest przedstawienie możliwości wykorzystania biosorbentów do usuwania i odzysku metali ciężkich ze ścieków. Pozwala to na ograniczenie wykorzystania surowców

naturalnych, a przez to spowalnia przekształcanie ekosystemu. Zastosowanie biosorpcji w oczyszczaniu ścieków i możliwość ponownego wykorzystania uzyskanych metali ciężkich chroni środowisko przed ich wprowadzeniem w nadmiernej ilości.

METALE W ŚCIEKACH

W wielu procesach przemysłowych powstają roztwory wodne zawierające jony różnych metali. Roztwory takie powstają zarówno w przemyśle metalurgicznym, jak też w innych gałęziach przemysłu jako efekt uboczny zastosowanego procesu technologicznego. O ile w przemyśle metalurgicznym roztwory te są otrzymywane celowo jako jeden z etapów procesu, to w innych gałęziach przemysłu stanowią najczęściej element strumienia odpadów wymagający utylizacji. Odpowiednie przetwarzanie tych odpadów umożliwia odzyskanie cennych surowców metalicznych oraz zapobiega wprowadzaniu toksycznych jonów metali do środowiska naturalnego.

Metale w ściekach mogą pochodzić z przemysłu galwanizatorskiego, garbarskiego, farbiarskiego, nawozów sztucznych, środków ochrony roślin, włókienniczego oraz elektrochemicznego. Kadm występuje w ściekach z przemysłu galwanizatorskiego, produkcji barwników czy produkcji baterii niklo-kadmowych. Źródłem chromu są przemysły galwanizatorski, garbarski, impregnacji drewna, włókienniczy i produkcji barwników. Źródłem miedzi są przemysły metalurgiczny, farbiarski, tekstylny, produkcji środków ochrony roślin oraz nawozów sztucznych. Rtęć występuje głównie w ściekach pochodzących z produkcji kwasu fosforowego, sody kaustycznej, z celulozowni, a także z produkcji środków ochrony roślin i wytwarzania rtęci metalicznej. Rtęć w formie związków organicznych jest wykorzystywana w fungicydach. Ołów występuje w ściekach z produkcji akumulatorów, barwników oraz mosiądzu, a źródłem niklu są przemysł galwanizatorski, produkcja papieru, rafinerie, stalownie i fabryki nawozów sztucznych [Mudhoo i in. 2012; Zan i in. 2012].

W zakładach przemysłowych, w których ścieki zawierają metale ciężkie, powinny istnieć odrębne układy technologiczne do ich podczyszczania. Wynika to nie tylko ze względów bezpieczeństwa, ale także z przesłanek ekonomicznych. Stwierdzono, że oczyszczenie z metali mniejszych ilości ścieków z poszczególnych wydziałów jest bardziej opłacalne ekonomicznie niż wymieszanych ścieków w zbiorczej oczyszczalni [Klimiuk, Łebkowska 2003; Fu, Qi 2011; Mudhoo i in. 2012].

USUWANIE METALI ZE ŚCIEKÓW

Metale ciężkie mogą być skutecznie usuwane przez „zielone” biosorbenty, takie jak biomasa grzybów, alg morskich, odpady i pozostałości rolnicze, drożdże, bakterie a także biosorbenty, w których skład wchodzi chitozan wytworzony z powłok skorupiaków. Wiele odpadów rolniczych, takich jak nawozy, kora czy kompost zawierają duże ilości substancji ligninocelulozowych, mogących znaleźć zastosowanie w usuwaniu metali ciężkich ze ścieków [Mudhoo i in. 2012].

Z tego powodu duże zainteresowanie badaczy budzą metody biotechnologiczne, w których wykorzystuje się zdolność pobierania metali przez mikroorganizmy. Dotyczą one w szczególności usuwania zwłaszcza miedzi, kadmu czy kobaltu ze ścieków przemysłowych oraz zanieczyszczonych wód kopalnianych; odzyskiwania ze ścieków metali wartościowych jak na przykład srebra i złota oraz usuwania radionuklidów uranu, radu, plutonu czy toru [Klimiuk, Łebkowska 2003; Quintelas i in. 2009; Fu, Qi 2011].

MECHANIZMY USUWANIA METALI ZE ŚCIEKÓW Z UDZIAŁEM MIKROORGANIZMÓW

W ostatnich latach cieszą się powodzeniem procesy biohydrometalurgiczne, polegające na zastosowaniu mikroorganizmów do ługowania metali z pozabilansowych rud, odpadów i ścieków. Prowadzone badania koncentrują się na wykorzystaniu drobnoustrojów w usuwaniu/odzyskiwaniu metali ze ścieków przemysłowych; zastępowaniu tradycyjnych metod przerobu rud, biologicznymi – bardziej bezpiecznymi z punktu widzenia ochrony środowiska oraz mikrobiologicznym ługowaniu metali z odpadów przemysłowych i osadów ściekowych [Klimiuk, Łebkowska 2003].

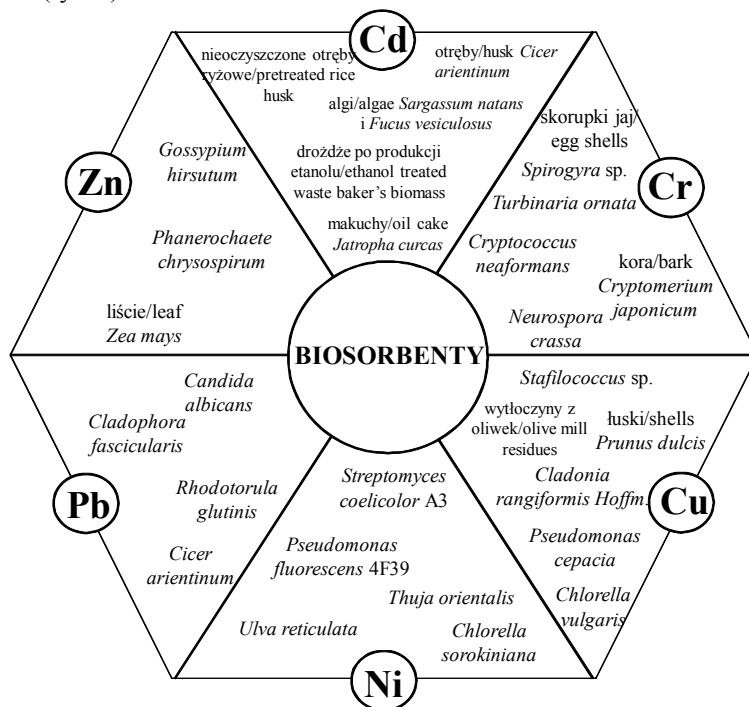
Zagęszczanie metali na powierzchni komórek jest określane mianem biosorpcji. Proces ten jednak nie jest jednoznacznie zdefiniowany. Jak podają Shumate i Stranberg [1985], biosorpcja jest wynikiem adsorpcji jonowymiennej polegającej na wymianie jonów metali z jonami zajmującymi miejsca aktywne osłon komórkowych mikroorganizmów; powierzchniowego wytrącania metali w postaci wodorotlenków, soli czy nierozpuszczalnych kompleksów oraz reakcji chemicznych z metabolitami wydzielanymi zewnątrzkomórkowo, a następnie gromadzenia i krystalizacji powstających produktów w obrębie osłon komórkowych. Natomiast Tsezos [1986] uważa, że biosorpcja to zarówno zewnątrz- jak i wewnątrzkomórkowe pobieranie metali przez mikroorganizmy związane z ich aktywnością metaboliczną oraz niezależne od aktywności drobnoustrojów zagęszczanie powierzchniowe. Biosorpcja może być opisana jako zatrzymywanie nierozpuszczalnych związków metali w obrębie osłon komórkowych; transport metali przez błony komórkowe umożliwiający następnie ich wewnątrzkomórkowe gromadzenie; adsorpcja jonowymienna czy adsorpcja fizyczna [Klimiuk, Łebkowska 2003].

Mianem biosorpcji określa się powszechnie proces niezależny od aktywności biochemicznej drobnoustrojów, ograniczający się do powierzchniowego wiązania metali, w którym ilość związanego metalu zależy od budowy chemicznej osłon komórkowych, w szczególności od rodzaju i liczby dostępnych ligandów, ich rozmieszczenia przestrzennego oraz powinowactwa chemicznego do metalu. Osłony komórkowe drobnoustrojów mają charakter anionowy, a zagęszczanie metali na ich powierzchni może być skutkiem adsorpcji jonowymiennej, przyciągania elektrostatycznego oraz różnorodnych reakcji chemicznych [Klimiuk, Łebkowska 2003].

W procesie biosorpcji ważnych jest wiele czynników takich jak pH roztworu, temperatura, siła jonowa czy dawka biosorbenta oraz początkowe stężenie substancji rozpuszczonej. Biosorpcja metali ze ścieków z wykorzystaniem mikroorganizmów jest nową, alternatywną metodą dla metod konwencjonalnych, takich jak wytrącanie chemiczne, filtracja, wymiana jonowa czy obróbka elektrochemiczna [Kordialik-Bogacka 2011; Mudhoo i in. 2012].

Proces adsorpcji metali na węglu aktywnym jest kosztowny. Stwierdzono, że użycie w tym celu węgla aktywnego stwarza problemy, takie jak kosztowny odzysk wody oczyszczonej, trudności z ponownym użyciem zregenerowanego węgla aktywnego i ograniczenia w użyciu węgla aktywnego do cząstek niepolarnych. Chemiczne strącanie i metody elektrochemiczne są mało skuteczne w przypadku usuwania ze ścieków małych stężeń metali. Dodatkowo, konwencjonalne technologie usuwania metali ciężkich ze ścieków generują toksyczne osady chemiczne. Dlatego też zastosowanie różnych grup mikroorganizmów, takich jak drożdże, bakterie czy grzyby pleśniowe wydaje się być bardziej efektywne w przypadku oczyszczania takich ścieków [Oke i in. 2008]. Biosorpcja na różnych rodzajach biomasy prowadzi do usuwania, ale także do odzysku metali z roztworów wodnych. Zakumulowane metale ciężkie, takie jak Pb, Cd, Cu, Zn czy Cr

mogą stanowić ponad 25% suchej masy biosorbenta. Część z biosorbentów może wiązać wiele metali, a część z nich jest kompatybilna tylko z niektórymi metalami ciężkimi. Biomasa wykorzystywana w procesie biosorpcji może pochodzić z odpadów przemysłowych udostępnianych bezpłatnie, a także może być specjalnie hodowana i rozmnażana (rys. 1).

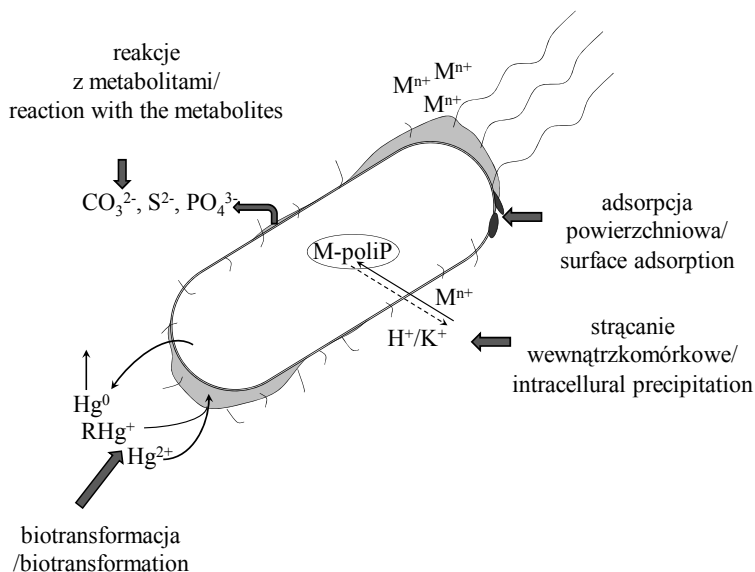


Rys. 1. Biosorbenty pochodzące z biomasy stosowane w usuwaniu metali ciężkich [Mudhoo i in. 2012]
Fig. 1. Biomass-derived adsorbents tested for the removal of metal ions [Mudhoo at al. 2012]

Zastosowanie drożdży wydaje się być korzystną metodą usuwania małych stężeń metali ciężkich ze ścieków, wykorzystującą tanie nośniki i proste techniki fermentacji. Ponadto procesy fermentacyjne są powszechne w wielu zakładach przemysłowych i odpady z nich stanowią źródło taniego biosorbentu. Nie tylko żywe, ale także martwe komórki mają zdolność do usuwania metali z roztworów wodnych. Nieaktywna/martwa biomasa może biernie wiązać jony metali w wyniku różnych procesów fizykochemicznych. Wydajność biosorpcji zależy od struktury ściany komórkowej mikroorganizmów. Określa ona charakter oddziaływania pomiędzy organizmami i metalami ciężkimi. Ściany komórkowe różnych gatunków mikroorganizmów, lub nawet ich szczepów, różnią się między sobą ogólnym składem, co jest przyczyną różnej zdolności adsorpcji. Stwierdzono, że obecność fosforanów i grup karboksylowych wpływa na ładunek ścian komórkowych. Również hydrofobowość ściany komórkowej, która zależy od obecności polisacharydów, białek i lipidów wpływa na zdolność biosorpcji [Kordialik-Bogacka 2011].

Metale mogą być usuwane ze ścieków w wyniku oddziaływań pomiędzy metalem a grupami reaktywnymi polimerów i makrocząsteczek, z których są zbudowane osłony komórkowe drobnoustrojów; reakcji chemicznych z wydzielanymi metabolitami,

prowadzących do wytrącania nierozpuszczalnych osadów (najczęściej siarczków, węglanów, fosforanów oraz szczawianów); transportu przez błony komórkowe i wewnątrzkomórkowej kumulacji metali oraz wytwarzania nierozpuszczalnych lub lotnych związków w wyniku utlenienia, redukcji metali bądź formowania połączeń metaloorganicznych (rys. 2) [Klimiuk, Łebkowska 2003].



Rys. 2. Mechanizmy usuwania metali z roztworów wodnych przez mikroorganizmy [Klimiuk, Łebkowska 2003]

Fig. 2. Mechanisms for removal of metals from aqueous solutions by microorganisms [Klimiuk, Łebkowska 2003]

W odróżnieniu od powierzchniowego zagęszczania metali, które zależy głównie od składu chemicznego osłon komórkowych, pobieranie metali związane z metabolizmem drobnoustrojów, wykazuje dużą specyficzność. Kumulacja metali zależna od metabolizmu komórkowego odbywa się przez systemy transportowe dla jonów metali jedno- lub dwuwartościowych, lub w odpowiedzi na transmembranowy potencjał elektrochemiczny, wytworzony przez błonowe ATP-azy. Oporność drobnoustrojów na metale ciężkie wynika z obecności systemów komórkowych, które umożliwiają wydalanie metali na zewnątrz, bioakumulację i przemiany enzymatyczne, prowadzące do powstawania mniej toksycznych form metali (w tym lotnych). Systemy opornościowe są kontrolowane przez geny plazmidowe lub genomy mikroorganizmów [Klimiuk, Łebkowska 2003].

Wpływ rodzaju metali na mechanizm kumulacji u *Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa* badali Pan i in. [2007], Quintelas i in. [2009], Tuzen i in. [2008], a także Mullen i in. [1989]. Autorzy ci wykazali, że lantan był akumulowany na powierzchni komórki w postaci krystalicznego osadu. Srebro było wytrącane na powierzchni komórki w postaci koloidalnej i w niewielkich ilościach w cytoplazmie. Autorzy nie stwierdzili kadmu i miedzi w komórkach. Szereg kumulacyjny metali kształtował się następująco: Ag > La > Cu > Cd. Badano również sorpcję kadmu, miedzi, srebra i lantanu z roztworów zawierających ich mieszaniny. Sorpcja każdego z metali była mniejsza w przypadku mieszaniny aniżeli z roztworu

zawierającego pojedyncze metale, co może wskazywać na mechanizm współzawodniczenia metali o miejsca aktywne na powierzchni komórek.

Jako biosorbenty mogą być stosowane grzyby z rodzaju: *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Saccharomyces cerevisiae* czy *Lentinus edodes*. Zarówno grzyby, jak i drożdże są łatwe w hodowli, charakteryzują się wysoką wydajnością biomasy, a także możliwością zmian na poziomie genetycznym i morfologicznym [Fu, Qi 2011].

Kordialik-Bogacka [2011] stwierdziła, że jednoczesna większa hydrofobowość i niższy ładunek ujemny ściany komórkowej drożdży powodują mniejszą skuteczność w usuwaniu miedzi, ołowiu, kadmu ze ścieków. Wynika z tego, że znajomość tych parametrów może przyczynić się do wyboru najlepszego biosorbentu poszczególnych metali ciężkich.

Głony są biomasą naturalnie rozprzestrzeniającą się w różnych miejscach. Do ich zalet, jako biosorbentów można zaliczyć dużą dostępność, niskie koszty uzyskania, dużą pojemność sorpcyjną i stosunkowo stały skład. Jak podają Zan i in. [2012], miedź i cynk mogą być usuwane ze ścieków przy użyciu suszonych alg morskich *Chaetomorpha linum*, miedź, kadm, ołów i cynk przez *Caulerpa lentillifera*, chrom przez *Ulva lactuca* a ołów przez *Cladophora fascicularis*. Usuwanie Cu i Zn przez *C. linum* przy optymalnej wielkości cząstek 100–315 mm, dawce 20 g · dm⁻³ i pH roztworu równym 5 wynosi odpowiednio 1,46 i 1,97 mmol · g⁻¹.

Wiele mikroorganizmów posiada zdolność wydzielania związków umożliwiających im wzrost w formie kłacek czy granulek. Tworzeniu takich form sprzyja duże stężenie biomasy w reaktorze. Zdolność komórek do wzajemnego łączenia się może być aktywowana poprzez stosowanie odpowiednich podłoży, regulację odczynu, temperatury czy zawartości tlenu. Mikroorganizmy wykazują również zdolność zasiedlania powierzchni stałych. Do tego celu są wykorzystywane odpowiednie nośniki m.in. żele krzemionkowe, tlenki metali, żywice jonowymienne, kształtki szklane czy ceramiczne o odpowiedniej porowatości, koks, wióry z drzew liściastych, skały wulkaniczne (pumeks), stal nierdzewna, pianki poliuretanowe i inne [Klimiuk, Łebkowska 2003].

PODSUMOWANIE

Zdolność do wiązania metali w ściekach przemysłowych przez mikroorganizmy została dobrze udokumentowana w piśmiennictwie, ich praktyczne wykorzystywanie ciągle jednak napotyka na ograniczenia. Do najważniejszych należy zaliczyć duże koszty związane z oddzielaniem biomasy od wody osadowej oraz małą wytrzymałość mechaniczną uniemożliwiającą wielokrotne użycie mikroorganizmów w kolejnych cyklach sorpcji i desorpcji. Wady te można eliminować poprzez stosowanie mikroorganizmów immobilizowanych. Do unieruchamiania mikroorganizmów są stosowane metody pasywne i aktywne. Do pasywnych można zaliczyć między innymi flokulację lub zasiedlanie mikroorganizmów na powierzchniach nośników (samoagregację).

Do zalet mikrobiologicznych metod oczyszczania środowiska z metali ciężkich można zaliczyć małą agresywność wobec środowiska (możliwość oczyszczania w miejscu powstania zanieczyszczenia (*in situ*)); możliwość namnażania biomasy na tanich pożywkach na bazie odpadów; wykorzystanie biomasy odpadowej, pochodzącej z przemysłu fermentacyjnego; desorpcję metalu pozwalającą na odzysk cennych metali lub bezpieczne usunięcie toksycznych metali i wielokrotne wykorzystanie biomasy wiążącej metal, wysoką efektywność wiązania metali; możliwość modyfikacji biomasy drobnoustrojów oraz zastosowanie kolumn i złoż upakowanych materiałem biologicznym jako biosorbentem.

PIŚMIENNICTWO

- Fu F., Qi W. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92: 407-418.
- Klimiuk E., Lebkowska M. 2003. *Biotechnologie w ochronie środowiska*. PWN, Warszawa.
- Kordialik-Bogacka E. 2011. Surface properties of yeast cells during heavy metal biosorption. *European Journal of Chemistry*, 9(2): 348-351.
- Mudhoo A., Garg V.K., Wang S. 2012. Removal of heavy metals by biosorption. *Chemistry Letters*, 10: 109-117.
- Mullen M.D., Wolf D.C., Ferris F.G., Beveridge T.J., Flemming C.A., Bailey G.W. 1989. Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and Environmental Microbiology*, 55: 3143-3149.
- Oke I.A., Olarinoye N.O., Adewusi S.R.A. 2008. Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. *Adsorption*, 14: 73-83.
- Pan J.H., Liu R.X., Tang H.X. 2007. Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions. *Journal of Environmental Science*, 19: 403-408.
- Quintelas C., Rocha Z., Silva B., Fonseca B., Figueiredo H., Tavares T. 2009. Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II). *Chemical Engineering Journal*, 152: 110-115.
- Shumate II S.E., Stranberg G.W. 1985. Accumulation of metals by microbial cells. M. Moo-Young, C.N. Robinson, J.A. Howell (Eds.), Pergamon Press, Oxford: 235-247.
- Tsezos M. 1986. Adsorption by microbial biomass as a process for removal of ions from process or waste solutions. [w:] *Immobilisation of ions by bio-sorption*. H. Eccles, S. Hunt (Eds.), Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK: 201-218.
- Tuzen M., Saygi K.O., Usta C., Soylak M. 2008. *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions. *Bioresource Technology*, 99: 1563-1570.
- Vijayaraghavan K., Yun Y-S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advanced*, 26: 266-291.
- Zan F., Huo S., Xi B., Zhao X. 2012. Biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺ on immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 6(1): 51-58.

MICROBIAL REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTEWATER

Abstract. Industrialization and urbanization result in increase of heavy metals released into the environment (soil, lakes, rivers, seas, oceans, groundwater). Studies on biosorption of heavy metals are aimed to specify types of microorganisms which could efficiently bind metals. This approach has a very important significance for both slowing down metals exploitation by recovery, and also reduction of environmental pollution by decrease of their excessive concentration. Recent studies have reported about the capabilities of fungi, algae, yeasts, bacteria, waste and agricultural residues or materials containing chitosan derived from crustacean shells as a biosorbents. Biohydrometallurgy could be considered as a new “green” technology of heavy metals removal from wastewater.

Keywords: heavy metals, wastewater, biosorption, retardation