

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 61, 2013: 323–335
(Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 61, 2013)
Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 61, 2013: 323–335
(Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 61, 2013)

Małgorzata URBAŃSKA

Zakład Biotechnologii, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
Department of Biotechnology, Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz

Biosorpcja z wykorzystaniem biomasy alg jako metoda usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) ze ścieków przemysłowych.
Przegląd literatury
Biosorption with use of algae biomass as method to remove of Cr(VI) and Cr(III) ions from industrial wastewater.
A literature review

Słowa kluczowe: chrom, oczyszczanie ścieków, biosorpcja, algi

Key words: chromium, wastewater treatment, biosorption, algae

Wprowadzenie

Chrom powszechnie występuje w skorupie ziemskiej w ilości około 100 ppm, głównie w postaci minerałów chromitu (FeCr_2O_4) i krokoitu (PbCrO_4) – Chmielewski i Jezierski (2003). Pierwiastek ten jest emitowany do środowiska w wyniku aktywności wulkanicznej, erozji skał i gleby. Negatywny wpływ oddziaływań antropogenicznych na przyrodę stanowi istotny czynnik zwiększający jego naturalną zawartość w glebie, wodzie i powietrzu. Dostępne dane wskazują, że światowe wydobycie rudy chromo-

wej z roku na rok gwałtownie wzrasta. W 2002 roku wynosiło 13,5 mln ton, a w 2011 roku osiągnęło już 24 mln ton (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium>). Szacuje się, że udział chromu wprowadzanego do środowiska przez człowieka stanowi 150% jego emisji ze źródeł naturalnych i wynosi 75 tys. ton na rok, natomiast udział źródeł naturalnych stanowi 54 tys. ton na rok (Jacukowicz-Sobala 2009).

Nazwa pierwiastka chrom wywodzi się od greckiego słowa *chroma*, oznaczającego kolor. Nadana została z powodu wielobarwności jego związków chemicznych, które w zależności od stopnia utlenienia (od II do VI) przyjmują różne kolory. Roztwory soli Cr(III) i Cr(VI) są intensywnie zielone i pomarańczowe, co wykorzystywane jest w fotochemii i technikach kolorymetrycznych. Barw-

ne związki chromu: $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (czerwień chromowa), PbCrO_4 (żółcień chromowa), Cr_2O_3 (zieleń chromowa), stosuje się natomiast jako pigmenty do produkcji farb i lakierów (Barnhart 1997). Od stopnia utlenienia chromu, rozpuszczalności, czasu ekspozycji oraz drogi wprowadzenia do organizmu zależy działanie jego związków na organizmy żywe. W przyrodzie spotyka się głównie związki chromu na III i VI stopniu utlenienia, które mają znacząco różne działanie biologiczne. Chrom na III stopniu utlenienia jest zasadniczo pochodzenia naturalnego, natomiast na VI – antropogenicznego. Ten ostatni jest uznawany za silnie toksyczny i należy do I grupy czynników rakotwórczych według klasyfikacji IARC (The International Agency for Research on Cancer). Jego obecność w środowisku stanowi poważne zagrożenie ze względu na muta- i teratogeny charakter, w odróżnieniu od Cr(III), który dopiero w bardzo wysokich stężeniach jest toksyczny dla roślin i mało toksyczny lub nietoksyczny dla zwierząt (Costa 2003). Wśród pierwiastków śladowych występujących w przyrodzie chrom(III) jest uznawany za mikroelement niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Biologicznie aktywna trójwartościowa postać chromu uczestniczy w metabolizmie tłuszczów oraz wchodzi w skład tzw. czynnika tolerancji glukozy (Glucose Tolerance Factor – GFC), który ułatwia kontrolę poziomu cukru w organizmie. Według Amerykańskiej Rady Badań Naukowych (National Research Council – NRC) szacunkowa bezpieczna i odpowiednia dawka dzienna chromu(III) dla dorosłego człowieka w pożywieniu wynosi od 50 do 200 μg . Jego niedobór może mieć wpływ na roz-

wój cukrzycy, chorób układu krążenia oraz podwyższony poziom cholesterolu (Anderson 1997).

Dwojaki charakter chromu przejawia się w tym, że odgrywa on zarówno rolę niezbędnego składnika pokarmowego, jak i wysoce toksycznego (kancerogenicznego) pierwiastka chemicznego. Ponadto chrom i inne metale ciężkie bardzo łatwo akumulują się w organizmach żywych, dlatego istniejące normy zastrzegają dopuszczalne ich stężenia w ściekach wprowadzanych do wód lub ziemi oraz w wodzie pitnej. Szkodliwy wpływ metali ciężkich oraz ich migracja i kumulacja w łańcuchu pokarmowym wymagają poszukiwania nowych proekologicznych oraz uzasadnionych ekonomicznie sposobów ich usuwania ze ścieków i wód.

Oczyszczanie ścieków chromowych

Szerokie zastosowanie i duża produkcja związków chromu powodują, że staje się on jednym z czynników zanieczyszczających środowisko ściekami, pyłami oraz odpadami stałymi zawierającymi ten pierwiastek. Głównym źródłem zanieczyszczeń wód związkami chromu są ścieki generowane przez zakłady powierzchniowej obróbki metali, garbarnie, farbiarnie oraz przemysł chemiczny (Barnhart 1997). Czystsza produkcja jest obecnie najczęściej preferowaną strategią działań w zakresie ochrony środowiska (Piotrowski i Świetlik 2008). W celu zapewnienia równowagi między potrzebami społeczeństwa a środowiska, w którym ono funkcjonuje, przemysł musi stosować się do norm określających dopuszczalny poziom zawartości metali

ciężkich w wodzie i ściekach przemysłowych. Normatywy jakości wody ustalają organizacje ochrony środowiska, niektóre grupy państw, a także Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization – WHO). Według wytycznych WHO (2003) zawartość chromu ogólnego i chromu sześciowartościowego w wodzie do picia nie może być większa niż $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Polska przyjmuje taką samą normę wyrażoną tylko dla chromu ogólnego, a określono ją w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie... 2010). Z kolei dopuszczalna zawartość chromu ogólnego w ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych w Polsce nie może przekroczyć $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, natomiast chromu(VI) – $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Rozporządzenie... 2009).

Ścieki przemysłowe, nawet rozcieńczone, stanowią poważne zagrożenie dla zbiorników wodnych i człowieka, stąd konieczne jest opracowanie skutecznych i przy tym tanich sposobów ich oczyszczania. Wybór techniki oczyszczania toksycznych roztworów chromowych zależy przede wszystkim od stężenia chromu w ściekach surowych i od tego, jaki stopień usunięcia tego zanieczyszczenia jest wymagany. Najczęściej ich oczyszczanie oparte jest na zastosowaniu różnych technologii wzajemnie się uzupełniających. Jednocześnie powinny one zapewniać takie usunięcie związków chromu, by oczyszczona woda mogła być ponownie wykorzystana w danym zakładzie przemysłowym, względnie zrzucona do wód powierzchniowych. Istnieje wiele tradycyjnych metod usuwania metali ciężkich z roztworów wod-

nych. Są to procesy wytrącania, wymiany jonowej, technologie membranowe i elektrochemiczne oraz metody sorpcji (Owland i in. 2009). Z literatury przedmiotu wynika, że pomimo zaawansowanych technologii są one nieefektywne, nieprzyjazne dla środowiska (powstają zanieczyszczenia wtórne) i zbyt kosztowne, zwłaszcza dla tych ścieków, w których stężenie metalu nie przekracza $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Schiewer i Volesky 1995, Aksu i in. 1998, Cabatingan i in. 2001, Sahmoune i in. 2010).

Alternatywę dla konwencjonalnych technik stanowią metody biotechnologiczne, wykorzystujące naturalną zdolność biomasy do wiązania metali ciężkich z roztworów wodnych. Stosowany w nich materiał biologiczny to łatwo dostępny surowiec, którego koszty uzyskania w porównaniu z jonitami czy membranami filtracyjnymi są znacznie niższe. Z licznych badań doświadczalnych wynika, że surowce pochodzenia naturalnego, będące często odpadami z produkcji rolniczej (Gardea-Torresdey i in. 2000, Chun i in. 2004, Sud i in. 2008) i z przemysłu (Selvaraj i in. 2003, Mohan i Pittman Jr. 2006), charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do jonów Cr(III) i Cr(VI). W piśmiennictwie wiele uwagi poświęcono możliwości zastosowania różnorodnych materiałów biologicznych do oczyszczania ścieków z jonów metali ciężkich, takich jak: grzyby (Kapoor i in. 1999, Ianis i in. 2006), drożdże (Vasudevan i in. 2003, Wang i Chen 2006), bakterie (Esposito i in. 2001, Vijayaraghavan i Yun 2008) oraz algi (Kratochvil i in. 1998, Romera i in. 2007, Urbańska i Kłosowski 2012). Duże zainteresowanie badaczy wykorzystaniem biomasy

mikroorganizmów wynika głównie z faktu, że jest ona łatwo dostępna oraz zdolna do bardzo szybkiego wzrostu i namnażania się w określonych warunkach. W niniejszej publikacji dokonano przeglądu literatury dotyczącej wykorzystania naturalnych właściwości biosorpcyjnych alg w usuwaniu chromu z wód oraz ścieków przemysłowych.

Algi jako materiał biosorpcyjny – usuwanie chromu z roztworów wodnych

Wiązanie jonów metali ciężkich, w tym chromu z roztworów wodnych, jest możliwe zarówno za pomocą organizmów żywych, jak i martwych. Obumarła biomasa odpowiada tylko za biosorpcję chromu, natomiast żyjąca jest zdolna również do bioakumulacji. Mechanizm procesu biosorpcji ma charakter bierny i nie podlega kontroli ze strony metabolizmu komórkowego (Davis i in. 2003). Jest on oparty na kontakcie ciała stałego (powierzchnia biosorbenta) z cieczą (oczyszczany roztwór), stąd przypomina klasyczne procesy wymiany jonowej i sorpcji na węglu aktywnym.

Biosorpcję prowadzić można w sposób statyczny, dynamiczny lub półciągły. W biosorpcji statycznej i ciągłej masa biosorbenta mieszana jest z oczyszczanym roztworem w mieszalnikach i po pewnym czasie jego część, która związała metal, oddzielana jest od całej mieszaniny reakcyjnej na przykład za pomocą filtracji. Kolejnym etapem jest regeneracja biosorbenta, czyli desorpcja metalu innym roztworem. Biosorpcję o charakterze półciągłym przeprowadza się w kolumnach, wykorzystując stałe lub

nieruchome złoża kontaktowe zawierające aktywny biosorbent. Gwałtowny wzrost stężenia metalu w wycieku z kolumny wskazuje na całkowite wysycenie złoża oraz konieczność wymiany lub regeneracji sorbenta roztworem elucyjnym (Filipiuk i in. 2006).

W celu zwiększenia sprawności usuwania metali, poprawienia wytrzymałości mechanicznej biomasy czy też ułatwienia jej wyodrębnienia po zakończeniu procesu oczyszczania ścieków wielu badaczy zdecydowało się dodatkowo na wykonanie procedury unieruchomienia (immobilizacji) biosorbenta. Immobilizacja biomasy na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku nie tylko poprawia wytrzymałość mechaniczną i polepsza warunki sedymentacji, ale także zwiększa efektywność jej działania poprzez rozwinięcie powierzchni i ułatwienie dostępu do grup funkcyjnych sorbentu adsorbowanymi cząsteczkami (Jacukowicz-Sobala 2009). Wyniki badania przeprowadzonego przez Ozer i innych (2012) potwierdzają, że zielona mikroalga *Pediastrum boryanum* w układzie unieruchomionym kompozytem żelatynowo-alginianowym wykazuje większą zdolność usuwania chromu(VI) ($29,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) w porównaniu z wolną biomasą ($17,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Badania w zakresie technologii oczyszczania ścieków dowodzą o konkurencyjności reaktorów z biomasą immobilizowaną na ruchomych nośnikach w stosunku do rozwiązań konwencjonalnych wykorzystujących osad czynny lub złoża biologiczne (Podedworna i Żubrowska-Sudoł 2011).

Jony chromu ulegają adsorpcji głównie jonowymiennej, ale mogą również być kompleksowane przez grupy funk-

cyjny ściany komórkowej biomasy. W zależności od gatunku alg budowa chemiczna ściany komórkowej wykazuje pewne zróżnicowanie w udziale poszczególnych grup funkcyjnych (karboksylowe, aminowe, sulfonowe i hydroksylowe). Stosunek ilościowy między tymi grupami wpływa na proces wiązania jonów chromu, stąd biosorpcja i jej wydajność ściśle zależą od gatunku użytej algi (Romera i in. 2007). W procesie wymiany jonowej na powierzchni biomasy miejscem wiązania chromianów są głównie zasadowe grupy aminowe, natomiast soli chromu(III) – kwasowe grupy karboksylowe (Jacukowicz-Sobala 2009). Należy podkreślić, że wydajność procesu biosorpcji zależy nie tylko od właściwości biosorbenta, ale także od warunków prowadzenia procesu (temperatura, stężenie biosorbenta, stężenie początkowe jonów metalu w roztworze, pH). Parametrem procesowym mającym największy wpływ jest pH roztworu. Decyduje ono o ilości dostępnych grup funkcyjnych na powierzchni biosorbenta, jak również o procesach zachodzących w roztworze (hydroliza, reakcje redoks, precypitacja, kompleksowanie przez organiczne/nieorganiczne ligandy) – Esposito i inni (2002). Odpowiednim odczynem dla usuwania jonów Cr(VI) jest pH 2, wtedy karboksylowe i aminowe grupy funkcyjne są uprotonowane. W takich warunkach karboksylowe grupy nie odpychają anionów od powierzchni biomasy, a aminowe są miejscem wiązania chromianów. Z kolei optymalnym odczynem dla usuwania jonów Cr(III) jest pH 4,5, wówczas zmniejsza się stężenie jonów wodorowych, będących konkurencyjnymi jonami wykazującymi

powinowactwo do grup karboksylowych (Jacukowicz-Sobala 2009).

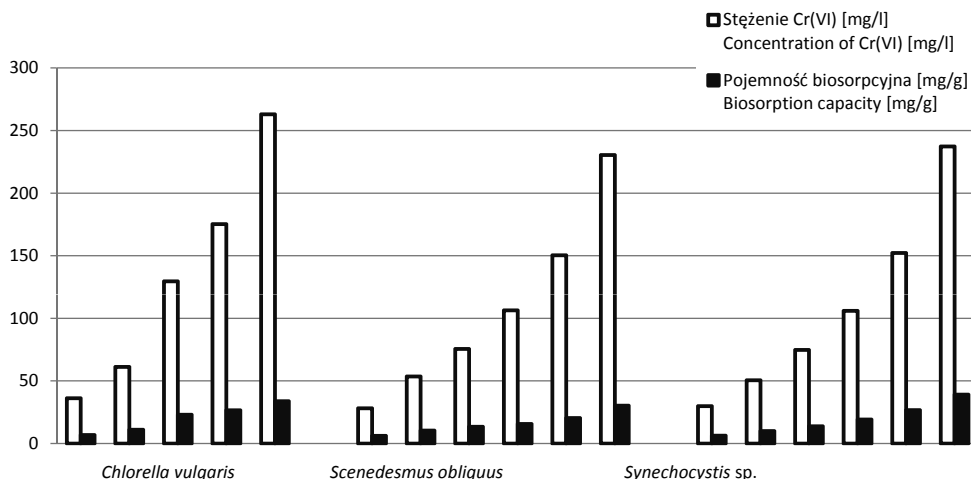
Badania nad kinetyką procesu biosorpcji jonów chromu z roztworów wodnych są niezbędne do ustalenia czasu, w którym dochodzi do osiągnięcia stanu równowagi, jak również do zdefiniowania optymalnych warunków realizacji procesu. Materiał biologiczny, który może być potencjalnie użyty w charakterze biosorbenta, musi być poddany ocenie, mającej na celu wyznaczenie jego pojemności biosorpcyjnej. Liczne badania prowadzone w laboratoriach wykazały, że pewne algi mogą wykazywać zdolność wiązania jonów chromu ze swojego otoczenia. Do tej grupy biosorbentów można zaliczyć: *Ceramium virgatum*, *Chlorella miniata*, *Ch. vulgaris*, *Ecklonia*, *Laminaria japonica*, *Oedogonium matei*, *Sargassum* sp., *Spirogyra*, *Spirogyra* spp., *Spirulina platensis*. Pojemności biosorpcyjne różnych typów biosorbentów w stosunku do jonów chromu zestawiono w tabeli 1.

Celem badań podjętych przez Dönmez i innych (1999) było porównanie pojemności biosorpcyjnych zielonych, eukariotycznych i prokariotycznych mikroalg: *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* i *Synechocystis* sp. w stosunku do jonów miedzi(II), niklu(II) oraz chromu(VI). W badaniach przeanalizowano wpływ pH oraz stężenia początkowego jonów metali na kinetykę procesu biosorpcji. Największą wydajność w usuwaniu jonów Cu(II), Ni(II) i Cr(VI) uzyskano, gdy pH roztworu wynosiło odpowiednio: 5,0, 4,5 i 2,0 dla każdej z użytych mikroalg. Na rysunku 1 przedstawiono biosorpcję jonów chromu(VI) przez mikroalgi wykonaną przez Dönmez i innych (1999).

TABELA 1. Maksymalna pojemność biosorpcyjna (q_{\max} – wyznaczona w równaniu Langmuira) wybranych biosorbentów dla chromu o różnym stężeniu początkowym (C_0)

TABLE 1. Maximum biosorption capacity (q_{\max} – determined from Langmuir equation) of selected biosorbents for chromium in various initial concentration (C_0)

Biosorbenty Biosorbents	q_{\max} [mg·g ⁻¹]		pH	T [°C]	C_0 [mg·l ⁻¹]	Literatura Reference
	Cr(VI)	Cr(III)				
Algi / Algae						
<i>Ceramium virgatum</i>	26,5	–	1,5	20	10	Sari i Tuzen 2008
<i>Chlorella miniata</i>	–	41,12	4,5	25	100	Han i in. 2006
<i>Chlorella vulgaris</i>	163,93		1,5	25	25–250	Gokhale i in. 2008
<i>Ecklonia</i>	–	20,50	3,5	–	0–500	Yun i in. 2001
	–	34,10	4,0	–	0–500	
<i>Laminaria japonica</i>	59,35	–	1,0	30	100	Wang i in. 2008
<i>Oedogonium hatei</i>	35,2	–	2,0	45	50–100	Gupta i Rastogi 2009
<i>Sargassum</i> sp.	–	68,12	3,5	30	104–624	Cossich i in. 2004
<i>Spirogyra</i>	14,7	–	2,0	18	1–25	Loukidou i in. 2004
<i>Spirogyra</i> spp.	–	30,21	5,0	25	50	Bishnoi i in. 2007
<i>Spirulina platensis</i>	188,68	–	1,5	25	25–250	Gokhale i in. 2008
Bakterie, grzyby, drożdże / Bacteria, fungi, yeast						
<i>Aeromonas caviae</i>	124,46	–	2,5	20	50–350	Loukidou i in. 2004
<i>Bacillus licheniformis</i>	60,50	–	2,5	50	300	Zhou i in. 2007
<i>Bacillus subtilis</i>	14,54	–	2,0	30	50–150	Sivaprakash i in. 2009
<i>Streptococcus equisimilis</i>	11,8	–	2,0	30	50	Goyal i in. 2003
<i>Streptomyces rimosus</i>	–	83,33	4,8	20	2400	Sahmoune i in. 2009
<i>Aspergillus niger</i>	113	–	2,0	30	150	Goyal i in. 2003
<i>Rhizopus arrhizus</i>	62	–	2,0	25	25–400	Loukidou i in. 2004
<i>Rhizopus nigricans</i>	123,45	–	2,0	30	50–500	Bai i Abraham 2002
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	4,4	–	2,0	30	50	Goyal i in. 2003
Odpady przemysłowe i rolnicze / Industrial and agricultural waste						
Trociny Sawdust	41,52	–	1,0	30	50–500	Gupta i Babu 2009
Kwiat słonecznika Sunflower	8,18	–	2,0	25	10–100	Jain i in. 2009
Makuch z agawy Agave bagasse	–	11,44	4,0	25	5–100	Bernardo i in. 2009
Skorupki orzechów Walnut hull	98,13	–	1,0	30	240–480	Wang i in. 2009
Słoma owsa Oats straw	–	12,97	4,0	25	5–100	Bernardo i in. 2009
Słoma sorgo Sorghum straw	–	6,96	4,0	25	5–100	Bernardo i in. 2009



RYSUNEK 1. Biosorpcja jonów chromu(VI) przez trzy różne mikroalgi w zależności od stężenia metalu (Dönmez i in. 1999)

FIGURE 1. Biosorption of chrome(VI) ions by three different microalgae in comparison to the metal concentration (Dönmez et al. 1999)

Z danych na rysunku 1 wynika, że mikroalga *Synechocystis* sp. jest najefektywniejszym biosorbentem do usuwania jonów chromianowych z roztworu wodnego spośród badanych mikroalg, ponieważ wykazała się najlepszą efektywnością sorpcyjną w stosunku do zastosowanego stężenia początkowego tych jonów. Swymi badaniami Dönmez i inni (1999) potwierdzili, że wydajność biosorpcji zależy od przynależności taksonomicznej użytych mikroalg oraz od rodzaju i stężenia początkowego sorbatu.

Kwaśne polisacharydy, występujące w ścianach komórkowych brązowych alg, wskazuje się jako czynnik decydujący o pojemności biosorpcyjnej względem metali. Ze względu na dużą zawartość polisacharydów w ścianach komórkowych brunatnic są one uważane za najwydajniejsze biosorbenty, w szczególności grupa *Sargassum* (Vijayaraghavan i Yun 2008). Aravindhan

i inni (2004) osiągnęli poziom usunięcia jonów chromu z roztworu, który spełniał normy określone prawem dla ścieków garbarskich. Autorzy tych badań wykazali, że brązowe wodorosty morskie *Sargassum wightii* mogą usunąć aż 83% chromu z roztworów wodnych w zakresie pH 3,5–3,8. Badacze ci uzyskali maksimum adsorpcji, wynoszące 35 mg Cr·g⁻¹ biomasy, przy pH 3,5. Tamilselvan i inni (2012) porównali zdolności biosorpcyjne *Sargassum wightii* z zieloną algą *Caulerpa racemosa* w stosunku do jonów Cr(VI), Cr(III), Pb(II) i Cd(II). Badacze przy pH 5,0 i stężeniu metalu 100 mg·l⁻¹ dla brunatnicy *S. wightii* w stężeniu 25 g·l⁻¹ uzyskali 78% oczyszczenia roztworu z analizowanych metali, natomiast dla zielonicy *C. racemosa* w stężeniu 30 g·l⁻¹ – 85% Cd(II) i Cr(VI) oraz 50% Cr(III) i Pb(II) (Tamilselvan i in. 2012). Autorzy ponownie potwierdzają, że na proces biosorpcji, oprócz pH i stężenia początkowego sorbatu, istotnie

wpływa również stężenie zastosowanego biosorbentu oraz jego rodzaj.

Cazón i inni (2012) ocenili efektywność biosorpcji jonów chromu(III) z roztworów wodnych z wykorzystaniem biomas dwóch brązowych alg: *Macrocystis pyrifera* i *Undaria pinnatifida*. Są to algi, które podobnie jak inne brunatnice (*Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Fusarium*, *Laminaria* i *Macrocystis constituting*) charakteryzują się dużą zawartością alginianów (od 10 do 40% suchej masy). Naukowcy w celu określenia zawartości procentowej kwaśnych polisacharydów w badanych przez nich algach dokonali ich ekstrakcji ze ścian komórkowych. Odnotowali oni, że sucha masa *M. pyrifera* zawiera 20% soli kwasu alginowego, natomiast *U. pinnatifida* – 30%. Porównując biosorbenty, badacze zauważyli, że pomimo różnicy procentowej w zawartości alginianów uzyskano zbliżone pojemności biosorpcyjne (q) jonów chromu(III): 0,77 i 0,74 mmol·g⁻¹, odpowiednio dla *M. pyrifera* i *U. pinnatifida*. Do opisu równowagi procesu biosorpcji zastosowano następujące izotermy: Langmuira, Freudlicha i Dubinina-Raduszkewicza (Cazón i in. 2012). Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych osiągnięto za pomocą izotermy Langmuira. W równaniu opisującym ten model wartości współczynnika (b), będącego miarą powinowactwa biosorbentu do sorbatu, również były zbliżone: 1,20 i 1,06 l·mmol⁻¹, odpowiednio dla *M. pyrifera* i *U. pinnatifida*. Zauważono także, że dla obu badanych materiałów biosorpcyjnych największą ilość jonów Cr(III) związanych z roztworu można uzyskać, gdy pH roztworu wynosi 4. Analiza spektrofotometryczna FT-IR brunatnic dowiodła, że w obydwu przy-

padkach miejscem wiązania chromu na ich powierzchni były głównie grupy karboksylowe, a w mniejszym stopniu grupy aminowe (Cazón i in. 2012). Badania Cazón i innych (2012) potwierdzają ogólną tendencję zachowania się grup względem jonów chromu(III) w procesie biosorpcji (Jacukowicz-Sobala 2009).

Park i inni (2004) do usuwania jonów Cr(VI) wykorzystali brązowe wodorosty *Ecklonia* sp. potraktowane 1 M H₂SO₄ przed procesem biosorpcji. Wodorosty spowodowały redukcję silnie toksycznego chromu(VI) do mniej toksycznego chromu(III). Uzyskano 100-procentowe usunięcie Cr(VI) z roztworów wodnych w zakresie pH 1–5. Wyznaczono pojemność sorpcyjną *Ecklonia* sp., która wyniosła 4,49 ± 0,12 mmol Cr(VI)·g⁻¹. Autorzy badań uważają, że w celu osiągnięcia tego samego poziomu redukcji 1 mola chromu(VI) należy użyć tylko 223 g *Ecklonia* sp., w przeciwieństwie do zwykle stosowanego reduktora, jakim jest siarczan żelaza(II), którego wymagana dawka to 834 g. Warto podkreślić, że przy wspomnianej przez badaczy metodzie chemicznej powstaje również znaczna ilość niebezpiecznych osadów zawierających związki chromu, które podczas składowania na wysypiskach mogą ulec procesom utlenienia i w konsekwencji – powstania toksycznych i mobilnych form chromu(VI) (Park i in. 2004). W kolejnej publikacji wspomniani wcześniej autorzy zauważyli, że na efektywność biosorpcji jonów chromu(VI) przez *Ecklonia* sp. nie wpływa obecność jonów innych metali ciężkich, takich na przykład jak Ni(II) (Park i in. 2006a). Wykazano, że w stanie równowagi, kiedy Cr(VI) jest zredukowany do Cr(III), współwystępowanie Ni(II) może

jedynie nieznacznie zmniejszyć efektywność usuwania chromu ogólnego z badanego roztworu. Na podstawie otrzymanych wyników badacze stwierdzili, że wszechobecna i niedroga biomasa *Ecklonia* sp. może być z powodzeniem stosowana w redukcji chromu(VI) do chromu(III) w ściekach przemysłowych, bez obawy co do obecności w nich jonów innych metali ciężkich (Park i in. 2006a). Na uwagę zasługuje jeszcze inna praca tych samych autorów, w której zaproponowali metodę oczyszczania ścieków galwanizerskich z chromianów i kationów cynku również z wykorzystaniem wspomnianych już wcześniej brązowych alg *Ecklonia* sp. (Park i in. 2006b). Badacze, w celu usunięcia toksycznych metali ze ścieku, zastosowali dwie kolumny zawierające *Ecklonia* sp. Ścieki o odczynie pH 1,5–2,5 przepuszczono przez pierwszą kolumnę, zapewniając w ten sposób optymalne warunki dla redukcji chromu(VI). Na drugą kolumnę skierowano następnie te same ścieki, ale po korekcie pH do 4–5, co, jak się okazało, dało najlepsze warunki do adsorpcji chromu(III) i cynku(II) (Park i in. 2006b). Eksperyment ten ponownie pokazuje, jak ważne jest pH oczyszczanego roztworu w procesie biosorpcji oraz że dla Cr(III) jego optymalna wartość pH to około 4,5 (Jacukowicz-Sobala 2009). Przy wzroście wartości pH roztworu wydajność usunięcia jonów chromu(VI) zmniejszała się, podczas gdy biosorpcja całkowitego chromu i jonów cynku(II) wzrastała dla wartości pH poniżej 5 (Park i in. 2006b).

Posumowanie i wnioski

W niniejszej pracy podano przegląd piśmiennictwa z zakresu badań teoretyczno-doświadczalnych nad procesem biosorpcji jonów chromu z roztworów wodnych przy użyciu alg. Z przeglądu tego wyniku, że algi cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy na całym świecie, a składają się na to dwie zasadnicze przyczyny: czysto teoretyczne, poznawcze zainteresowanie zagadnieniami biosorpcji oraz praktyczne wykorzystanie w nich alg. Ich przewaga nad innymi biosorbentami wynika z faktu, że jest to tani, szybko zwiększający biomasę surowiec odnawialny, występujący w dużej ilości w morzach i oceanach, charakteryzujący się dużą pojemnością biosorpcyjną względem metali ciężkich. Wykorzystanie biomasy alg do oczyszczania ścieków przemysłowych zasługuje na szczególną uwagę ze względu na małe koszty ich wytwarzania oraz prostą obróbkę odpadów stałych powstałych po procesie biosorpcji (np. spalanie zużytej biomasy połączone z odzyskiem metalu z popiołu) – Zielińska i inni (2007). Ponadto biosorpcję można wykorzystać nie tylko do usuwania jonów chromu(VI) i chromu(III), ale również innych towarzyszących im metali ciężkich, jak: miedź(II), cynk(II) i nikiel(II), oraz metali szczególnie rzadkich i wartościowych (srebro, złoto i uran) – Veglio' i Beolchini (1997).

Pomimo wielu zalet alg w procesie biosorpcji biosorbenty te nie są jeszcze szeroko stosowane w skali przemysłowej, co sprawia, że zagadnienie optymalizacji i upowszechnienia tej metody oczyszczania ścieków przemysłowych pozostaje nadal wyzwaniem dla naukowców.

Biotechnologiczne metody oczyszczania wodnych ścieków przemysłowych z metali ciężkich stają się interesującym zamiennikiem klasycznych technologii oczyszczania, w szczególności gdy ładunek zanieczyszczeń jest niewielki – nie przekracza $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Schiewer i Volesky 1995, Aksu i in. 1998, Cabatingan i in. 2001, Sahmoune i in. 2010).

Literatura

- AKSU Z., EGRETLI G., KURSAL T. 1998: A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. *Proc. Biochem.* 33: 393–400.
- ANDERSON R.A. 1997: Chromium as an essential nutrient for humans. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26: 35–41.
- ARAVINDHAN R., MADHAN B., RAO J.R., NAIR B.U., RAMASAMI T. 2004: Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse. *Environ. Sci. Technol.* 38: 300–306.
- BAI R.S., ABRAHAM T.E. 2002: Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Wat. Res.* 36: 1224–1236.
- BARNHART J. 1997: Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26: 3–7.
- BERNARDO G.R., RENE R.M., ma CATALINA A.D. 2009: Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 170: 845–854.
- BISHNOI N.R., KUMAR R., KUMARS., RANIS. 2007: Biosorption of Cr(III) from aqueous solution using algal biomass *Spirogyra* spp. *J. Hazard. Mater.* 145: 142–147.
- CABATINGAN L.K., AGAPAY R.C., RAKELS J.L.L., OTTENS M., Van der WIELEN L.A.M. 2001: Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 2302–2309.
- CAZÓN J.P.H., BENÍTEZ L., DONATI E., VIERA M. 2012: Biosorption of chromium(III) by two brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: Equilibrium and kinetic study. *Eng. Life Sci.* 12: 95–103.
- CHMIELEWSKI P., JEZERSKIA. 2003: Słownik chemiczny. Wydawnictwo Europa, Wrocław.
- CHUN L., HONGZHANG C., ZUOHU L. 2004: Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process Biochem.* 39: 541–545.
- COSSICH E.S., Da SILVA E.A., TAVARES C.R.G., CARDOZO L., RAVAGNANI T.M.K. 2004: Biosorption of chromium(III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. *Adsorption* 10: 129–138.
- COSTA M. 2003: Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 188: 1–5.
- DAVIS T.A., VOLESKY B., MUCCI A. 2003: A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 37: 4311–4330.
- DÖNMEZ G.C., AKSU Z., ÖZTÜRK A., KURSAL T. 1999: A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochem.* 34: 885–892.
- ESPOSITO A., PAGNANELLI F., LODI A., SOLISIO C., VEGLIÑ F. 2001: Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy* 60: 129–141.
- ESPOSITO A., PAGNANELLI F., VEGLIO F. 2002: pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. *Chem. Eng. Sci.* 57: 307–313.
- FILIPIUK D., FUKS L., MAJDAN M. 2006: Biosorpcja jako metoda odzysku i usuwania metali ciężkich z wodnych ścieków przemysłowych. *Przem. Chem.* 85: 417–422.
- GARDEA-TORRESDEY J.L., TIEMANN K.J., ARMENDARIZ V., BESS-OBERTO L., CHIANELLI R.R., RIOS J., PARSONS J.G., GAMEZ G. 2000: Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass. *J. Hazard. Mater.* 80: 175–188.
- GOKHALE S.V., JYOTI K.K., LELE S.S. 2008: Kinetic and equilibrium modeling of chromium(VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresour. Technol.* 99: 3600–3608.

- GOYAL N., JAIN S.C., BANERJEE U.C. 2003: Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Adv. Environ. Res.* 7: 311–319.
- GUPTA S., BABU B.V. 2009: Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.* 150: 352–365.
- GUPTA V.K., RASTOGI A. 2009: Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green algae *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 163: 396–402.
- HAN X., WONG Y.S., TAM N.F.Y. 2006: Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. *J. Colloid Interface Sci.* 303: 365–371.
- IANIS M., TSEKOVA K., VASILEVA S. 2006: Copper biosorption by *Penicillium cyclopium*: equilibrium and modelling study. *Biotechnol. Biotechnol. Eq.* 20: 195–201.
- JACUKOWICZ-SOBALA I. 2009: Współczesne metody usuwania chromu ze ścieków. *Przem. Chem.* 88: 51–60.
- JAIN M., GARGA V.K., KADIRVELU K. 2009: Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 171: 328–334.
- KAPOOR A., VIRARAGHAVAN T., CULLIMORE D.R. 1999: Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technol.* 70: 95–104.
- KRATOCHVIL D., PIMENTEL P., VOLESKY B. 1998: Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2693–2698.
- LOUKIDOU M.X., ZOUBOULIS A.I., KARAPANTSIOS T.D., MATIS K.A. 2004: Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 242: 93–104.
- MOHAN D., PITTMAN C.U. Jr. 2006: Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.* B137: 762–811.
- OWLAND M., AROUAM.K., Wan DAUD W.A., BAROUTIAN S. 2009: Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Poll.* 200: 59–77.
- OZER T.B., ERKAYA I.A., UDOH A.U., DUYGU D.Y., AKBULUT A., BAYRAMOGLU G., ARICA M.Y. 2012: Biosorption of Cr(VI) by free and immobilized *Pediastrum boryanum* biomass: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 19: 2983–2993.
- PARK D., YUN Y.S., PARK J.M. 2004: Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4860–4864.
- PARK D., YUN Y.S., JO J.H., PARK J.M. 2006a: Effect of Ni(II) on the reduction of Cr(VI) by *Ecklonia* biomass. *Bioresource Technol.* 97: 1592–1598.
- PARK D., YUN Y.S., JO J.H., PARK J.M. 2006b: Biosorption Process for Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cr(VI): Laboratory-Scale Feasibility Test. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 5059–5065.
- PIOTROWSKI T., ŚWIETLIK R. 2008: Zielona chemia wsparciem dla zrównoważonego rozwoju przemysłu chemicznego. *Ekologia i Technika* 16: 238–241.
- PODEDWORNA J., ZUBROWSKA-SUDOŁ M. 2011: Dlaczego warto w technologii ścieków wykorzystywać bioreaktory ze złożem ruchomym? *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 9: 324–327.
- ROMERA E., GONZÁLEZ F., BALLESTER A., BLÁZQUEZ M.L., MUÑOZ J.A. 2007: Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technol.* 98: 3344–3353.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. z 2009 r. nr 27, poz. 169.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. z 2010 r. nr 72, poz. 466.
- SAHMOUNE M.N., LOUHAB K., BOUKHIAR A. 2009: Biosorption of Cr(III) from aqueous solutions using bacterium biomass *Streptomyces rimosus*. *Int. J. Environ. Res.* 3: 229–238.

- SAHMOUNE M.N., LOUHAB K., BOUKHIARA. 2010: Advanced Biosorbents Materials for Removal of Chromium from Water and Wastewaters. *Environ. Prog. Sustainable Energy* 30: 284–293.
- SARI A., TUZEN M. 2008: Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 160: 349–355.
- SCHIEWER S., VOLESKY B. 1995: Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 29: 3049–3058.
- SELVARAJ K., MANONMANI S., PATTABHI S. 2003: Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. *Bioresource Technol.* 89: 207–211.
- SIVAPRAKASH A., ARAVINDHAN R., RAGHAVARAO J., UNNINAIR B. 2009: Kinetics and equilibrium studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using *Bacillus subtilis* biomass. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 7: 45–57.
- SUD D., MAHAJAN G., KAUR M.P. 2008: Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technol.* 99: 6017–6027.
- TAMILSELVAN N., SAURAV K., KANNABIRAN K. 2012: Biosorption of Cr(VI), Cr(III), Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions by *Sargassum wightii* and *Caulerpa racemosa* Algal Biomass. *J. Ocean Univ. China* 11: 52–58.
- URBAŃSKA M., KŁOSOWSKI G. 2012: Algi jako materiał biosorpcyjny – usuwanie i odzysk metali ciężkich ze ścieków przemysłowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 51: 62–77.
- USGS Minerals Information Chromium, Chromium Statistics and Information (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium>; dostęp z 23.05.2013).
- VASUDEVAN P., PADMAVATHY V., DHINGRA S.C. 2003: Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresource Technol.* 89: 281–287.
- VEGLIO F., BEOLCHINI F. 1997: Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44: 301–316.
- VIJAYARAGHAVAN K., YUN Y.S. 2008: Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.* 26: 266–291.
- WANG J., CHEN C. 2006: Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnol. Adv.* 24: 427–451.
- WANG X.S., LI Z.Z., SUN C. 2008: Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: marine macroalgae and agricultural by-products. *J. Hazard. Mater.* 153: 1176–1184.
- WANG X.S., LI Z.Z., TAO S.R. 2009: Removal of chromium(VI) from aqueous solution using walnut hull. *J. Environ. Manage.* 90: 721–729.
- WHO Chromium in drinking-water 2003. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality, Geneva (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromiumsum.pdf; dostęp z 23.05.2013).
- YUN Y.S., PARK D., PARK J.M., VOLESKY B. 2001: Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4353–4358.
- ZHOU M., LIU Y., ZENG G., LI X., XU W., FAN T. 2007: Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) biosorption by dead *Bacillus licheniformis* biomass. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 23: 43–48.
- ZIELINSKA A., MICHALAK I., CHOJNA-CKA K. 2007: Zastosowanie alg w oczyszczaniu ścieków i w żywieniu zwierząt. *Chemik* 11: 534–543.

Streszczenie

Biosorpcja z wykorzystaniem biomasy alg jako metoda usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) ze ścieków przemysłowych. Przegląd literatury. Działalność przemysłowa przyczynia się do powstawania dużej ilości odpadów i ścieków zawierających metale ciężkie, w tym związków chromu. Szczególnie istotne jest usuwanie ze środowiska przyrodniczego jonów chromu(VI), z uwagi na ich kancerogeny i teratogeny charakter. Tradycyjne sposoby oczyszczania ścieków przemysłowych są drogie i mało

skuteczne, zwłaszcza przy niskich stężeniach zanieczyszczeń. Poszukuje się więc nowych, tańszych i prostszych metod. Rozwiązaniem może być biosorpcja oparta na wiązaniu jonów metali ciężkich z roztworów wodnych przez łatwą i taną w uzyskaniu biomasę organizmów martwych. W pracy przedstawiono przegląd ważniejszych pozycji literaturo- wych dotyczących usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) z roztworów wodnych z wykorzy- staniem biomasy alg.

Summary

Biosorption with use of algae biomass as method to remove of Cr(VI) and Cr(III) ions from industrial wastewater. A literature review. Industrial activity generates a large amount of waste and wastewater containing heavy metals, including many chromium compounds. There is especially significant to remove chromium(VI) ions

from the natural environment because of their carcinogenic and teratogenic character. Traditional methods of treatment of industrial wastewater are expensive and unlikely to be helpful especially at low concentrations of pollutions. Thus, a new, cheaper and simpler methods are sought. The solution can be a biosorption which is based on binding of heavy metals from water solutions by easy and cheap to obtain dead biomass of organisms. The paper presents an overview of the most important of literature on removal of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solutions by algae biomass.

Author's address:

Małgorzata Urbańska
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
w Bydgoszczy
Zakład Biotechnologii
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz
Poland
e-mail: urbanska@ukw.edu.pl