

Justyna ZAMORSKA  
Dorota PAPCIAK  
Politechnika Rzeszowska

## BIOSORPCJA METALI

W artykule omówiono proces usuwania metali ze środowiska wodnego w procesie biosorpcji. Przedstawiono biosorbenty i mechanizmy procesu biosorpcji. Zamieszczono opis podstawowych czynników wpływających na ten proces: rodzaj i budowę biosorbentu, charakter immobilizacji, cechy roztworu, w którym przebiega proces wraz z podstawowymi czynnikami abiotycznymi.

### 1. Wstęp

W ostatnich dziesięcioleciach naszego wieku obserwowane jest zjawisko zakłócania procesów naturalnego obiegu metali w przyrodzie na skutek działalności człowieka. Metale ciężkie stanowią poważne zagrożenie dla nas samych oraz dla środowiska, w którym żyjemy. Zagrożenie to wynika z bioakumulacji, czego efektem jest skażenie łańcucha żywnościowego, z jakim mamy do czynienia w chwili obecnej.

Sprecyzowanie przyczyn postępującej degradacji środowiska nie stwarza większych problemów i wydawać by się mogło, że oczywistym rozwiązaniem jest likwidacja zanieczyszczeń u źródeł ich powstawania. Rzeczywistość uczyniła ten problem o wiele bardziej złożonym. Walka ze skutkami skażenia przybiera dziś formę zintegrowanych systemów. Oznacza to podejmowanie działań na każdym szczeblu produkcji, łącznie z zagospodarowaniem surowców odpadowych i produktów zużytych na poszczególnych etapach przetwórstwa. Minimalizowanie ilości powstających odpadów, a także kontrola ich obiegu związana z możliwie jak największym ich wykorzystaniem to podstawowe kierunki ochrony środowiska. W tym ujęciu biosorpcja, jako proces często bazujący na tym, co już zostało wytworzone, może być swego rodzaju złotym środkiem na ograniczenie zanieczyszczeń metalami.

Słowo „sorpcja” wywodzi się od łacińskiego słowa „sorbere”, co w wolnym tłumaczeniu oznacza „pochłaniać”, „połykać”. Jest to termin określający proces wiązania lotnych lub rozpuszczonych substancji zazwyczaj przez ciało stałe [22], w przypadku biosorpcji – żywy lub martwy organizm. Zjawisko akumulacji metali przez mikroorganizmy jest znane od kilku dziesięcioleci, ale dopiero w ostatnim czasie zainteresowanie tym procesem znacznie wzrosło. Spowodo-

wane jest to pozytywnym wpływem na ochronę środowiska oraz możliwością odzyskania cennych strategicznie metali [27].

Volesky podaje, że intensywny rozwój nowej gałęzi nauki zwanej biosorpcją przypada na lata 90. [35]. Według źródeł [22] początki rozwoju tej dziedziny sięgają lat 60. Od tego czasu z rosnącym zainteresowaniem badano zdolności wiązania metali przez materię organiczną. Biosorpcja stanowi wyzwanie dzisiejszych czasów i może być jednym z kluczowych rozwiązań problemu zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi.

## 2. Problem skażenia metalami ciężkimi

W naturalnym obiegu pierwiastków istnieje charakterystyczna równowaga pomiędzy metalami wiązanymi geologicznie a uwalnianymi. Równowaga ta została zakłócona działalnością przemysłowo-urbanizacyjną człowieka. Jej zachwianie objawia się nadmiernym wydobywaniem pierwiastków – wielokrotnie przekraczającym szybkość ich kumulacji, albo nadmiernym ich dostarczaniem do środowiska naturalnego [12].

Obecność metali ciężkich w środowisku wynika z przyczyn naturalnych (geochemicznych), jakimi są procesy wietrzenia czy rozpuszczania skał [28], erupcje wulkaniczne [14]. Według O’Neilla przyroda również potrafi przyczynić się do wzrostu zanieczyszczenia metalami poprzez intensywne wietrzenie złóż mineralnych [17]. Uwolnione w procesach geologicznych metale podlegają procesom erozji wodnej i migrują, powodując wzrost skażenia środowiska wodnego i gleby.

W wodzie metale mogą się znajdować w formie rozpuszczonej, zawieszonej oraz strąconej do osadów dennych, stanowiących główne ich skupisko [27]. Wiązanie metali w osadach dennych może nastąpić w wyniku wymiany jonowej, adsorpcji na powierzchni drobnych cząstek, reakcji z ligandami organicznymi i nieorganicznymi oraz współstrącania z tlenkami i wodorotlenkami żelaza oraz manganu [16]. Ilość metali ciężkich adsorbowanych na zawiesinach rośnie wraz ze wzrostem pH i twardości węglanowej wody oraz ze wzrostem powierzchni właściwej zawiesin i zawartości węgla organicznego. Siła ich wiązania na powierzchni zawiesin rośnie wraz ze wzrostem głębokości wody [28]. Do naturalnych sorbentów metali występujących w wodach zalicza się minerały ilaste (montmorylonit czy illit), niektóre substancje organiczne, krzemionkę, wodorotlenki manganu i żelaza. Posiadają one dużą powierzchnię właściwą i biorą udział w sorpcji jonowymiennej, dzięki posiadaniu specyficznych grup funkcyjnych [15].

Sorpcja metali, a następnie ich akumulacja w osadach dennych to podstawowy proces usuwania metali ciężkich w środowisku wodnym. W stabilnych warunkach przepływowych i fizykochemicznych, przy braku substancji remobilizujących metale stanowić mogą właściwie nienaruszalne pokłady dennie. Uwalniane są one jednak w czasie wezbrań, w warunkach obniżenia odczynu,

deficytu tlenu, nadmiernej ilości ligandów organicznych [16, 28], nadmiaru kwasów humusowych [28], czy też częściowo w wyniku obecności niektórych gatunków [16], powodując tym samym wtórne skażenie wód. Szybkość przemieszczania i uwalniania metali jest intensyfikowana poprzez kwaśne opady atmosferyczne, które powodują obniżenie pH, a co za tym idzie zwiększenie rozpuszczalności metali ciężkich w wodzie i wtórne ich uwolnienie z osadów na skutek zwiększonego przepływu w zbiornikach. Deszcze niosą ze sobą duży pokład emitowanych przez zakłady przemysłowe zanieczyszczeń, dodatkowo spłukując metale ciężkie z terenów rolniczych. Zmiany składu fizykochemicznego wód (np. drastyczne zmiany odczynu) mogą być wynikiem niekontrolowanego zrzutu ścieków do odbiorników, w ilości wielokrotnie przekraczającej zdolności ich samooczyszczania [28].

Odprowadzanie do odbiorników niewłaściwie oczyszczonych ścieków, źle bądź też w ogóle niezabezpieczone dzikie składowiska odpadów, z których odcieki stanowią bardzo poważne, niekontrolowane skupisko zanieczyszczeń, i wreszcie spływy z intensywnie nawożonych terenów rolniczych, biocydy, nawozy sztuczne, jak i kompost są źródłem zanieczyszczenia metalami ciężkimi [28]. Innym źródłem jest górnictwo rud metali [14], gdzie wydobywanie jednego pierwiastka wiąże się z uwolnieniem wielu innych oraz pojawieniem się problemu składowania odpadów [17]. Kolejne antropogeniczne źródła skażenia środowiska metalami ciężkimi stanowią: transport drogowy, procesy spalania w zakładach przemysłowych, elektrowniach, elektrociepłowniach czy kotłowniach, a także liczne procesy produkcyjne zachodzące bez udziału spalania. Emitowane przez zakłady przemysłowe do atmosfery pyły zawierające duże ilości metali ciężkich powracają na ziemię w czasie opadów.

### **3. Biotechnologiczne usuwanie metali ciężkich – tendencje, metody**

Współczesne tendencje coraz częściej zmierzają ku wykorzystaniu biotechnologicznych metod zmniejszania ilości odprowadzanych do środowiska metali ciężkich.

#### **Biosorpcja**

Jednoznaczne zdefiniowanie terminu biosorpcji nie jest łatwe. Biosorpcja jest procesem zewnątrz- i wewnątrzkomórkowego pobierania metali przez czynne biologicznie mikroorganizmy, a także ich zagęszczania na powierzchni nieaktywnych życiowo drobnoustrojów. Metale, według tej definicji biosorpcji, mogą więc podlegać adsorpcji fizycznej, jonowymiennej oraz kumulacji wewnątrz komórek organizmów [14]. Yun i wsp. zależną od aktywności organizmów czynną, kumulacyjną formę usuwania metali ciężkich opisują terminem bioakumulacji, mianem biosorpcji określają zaś formę pasywną, rozpatrywaną jako

sorpcję lub kompleksowanie metali [37]. Potocznie, jak twierdzi Klimiuk, biosorpcję określa się jako powierzchniowe wiązanie metali niezależne od czynności biochemicznej drobnoustrojów [14].

Volesky dostrzega w biosorpcji wielki potencjał i możliwości, rozpatruje ją jako alternatywę dla stosowanych metod fizykochemicznych. Skuteczność chemicznego strącania ocenia on jako niewystarczającą. Podaje, że koszt 1 kg żywy cy stosowanej w procesach wymiany jonowej wynosi od 30 do 50 \$, koszty odwróconej osmozy są dużo wyższe, biosorpcja jest zaś procesem tanim (koszt 1 kg biosorbentu wynosi maksymalnie od 4 do 7 \$), a skuteczność tych metod jest porównywalna [34].

### **Biosorbenty**

Biosorbenty to przeważnie produkty odpadowe, a bardzo często jedynym kosztem towarzyszącym ich wykorzystaniu jest koszt związany z transportem materiału biologicznego. Biosorbenty oprócz tego, że posiadają zdolność wiązania powierzchniowego i kumulacji, mogą także transformować związki: redukować, utleniać. Stymulują procesy usuwania metali poprzez wydzielanie metabolitów reagujących z metalami, podwyższanie pH – co sprzyja powstawaniu form słabo rozpuszczalnych. Reagenty chemiczne są drogie, nie zawsze możliwe do odzyskania, procesy zaś bardziej skomplikowane, wymagające dużo wyższych nakładów finansowych. Skuteczność biosorbentów jest konkurencyjna, są one tanie, można je regenerować, nie wytwarzają wtórnego zanieczyszczenia (co ma miejsce w przypadku stosowania innych metod) i dają możliwość odzysku metali [34]. Pojemność sorpcyjna biomasy może sięgać 50% w odniesieniu do suchej masy biosorbentu. Poza tym możliwość obróbki naturalnych sorbentów podnosi wielokrotnie ich trwałość, a przez to ekonomiczną atrakcyjność [33].

Źródła pozyskiwania biosorbentów są następujące [33]:

- ścieki lub odpady przemysłowe, które powinny być uzyskiwane bez żadnych opłat,
- organizmy łatwo dostępne w środowisku naturalnym (dostępne w dużych ilościach),
- organizmy hodowane, charakteryzujące się szybkim wzrostem i niewielkimi wymaganiami rozwojowymi.

W hodowli jako pożywki można wykorzystać ścieki z przemysłów spożywczych, np. mleczarskiego, czy ścieki skrobiowe. Grzyby mogą być hodowane lub pozyskiwane z przemysłu fermentacyjnego (jako produkt uboczny) [36]. Imobilizacja grzybów znacznie podnosi skuteczność biosorpcji. W przypadku wolnych, zawieszonych komórek efekt zbiccia biomasy może utrudniać dyfuzję metali i ograniczać dostępność miejsc aktywnych [13]. Dobrą skuteczność w wiązaniu metali ciężkich wykazują drożdże, lecz rzadko stanowią one produkt odpadowy, często są towarem komercyjnym [33]. Bakterie są bardzo dobrym biosorbentem z uwagi na korzystny stosunek powierzchni do objętości, a także

dużą ilość miejsc aktywnych. Większość przeprowadzonych dotychczas badań dotyczących usuwania metali z zastosowaniem bakterii przebiegała na żywych komórkach, a głównym mechanizmem usuwania metali była bioakumulacja związana z metabolizmem. Tymczasem tendencje wykorzystania biosorpcji zmierzają raczej ku zastosowaniu martwych mikroorganizmów [33]. Badania dowodzą, że wodorosty morskie – brunatnice – posiadają bardzo dużą pojemność wiążącą do metali. Corocznie wydobywanych jest z oceanu ponad 2 mln ton tej biomasy (głównie w rejonach Pacyfiku, w Azji), w celach żywieniowych lub innych celach produkcyjnych. Dostępność wodorostów pozwala zaliczyć je do grona potencjalnych biosorbentów metali [11].

### Mechanizmy biosorpcji

Proces usuwania metali przez biosorbenty może nastąpić na drodze adsorpcji powierzchniowej, wymiany jonowej, kompleksowania, wytrącania związków nierozpuszczalnych, transformacji, kumulacji, filtracji, aglomeracji lub sedymentacji [14, 30].

Mechanizm biosorpcji metali można podzielić na [25]:

- zależny od metabolizmu komórek, polegający na transporcie metali przez błonę komórkową i ich wytrącanie,
- niezależny od metabolizmu, polegający na wytrącaniu, fizycznej sorpcji, jonowej wymianie i tworzeniu kompleksów.

Istnieją trzy podstawowe mechanizmy biosorpcji [14]:

- I. Biotransformacja metali
- II. Wewnątrzkomórkowe gromadzenie metali
- III. Wiązanie powierzchniowe metali

Pierwsze dwa mechanizmy są związane z metabolizmem komórki, trzeci zaś jest od niego niezależny.

#### *Biotransformacja metali*

Pewna część mikroorganizmów zdolna jest do transformacji metali na drodze redukcji, utlenienia, metylacji czy demetylacji – procesów związanych z ich metabolizmem komórkowym. Wiele gatunków bakterii czy grzybów posiada zdolność redukowania jonów złota  $\text{Au}^{2+}$  do  $\text{Au}^0$  czy srebra  $\text{Ag}^+$  do  $\text{Ag}^0$ . Powstająca przy udziale oksydazy mniej toksyczna, utleniona forma arsenu –  $\text{As}^{5+}$ , jest już postacią łatwo wytrącaną przez wapno czy fosforany. Do utleniania arsenu przystosowana jest biomasa *Alcaligenes eutrophus* oraz *Pseudomonas putida* [14, 30].

Chrom(VI) jest przez mikroorganizmy wykorzystywany jako akceptor elektronów i na tej drodze następuje jego redukcja do Cr(III). Wykorzystując ten mechanizm, niektóre bakterie są zdolne do jednoczesnego utleniania związków aromatycznych i redukowania chromu. Yun i wsp. potwierdzili zdolność do przeprowadzania redukcji chromu wśród trzech gatunków wodorostów: *Ecklonia sp.*, *Sargassum I*, *II* [37]. Usuwanie chromu(VI) przez biomasę brunatnic

*Ecklonia* przebiegało nie jako adsorpcyjne wiązanie jonów, lecz poprzez ich redukowanie na powierzchni komórek biosorbentu do postaci Cr(III).

Rtęć może być biologicznie przekształcana pod wpływem metylokobalaminy na drodze metylacji. Produkty tej reakcji są co prawda bardziej toksyczne, ale za to lotne. Poza tym np. bakterie z rodzaju *Aeromonas hydrophila* redukują rtęć  $Hg^{2+}$  do  $Hg^0$  pod wpływem reduktaz rtęciowych. Formy zredukowane rtęci stają się elementem kolonii, są mniej toksyczne i lotne, dlatego można je łatwo usunąć za pomocą procesów jednostkowych.

W wyniku biologicznej transformacji metali powstają zwykle formy o mniejszej szkodliwości, których dalsze usuwanie ze środowiska jest zdecydowanie ułatwione na skutek zmniejszonej rozpuszczalności [30].

Istnieje jeszcze jeden mechanizm wytrącania dwuwartościowych fosforanów kadmu, ołowiu i miedzi przez bakterię *Citrobacter*. Polega on na uwolnieniu za sprawą działania enzymu (fosfatazy kwaśnej) anionów  $HPO_4^{2-}$  wytrącających następnie metal w postaci  $MeHPO_4$ . Skuteczność procesu zależy od stopnia rozpuszczalności wodorofosforanów metali [19, 30].

Inny mechanizm usuwania metali, będący pewnym rodzajem biotransformacji, polega na reakcjach metali z metabolitami mikroorganizmów. Obecność i aktywność biochemiczna drobnoustrojów uruchamia łańcuch reakcji prowadzących w konsekwencji do usunięcia metali. Są tu one niejako stymulatorami procesu usuwania metali z roztworu, np. niektóre wydzielane przez drobnoustroje kwasy organiczne łatwo tworzą kompleksy z kadmem, który jest następnie zatrzymywany w obrębie ściany komórkowej [14]. Inne mikroorganizmy, dzięki posiadanej zdolności redukowania siarczanów do siarkowodoru, umożliwiają wytrącenie nierozpuszczalnych siarczków srebra, niklu, miedzi czy kadmu. Badania przeprowadzone przez Wojnowską i wsp. wykazały, że wytrącanie siarczków kadmu w następstwie redukcji siarczanów przez *Proteus vulgaris* było znaczącym mechanizmem towarzyszącym jego usuwaniu [31].

Bakterie z rodzaju *Citrobacter*, *Pseudomonas* i in., wskutek wzrostu biomasy powodują podwyższenie odczynu, doprowadzając do częściowego wytrącania występujących w środowisku metali. Podobnie bakterie *Alcaligenes denitrificans* – wskutek przeprowadzanej denitryfikacji alkalizują otaczający roztwór. Podczas rozkładu związków organicznych uwalniany jest ditlenek węgla, który powoduje wzrost pH, doprowadzając do wytrącenia węglanu kadmu [14].

Niektóre metale (Ca, Mg, K, Zn, Cu, Fe, Mn) niezbędne są mikroorganizmom w procesach metabolizmu. Pozostałe, niepotrzebne z punktu widzenia biologicznego, są przez nie magazynowane lub wciągnięte w cykl następujących po sobie reakcji fizykochemicznych [30]. Jak twierdzi Kutsal i wsp. mikroorganizmy często wykazują zapotrzebowanie na jony metali, prawdopodobnie z powodu nieobecności konkurencyjnych protonów wytwarzanych podczas metabolizmu [26].

*Wewnątrzkomórkowe gromadzenie metali*

Podczas gdy z otoczenia pobierane są pierwiastki niezbędne do życia, równocześnie transportowane są inne metale, w tym toksyczne [14], takie jak Cd, Cr, Hg, Pb, Pd, Ti, Ag, As, Au, Ni, U [7]. Związane z metabolizmem pochłanianie metali przez mikroorganizmy jest określane mianem transportu specyficznego. Bioakumulacja metali ciężkich może doprowadzić do stopniowego ograniczania funkcji życiowych mikroorganizmów, prowadząc w efekcie do ich śmierci. W wyniku ustania funkcji życiowych metale mogą zostać uwolnione z materii organicznej i stać się przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody [10]. Część organizmów wytwarza jednak mechanizmy opornościowe, dzięki którym mogą one funkcjonować w warunkach dużego wewnątrzkomórkowego stężenia tych metali [7]. Układy opornościowe są kodowane przez plazmidowe DNA [7, 14]. Proces akumulacji metali przez mikroorganizmy odbywa się z uruchomieniem układów transportowych, przy udziale energii i enzymów. Wewnątrz komórki metale dyfundują lub są wiązane przez melatoninę [7]. Oporność drobnoustrojów na toksyczne metale ciężkie wynika z kodowanych, specyficznych mechanizmów umożliwiających ich bioakumulację, wydalenie na zewnątrz, swoiste przyswojenie prowadzące do powstania form mniej toksycznych w wyniku przeprowadzanych przemian enzymatycznych [14].

U niektórych organizmów obecność metali ciężkich, przy jednoczesnej dostępności cysteiny indukuje syntezę melatonin, które następnie wiążą owe metale [14, 30]. Przykładowo synteza melatonin u *Saccharomyces cerevisiae* jest indukowana obecnością miedzi i kadmu [30]. Tak związane metale nie mogą już utworzyć połączeń z innymi ważnymi metabolicznie białkami, przez co stają się mniej toksyczne [14]. Synteza peptydów-g-glutamylowych (cysteino- wych cząsteczek pełniących podobne funkcje jak melatoniny) u innych organizmów przebiega w obecności Cu, Pb, Zn, Ag i Cd [30].

*Wiązanie powierzchniowe metali*

Według Klimiuk i Łebkowskiej wszystkie mikroorganizmy są zdolne do zewnątrzkomórkowego zagęszczania na swej powierzchni metali. Jest to proces, który w głównej mierze zależy od chemicznego składu osłon komórkowych [14], natomiast główną rolę odgrywają w nim procesy wymiany jonowej i tworzenia kompleksów [30]. Metale mogą tworzyć kompleksy zarówno na powierzchni organizmu, jak również w połączeniu z egzopolimerami, syntetyzowanymi na zewnątrz komórki [14, 30]. Mikroorganizmy prowadzą syntezę polimerów, takich jak przykładowo białka czy polisacharydy. Większość z tych polimerów jest zdolna do wiązania metali na zasadzie wymiany jonowej lub kompleksowego wiązania metali z niektórymi grupami funkcyjnymi. Możliwość ta wynika nie tylko z charakteru poszczególnych polimerów – a konkretnie z wielkości ich ładunku ujemnego – lecz z samej skłonności metali do tworzenia takich kompleksów. Biopolimerami tymi są np. alginian, chitosan, celuloza, melanina [6]. Czynny udział w wymianie jonowej biorą grupy funkcyjne tych

polimerów, a głównie fosforanowa, wchodząca w skład fosfolipidów i kwasów nukleinowych oraz karboksylowa, występująca w białkach, mono- i polisacharydach, a także kwasach muraminowym i uronowym.

Wymiana jonowa jest procesem w najwyższym stopniu odpowiedzialnym za biosorpcję metali ciężkich na wodorostach. Dwuwartościowe kationy są zatrzymywane przez wodorosty na drodze wymiany jonowej z odpowiednimi jonami polisacharydów (np. kwasami alginowymi) [33].

Białka w większości przypadków biorą czynny udział w tworzeniu kompleksów za sprawą ujemnie naładowanych grup karboksylowych, hydroksylowych i amidowych. W powstawaniu kompleksów biorą udział związki organiczne z atomami zawierającymi wolne pary elektronowe [14]. W przypadku tworzenia tego rodzaju połączeń istnieć jednak musi interakcja między kationem metalu a minimum 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 [30].

#### 4. Czynniki wpływające na proces biosorpcji

##### *Rodzaj biosorbentu*

Wieloletnie badania w dziedzinie biosorpcji mają na celu wyselekcjonowanie grupy organizmów posiadających najwyższe pojemności wiążące wobec metali. Podstawowym warunkiem skutecznego ich usuwania jest właściwy biosorbent. Istnieją mikroorganizmy, które nie wykazują szczególnego rodzaju powinowactwa względem poszczególnych metali, inne zaś charakteryzuje wysoki stopień selektywności. Zdolność sorpcyjna metali zmienia się nie tylko w zakresie rodzajów, lecz także i gatunków mikroorganizmów. Szczepy bakterii z rodzaju *Arthrobacter* wykazują różny stopień sorpcji kadmu [14], podobnie jak w przypadku klasy *Ascomycetes*, gdzie najskuteczniejszymi sorbentami kadmu okazały się grzyby z gatunku *Ascomycetes nidulans* [21].

Skuteczność sorpcji metali zależy przede wszystkim od budowy biosorbentu: liczby i charakteru miejsc aktywnych, zdolności do tworzenia zewnętrznych polimerowych kapsuł, rodzaju tych polimerów [32] oraz chemicznej budowy ściany komórkowej, która wpływa na selektywność wiązanych metali [14].

Bakterie gramododatnie wiążą metale skuteczniej niż gramujemne. Hughes i Poole dowiedli nawet, że efektywność ta jest 10-krotnie większa [14]. Aktywność gramododatnich bakterii *Bacillus subtilis* wynika z obecności w strukturze peptydoglikanu dużej liczby grup karboksylowych reszt kwasu glutaminowego. U gramujemnych *Escherichia coli* za wiązanie metali odpowiedzialne są anionowe części fosfolipidów oraz kwasowe, położone w zewnętrznej błonie komórki grupy polipeptydów [7]. Stosunkowo niska skuteczność sorpcyjna bakterii z grupy *Escherichia coli* względem kadmu wynika z ilości i charakteru miejsc aktywnych dzielących się na wewnątrzkomórkowe, charakteryzujące się dużym



powinowactwem do metali oraz powierzchniowe, o powinowactwie małym. Wysyceniu w pierwszej kolejności ulegają grupy wewnętrzne, dlatego przy wzroście stężenia metalu skuteczność sorpcji na *Escherichia coli* maleje [32].

Za bardzo dobre właściwości sorpcyjne brunatnic odpowiedzialne są obecne w ścianach komórkowych kwasy alginowe lub ich sole oraz alginian. Zawartość kwasów alginowych waha się od 20 do 40% w zależności od gatunku. Grupy karboksylowe alginianu wiążą jony metalu na zasadzie elektrostatycznej wymiany jonowej [11]. Szczególnie wysoka aktywność brunatnic z rodzaju *Sargassum* wynika z obecności odpowiedzialnych za wymianę jonową licznych, silnie związanych polisacharydów. Poza tym, struktura wodorostów jest wysoce porowata, dzięki czemu staje się łatwo przepuszczalna dla jonów metali [33]. Ściana komórkowa grzybów zbudowana jest z polisacharydów, takich jak mannan, chityna, celuloza, oraz z glikoprotein (nie występuje tu charakterystyczny dla bakterii peptydoglikan). W przypadku grzybów strzępkowych za wiązanie uranu odpowiada chityna [7]. Oprócz grzybów chityna związana jest także w białkach i tłuszczach owadów, homarów, krewetek i krabów. Chitynowe materiały skutecznie usuwają metale z roztworów wodnych na drodze tworzenia połączeń kompleksowych. Dobrze sorbują aniony cyjanku złota ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ), selenowe ( $\text{Se}_4^{2-}$ ), chromowe ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) i aniony wanadu ( $\text{VO}_4^{3-}$ ). Pancerze krabów wykazują zdecydowanie wyższą skuteczność biosorpcji złota z roztworów wodnych w porównaniu do biomasy *Bacillus*, *Penicillium* czy *Sargassum* [34].

Pawlik-Skowrońska i wsp. dowiedli, że grzyby z rodzaju *Rhizopus nigricans* wykazują wyższą zdolność wiążącą kadmu, miedzi, ołowiu i cynku w stosunku do drożdży *Saccharomyces uvarum*. Różnice w przydatności obu organizmów mają według nich swoje podłoże w budowie ścian komórkowych. *Rhizopus nigricans* zawiera dość dużo chityny i chitosanu, które u drożdży występują w ilościach minimalnych [20].

Pod kątem usuwania kadmu zbadano właściwości dwóch klas grzybów: *Zygomycetes* i *Ascomycetes*. Ściany komórkowe przedstawicieli pierwszej klasy składają się głównie z chityny i glukanu, budulcem ścian *Ascomycetes* są zaś chitosan i chityna. Nie stwierdzono istotnych różnic w skuteczności działania grzybów [21]. Skłania to do wniosku, że za wiązanie kadmu w przeważającym stopniu odpowiedzialna jest występująca w obu przypadkach chityna.

Głównym składnikiem zewnętrznej strony ściany komórkowej drożdży jest mannan. Brady i wsp. wykazali, że to właśnie mannan – stanowiący 31% ściany komórkowej *Saccharomyces cerevisiae* – charakteryzował się najwyższą sorpcją w stosunku do kobaltu i miedzi, chityna zaś, budująca zaledwie ok. 2% ściany, najskuteczniej wiązała kadm. Autorzy badań wykazali, że większą zdolność do wiązania metali posiada zewnętrzna strona ściany komórkowej zbudowana z mannanu niż wewnętrzna, tworzona przez glukan i chitynę [14]. Zawarte w ścianie komórkowej drożdży fosfomannany oraz wchodzące w skład białek powierzchniowych grupy karboksylowe są odpowiedzialne za wiązanie uranu [7].

Różnice w efektywności usuwania kadmu przez dwa szczepy komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae* (ATCC 834) i *S. cerevisiae* (ATCC 24858) wynikały głównie z ich budowy. Komórki ATCC 834 są mniejsze w stosunku do ATCC 24858, ale wyższą zdolność sorpcyjną względem kadmu zawdzięczają znacznie większej powierzchni czynnej i grubszej warstwie zewnętrznej mannanu.

Niezwykle istotna z punktu widzenia efektywności biosorpcji jest zdolność mikroorganizmów do tworzenia tzw. egzopolimerów. Mogą być one składnikiem struktury zewnętrznej mikroorganizmu (otoczka) lub zostać wydzielone do otoczenia. Otoczki mogą luźno przylegać do obiektu lub na zasadzie połączeń kowalencyjnych ze ścianą komórkową tworzyć tzw. kapsuły [30]. Otoczki pełnią funkcję ochronną oraz mogą stanowić rezerwę pokarmową. Zbudowane są m. in. z celulozy, dekstranu, alginianu i wody. Posiadają anionowy charakter, dzięki czemu mogą wiązać kationy metali [14]. Dowiedziono, że organizmy tworzące kapsuły są efektywniejsze jako biosorbenty. Bakterie ze szczepu *Klebsiella pneumoniae* tworzą wokół komórek polisacharydowe kapsuły, które w zakresie stężeń: 1-30 mg/dm<sup>3</sup> dają im skuteczną biosorpcyjną przewagę w procesie usuwania kadmu nad organizmami niewytwarzającymi kapsuły. W zakresie wyższych stężeń kadmu: 1-200 mg/dm<sup>3</sup>, najwyższą biosorpcyjną skuteczność bakterii z grupy *Pseudomonas sp*, Wojnowska-Baryła i wsp. tłumaczy obecnością luźno związanych ze ścianą komórkową bakterii zewnątrzkomórkowych polimerów – głównie alginianów [31]. Innym przykładem organizmu intensywnie wytwarzającego polimery zewnętrzne jest *Zooglea ramigera* występująca licznie w osadzie czynnym [30]. Stwierdzono także wyższą skuteczność usuwania kadmu przez szczep *Arthrobacter viscosus* posiadający otoczki w stosunku do innego gatunku *Arthrobacter*, który takich otoczek nie wytwarzał [14].

#### *Czynność życiowa biosorbentu*

Gadd i Griffiths są zdania, że pobieranie metali przez drobnoustroje ma raczej bierny charakter, w związku z czym skuteczność tego procesu nie spada w przypadku inaktywacji komórek [14]. Norberg i Molin także uważają, że mechanizm usuwania metali nie ustaje w momencie utraty czynności życiowych sorbentu [30]. Można by więc stwierdzić, że biologiczne mechanizmy procesu wynikające z właściwości organizmów mogą mieć lub też mają znaczenie podrzędne, główną rolę w procesie biosorpcji odgrywają zaś siły fizykochemiczne. Byłoby to jednak uproszczenie. Ostatnie z dwóch wymienionych procesów wymagają obecności żywych organizmów w sposób aktywny akumulujących jony metali. Nie jest to konieczne w przypadku powierzchniowej adsorpcji przebiegającej niezależnie od aktywności życiowej mikroorganizmu [20, 23]. W przypadku usuwania metali na sorbentach uzyskanych z martwych komórek podstawowym mechanizmem procesu staje się wymiana jonowa (rzadziej tworzenie wiązań kowalencyjnych) między kationami metali a protonami lub innymi kationa-

mi metali. Metale wchodzą w kontakt z grupami funkcyjnymi białek, kwasów nukleinowych lub polisachardów [20]. Chociaż biosorpcja może zachodzić zarówno na organizmach żywych, jak i martwych [7, 20], nie ulega wątpliwości, że łatwiejsze w stosowaniu są komórki martwe. Mikroorganizmy żywe wymagają specyficznych warunków hodowli, przetrzymywania i żywienia, należy też przewidzieć wpływ toksycznych stężeń metali ciężkich na ich rozwój i funkcjonowanie organizmów [20]. W przypadku martwych komórek można stosować duże stężenia metali ciężkich, a także chemiczne wspomaganie immobilizacji, bez ograniczeń związanych z toksycznym działaniem na żywe organizmy. Usuwanie metali zachodzi sprawnie (szybkość jest porównywalna z wymianą jonową) oraz niezależnie od stanu fizjologicznego organizmów. Poza tym szybkość i łatwość desorpcji jest większa. Brak możliwości zwiększania liczby miejsc aktywnych biosorbentu poprzez namnażanie biomasy w układzie, co jest charakterystyczne dla procesów bazujących na żywych komórkach, jest postrzegane jako wada [14].

Badania wykazują, że w niektórych przypadkach i w tych samych warunkach prowadzenia eksperymentów martwe mikroorganizmy wiążą większe ilości metali niż organizmy żywe. Przykładem takiego zjawiska jest znacznie wyższa skuteczność usuwania jonów Hg(II) i Cd(II) na martwych komórkach grzyba z rodzaju *Phanerochaete chrysosporium* w stosunku do komórek żywych [13]. Tę samą zależność stwierdzono w przypadku usuwania Pb(II) i Zn(II) u tego samego gatunku grzyba [33].

#### *Immobilizacja organizmu*

Według Pagnanellia i wsp. biosorbenty, takie jak: bakterie, algi czy drożdże, zanim zostaną włączone do technologicznego procesu usuwania metali, wymagają unieruchomienia [18]. Biosorbenty samodzielnie umieszczone w roztworze wodnym, szczególnie te o niewielkich rozmiarach, powodują pewne niekorzystne zjawiska w postaci trudności w wyodrębnieniu biosorbentów z roztworu, trudności w ich sedymentacji, unoszenie na powierzchnię zdyspergowanych zawieszonych cząstek układu utrudniających przebieg procesu. Poza tym mechaniczna wytrzymałość tych sorbentów, z uwagi na ich biologiczne pochodzenie, jest niewielka [4]. Tymczasem warunkiem skutecznej pracy biosorbentów jest ich trwałość, możliwość wielokrotnego zastosowania związana z łatwym oddzieleniem sorbentów od układu i ich regeneracją [7, 14]. Rozwiązaniem jest immobilizacja – proces polegający na unieruchomieniu komórek organizmu wewnątrz lub na powierzchni nierozpuszczalnego nośnika. Immobilizować można zarówno komórki żywe – w układach bazujących na wykorzystaniu funkcji metabolicznych organizmów – jak i martwe. Wiązanie komórek żywych pozwala uzyskać efekt namnożenia hodowli bez jednoczesnego wzrostu jej lepkości związanej z utrudnionym transportem tlenu. Stosowane są różne techniki immobilizacyjne: adsorpcyjnego wiązania na powierzchni, np. krzemionki, celulozy, ceramiki czy węgla aktywnego; wiązania kowalencyjnego;

pułapkowania, m.in. w żelach agarowych czy alginianowych; pułapkowania (inkluzji) na włóknach celulozowych; zamykania w komórkach naturalnych; kapsułkowania; flokulacji [7, 30].

Skuteczność biosorpcji rośnie w wyniku zastosowania nośnika, jednocześnie należy też przyznać, że sukces immobilizacji zależy w głównej mierze od jego rodzaju [30]. Wojnowska i wsp. stwierdzili, że na zdolność usuwania kadmu przez immobilizowane w alginianie sodu bakterie z rodzaju *Klebsiella pneumoniae* wpływały przede wszystkim zdolności wiążące samego nośnika, nie zaś biomasy [32]. Garnham i wsp. nie wykazali istotnych różnic w biosorpcji cynku, kobaltu i manganu na alginianie w stosunku do immobilizowanych na nim komórek *Chlorella salina*. Ta wysoka skuteczność sorpcyjna alginianu nie odnosi się do wszystkich metali. Przykładowo, w stosunku do rtęci wynosi ona jedynie 7% początkowego stężenia metalu. Immobilizacja w alginianie zwiększyła jednak skuteczność usuwania rtęci przez *Chlorella emersonii* w wyniku zmniejszenia toksycznego wpływu metalu na komórki zielenic i uruchomienia dodatkowego mechanizmu ich usuwania – bioakumulacji.

Pianka poliuretanowa, jak wykazały badania, nie jest zdolna do usuwania metali, lecz służąc jako nośnik do immobilizacji komórek grzybów *Rhizopus delemar*, podnosiła skuteczność usuwania kobaltu, miedzi i żelaza. Immobilizowana biomasa wykazała znacznie większą zdolność wiążącą względem kobaltu, na co wskazywał dwukrotnie wyższy stopień jego usunięcia w porównaniu do wolnych komórek [29].

Grabas i Kołwzan zbadali wpływ zasiedlonych na złożu węglowym mikroorganizmów na efekt usuwania metali ciężkich i związków organicznych. Badania potwierdziły skuteczność biosorpcji jako metody uzupełniającej procesy fizyczne oczyszczania wody. Immobilizowane na węglu aktywnym bakterie wykazywały zdolność do akumulacji metali ciężkich, aktywnie podnosząc tym samym efektywność procesu w stosunku do złóż niezasiedlonych mikroorganizmami [10]. Immobilizowane komórki biomasy *Rhizopus oligosporus* wykazywały dwukrotnie większą pojemność wiążącą względem kadmu w stosunku do wolnych komórek [2].

Skuteczność usuwania jonów miedzi na *Azolla filiculoides* w zależności od sposobu przygotowania biomasy przebiegała według szeregu [9]:

biomasa immobilizowana na epichlorohydrynie > zmielona biomasa > surowa biomasa.

W przypadku immobilizowanych komórek bakterii *Phormidium laminosum* cała pojemność sorpcyjna przypadła na komórki bakterii, gdyż sam nośnik zarówno polisulfonowy, jak i epoksydowy nie wykazywał żadnych zdolności sorpcyjnych [5].

Innymi przykładami zastosowania immobilizowanych układów usuwania metali ciężkich są [14, 30, 36]:

- wyjątkowo odporna mechanicznie inkludowana na ziarnach poliakrylamidowych biomasa *Streptomyces sp.* usuwająca selektywnie uran, miedź i kobalt,
- inkludowana na poliakrymidzie biomasa *Citrobacter sp.* skuteczna w usuwaniu kadmu,
- immobilizowany *Rhizopus arrhizus* usuwający kadm i uran,
- usuwające uran, unieruchomione w żelu poliakrylamidowym bakterie z rodzaju *Pseudomonas*,
- immobilizowane bakterie *Pseudomonas putida* skuteczne w usuwaniu miedzi ze ścieków przemysłowych oraz *Mycobacterium smegmatis* sorbujące tor i uran.

#### Rodzaj metalu

Rodzaj metalu ma wpływ na mechanizm jego usuwania. Z badań przeprowadzonych przez Mullena i wsp. na komórkach *Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa* wynika, że wysokie stężenie srebra wytrącanego w formie koloidalnej zaobserwowano na powierzchni komórek i w cytoplazmie. Na powierzchni komórek tej samej grupy mikroorganizmów kumulowany był lantan, lecz tym razem w formie krystalicznego osadu. Bakteria z rodzaju *Arthrobacter giacomelloi* kumuluje cynk oraz ołów wewnątrz swych komórek, w przeciwieństwie do miedzi, chromu i kadmu, które wiązane są zewnątrzkomórkowo [14].

#### Stężenie metalu

Skuteczność biosorpcji w stosunku do usuwanych metali zależy w głównej mierze od stężenia początkowego metalu w roztworze. W przypadku wiązania kadmu i innych metali wzrost stężenia początkowego może powodować obniżenie skuteczności działania sorbentu lub też jej wzrost. Ten drugi efekt występuje nieco rzadziej i jest o wiele bardziej specyficzny [3, 13, 26, 29].

#### Charakter elektrolitu

Skuteczność usuwania z roztworu pojedynczych metali maleje w przypadku ich zmieszania. Mullen i wsp., którzy wykazali tę prawidłowość na podstawie badań sorpcji miedzi, kadmu, srebra i lantanu, jako przyczynę podają mechanizm współzawodnictwa metali o miejsca aktywne biosorbentu. Usuwanie mieszaniny metali z roztworu przez mikroorganizmy uruchamia mechanizm selektywności [11, 14, 20, 24, 26, 27, 38].

#### Odczyn roztworu

W niskim odczynie kationy metali i wodorów rywalizują między sobą o miejsca aktywne w roztworach wodnych. Wysokie pH generalnie powoduje wzrost

pochłaniania metali. Wynika z tego, że na efektywność procesu sorpcji bardzo duży wpływ ma odczyn pH [14, 18, 20, 21, 27, 30, 38].

#### *Temperatura roztworu*

Wpływ temperatury na przebieg biosorpcji nie został jeszcze dobrze poznany. Niskie temperatury przeważnie hamują aktywną związaną z metabolizmem komórek akumulację metali. Natomiast zbyt wysoka temperatura również może prowadzić do spadku ilości wiążanego metalu na skutek transformacji błony komórkowej organizmów. W przypadku adsorpcji niezwiązanej z metabolizmem temperatura nie powinna zaś mieć żadnego wpływu [1, 4, 8, 22, 23].

#### **Literatura**

1. Aksu Z.: *Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto Chlorella vulgaris*. Process Biochemistry, no. 38, 2002, s. 89-99.
2. Aloysius R., Karim M.I.A., Ariff A.B.: *The mechanism of cadmium removal from aqueous solution by nonmetabolizing free and immobilized live biomass of Rhizopus oligosporus*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, vol. 15, no. 5, 1999, s. 571-578.
3. Arica M.Y., Arpa C., Ergene A., Bayramoglu G., Genc O.: *Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized Phanerochaete chrysosporium*. Carbohydrate Polymers, no. 52, 2003, 167-174.
4. Atkinson B.W., Bux F., Kusan H.C.: *Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents*. Water SA, vol. 24, no. 2, 1998.
5. Blanco A., Sanz B., Llama M.J., Serra J.L.: *Biosorption of heavy metals to immobilised Phormidium laminosum biomass*. Journal of Biotechnology, no. 69, 1999, s. 227-240.
6. Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D., Haasch R.: *Removal of arsenic (III) arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent*. Water Research, no. 42, 2008, s. 633-642.
7. Chmiel A.: *Biotechnologia – podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*. PWN, Warszawa 1998.
8. Dilek F.B., Erbay A., Yetis U.: *Ni(II) biosorption by Polyporous versicolor*. Process Biochemistry, no. 37, 2002, s. 723-726.
9. Fogarty R.V., Dostalek P., Patzak M., Votruba J., Tel-Or E., Tobin J.M.: *Metal removal by immobilised and non-immobilised Azolla filiculoides*. Biotechnology Techniques, vol. 13, no. 8, 1999, s. 533-538.
10. Grabas K., Kołwzan B.: *Biostymulacja sorpcji niklu na nośnikach węglowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 3, nr 3-4, 2000, s. 333-341.
11. Hashim M.A., Chu K.H.: *Biosorption of Cadmium by Brown, Green, and Red Seaweeds*. Chemical Engineering Journal, vol. 97, no. 2-3, 2004, 249-255.

12. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa 1999.
13. Kacar Y., Arpa C., Tan S., Denizli A., Genc O., Arica M.Y.: *Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated Phanerochaete chrysosporium*. Process Biochemistry, no. 37, 2002, s. 601-610.
14. Klimiuk E., Łebkowska M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2003.
15. Klinik J.: *Tekstura porowatych ciał stałych*. Wydawn. AGH, Kraków 2000.
16. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa–Wrocław 2000.
17. O'Neill P.: *Chemia środowiska*. PWN, Warszawa–Wrocław 1998.
18. Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., Vegli F.: *Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto Sphaerotilus natans: Langmuir-type empirical model*. Water Research, no. 37, 2003, s. 627-633.
19. Park J.K., Lee J.W., Jung J.Y.: *Cadmium uptake capacity of two strains of Saccharomyces cerevisiae cells*. Enzyme and Microbial Technology, no. 33, 2003, s. 371-378.
20. Pawlik-Skowrońska B., Pirszel J., Skowroński T.: *Biosorpcja i usuwanie Cd, Cu, Pb oraz Zn z roztworów wodnych przez sorbenty uzyskane z grzyba pleśniowego Rhizopus nigricans i odpadowej biomasy drożdży Saccharomyces uvarum*. Archiwum Ochrony Środowiska, t. 26, nr 1, 2000, s. 39-53.
21. Płaza G.: *Sorpcja kadmu przez wybrane gatunki grzybów mikroskopowych*. Biotechnologia, vol. 39, no. 1, 1997.
22. Pumpel T., Schinner F.: *Metal biosorption: a structured data space?* Research in Microbiology, vol. 148, no. 6, 1997, s. 514-515.
23. Sag Y., Kutsal T.: *Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on Zoogloea ramigera and Rhizopus arrhizus*. Process Biochemistry, no. 35, 2000, s. 801-807.
24. Sag Y., Atacoglu I., Kutsal T.: *Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr VI and Fe III ions on R. arrhizus in a packed column*. Hydrometallurgy, no. 55, 2000, 165-179.
25. Sag Y., Kaya A., Kutsal T.: *Lead, copper and zinc biosorption from bicomponent systems modelled by empirical Freundlich isotherm*. Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 53, no. 3, 2000.
26. Sag Y., Kaya A., Kutsal T.: *The simultaneous biosorption of Cu II and Zn on Rhizopus arrhizus: application of the adsorption models*. Hydrometallurgy, no. 50, 1998, 297-314.
27. Świdorska-Bróż M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*. Wydawn. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
28. Świdorska-Bróż M.: *Zjawiska sorpcji w wodach naturalnych oraz w procesach oczyszczania wód*. Ochrona Środowiska, nr 521/2-3 (32-33), 1987, s. 9-14.

29. Tsekova K., Petrov G.: *Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution Using Rhizopus delemar Mycelia in Free and Polyurethane-Bound Form*. Naturforsch., no. 57, 2002, s. 629-633.
30. Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E.: *Zastosowanie biosorbentów w procesach usuwania metali z roztworów wodnych*. Biotechnologia, vol. 4, no. 39, 1997.
31. Wojnowska-Baryła I., Stolarczyk E., Grędzińska A.: *Charakterystyka zdolności usuwania kadmu przez biosorbenty bakteryjne*. Biotechnologia, vol. 39, no. 1, 1997.
32. Wojnowska-Baryła I., Stolarczyk E., Grędzińska A.: *Charakterystyka zdolności usuwania kadmu przez wolne i immobilizowane bakterie Klebsiella pneumoniae*. Biotechnologia, vol. 39, no. 4, 1997.
33. Vieira Regine H.S.F., Volesky B.: *Biosorption: a solution to pollution?* Internatl. Microbiol., no. 3, 2000, s. 17-24.
34. Volesky B.: *Biosorption for the next century*. A part of the Invited Lecture to be presented at the International Biohydrometallurgy Symposium El Escorial, 1999.
35. Volesky B., Niu H.: *Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells*. Hydrometallurgy, no. 71, 2003, s. 209-215.
36. Yin P., Yum O., Jin B., Ling Z.: *Biosorption removal of cadmium from Aqueous solution by using pretreated fungal Biomass cultured from starch wastewater*. Wat. Res., vol. 33, no. 8, 1999, s. 1960-1963.
37. Yun Y.S., Park D., Park J.M., Volesky B.: *Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass*. Environment Sci. Technol., vol. 35, no. 21, 2001, s. 4353-4358.
38. Zhou J.L.: *Zn biosorption by Rhizopus arrhizus and other fungi*. Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 51, no. 5, 1999, s. 686-693.

## METAL BIOSORPTION

### Summary

The paper presents process of metal removing from waters environment in biosorption process. The biosorbent and mechanisms of biosorption process were described. The basic factor influencing on this process were discussed: kind and build of biosorbent, immobilization character, features of solution in which runs process with basic abiotic factors.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w czerwcu 2009 r.*