



Porównanie procesu biosorpcji i bioakumulacji mikroelementów przez makroalgę *Vaucheria sessilis*

Izabela Michalak, Katarzyna Chojnacka

Institut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych,
Politechnika Wroclawska, Wroclaw

The comparison of biosorption and bioaccumulation of microelement by macroalga *Vaucheria sessilis*

Summary

In the present paper, two methods, which are used to bind metal ions from aqueous solutions by the biomass – biosorption and bioaccumulation, were compared. These processes could find potential application in the production of mineral feed additives from the biomass of macroalga – *Vaucheria sessilis*, which will constitute a carrier of highly bioavailable microelements (Zn(II), Mn(II), Cu(II) and Co(II)) for animals. However, there are essential differences between these processes: the first one concerns fresh biomass, the second one – dry biomass. The aim of the work was to choose the method of the biomass enrichment. The equilibrium capacities for biosorption process were higher than in case of bioaccumulation for the same process parameters – for Co(II) ions, the biosorption capacity was 37,9% higher than for bioaccumulation, for Cu(II) ions – 27,4% higher, for Mn(II) – 17,7% higher, and for Zn(II) – 9,33%. Also, the rate constants for biosorption were much higher than for bioaccumulation. The better method to enrich the biomass turned out to be biosorption, which additionally could be performed for considerably higher initial concentration of microelement ions than bioaccumulation.

Adres do korespondencji

Izabela Michalak,
Instytut Technologii
Nieorganicznej
i Nawozów Mineralnych,
Politechnika Wroclawska,
ul. Smoluchowskiego 25,
50-372 Wroclaw;
e-mail: izabela.michalak
@pwr.wroc.pl

Key words:

biosorption, bioaccumulation, microelement ions, macroalga *Vaucheria sessilis*.

1. Wprowadzenie

W doświadczeniach zdolności biosorpcyjne i bioakumulacyjne alg są najczęściej badane pod kątem oczyszczania ścieków przemysłowych, zwłaszcza tych, których stężenie jest mniejsze

niż 100 mg/dm³, a w przypadku których stosowanie innych metod oczyszczania jest nieefektywne i zbyt kosztowne [1]. W pracy tej przeanalizowano możliwość zastosowania procesu biosorpcji i bioakumulacji jako metod wzbogacania biomasy makroalgi *Vaucheria sessilis* w kationy o znaczeniu paszowym, w tym: Zn(II), Mn(II), Cu(II) i Co(II). Argumentem przemawiającym za zastosowaniem makroalg w żywieniu zwierząt jest Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 11 grudnia 2006 r. w sprawie kategorii materiałów paszowych, zgodnie z którym, algi zostały dopuszczone do stosowania jako materiał paszowy.

Istnieją jednakże zasadnicze różnice pomiędzy tymi procesami: biosorpcja jest procesem jednoetapowym i dotyczy nieżywej biomasy [2], podczas gdy w bioakumulacji pierwszy etap zwany pasywną bioakumulacją (biosorpcja) polega na wiązaniu jonów metalu do powierzchni bioakumulatora, co nie wymaga aktywności metabolicznej komórek. Drugi etap zwany jest aktywną bioakumulacją. Dotyczy wprowadzenia jonu metalu do wnętrza komórki i jego wewnątrzkomórkowej lokalizacji i depozycji, co wiąże się z aktywnością metaboliczną komórki [3,4]. Teoretycznie, ilość mikroelementów związanych przez makroalgę w procesie bioakumulacji powinna być większa niż w procesie biosorpcji. Jednakże, podstawową wadą bioakumulacji jest konieczność prowadzenia tego procesu przy znacznie niższych stężeniach jonów metali w roztworze niż proces biosorpcji, z powodu toksyczności przy wyższych stężeniach lub też interakcji ze składnikami pożywki (strącanie, kompleksowanie, chelatowanie) [5]. Amado Filho podaje, że stężenie jonów Zn(II) w roztworze – 5 mg/dm³, jak się okazało, jest letalne dla następujących makroalg: *Ulva lactuca*, *Enteromorpha flexuosa*, *Padina gymnospora*, *Sargassum filipendula*, *Hypnea musciformis* i *Spyridia filamentosa*, a w przypadku *Ulva* i *Enteromorpha* już stężenie 1 mg/dm³ wywołało obumieranie komórek [6]. Hu i wsp. wykazali, że LC₅₀ dla *Gracilaria tenuistipitata* wynosiło 300 mg Cd(II)/dm³ [7].

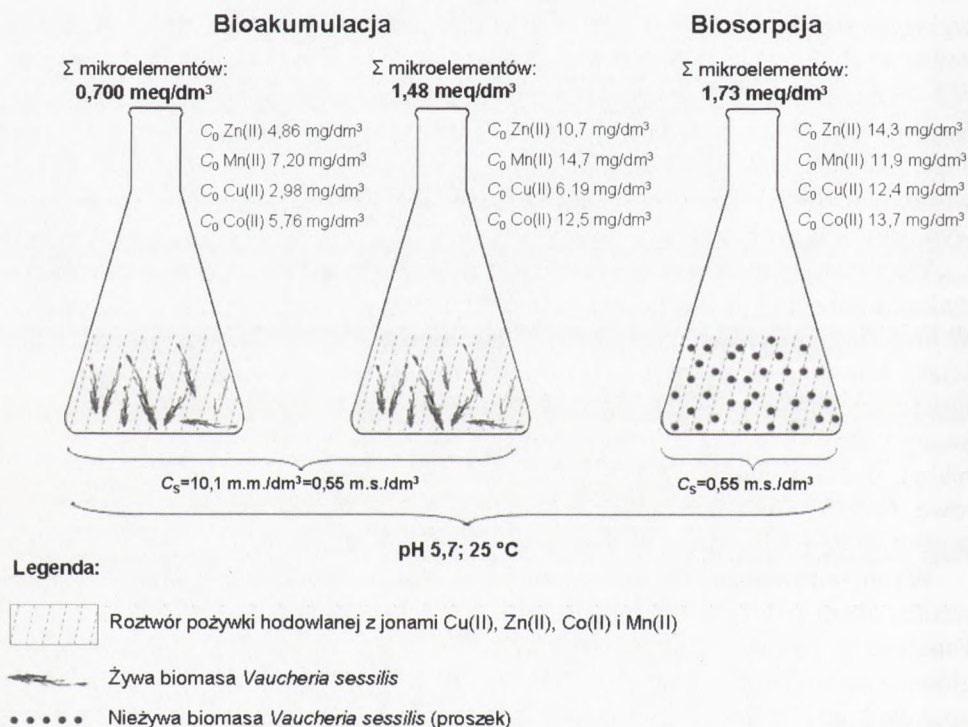
Wspólnym etapem obu procesów jest wiązanie jonów mikroelementów do ściany komórkowej biomasy, której budowa chemiczna decyduje o przebiegu procesu. W literaturze kilka prac poświęcono temu aspektowi. W literaturze podaje się, że ściana komórkowa *Vaucheria* zbudowana jest głównie z: monosacharydów (cukry proste: glukoza, ryboza, ksylloza, arabinoza; aminocukry: N-acetylo-glukozamina; kwasy cukrowe: kwasy uronowe), polisacharydów (celuloza, glukan, pektyna, alginiany), białek i lipidów [8-11], które zawierają liczne grupy funkcyjne (karboksylową, hydroksylową, aminową, N – acetylową i fosforanową). Grupy te odgrywają podstawową rolę w procesie biosorpcji i bioakumulacji.

W celu porównania procesu biosorpcji i bioakumulacji wybrano makroalgę *Vaucheria sessilis*, która należy do różnowiciowców (*Xanthophyceae*). Spośród 70 gatunków *Vaucheria* sp. na świecie, ok. 40 gatunków występuje w Europie [12]. Makroalga ta żyje głównie na terenach bagiennych, w wodach słodkich i słonych oraz na brzegu zbiorników wodnych. W Polsce w wodach słodkich pospolicie występują gatunki: *V. sessilis* (Voucher) De Candolle, *V. geminata* (Voucher) De Candolle i *V. hamata* Walz. W Bałtyku występują np. *V. thuretii* Woronin, *V. meduza* Christensen, *V. synandra* Woronin [8].

Celem pracy było porównanie procesu biosorpcji i bioakumulacji jonów mikroelementów z układu wieloskładnikowego przez słodkowodną makroalgę *Vaucheria sessilis*. Proces bioakumulacji przeprowadzono w dwóch układach, w których suma stężeń mikroelementów wynosiła 0,700 i 1,48 meq/dm³ (meq – jednostka uwzględniająca wartościowość jonu metalu), zaś biosorpcji dla Σ 1,73 meq/dm³. Badania te miały na celu wybór metody wzbogacania makroalgi w kationy mikroelementów.

2. Materiały i metody

W doświadczeniach nad kinetyką procesu biosorpcji i bioakumulacji jonów mikroelementów użyto makroalgę *Vaucheria sessilis*, którą otrzymano z Culture Collection of Algae (SAG) – Uniwersytet w Göttingen (Niemcy). W procesie bioakumulacji wykorzystano żywą biomasę, hodowaną w warunkach laboratoryjnych na pożywce Basal Medium [13], zaś w procesie biosorpcji nieżywą biomasę, którą otrzymano w wyniku wysuszenia w temperaturze 60°C świeżej biomasy trzykrotnie przemytej wodą dejonizowaną. Schemat doświadczeń przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat doświadczeń nad bioakumulacją i biosorpcją jonów mikroelementów przez *Vaucheria sessilis* w układzie wieloskładnikowym.

Roztwory mikroelementów przygotowano z następujących soli: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (POCH SA, Gliwice (Polska)). Wybór soli mikroelementów do badań był podyktowany wcześniejszymi wynikami doświadczalnymi nad wpływem anionu soli na stopień wiązania kationów do biomasy [14] oraz zapisami obowiązującego polskiego prawa (Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 7 stycznia 2004 r. w sprawie wykazów dodatków paszowych i materiałów paszowych), które określa sole nieorganiczne dopuszczone do stosowania jako nieorganiczne dodatki paszowe. Stężenie sorbatu przed i po procesie bioakumulacji i/lub biosorpcji badano metodą emisyjnej spektrometrii plazmowej ICP-OES z wykorzystaniem aparatu Vista-MPX firmy Varian (Australia) [15] w Laboratorium Chemicznym Analiz Wielopierwistkowych akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA) (Nr AB 696) i ILAC-MRA. Do kalibracji wykorzystano wielopierwiastkowy wzorzec kalibracyjny (100 mg/dm³ Astasol[®], Praga, Czechy).

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Skład mineralny biomasy *Vaucheria sessilis*

Badania nad biosorpcją i bioakumulacją jonów mikroelementów przeprowadzono na biomase makroalgi *Vaucheria sessilis*, uprzednio wyhodowanej w warunkach laboratoryjnych. Skład suchej biomasy przedstawiono w tabeli 1.

W celu wyznaczenia zależności pomiędzy stężeniem danego pierwiastka w biomase makroalgi, a jego stężeniem w roztworze pożywki, obliczono tzw. współczynnik bioakumulacji – BCF (ang. *Bioaccumulation Concentration Factor*); $BCF = C_1/C_2$, gdzie C_1 i C_2 jest stężeniem danego pierwiastka w suchej biomase makroalgi i w roztworze pożywki, odpowiednio). Otrzymane wyniki pozwalają wnioskować, że *Vaucheria sessilis* jest bardzo dobrym bioakumulatorem jonów metali – stężenie jonów w biomase znacznie przewyższało ich stężenie w roztworze pożywki (tab. 1). BCF dla większości jonów (poza Co(II), Mo(II), K(I), Na(II)) miał ten sam rząd wielkości.

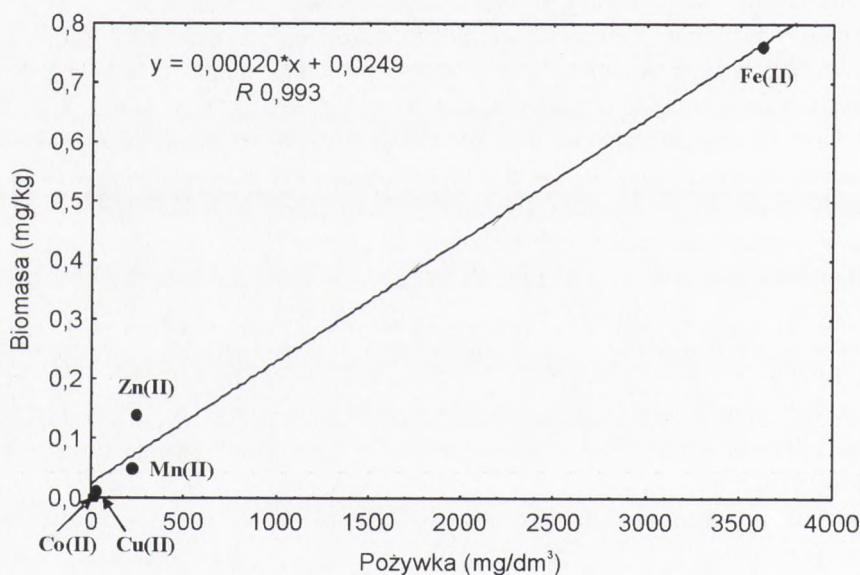
Wykazano, że istnieje liniowa zależność pomiędzy ilością jonów mikroelementów wchodzących w skład pożywki hodowlanej a jej zawartością w naturalnej biomase (R 0,993 – rys. 2). Wynika to z naturalnej zdolności alg do akumulowania składników mineralnych w biomase (dla przykładu, stężenie soli mineralnych w komórkach makroalg jest kilkaset lub nawet kilka tysięcy razy większe niż w wodzie morskiej) [16].

Przy rozpatrywaniu możliwości zastosowania makroalg w żywieniu zwierząt należy zwrócić również szczególną uwagę na zawartość metali toksycznych w biomase, która jest regulowana Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 23 stycznia 2007 r. w sprawie dopuszczalnych zawartości substancji niepożądanych w paszach (Dz.U., 2007, nr 20, poz.119) oraz dyrektywą UE (2003/100/EC, L 285/33). Ustawa

Tabela 1

Skład mineralny próbek

Pierwiastek	<i>Vacheria sessilis</i>	Skład roztworu pożywki	Współczynnik bioakumulacji – BCF	
	mg/kg s.m.	mg/dm ³		
mikroelementy	Cu	22,8 ± 3,4	0,0112 ± 0,0028	2036
	Co	4,25 ± 0,64	0,0002 ± 0,00005	21 250
	Cr	29,6 ± 4,4	0,0151 ± 0,0038	1960
	Mn	220 ± 33	0,0498 ± 0,0125	4418
	Mo	9,63 ± 1,44	LLD < 0,0186	> 518
	Fe	3616 ± 723	0,762 ± 0,114	4745
	Zn	240 ± 36	0,141 ± 0,021	1702
metale alkaliczne	Ba	24,7 ± 3,7	0,0145 ± 0,0036	1703
	Ca	4671 ± 934	4,32 ± 0,65	1081
	K	20 680 ± 4136	89,1 ± 13,4	232
	Mg	8339 ± 1668	2,83 ± 0,42	2947
	Na	594 ± 89	0,733 ± 0,110	810
metale ciężkie	Cd	1,34 ± 0,17	0,000421 ± 0,000084	3183
	Ni	9,36 ± 1,22	LLD < 0,0153	> 612
	Pb	7,84 ± 1,02	LLD < 0,0396	> 198

LLD – poniżej limitu detekcji (mg/dm³)

Rys. 2. Zależność pomiędzy ilością jonów mikroelementów wchodzących w skład pożywki hodowlanej a jej zawartością w naturalnej biomase.

dopuszcza następujące limity zawartości metali: Pb: 5-40 mg/kg, Hg: 0,1-0,5 mg/kg i Cd: 0,5-10 mg/kg. Zawartość Pb i Cd w biomase makroalgi mieściła się w granicach wyznaczonych przez obowiązujące prawo, natomiast zawartość Hg przekraczała czterokrotnie dopuszczalny limit. Biorąc jednakże pod uwagę, że w celu pokrycia 100% zapotrzebowania zwierząt (kury nioski i prosięta) na badane mikroelementy (Mn(II), Zn(II), Cu(II) i Co(II)) (zgodnie z Normami Żywienia Zwierząt [17,18]) należy dodać do 1 kg paszy średnio 5 g wzbogaconej makroalgi dla kur niosek i 10 g dla prosiąt [19], co wiąże się z wprowadzeniem do 1 kg paszy nieznaczącej ilości rtęci – odpowiednio 0,0092 mg i 0,0184 mg.

3.2. Kinetyka procesu biosorpcji i bioakumulacji jonów mikroelementów przez *Vaucheria sessilis*

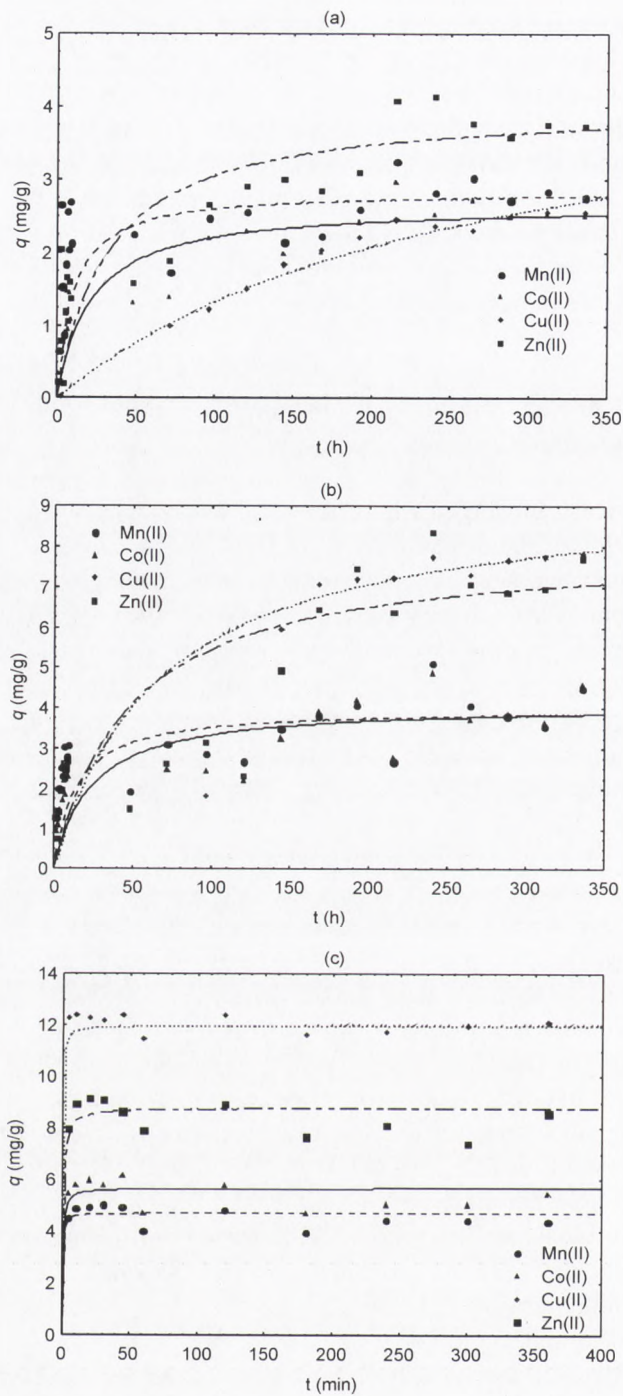
Kinetykę procesu biosorpcji i bioakumulacji jonów mikroelementów przez makroalgę *Vaucheria sessilis* prowadzono w celu wyznaczenia czasu niezbędnego do osiągnięcia stanu równowagi. W przypadku biosorpcji, mamy do czynienia z procesem odwracalnym, w którym jony metalu z roztworu wiążą się z grupami funkcyjnymi znajdującymi się na powierzchni biomasy algi. Bioakumulacja natomiast składa się z dwóch etapów: pierwszego pasywnego, odwracalnego i drugiego aktywnego, nieodwracalnego zakończonego depozycją jonu we wnętrzu żywej komórki. Dane doświadczalne opisano modelem pseudodrugorzędowym (1), który umożliwił wyznaczenie równowagowej pojemności (q_{eq}) i stałej szybkości (k) [20].

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} \cdot (q_{eq} - q)^2 \quad (1)$$

Wartość q_{eq} zarówno dla procesu bioakumulacji jak i biosorpcji była przeliczana na suchą biomase, którą w przypadku pierwszego procesu wyznaczano z równania: masa sucha (m.s.) = 0,0541 · masa mokra (m.m.) + 0,0044 (g).

Proces bioakumulacji prowadzono w dwóch układach wieloskładnikowych, w których suma stężeń mikroelementów wynosiła odpowiednio 0,700 i 1,48 meq/dm³. Proces ten został ukończony po około dwustu godzinach (rys. 3 – (a) i (b)). Natomiast biosorpcję jonów mikroelementów przez makroalgę przeprowadzono dla sumy stężeń mikroelementów 1,73 meq/dm³ (rys. 3 (c)). Proces ten został ukończony po około pięćdziesięciu minutach.

W przypadku bioakumulacji jonów Zn(II), Mn(II) i Co(II) z układu wieloskładnikowego (Σ 1,48 meq/dm³) przez *Vaucheria sessilis* dodatkowo widoczne były dwie fazy procesu (rys. 3 (b)): pierwsza to biosorpcja, która zachodziła do ok. 120 h, druga zaś to właściwa bioakumulacja (od 120 do 336 h). W przypadku bioakumulacji jonów Cu(II) w obu układach zaobserwowano, że w początkowej fazie procesu były one uwalniane z biomasy, a niewiązane (punkty nie zaznaczone na wykresie). Uwalnianie jonów Cu(II) z biomasy w początkowej fazie bioakumulacji, może wynikać z faktu,



Rys. 3. Bioakumulacja (a) $\Sigma 0,700 \text{ meq/dm}^3$; (b) $\Sigma 1,48 \text{ meq/dm}^3$ i biosorpcja (c) $\Sigma 1,73 \text{ meq/dm}^3$ jonów mikroelementów przez *Vaucheria sessilis*.

że spośród badanych mikroelementów, jony Cu(II) są najbardziej toksyczne dla alg [21]. Istnieje również teoria, że w wyniku zatrucia żywych komórek danym składnikiem, biomasa częściowo traci zdolność wiązania danego jonu i jego małe ilości są następnie uwalniane do roztworu. Po kilku godzinach, zatrucie powoduje obumieranie części biomasy, która w końcowym etapie bioakumulacji ponownie wiąże uwolnione uprzednio jony metalu [22]. W przypadku jonów Cu(II) identyczny efekt obserwowano dla bioakumulacji tych jonów przez mikroalgę *Chlorella kessleri* [3].

Dane doświadczalne obrazujące bioakumulację i biosorpcję jonów mikroelementów w układzie wieloskładnikowym opisano modelem pseudodrugorzędowym (tab. 2). W przypadku bioakumulacji i biosorpcji jonów mikroelementów z układów: Σ 1,48 meq/dm³ i 1,73 meq/dm³, odpowiednio, obserwowano taki sam szereg q_{eq} : Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II). Dla bioakumulacji z układu Σ 0,700 meq/dm³, szereg ten różnił się nieznacznie: Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Co(II). Największą równowagową pojemność bioakumulacyjną (q_{eq}) oraz najmniejszą stałą szybkości – k , makroalga wykazywała w obu układach (Σ 0,700 meq/dm³ i Σ 1,48 meq/dm³) w stosunku do jonów Cu(II) (q_{eq} : odpowiednio 4,90 mg/g i 9,42 mg/g oraz k : 0,000755 g/mg · min i 0,00161 g/mg · min) (tab. 2 (a) i (b)). Szereg stałej szybkości w obu procesach bioakumulacji przedstawiał się następująco: Mn(II) > Co(II) > Zn(II) > Cu(II). Wykazano

Tabela 2

Parametry modelu pseudodrugorzędowego dla bioakumulacji (a) Σ 0,700 meq/dm³; (b) Σ 1,48 meq/dm³ i biosorpcji (c) Σ 1,73 meq/dm³ jonów mikroelementów przez *Vaucheria sessilis*

(a)

Mikroelement	Suma stężeń mikroelementów – 0,700 meq/dm ³			
	C_0 (mg/dm ³)	q_{eq} (mg/g)	k (g/mg · min)	R^2
Zn(II)	4,86	4,04	0,00768	0,951
Mn(II)	7,20	2,85	0,0359	0,977
Cu(II)	2,98	4,90	0,000755	0,918
Co(II)	5,76	2,67	0,0179	0,967

(b)

Mikroelement	Suma stężeń mikroelementów – 1,48 meq/dm ³			
	C_0 (mg/dm ³)	I + II etap		
		q_{eq} (mg/g)	k (g/mg · min)	R^2
Zn(II)	10,7	8,04	0,00265	0,823
Mn(II)	14,7	4,01	0,0182	0,928
Cu(II)	6,19	9,42	0,00161	0,978
Co(II)	12,5	4,12	0,0104	0,907

(b') Podział procesu bioakumulacji na dwa etapy: pasywny (I) i aktywny (II)

Mikroelement	Suma stężeń mikroelementów – 1,48 meq/dm ³					
	I etap (do 120 h)			II etap (od 120 do 336 h)		
	q_{eq} (mg/g)	k (g/mg · min)	R^2	q_{eq} (mg/g)	k (g/mg · min)	R^2
Zn(II)	2,52	0,161	0,933	9,63	0,00111	0,807
Mn(II)	2,76	0,274	0,976	4,68	0,00400	0,606
Cu(II)	.*	.*	.*	9,42	0,00161	0,978
Co(II)	2,36	0,462	0,997	4,91	0,00302	0,641

*w pierwszym etapie jony Cu(II) były uwalniane z biomasy do roztworu, a nie wiązane

(c)

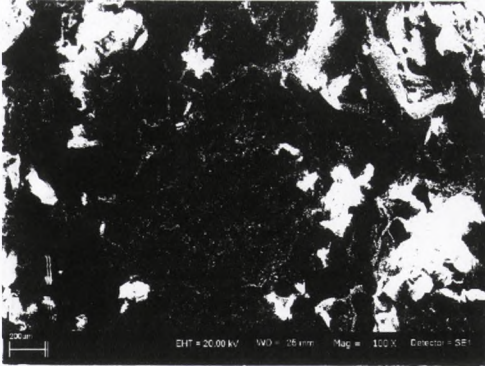
Mikroelement	Suma stężeń mikroelementów – 1,73 meq/dm ³			
	C_0 (mg/dm ³)	q_{eq} (mg/g)	k (g/mg · min)	R^2
Zn(II)	14,3	8,79	0,181	0,994
Mn(II)	11,9	4,72	0,767	0,988
Cu(II)	12,4	12,0	0,447	0,999
Co(II)	13,7	5,68	0,370	0,983

również, że istnieje liniowa zależność (R 0,931) pomiędzy ilością jonów: Zn(II), Mn(II), Cu(II) i Co(II) zakumulowanych przez biomasę w układzie o sumarycznym stężeniu jonów – Σ 0,700 meq/dm³ i w układzie Σ 1,48 meq/dm³.

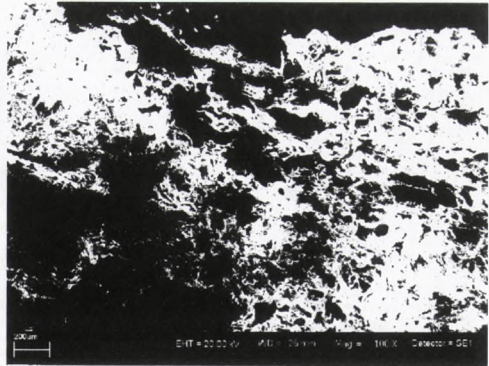
W przypadku bioakumulacji jonów mikroelementów (Σ 1,48 meq/dm³) w pierwszym etapie, pojemność biosorpcyjna *Vaucheria sessilis* w stosunku do jonów Mn(II), Co(II) i Zn(II) była porównywalna (odpowiednio 2,76 mg/g, 2,36 mg/g, 2,52 mg/g) (tab. 2 (b')). W przypadku stałej szybkości, wartości parametru k dla pierwszego etapu bioakumulacji (biosorpcji) były znacznie większe (Mn(II) – k – 0,274 g/mg · min, Co(II) – 0,462 g/mg · min i Zn(II) – 0,161 g/mg · min), niż dla drugiego etapu (aktywna bioakumulacja) (Mn(II) – k – 0,00400 g/mg · min, Co(II) – 0,00302 g/mg · min i Zn(II) – 0,00111 g/mg · min). Wartości parametru k z pierwszego etapu bioakumulacji były tego samego rzędu wielkości co wartości parametru k z biosorpcji jonów mikroelementów.

W ramach pracy przeprowadzono również doświadczenie nad statyką procesu biosorpcją jonów: Zn(II), Mn(II), Cu(II) i Co(II) z roztworu wodnego w układzie wieloskładnikowym w tych samych warunkach procesowych (suma stężeń mikroelementów w roztworze wyjściowym wynosiła 1,98 meq/dm³). Na podstawie tych wyników potwierdzono, że największą pojemność biosorpcyjną *Vaucheria sessilis* wykazuje w stosunku do jonów Cu(II) – 12,0 mg/g, Zn(II) – 8,32 mg/g, Co(II) – 5,92 mg/g i Mn(II) – 3,77 mg/g. Kolejność ta pokrywa się również z wynikami uzyskanymi dla

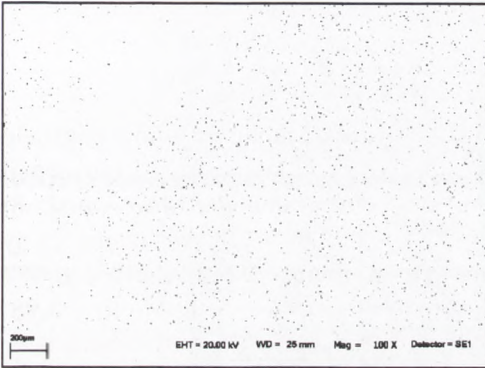
(a) – POWIERZCHNIA (*surface*)



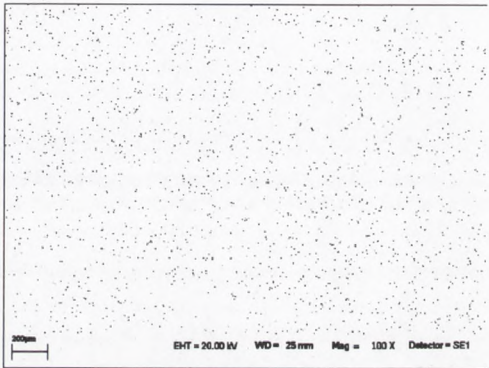
(a') – PRZEKRÓJ (*cross section*)



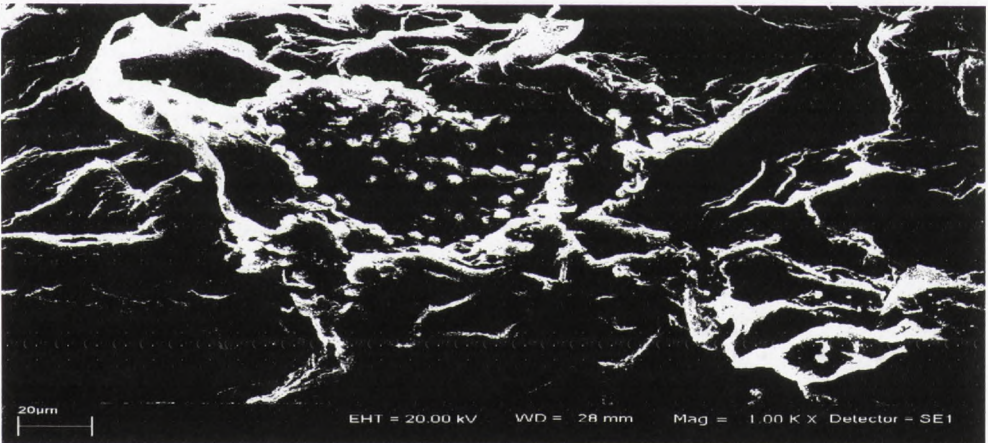
(b)



(b')



(c)



Rys. 4. Zdjęcie podkładowe powierzchni (a) i przekroju (a') biomasy po bioakumulacji wzbogaconej w jony Cu(II); mapa rozmieszczenia jonów Cu(II) na powierzchni (b) i w przekroju biomasy (b'); zdjęcie powierzchni *Vaucheria sessilis* z widocznymi jonami Cu(II) (c).

statyki procesu biosorpcji tych mikroelementów (opisanej równaniem Langmuira) przez *Vaucheria* sp. z układu jednoskładnikowego. Dla warunków procesowych: C_S 1,0 g/dm³, C_0 10 ÷ 300 mg/dm³, T 20°C, pH 5, uzyskano następujące wartości maksymalnej pojemności biosorpcyjnej w układzie jednoskładnikowym: q_{\max} Cu(II) – 36,2 mg/g; q_{\max} Zn(II) – 32,7 mg/g; q_{\max} Co(II) – 30,3 mg/g; q_{\max} Mn(II) – 22,1 mg/g [23].

Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe makroalgi *Vaucheria sessilis*, wzbogaconej przykładowo w jony Cu(II) na drodze bioakumulacji w układzie jednoskładnikowym. Zdjęcia te zostały wykonane w Pracowni Mikroskopii Elektronowej na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu (RONTEC – SEM, Leo Zeiss 435). Na ich podstawie potwierdzono, że na powierzchni biomasy zachodzi wiązanie jonów Cu(II) (rys. 4(b) – mapa rozmieszczenia jonów). Wykazano również bioakumulację tych jonów we wnętrzu żywej komórki makroalgi – zdjęcie przekroju biomasy (rys. 4(b')).

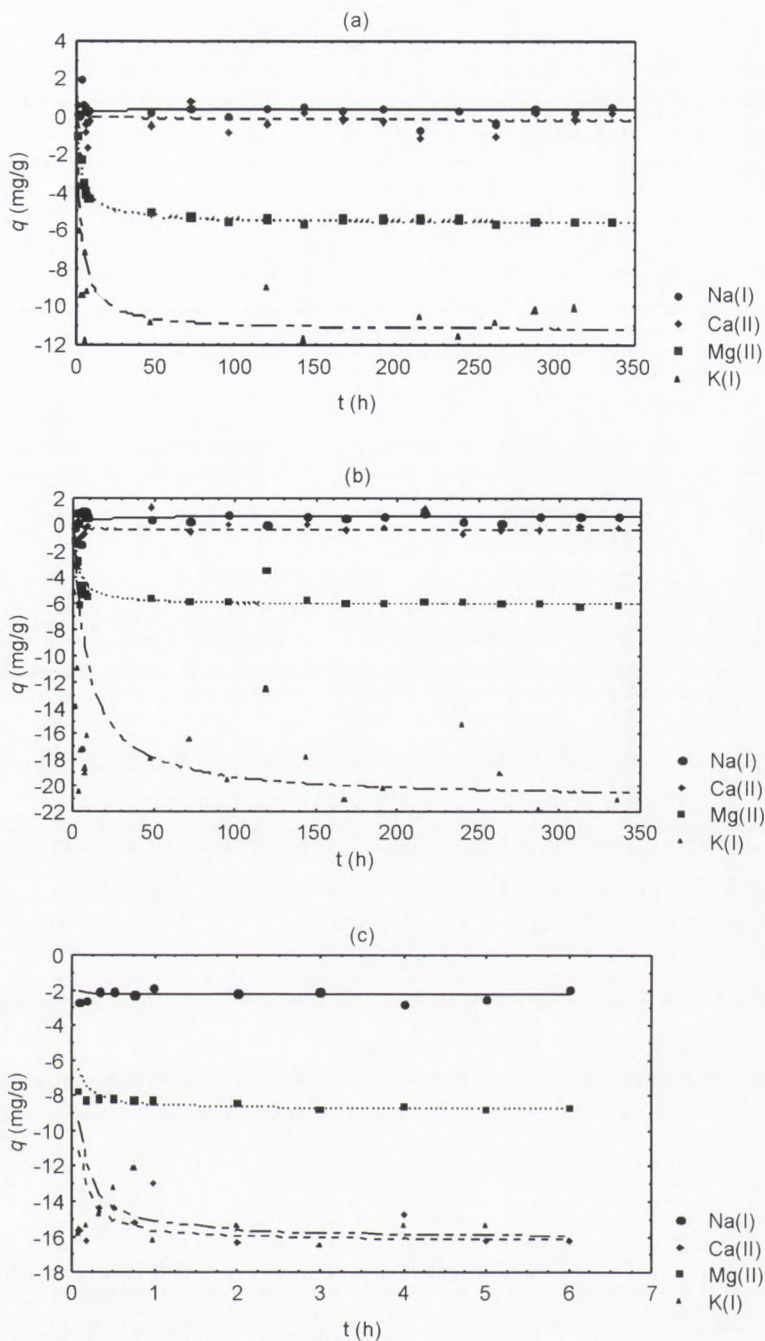
3.3. Porównanie procesu bioakumulacji i biosorpcji

W celu poznania korelacji pomiędzy q_{eq} makroalgi w stosunku do jonów mikroelementów wiązanych przez biomasę w trakcie procesów bioakumulacji i biosorpcji, otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej w programie *Statistica* (wersja 8). Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ ($N = 3$). Wykazano, że synergizm występował pomiędzy wszystkimi parami jonów: Mn(II)-Zn(II) : 0,972; Cu(II)-Zn(II) : 0,976; Cu(II)-Mn(II) : 1,00; Co(II)-Zn(II) : 0,922; Co(II)-Mn(II) : 0,987 i Co(II)-Cu(II) : 0,984.

Równowagowe pojemności uzyskane dla procesu biosorpcji były większe niż dla procesu bioakumulacji dla tych samych warunków procesowych (w przypadku jonów Co(II), wartość q_{eq} uzyskana w procesie biosorpcji była o 37,9% większa niż w procesie bioakumulacji, dla jonów Cu(II) o 27,4%, dla jonów Mn(II) o 17,7%, zaś dla jonów Zn(II) o 9,33%). Podobne wyniki otrzymały również Kaduková i Virčíkova, które obserwowały znacznie większą zdolność do wiązania jonów Cu(II) przez nieżywą biomasę mikroalgi *Chlorella kessleri* w porównaniu do żywej [3]. Wartość stałej szybkości dla biosorpcji jonów Cu(II) była 278 razy większa niż dla bioakumulacji tego kationu, jonów Zn(II) 68 razy, jonów Mn(II) 42 razy, a jonów Co(II) 36 razy.

Zarówno w trakcie procesu bioakumulacji jak i biosorpcji były uwalniane z biomasy jony metali alkalicznych (Na(I) i K(I)) i jony metali ziem alkalicznych (Ca(II) i Mg(II)). Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 5 i w tabeli 3.

Ilość jonów metali alkalicznych uwalnianych z biomasy w trakcie procesu bioakumulacji przedstawiała się następująco (mg/g): K(I) > Mg(II) > Ca(II), jony Na(I) były wiązane z roztworu pożywki przez biomasę. Szereg ten pokrywał się z zawartością tych jonów w naturalnej *Vaucheria sessilis* (tab. 1), która zawierała 2,5 razy więcej jonów K(I) niż jonów Mg(II), 4,4 razy więcej jonów K(I) niż jonów Ca(II) i 35 razy więcej jonów K(I) niż jonów Na(I). Stąd też może wynikać uwalnianie w niewiel-



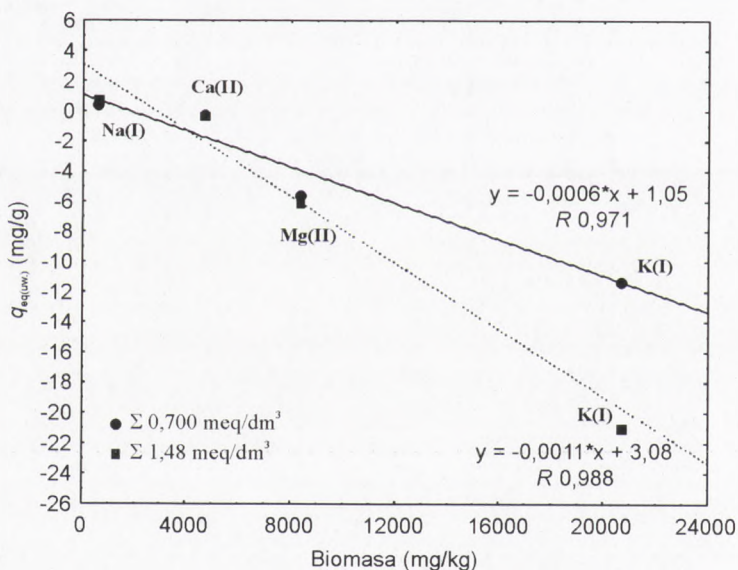
Rys. 5. Jony metali alkalicznych uwalniane w trakcie procesu bioakumulacji (a) $\Sigma 0,700 \text{ meq/dm}^3$; (b) $\Sigma 1,48 \text{ meq/dm}^3$ i biosorpcji (c) $\Sigma 1,73 \text{ meq/dm}^3$ jonów mikroelementów przez *Vaucheria sessilis*.

kim stopniu jonów Ca(II) i Na(I), które pełnią ważne funkcje w życiu makroalgi. Zależność pomiędzy ilością jonów mikroelementów uwalnianych z biomasy w trakcie procesu bioakumulacji w obu układach a ich zawartością w naturalnej biomacie przedstawiono na rysunku 6.

Tabela 3

Porównanie ilości jonów metali alkalicznych uwalnianych z biomasy w trakcie procesu bioakumulacji i biosorpcji

Jony metali alkalicznych i ziem alkalicznych	Bioakumulacja		Biosorpcja
	$\Sigma 0,700 \text{ meq/dm}^3$	$\Sigma 1,48 \text{ meq/dm}^3$	$\Sigma 1,73 \text{ meq/dm}^3$
	$q_{\text{eq}} \text{ (mg/g)}$	$q_{\text{eq}} \text{ (mg/g)}$	$q_{\text{eq}} \text{ (mg/g)}$
Na(I)	0,385	0,697	-2,24
Ca(II)	-0,239	-0,348	-16,2
Mg(II)	-5,59	-6,12	-8,74
K(I)	-11,3	-21,0	-16,3
Σ jonów uwalnianych (meq/g)	0,761	1,06	2,04



Rys. 6. Zależność pomiędzy ilością jonów mikroelementów uwalnianych z biomasy w trakcie procesu bioakumulacji a ich zawartością w naturalnej biomacie.

W przypadku biosorpcji, sucha biomasa uwalniała jony w następującej kolejności: K(I) : 16,3 mg/g > Ca(II) : 16,2 mg/g > Mg(II) : 8,74 mg/g > Na(I) : 2,24 mg/g – tabela 3. Na podstawie tych wyników potwierdzono, że biosorpcja jest zjawiskiem zachodzącym na powierzchni biomasy, w wyniku której jony metali alkalicznych są wymieniane z jonami mikroelementów z roztworów wodnych. W przypadku biosorpcji, biomasa uwolniła do roztworu 2,04 meq/g (q_{uw}) jonów metali alkalicznych i związała 1,01 meq/g (q_{zw}) jonów mikroelementów. Dla bioakumulacji (Σ 0,700 meq/dm³) stosunek q_{zw}/q_{uw} wynosił 0,549 zaś dla Σ 1,48 meq/dm³ 0,698.

4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że korzystniejszą metodą wzbogacania biomasy makroalg w kationy o znaczeniu paszowym jest metoda biosorpcji, którą można prowadzić przy znacznie większych stężeniach jonów mikroelementów niż proces bioakumulacji. Ponadto, jest to proces wydajny i uniwersalny, który może być prowadzony w szerokim zakresie pH (od 3 do 9) i temperatury (od 4 do 90°C), nie wymaga również wysokich nakładów inwestycyjnych, w przeciwieństwie do procesu bioakumulacji, w którym hodowla żywej biomasy jest pierwszym i kosztownym etapem. Dodatkowo podstawową wadą tego procesu może być efekt toksyczny dla żywej biomasy, wywołany zbyt wysokim stężeniem jonów metali w roztworze wyjściowym. Zarówno wartości równowagowej pojemności jak i stałej szybkości uzyskane dla procesu biosorpcji były większe niż dla procesu bioakumulacji dla tych samych warunków procesowych. W przypadku jonów Co(II), wartość q_{eq} uzyskana w procesie biosorpcji była o 37,9% większa niż w procesie bioakumulacji, dla jonów Cu(II) o 27,4%, dla jonów Mn(II) o 17,7%, zaś dla Zn(II) o 9,33%. Wartość stałej szybkości dla biosorpcji jonów Cu(II) była 278 razy większa niż dla bioakumulacji tego kationu, jonów Zn(II) 68 razy, jonów Mn(II) 42 razy, a jonów Co(II) 36 razy.

Praca została sfinansowana z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr R 05 014 01 i N N209 146136).

Literatura

1. Schiewer S., Volesky B., (1995), *Environ. Sci. Techn.*, 29, 3049-3058.
2. Wang J., Chen C., (2009), *Biotech. Adv.*, 27, 195-226.
3. Kaduková J., Virčíková E., (2005), *Environ. Inter.*, 31, 227-232.
4. Chojnacka K., (2009), *Biosorption and Bioaccumulation in Practice*, Nova Science Publisher, Inc., New York.
5. Malik A., (2004), *Environ. Inter.*, 30, 261-278.
6. Amado Filho G. M., Karez C. S., Andrade L. R., (1997), *Ecotox. Envir. Safety*, 37, 223-228.
7. Hu S., Hung Tang C., Wu M., (1996), *Sci. of the Total Environ.*, 187, 65-71.
8. Kadłubowska J. Z., (1975), *Zarys algologii*, PWN, Warszawa.

9. Chi E-S., Henry E. C., Kawai H., Okuda K., (1999), *Phycol. Res.*, 47, 53-60.
10. Mine I., Okuda K., (2007), *Planta*, 225, 1135-1146.
11. Parker B. C., Preston R. D., Fogg G. E., (1963), *Proceedings of the Royal Society of London, Series B, Biological science*, 158, 435-445.
12. Linne von Berg Klaus K. H., Kowallik V., (1996), *Hydrobiologia*, 336, 83-91.
13. <http://www.epsag.uni-goettingen.de/html/sag.html>
14. Michalak I., Chojnacka K., Adsorption (under review).
15. Chojnacka K., (2006), *Talanta*, 70, 966-972.
16. Wojciechowski J., (1969), *Wszechświat*, 2, 34-37.
17. Smulikowska S., (1996), *Normy żywienia drobiu. Zalecenia żywieniowe i wartość pokarmowa pasz*, pr. zb. pod red. S. Smulikowskiej, PAN, Warszawa.
18. Smulikowska S., (1993), *Normy żywienia świń. Wartość pokarmowa pasz*, Omnitech Press, Warszawa.
19. Michalak I., Chojnacka K., dane z prac własnych (publikacja w przygotowaniu).
20. Ho Y. S., McKay G., (1999), *Proc. Biochem.*, 34, 451-465.
21. Yan H., Wang X., Lin Y., Wen G., (2001), *Huan Jing Ke Xue*, 22, 23-26.
22. Danihelka P., Chovancová I., Špinková K., (1997), *Proceedings of VI International Symposium, Rotterdam7 Balkema*, 839-842.
23. Michalak I., Chojnacka K., (2008), *Chem. Agric.*, 9, 223-231.