PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Nehézfém bioszorpció mikroorganizmusokon

PhD értekezés

Kőnigné Péter Anikó

Témavezetők:

Dr. Pernyeszi Tímea,

egyetemi adjunktus

PÉCS, 2014

Tartalom

1. Bevezetés 5
2. Irodalmi áttekintés 6
2.1. Környezetünk nehézfémszennyezése 6
2.1.1. A nehézfémszennyezés fő forrásai 6
2.1.2. Műtrágyákból, növényvédőszerekből származó nehézfémszennyezés 7
2.1.3. Ipari szennyvíz, közlekedés okozta nehézfémszennyezések 7
2.1.4. A környezet nehézfémszennyezésének határértékei 8
2.2. A nehézfémek szerepe az életfolyamatokban 8
2.2.1. Ólom hatása az élő szervezetre 9
2.2.2. Kadmium hatása az élő szervezetre 10
2.2.3. Réz hatása az élő szervezetre 10
2.2.4. Cink hatása az élő szervezetre 11
2.3. A nehézfémek vízből történő eltávolításának alapvető lehetőségei 11
2.3.1. A természetes vizek öntisztulása 11
2.3.2. Nehézfémadszorpció tőzegen, faszénen és aktív szénen 12
2.3.3. Hagyományos víztisztítási technológiák 13
2.4. Mikoroorganizmusok felhasználása a nehézfémionok eltávolításában 15
2.4.1. Az általam alkalmazott bioszorbensek jellemzése 15
2.4.2. A bioszorpció során lejátszódó folyamatok 17
2.4.3. A mikroorganizmusok sejtfelszínének jellemzése 18
2.4.4. A bioszorpció feltételezett mechanizmusai 18
2.4.5. A nehézfémionok megkötődésének sorrendje a bioszorbenseken 20
2.4.6. A nehézfémionok bioszorpciójának hatása az élő szervezetekre 21
2.4.7. A sejtek felületének kezelése 22
2.5. A bioszorpciós folyamatok kinetikai jellemzése 23
2.6. Az adszorpciós egyensúly leírása. Adszorpciós izotermák 24
2.6.1. Langmuir-modell 25
2.6.2. Freundlich-modell 26
2.6.3. Temkin- és Frumkin-modell 26
2.6.4. Langmuir-Freundlich-modell 27
2.7. A mikroorganizmusok immobilizálásának lehetőségei 28
2.7.1. Az alginát, mint immobilizáló ágens jellemzése 29

2.7.2. A kitozán, mint immobilizáló ágens jellemzése 29
2.8. Néhány vizsgált mikroorganizmus adszorpciós kapacitásának összehasonlítása 30
2.9. Néhány már létező immobilizálási technológia nehézfémek eltávolítására 30
2.10. Dinamikus adszorpciós mérések. Modellezési lehetőségek 31
3. Célkitűzések 33
4. Anyagok és módszerek 34
4.1. Bioszorbensek forrásai és előkészítése 34
4.2. A sejtek felületi tulajdonságainak jellemzése 34
4.2.1. A sejtek zéta-potenciáljának meghatározása 34
4.2.2. A specifikus (fajlagosított) felületi töltés meghatározása 35
4.2.3. Infravörös spektroszkópia vizsgálat 35
4.3. Mérések statikus körülmények között 36
4.3.1. A bioszorbens koncentrációjának hatása a bioszorpcióra 36
4.3.2. A pH hatása a bioszorpcióra 36
4.3.3. A bioszorpció kinetikájának vizsgálata 36
4.3.4. A bioszorpciós folyamatok egyensúlyának vizsgálata 36
4.3.5. Hőmérséklet hatása a bioszorpcióra 36
4.4. Mérések áramlásos körülmények között 37
4.4.1. A bioszorbens immobilizálása 37
4.4.2. A gélgyöngyök adszorpciós kapacitása „batch” rendszerben 38
4.4.3. Dinamikus adszorpciós vizsgálatok 38
4.4.4. A bioszorbens regenerálása 38
4.5. Atomabszorpciós spektrometria (Fémion-tartalom meghatározása) 39
5. Eredmények 40
5.1.1. A sejtek felületi sajátságainak jellemzése 40
5.1.2. Zéta-potenciál meghatározása vizes szuszpenzióban 40
5.1.3. Fajlagosított felületi töltés meghatározása 40
5.1.4. Funkciós csoportok meghatározása a bioszorbensek felületén 43
5.2. A statikus körülmények között végzett mérések eredményei 46
5.2.1. A bioszorbens koncentrációjának hatása a bioszorpcióra 46
5.2.2. A pH hatása a bioszorpcióra 47
5.2.3. A bioszorpciós folyamat sebessége 49
5.2.4. Az adszorpció egyensúlyi folyamatainak vizsgálata 51

5.2.5. A bioszorbensek szorpciós tulajdonságai a hővel történő inaktiválást követően . 55
5.2.6. A bioszorbensek szorpciós tulajdonságai NaOH-oldattal történő felületkezelést követően ... 57
5.3. Fémionok szorpciója dinamikus körülmények között ... 57
5.3.1. Immobilizálás ... 57
5.3.2. Ionadszorpció algináton ... 58
5.3.3. Ionadszorpció kitozánon ... 58
5.3.4. Izoterma meghatározása gélgyöngyökön statikus körülmények között ... 59
5.3.5. Oszlopparaméterek optimalizálása ... 60
5.3.6. Dinamikus adszorpciós vizsgálatok ... 62
5.3.7. Az áramlásos folyamatok modellezése ... 63
5.3.8. A gélgyöngyök regenerálása ... 64
6. Eredmények értékelése ... 67
6.1. A mikroorganizmusok sejtfelszínének jellemzése ... 67
6.2. A statikus körülmények optimalizálása ... 69
6.3. A dinamikus körülmények optimalizálása ... 75
7. Összefoglalás ... 79
Megjelent közlemények ... 80
Köszönetnyilvánítás ... 83
Ábrajegyzék ... 84
Irodalomjegyzék ... 85
Függelék ... 91

1. Bevezetés

A nehézfémszennyezés jelentős környezeti probléma napjainkban. Antropogén folyamatok kapcsán a talajba, természetes és ivóvízbe bejutó szennyezőanyagok; pl. különböző nehézfémek megjelenése, komoly kockázattal jár. Egyes nehézfémek a táplálékláncba kerülve már kis koncentrációban is veszélyesek lehetnek. A legtöbb nehézfém biokatalitikus funkcióval is bír, így nemcsak jelenléte, hanem hiánya is problémát okozhat. Gyakori azonban az, hogy a nehézfémek koncentrációját a különböző közegekben − káros hatásuk elkerülése miatt − csökkenteni kell. Erre nagy számban dolgoztak ki módszereket. A zömmel kémiai alapú lehetőségek mellett, új irány, a biológiai rendszerek alkalmazása. Különböző mikroorganizmusok − baktériumok, gombák és algák, továbbiakban itt *bioszorbensek* − jelentős nehézfém megkötő kapacitását felhasználva, gyors és költséghatékony biotechnológiai módszerek fejleszthetők ki, amelyek alkalmasak lehetnek szennyvizek nehézfém koncentrációjának csökkentésére. A bioszorbensek ideálisak a nagy mennyiségű és kis fémkoncentrációjú szennyezett vizek tisztítására is.

A mikroorganizmusok kettős hatással lehetnek környezetünkre. Elsősorban fertőző forrásként ismerjük őket, azonban igen fontos szerepet játszanak a környezet „egészségének” megőrzésében is. A legújabb kutatási eredmények szerint ezek a szervezetek segítségünkre lehetnek környezetünk szennyező anyagoktól való megtisztításában, melyet gyakran életfolyamataik segítségével végeznek. Ahhoz, hogy hatékonyan használhassuk ezen mikroszervezeteket a vizek tisztításában fontos, hogy megismerjük azokat a tulajdonságaikat, amelyek a szennyezők átalakítására, megkötésére felhasználhatók. A kutatók figyelme az utóbbi évtizedekben ezért egyre inkább a mikroorganizmusok bioszorpcióban való felhasználásának tanulmányozására irányul.

Vizsgálataim során olyan mikroorganizmusok bioszorpciós sajátságait jellemeztem, amelyek bárhol könnyen hozzáférhetők, olcsón szaporíthatók és a környezeti hatásokkal szemben ellenállók. A folyamatok jellemzésénél arra törekedtem, hogy az azok alapján a vízkezelés technológiai művelete tervezhető legyen.

A dolgozat irodalmi bevezető része áttekintést ad a bioszorbens kutatások lényegéről és fontosságáról. Az anyagok és módszerek részletes leírásával kísérleteim reprodukálhatóságát szeretném elérni. A célkitűzésekben megfogalmazott megoldandó problémákra az eredmények részben igyekeztem részletes válaszokat adni, amelyekből az eredmények értékelése fejezetben következtetéseket vontam le, s az összefoglalás részben még egyszer szintetizáltam az elért eredményeket.

2. Irodalmi áttekintés

A mikroorganizmusok - baktériumok, élesztőgombák, fonalas gombák és algák - képesek a fémek (nehézfémionok és számos toxikus anion) koncentrálására és akkumulációjára híg, vizes oldatból, így csökkenthetik az oldatok fémion koncentrációját. Alkalmasak a kis fémion koncentrációjú szennyvizek kezelésére, esetleg lehetőséget adnak fémek gazdaságos visszanyerésére is [1]. A fémionok a sejtfelszínen lévő komponensekhez, sejtfelszíni struktúrákhoz és biopolimerekhez kötődhetnek bioszorpció segítségével, ill. felhalmozódhatnak a sejtekben metabolizmus-függő sejten belüli akkumulációval [2]. A sejtek egyéb élettani tevékenységei során bekövetkezhet a fémionok kicsapódása, oldhatatlanná válása is [3].

2.1. Környezetünk nehézfémszennyezése

2.1.1. A nehézfémszennyezés fő forrásai

Nehézfémek igen változatos módon kerülhetnek a levegőbe, természetes vizekbe, iszapba és a talajba.

Az ólomszennyezés forrásai általában a fémkohók és ólomfeldolgozó üzemek, az ólomtartalmú hulladékok (pl. forraszanyagok) a Pb-akkumulátorok és elemek, szennyvíziszapok valamint a Pb-tartalmú peszticidek lehetnek [4]. Korábban vízvezetékeket is készítettek ólomból, a benzin adalékanyagaként (kopogásgátlóként ólom-tetraetil), valamint a mínium festékben is használták lenolajkencébe keverve.

A kadmium felhasználása igen szerteágazó: az iparban festékpigmentekben, műanyagokban, ötvözetekben, bányászatban, kerámiagyártásban és az ezüst-kadmium elemekben használják [5].

A rézszennyezés forrásai: fémek bevonásával és galvanizálással foglalkozó üzemek, bányászat, réztartalmú permetező- és fertőtlenítőszerek, papír- és kőolaj-feldolgozó ipar lehetnek [6].

Nagyobb mennyiségű cink a felületkezeléssel foglalkozó és galvanizáló üzemekből, cink-mangán elemekből, textil- és bőrfeldolgozásból, autó- és repülőgyártásból kerül a környezetbe [7].

2.1.2. Műtrágyákból, növényvédőszerekből származó nehézfémszennyezés

A N- és P-műtrágyák Cd^{2+} tartalma jelentős, akár 100 mg/kg is lehet, de a műtrágyák más nehézfémeket is tartalmazhatnak [8]. A P-műtrágyák előállítása nyersfoszfátokból savas feltárással történik, így szabad savtartalmuk révén csökkentik a talaj pH-ját, ezzel pedig a nehézfémek oldódását segítik elő [9]. A 60-as évek előtt a növényvédelemben jellemző volt az As-, Pb-, Hg-, Cu-, Zn-tartalmú peszticidek használata [10]. Ma már tilos alkalmazni As-, Pb- és Hg-tartalmú növényvédő szereket, azonban Zn- és Cu-tartalmú fungicidek, rágcsálóirtószerek ma is forgalomban vannak.

2.1.3. Ipari szennyvíz, közlekedés okozta nehézfémszennyezések

Az ipari szennyvizek és szennyvíziszapok is potenciális veszélyforrást jelentenek [11]. A kommunális szennyvízbe, ill. élővizekbe kerülve, azok fémion tartalmát veszélyes szintre emelhetik. A szennyvíziszapot időnként szerves trágyaként használják fel, így a nehézfémek visszakerülnek a talajba, onnan az élő vizekbe, ill. felszívódás útján a növényekbe. Az iszapban a nehézfémek gyakran kelátok és szerves komplexek formájában vannak jelen. Komplexképzők (kelát) jelenlétében nő a fémek oldhatósága, és a mikrobiológiai detoxikáció is lassul [12]. Az ipari tevékenység, a bányák és meddőhányók, a nehézfém tartalmú hulladékok illegális lerakása, valamint a közlekedés nehézfém emissziója is jelentős szennyező forrás. Több nehézfém-oxid és –halogenid forráspontja alacsony, ezért a füstgázokkal a környezetbe kerülhetnek. Légszennyezést és a talajra kiülepedve talajszennyezést okozhatnak (Hg, Pb, As, Cd, Zn). A talajban a nehézfémek ionjai a talaj részecskéihez kötődnek. A talaj savanyodásanak (esők, műtrágyák) hatására azonban mobilizálódnak, tovaáramolva vízfolyásokba kerülhetnek. A közlekedésben résztvevő járművek is lehetnek szennyező források. Az akkumulátorokból ólom, a fékbetétek és a súrlódó felületek, gumiköpenyek porladásából, kopásából cink és réz, a gumiköpenyek porladásából, és egyes fém alkatrészek kopásából kadmium kerül a levegőbe, amely önmagában, vagy egyéb porrészecskékhez kapcsolódva, a levegőből az út mellett ülepszik ki [10].

A környezetbe különböző módon kikerülő nehézfémek eltávolítása fontos környezetvédelmi és egészségügyi szempontból. A nehézfémek értékesek, így ha visszanyerésük nagyobb mennyiségben valósul meg újbóli felhasználásuk jelentős gazdasági haszonnal járhat. A fejlett ipari és mezőgazdasági technológiák alkalmazása során elkerülhetetlen a vegyi anyagok, így a nehézfémek felhasználása. A különböző vegyszerek

felhasználásakor napjainkban már nemcsak előnyeit, hanem egyre fokozottabban jelentkező hátrányait is tapasztalhatjuk [1, 2, 13, 14]. Az egészségkárosodás elkerülése érdekében szükségessé vált a szennyeződés mértékének szabályozása.

2.1.4. A környezet nehézfémszennyezésének határértékei

Magyarországon a nehézfémek felszíni és felszín alatti vizekben megengedett határértékeit (1. táblázat) a 6/2009 KvVM-EüM-FVM együttes rendelet, *a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről*, a 219/2004. Kormányrendelet, *a felszín alatti vizek védelméről* és a 201/2001 Kormányrendelet *az ivóvíz minőségéről és az ellenőrzés rendjéről*, szabályozza.

1. táblázat A környezet fémszennyezésének határértékei az általam vizsgált fémekre vonatkozóan

	Határérték	**Meghatározó szervezet**
Pb	10 µg/dm^3	MSZ (201/2001)
Cd	5 µg/dm^3	MSZ (201/2001)
Cu	2 mg/dm^3	MSZ (201/2001)
Zn	5 mg/dm^3	WHO

A vizsgált nehézfémek feloszthatók biokatalitikus hatással rendelkező (Cu, Zn) és biokatalitikus hatással nem rendelkező (Pb, Cd) csoportra. A határértékek azt mutatják, hogy a biokatalitikus funkcióval nem rendelkező elemeknek a megengedett környezeti koncentrációja két-három nagyságrenddel kisebb, mint a biokatalitikus funkcióval rendelkezőké.

2.2. A nehézfémek szerepe az életfolyamatokban

Egyes fémionok fontos szerepet töltenek be életünkben. A mikrotápanyagok, vagy nyomelemek között is találunk fémeket, melyek nélkülözhetetlenek, mert hiányuk esetén a szervezet képtelenné válik az életfolyamatok zavartalan fenntartására, makromolekulák szintézisére. Ilyenek pl. a Fe, Zn, Cu és a Mn [15].

Nehézfémeknek azokat a fémeket nevezzük, amelyek sűrűsége 5 g/cm^3-nél, rendszámuk pedig 20-nál nagyobb. Mint már korábban utaltam rá, nem minden nehézfém

toxikus minden koncentrációban, a két fogalom mégis összekapcsolódott [16]. A leggyakrabban előforduló, és veszélyességük miatt vizsgált toxikus fémek és félfémek a következők: As, **Cd**, **Cu**, Co, Cr, Hg, Ni, **Pb**, **Zn** [17]. Egy szennyező akkor válhat toxikussá, ha az életfolyamatokat befolyásoló c_k un. kritikus koncentrációjánál nagyobb koncentrációban van jelen, könnyen oldható és felvehető formában az élő- vagy szennyvízben, iszapban vagy talajban. Károsító hatásának mértéke sok tényezőtől függ, többek között az anyag kémiai tulajdonságaitól, az élő szervezetbe jutott toxikus anyag koncentrációjától, az élő szervezet állapotától, a káros hatást növelő vagy csökkentő más anyagok jelenlététől [10]. A fémek környezeti rendszerekben való mozgását főként az oldhatóság, ionerősség, a kémhatás és az oxidációs-redukciós viszonyok határozzák meg [13].

Nagyon kis mennyiségben, egyes toxikus fémek vegyületei (Pb, Cd) sem okoznak kimutatható károsodást. A legtöbb nehézfémion azonban túlzott felvétel esetén károssá vagy mérgezővé válik az élőlények számára, még az esszenciális nehézfémek vegyületeinek (Cu, Zn) esetében is [18]. Mérgező hatásuk egyebek között abból adódik, hogy a nehézfémionok az élő szervezetben igen erősen kötődnek fémtartalmú ligandumokhoz (pl. fehérjékben a cisztein maradékhoz) és így blokkolják a létfontosságú enzimek működését. Néhány példa a nehézfémionok károsító hatására: a Cu és Hg az enzimek aktív helyeire jutva szerves molekulákkal kelátokat képez és átjut a sejtmembránokon. A Hg, Pb, Cu, Be, Cd és Ag a foszfatáz, a kataláz, a xantin-oxidáz és ribonukleáz enzimek működését gátolja. Az Au, Cd és Cu a sejtmembránok áteresztő képességét is megváltoztathatja [3, 19].

A fémionok a szennyezett talajon termelődő biomasszában lényegesen nagyobb koncentrációban fordulnak elő, a tápláléklánc végén lévő élőlényekben a bioakkumuláció révén nagy dózisú fémvegyület halmozódhat fel [20].

A talaj és vizeink egyre fokozódó szennyeződése, ill. a környezetünkben lévő tárgyak és élelmiszerek nehézfémion tartalma jelentős mértékben károsíthatja az élő szervezeteket. Ez a hatás nagyobb koncentrációknál jelentkezik a biokatalitikus hatással rendelkező (Cu, Zn) és több nagyságrenddel kisebbnél a biokatalitikus hatással nem rendelkező nehézfémek (Pb, Cd) esetén. Ez indokolja a határértékekben előírt több nagyságrendnyi különbséget.

2.2.1. Ólom hatása az élő szervezetre

Az ólom és kadmium nem alkotója az emberi szervezetnek. Megtalálható azonban a kerámiaedényekben, vízvezetékekben, konzervdobozokban, forrasztófémekben, festékekben. Sajnos egyre inkább az élelmiszerekben is előfordulnak szerves ólomvegyületek, főként a

salátában, zöldségekben. A növények, különösen a gabonafélék növekedését, fejlődését már kis koncentrációjú ólomszennyezés (>100 mg/kg) is negatívan befolyásolja [10]. A szarvasmarhák által elfogyasztott megemelkedett ólomszintű növényeken keresztül a tejbe is kerülhet ólom [21]. A felszívódó és vérben keringő ólom 90%-a a vörösvérsejtekhez kötődik. Lerakódhat a májban, a vesében és a csontokban. Az ólom kiürülése, kiválasztódása a szervezetből igen lassú folyamat, a széklettel és a vizelettel ürül csekély mennyiségben [15].

A felhalmozódás során kialakult ólommérgezés rontja a férfiak nemzőképességét, izom- és csontfájdalmakat, emésztőrendszeri zavarokat, májpanaszokat, vérszegénységet, idegrendszeri panaszokat, illetve fáradékonyságot és ingerlékenységet okoz. Súlyosabb esetben görcsös fájdalmat vált ki az izmokban és az ízületekben, gyomorban és bélrendszerben. Az arc hamuszürke elszíneződését, súlyos vese és idegrendszeri tüneteket okoz, általános legyengülést és étvágytalanságot hoz létre [22].

2.2.2. Kadmium hatása az élő szervezetre

A kadmium a legmérgezőbb elemek közé tartozik. Veszélyességét fokozza, hogy a vese visszatartja a szervezetben [10]. A kadmium főleg a sárga festékekben, a dohányfüstben, a növényekben (mákban, gabonafélékben, gombában, tökmagban, rizsben) és állati eredetű élelmiszerekben, belsőségekben, halakban található meg. A tengerekből származó élelmiszerek kadmium szennyezettsége általában magasabb, mint a szárazföldi eredetű tápanyagoké [23].

A kadmium felszívódása a gyomor-béltraktusból igen gyors, lerakódása után a vesében és a májban még évek múlva is kimutatható. A kadmium felhalmozódása a szervezetben gyengíti az immunrendszert, akadályozza a vas anyagcseréjét, tüdőgyulladásra, tüdőtágulatra, a hörgők gyulladására, ízületi gyulladások kialakulására hajlamosít. Csontrendszer, idegrendszer és nyálkahártya károsító hatása van. A felhalmozódás általános tünetei a fáradtság, ingerlékenység, szomjúságérzet fokozódása. A legismertebb tömeges kadmiummérgezés Japánban történt, az öntözővíz magas kadmium tartalma miatt, szennyezett rizs fogyasztását követően (Itai-itai kór) [15].

2.2.3. Réz hatása az élő szervezetre

Egy felnőtt szervezetben körülbelül 100 mg réz van, a szervezet egészséges működésének fenntartásához napi 2-3 mg rézre van szükség. A réz a szuperoxid- dizmutáz kofaktora a vörös vérsejtekben, így jelentős szerepet játszik a vérképzésben, valamint a

szabályozás, a sejtlégzés és az enzimháztartás folyamatában is. Az ivóvíz megemelkedett réztartalma azonban veszélyes lehet az egészségre.

A rézmérgezés hemolitikus anémiát, hányást és hasmenést okozhat. A Wilson-betegség, a rézmérgezés specifikus tünetei mellett, együtt jár a máj, a vese és a központi idegrendszer rendellenességeivel [2].

2.2.4. Cink hatása az élő szervezetre

Szervezetünkben körülbelül 2-3 g cink van. A szervezet egészséges működésének fenntartásához napi 10-15 mg cinkre van szükségünk. A cink létfontosságú szerepet tölt be a vércukorszint-szabályozásban, ellenőrzi és szabályozza az anyagcsere-folyamatokat. Metalloenzimek szerkezeti elemeként részt vesz a nukleinsavak és a fehérjék szintézisében, ezáltal a növekedésben, sebgyógyulásban, valamint az inzulin térszerkezetének kialakításában. Megfelelő mennyiségben a természetes növekedés, a nemi fejlődés és a szaporodás folyamataihoz szükséges. Cinkhiány esetén csökken a szervezet ellenálló képessége, fokozott fáradékonyság lép fel. Serdülőkorban a reprodukciós szervekben okozhat fejlődési zavarokat. A cinkhiány elhúzódó sebgyógyulást, csökkent étvágyat, romló ízérzést, hasmenést, valamint bőrgyulladást okozhat [15].

A cinkmérgezés levertséget, hidegrázást, köhögést, ízületi fájdalmakkal járó tüneteket okoz. Az ólom- és kadmium szennyezésnek kitett emberek számára különösen fontos a szervezet megfelelő cinkellátottsága, ugyanis segítségével csökkenthető az említett fémek toxicitása, mert gátolja a felszívódást, ill. a fémionok beépülését [15].

2.3. A nehézfémek vízből történő eltávolításának alapvető lehetőségei

2.3.1. A természetes vizek öntisztulása

A vízi életközösségek képesek regenerálódni, megtisztulni. A szennyezést egy bizonyos mértékig a természetes öntisztulási képesség tolerálni tudja. A vizek öntisztulásában a bennük élő flóra; hínárfajok, algák, mikroorganizmusok nagy szerepet játszanak. A folyamatban fizikai (keveredés, kiülepedés), kémiai (oxidáció, koaguláció, adszorpció) és biológiai (fotoszintézis, mineralizáció, bioszorpció) folyamatok is szerepet játszanak [24]. A természetes vizek állapotának, ill. az ivóvízbázisok vízminőségének monitorozását folyamatosan végzik a szakemberek. Összefüggést tártak fel a víz fémszennyezésének alakulása és a vízben élő mikroorganizmusok és növények életciklusa között. A Zala–Kis-

Balaton–Keszthelyi-öböl vízrendszer tanulmányozásakor megfigyelték, hogy algavirágzás idején a vízben lévő oldott Pb^{2+}- és Zn^{2+}-ionok koncentrációja jelentősen lecsökken [25]. Napjainkra a szennyeződések mennyisége és minősége jóval meghaladja a vizek öntisztulási képességét. Számos kutatás foglalkozik természetes eredetű anyagok, növényi hulladékok, mezőgazdasági melléktermékek bioszorbensként való alkalmazásával. Többen tanulmányozták, milyen lehetőségeket kínálnak a szerves és szervetlen szennyezők természetes vizekből történő eltávolítására [13, 14, 22, 26].

2.3.2. Nehézfémadszorpció tőzegen, faszénen és aktív szénen

A vízszennyezés következtében gyakran alakul ki oxigénhiányos állapot. Ennek következtében megváltozik a fajok összetétele, majd a flóra egy része elpusztul (pl. nagy koncentrációjú nehézfémszennyezés vagy lebontható szerves szennyezés következtében). A szennyezőanyagok a mikroorganizmusokra is mérgezők lehetnek, akár pusztulásukat is okozhatják. Ez a károsító hatás a különböző élő szervezetekre jellemző minimális gátló koncentráció (MIC) értékekkel jellemezhető. A nehézfémionok bioszorbensekre kifejtett hatásával a 2.5.5. fejezetben részletezem. Ha a természetes ökoszisztéma nem tudja feldolgozni a szennyezést, korhadás, rothadás kezdődik, majd az élővíz eutrofizálódik, feltöltődik. Az elhalt élőlények idővel, ha a közeg továbbra is oxigénhiányos, tőzeggé alakulnak. Hosszú idő alatt, ha már a talajtakaró nyomása is a területre nehezedik, kezdetét veszi a szénülés. A szénülési sor elemeinek nehézfémfelvevő, adszorbeáló képességét számos kutató vizsgálta [27-34], főként a tőzeg és az elszenesített növényi maradványok esetében. E szerves eredetű anyagok nehézfémion adszorpciójának sajátságai vethetők össze leginkább, a bioszorbensként használt mikoroorganizmusok adszorpciós tulajdonságaival.

A tőzeg adszorpciós kapacitása döntően a benne található humin- és fulvosavak nehézfémfelvételének tulajdonítható [35]. A fémionok közül 0,4 mmol/g Ni^{2+} és Co^{2+} [29], 0,65 mmol/g Pb^{2+} [28], 2 mmol Ba^{2+} és 2,5 mmol Zn^{2+} [34] felvételére képes. Fémadszorbeáló képességét részben ioncserének, részben komplexképződésnek tulajdonítva, főként a felületi karboxil-, hidroxil-, és észtercsoportokkal hozzák összefüggésbe [35, 36]. A tőzeg felülete, érettségétől függően hasonló azokhoz a növényekhez és mikroorganizmusokhoz, amelyekből keletkezett, így gyenge savas kationcserélő tulajdonságokkal rendelkezik [30]. Tőzegágyas reaktort technológiai szinten is alkalmaznak fémmegmunkálási folyadékok szennyezőanyag tartalmának csökkentésére [37].

A különböző eljárásokkal tőzegből és szediment anyagból készített karbonizátum (faszén) is felhasználható nehézfémek vízből és talajból történő eltávolítására. A tőzeg magas hőmérsékleten való kezelése (nitrogénáramban), majd szervetlen savakkal való utókezelése növeli a felületen lévő oxigéntartalmú funkciós csoportok számát, amelyek közül a karboxilcsoport szerepét tartják kiemelkedőnek [31]. Az így létrehozott faszén adszorpciós kapacitása jelentős, míg előállítási költsége töredéke az akítv szénének. A kiindulási anyagtól és a hőkezelés hosszától függően a faszén 0,3-1 mmol/g Cu^{2+}, 0,3-0,5 mmol/g Cd^{2+} és 0,5-1,5 mmol/g Pb^{2+} felvételére képes [30]. Összehasonlításul, a kationcserélő gyanták ioncserélő kapacitása 5-10 mmol/g közötti érték.

Az aktív szén jelentős adszorpciós kapacitása közismert, nagy fajlagos felületének köszönhetően. Az aktív szenet felhasználják technológiai szinten (PAC technológia, granulált aktív szenes oszlop, háztartási víztisztítók) szerves és szervetlen szennyezők eltávolítására. A jó minőségű aktív szén felülete 1000-1200 m^2/g. Felülete különböző típusú és mennyiségű oxigén tartalmú funkciós csoporttal rendelkezhet. A funkciós csoportok mennyiségétől függ adszorpciós kapacitása, ennek értéke 0,1-1 mmol között változik [38]. Az aktív szenek előállítása és regenerálása költséges, összevetve a humin anyagok, ill. a holt biomasszák felhasználásának költségeivel.

2.3.3. Hagyományos víztisztítási technológiák

Egészségünk és környezetünk tisztaságának megóvása érdekében, a vizek tisztítására (a határértékeket meghaladó nehézfémtartalom eltávolítására) jelenleg is számos módszert alkalmaznak. A toxikus nehézfémek, szintetikus mosószerek, kórokozó mikroorganizmusok, szerves mikroszennyezők állandó összetevői a szennyvizeknek [39]. A szennyvíz általában kis koncentrációban tartalmazza a fémszennyezéseket.

Ipari szennyvizek esetén a kibocsátónak olyan mértékű előtisztítást kell végrehajtani, hogy a csatornába bocsátott szennyvíz minősége kielégítse a vonatkozó jogszabályi határértékeket. Mind az ipari, mind a hagyományos kommunális szennyvíztisztító telepek elfolyó vizei tartalmaznak olyan anyagokat, melyek eltávolítása speciális és költséges technológiákat igényel. Az ipari szennyező anyagokat tartalmazó iszapokat is veszélyes hulladéknak kell tekinteni, így csak külön védelemmel ellátott lerakással, vagy égetéssel lehet semlegesíteni őket.

Speciális tisztítási igény felmerülése esetén (pl. illékony szerves szennyezés, nehézfémszennyezés) kiegészítő technológiák használata terjedt el. Ilyenek lehetnek: sztrippelés (levegőztetés-illékony szennyezők eltávolítása), PAC-rendszer (aktívszenes kiegészítő rendszer), zeolitos kezelés a fémszennyezések eltávolítására, szükség lehet oxidációra, vagy redukcióra, esetleg extrakcióra. Ipari szennyvizeknél ezek kombinációját használják az adott szennyvíz jellegére, tulajdonságaira adaptálva. Az alábbi ipari szennyezők esetén jellemző a nehézfémek megjelenése az elfolyó vizekben, melyek minden biológiai rendszert károsítanak.

Az érckitermelés és -dúsítás szennyvizei komplex tisztítási technológiát igényelnek. Az így keletkezett szennyezett vizeknél az alacsony pH (2,5–3,0) és a magas fémkoncentráció jellemző. A fémek eltávolítása a kémhatás beállításával, az izoelektromos ponton csapadék formájában történő leválasztással ill. fluidágyas pelletizációval, kristályosítás felhasználásával lehetséges. Az ún. Pellet-reaktorban a pellet másodlagos nyersanyagként jelenik meg, így iszap sem keletkezik.

A galvántechnikai üzemekben keletkező ipari szennyvizek nagy mennyiségűek és kis töménységűek (öblítőkádakból folyamatosan elfolyó vizek c = 20–100 mg/dm^3) vagy kis mennyiségűek és nagy koncentrációjúak (kádürítés vizei c = 50–500 mg/dm^3). Tisztításukra ioncserélős megoldásokat használnak. A kimerült ioncserélőt regenerálni kell. Az elhasznált ioncserélő környezetszennyező anyag, aminek hasznosításáról vagy közömbösítéséről, ill. megfelelő elhelyezéséről gondoskodni kell [40].

A szervetlen ásványi festékek előállításakor a szennyvíz a terméktől függően különböző nehézfémeket, savakat, és sókat tartalmaz. A membrántechnika a sósvizek kezelése mellett fémionok leválasztását is lehetővé teszi megfelelő membrananyag felhasználása esetén.

A szappangyártási szennyvizek általában magas hőmérsékletűek és magas bennük a cinksók koncentrációja. Eltávolításukat fizikai-kémiai eljárásokkal; adszorpcióval, fordított ozmózissal és ioncsere segítségével végzik [41].

Általánosságban elmondható, hogy a legnagyobb gondot a nagy térfogatú és kis fémion koncentrációjú (1-100 mg/dm^3) szennyezett vizek tisztítása jelenti, mert ezek kezelése az említett módszerek egy részével nem valósítható meg (csapadékképzés, extrakció), más részük pedig igen költséges és nehezen kivitelezhető (fordított ozmózis, membránszűrés, ioncserélő gyanták) [26]. Hátrányos lehet egyes módszereknél a hosszú reakcióidő és másodlagos szennyező metabolitok keletkezése is [42]. Ez az oka annak, hogy az utóbbi két évtizedben alternatív technológiák kifejlesztése került előtérbe [13].

2.4. *Mikoroorganizmusok felhasználása a nehézfémionok eltávolításában*

Az új technológiák keresése közben egyre nő az igény környezetkímélő és költséghatékony, ún. „zöld” technológiai eljárások kidolgozására [2]. Így került előtérbe a bioszorbensek alkalmazásának lehetősége a nehézfémszennyezések mérséklésére [26]. Mezőgazdasági hulladékok, ipari melléktermékek [13, 14, 22, 26], élő és elhalt mikroorganizmusok bioszorbens anyagként való alkalmazhatóságát is vizsgálták [26, 43]. Számos mikroorganizmus képes megkötni, és a szervezetében nagy mennyiségű toxikus fémiont akkumulálni, életfolyamataiban felhasználni vagy a sejtfelszínen adszorbeálni. Így élő vagy élettelen mikroorganizmusok használhatók nehézfémek eltávolítására szennyezett vízből. Több biomassza képes költséghatékony módon egyesíteni az ioncserélő gyanták és az aktív szén előnyös tulajdonságait az ipari alkalmazásokban [4]. A folyamat általában nem metabolizmus függő, gyors és reverzibilissé tehető. A probléma jelentősége miatt a téma szakirodaloma igen szerteágazó. Dolgozatom következő részében az általam alkalmazott bioszorbenseket jellemzem, majd a bioszorpcióval foglalkozó szakirodalom mikroorganizmusokat (baktériumok, egysejtű és fonalas gombák, algák) érintő részét dolgozom fel.

2.4.1. Az általam alkalmazott bioszorbensek jellemzése

A vizsgált mikroorganizmusok közül baktériumok: *Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas fluorescens* és két *Escherichia coli* törzs. A *Spirulina (Arthrospira) platensis* a kékalgák, a *Chlorella vulgaris* a zöldalgák közé tartozik, amelyeket az egész világon nagy mennyiségben állítanak elő, így könnyen elérhető alternatívát jelentenek [44].

2.4.1.1. Pseudomonas aeruginosa

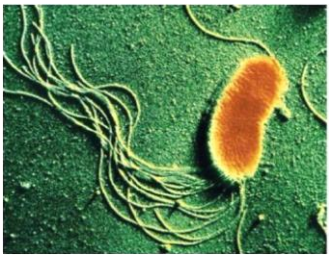
1. ábra *Pseudomonas aeruginosa,* elektronmikroszkópos felvétel

A *P. aeruginosa* egy nem fermentáló, oxidáz pozitív, aerob, Gram-negatív mozgó pálcabaktérium. Nedves környezetben hosszú ideig életben marad, akár tápanyagfelvétel nélkül is. Az egészséges bélflórában előfordulhat, ill. az emberi nyálkahártyát is kolonizálhatja, elsősorban az immunrendszer legyengülése esetén. Egyike a leggyakoribb nozokómiális (kórházi vagy egészségügyi intézményben fertőzéseket okozó) patogéneknek: légzőszervi megbetegedéseket, bacteraemiát,

csont-és izületi infekciókat, égési sebek fertőződését okozhatja. Rezisztens számos antibiotikum csoporttal szemben. Jelentős a szerzett rezisztencia kialakulásának lehetősége is [45]. Az általunk használt törzs a PAO1 törzstenyészetből származó laboratóriumi törzs, hőmérsékleti optimuma 37 °C. Szennyvizekben gyakran előfordul. Ásványvízben és tartályban forgalmazott ívóvízben megengedett koncentrációja 0 db/250 cm^3 lehet. (201/2001. Korm.rend.)

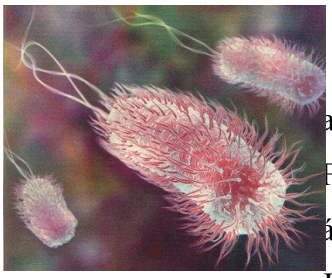
2.4.1.2. Pseudomonas fluorescens

Egyes *Pseudomonasok* a környezetben is elterjedt, mindenhol előforduló, vagyis ubiquiter szervezetek [45]. Az általunk használt törzs, a Budapesti Műszaki Egyetemen városi környezetből izolált törzseinek egyike. Pálca alakú, több ostora van, melyekkel önálló mozgást végez. Pioverdint nevű zöld színű fluoreszcens pigmentet termel. Obligát aerob, Gram-negatív baktérium. Biofilmet képez, mely védő hatású. Főként a rizoszférában és a filoszférában él. Hőmérsékleti optimuma 30 °C, magasabb hőmérsékleten nem szaporodik.



2. ábra *Pseudomonas fluorescens, elektronmikroszkópos* felvétel

2.4.1.3. Escherichia coli

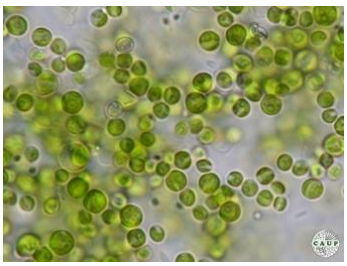


3. ábra *Escherichia coli, elektronmikroszkópos* felvétel

Gram-negatív, fakultatív anaerob egyenes pálcabaktérium, amely a sejteket minden irányban körülvevő flagellumokkal mozog. Flagellum nélküli formája is ismert. Az *Escherichia coli* melegvérű állatok bélrendszerében található, fontos indikátor élőlény [45]. Jelenléte az ivóvizekben, élelmiszerekben és a környezetben fekális eredetű szennyeződésre utal. Határértéke a vezetékes ivóvízben 0 db/100 cm^3 lehet. (201/2001. Korm.rend.) A D31 jelű R_e-mutáns törzs sérült külső membránnal rendelkezik.

2.4.1.4. Chlorella vulgaris

Egysejtű zöldalga, amely a friss vízben tenyészik, valamint a sötétzöld levelű zöldségekben is fellelhető. Gömb alakú egysejtű,

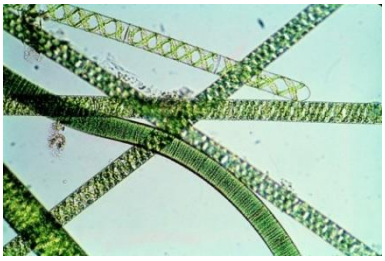


4. ábra *Chlorella vulgaris* mikroszkópos képe

zöld színtestje a sejtfal mellett található. Nagy mennyiségben tartalmaz klorofillt (4%) és antioxidáns hatású vegyületeket [46].

2.4.1.5. Spirulina (Arthrospira) platensis-maxima

Mikroszkopikus méretű, kékeszöld alga (cianobaktérium), amelynek sejtjei tökéletes spirált alkotnak. Természetben vagy laboratóriumi körülmények között fenntartva változó méretű, nyitott balmenetes, helikális és soksejtes trichomát képez. Megtalálható természetes, lúgos kémhatású, melegvizű tavakban szubtrópusi éghajlaton. Nagy mennyiségben növényi fehérjét, klorofillt, fikocianidot és fenil-etil-amint tartalmaz [46].



5. ábra *Spirulina platensis* mikroszkópos képe

2.4.2. A bioszorpció során lejátszódó folyamatok

A folyamatok leírása során nem törekedtem a teljes bioszorpciós irodalom áttekintésére. Az általánosan előforduló folyamatokat emeltem ki, különösen azon biszorbensek esetében, amelyek a vizsgálataim tárgyát képezték.

A nehézfémionokkal szennyezett oldatokból a fémionok eltávolítása különböző kémiai folyamatok révén mehet végbe [44]:

- bioszorpció
- bioakkumuláció
- fémek kémiai átalakítása

Környezetvédelmi szempontból a bioszorpciós és a bioakkumulációs képesség bír nagyobb jelentőséggel. Csak néhány mikroorganizmus képes a fémek kémiai átalakítására. Az alábbiakban így az első két folyamatot jellemzem:

Bioszorpció: A toxikus fémek vagy más szennyező anyagok élő vagy élettelen biomassza felületéhez való kötődése passzív, metabolizmustól független módon történik. A leggyorsabb folyamat a fent említettek közül, így szerepe is a legfontosabb a szorpciós folyamatban. A sejtfelszínt alkotó biopolimerekhez való reverzibilis kötődés fizikai adszorpción, ioncserén, kelát- és komplexképződésen alapulhat [4].

Bioakkumuláció: A toxikus fémek vagy más szennyező anyagok aktív felvétele élő sejtekbe. Ez egy energiabefektetéssel járó, lassú, aktív folyamat. Mértéke és sebessége általában függ attól, hogy a sejtek milyen fejlődési stádiumban vannak. Az élő mikroorganizmusok szorpciója sok esetben két szakaszból áll, egy gyors bioszorpciós

lépésből, ami az első 5-10 percben lejátszódik, majd ezt követi egy lassú bioakkumulációs lépés, ami akár órákig is elhúzódhat és irreverzibilis is lehet [4].

2.4.3. A mikroorganizmusok sejtfelszínének jellemzése

A mikroorganizmusok sejtfala poliszacharidokat, lipideket és fehérjéket tartalmaz. A sejtek felszínének töltése a pH függvényében változik. Megfigyelhető, hogy a sejtfelszín negatívvá válásával, (általában pH 3 fölött) a pozitív töltésű fémionok adszorpciójának mértéke növekszik [47, 48]. Ez a különböző sejtfelszíni csoportok változó töltéseinek negatívvá válásával is magyarázható [49]. A baktériumok, gombák és algák sejtjeinek felszíne negatívan töltött csoportokat tartalmaz, pl. karboxil-, foszfát-, hidroxil-, tiol-, szulfonát- imidazol- és aminocsoportokat [50-52]. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás (FT-IR) elemzéssel és potenciometriás titrálással három csoport jelenlétét igazolták a sejtek felszínén, a spektrumuk, ill. a pK_a értékük alapján: pH 2-5 között a karboxil-csoport, pH 5-9 között a karboxil- és a foszfátcsoport, pH 9-12 között a karboxil-, foszfát- és hidroxilcsoportok alakítják ki főként a sejtfelszín töltését. Az általánosan vizsgált pH tartományban (pH 4-7), a nehézfémek megkötése szempontjából, valószínűleg a legfontosabb a karboxilcsoportok szerepe, a foszfát és más csoportok kisebb jelentőségűek [5]. A *Spirulina* sejteknél a karboxil- és foszfátcsoportok blokkolása a bioszorpciós kapacitás kb. 60%-os, a hidroxilcsoportoké kb.16%-os csökkenését erdményezi [53]. A *Datura innoxia* (Csattanó maszlag, növény) sejtjeinek esetében a Cu^{2+}, Sr^{2+} és Cd^{2+} adszorpciós kapacitás 40%-kal csökkent a karboxilcsoportok blokkolásával [36].

2.4.4. A bioszorpció feltételezett mechanizmusai

2.4.4.1. Fizikai adszorpció

Kuyucak és Volensky feltételezték, hogy az urán-, kadmium-, cink-, réz- és kobalt-ionok bioszorpciója az algák, gombák és élesztők élettelen sejtjein fizikai, a sejtfal és az oldatban lévő ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatáson alapul [54]. Elektrosztatikus kölcsönhatással jellemezhető a *Zoogloea ramigera* baktérium és a *Chlorella vulgaris* réz adszorpciója Aksu és mtsai szerint is [55]. Az újabb kutatások szerint azonban - legalábbis az algasejtekre vonatkozóan - a fizikai adszorpció részesedése a folyamatban nem jelentős [42]. Chojnacka és munkatársai az algasejtek felületét metilénkék segítségével határozták meg. Vizsgálataik alapján, a *Spirulina* sejtek fizikai kötődéssel a teljes adszorbeált krómmennyiség max. 3,7%-át lennének képesek adszorbeálni [53].

2.4.4.2. Ioncsere

A természetes poliszacharidok ioncserélő kapacitása igazolt, a nehézfémek bioszorpciója gyakran erre a kemiszorpciós folyamatra vezethető vissza. Az ioncsere terminus nem tisztázza egyértelműen nehézfémek felvételének mechanizmusát, a kötés erőssége a van der Waals erőktől az ionos kötésig terjedhet [5]. A tengeri algákban lévő alginát általában tartalmaz Na^{+}-, K^{+}-, Ca^{2+}-, vagy Mg^{2+}-ionokat. Ezek az ionok kicserélődhetnek a szennyezett vizek toxicitását okozó nehézfémionokra. Multielemes vizsgálatok segítségével bizonyítható, hogy ezek az ionok megjelennek az oldatban a nehézfém adszorpció lejátszódása során. Az oldat nehézfémion tartalmának megkötődése a sejt felszínén szintén bizonyított [47, 48]. Sok esetben a nehézfémek megkötődése során az oldat kémhatásának csökkenése tapasztalható, ami a fémionok protonokkal való kicserélődésével magyarázható [56]. Az ioncserekapacitás szerepét a bioszorpció folyamatában különböző morfológiájú *Spirulina* sejtek esetében is vizsgálták. Számításaik szerint a liofilizált sejtek pH 7-es értéken 7,45 mekv/g, bioszorpció számára elérhető funkciós csoportot tartalmaznak (ez azonos a legjobb ioncserélő gyantákéval), így elméletileg 420 mg/g Cd^{2+} és 240 mg/g Cu^{2+} felvételére lennének képesek [53]. Bár ennek csak egy részét tudják a valóságban felvenni, az algasejtek egy gyenge savas ioncserélő sajátságaival rendelkeznek. Ebben az esetben a nehézfémek bioszorpciójának elsődleges mechanizmusa az ioncsere [5, 53].

2.4.4.3. Komplexképzés

Az ioncsere mellett más folyamatok is szerepet játszhatnak. A *Pseudomonas syringae* kelátkomplexek formájában köti meg a Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} és Hg^{2+}-ionokat a sejtfal felszíni szulfhidril-, acetát-, adenozin-monofoszfát, cisztein- és imidazolcsoportjainak segítségével [57]. A *Chlorella* algasejtek réz szorpciójának hátterében is állhat koordinációs kötések kialakulása a rézionok és a sejtfal poliszacharidjainak karboxil-, ill. aminocsoportjai között [58]. XAFS (röntgen abszorpciós spektroszkópia) elemzések alapján valószínűsíthető, hogy Cu-ionok hatására a *Spirulina* sejtek felületén is létrejöhetnek Cu-karboxil kelátkomplexek [48,59].

2.4.4.4. Kicsapódás

Néhány baktériumfaj − *Arthrobacter* és *Pseudomonas* − fémek kicsapására is képes. Ennek hátterében valószínűleg az áll, hogy a fémek kémiai reakcióba lépnek a sejtek által termelt vegyületekkel [60]. Egyes *Pseudomonas* fajok képesek alginát termelésre a rézzel szennyezett vizekben, aminek valószínű oka a sejt környezetében lévő fémion koncentráció csökkentése [61].

2.4.5. A nehézfémionok megkötődésének sorrendje a bioszorbenseken

A nehézfémionok különböző mechanizmusok szerint kötődhetnek meg a biszorbenseken, így a megkötődés sorrendje is változó lehet.

A talajt ill. egyes komponenseit kiterjedten vizsgálták e témában. A talajkolloidok felszínének aktív helyein meghatározott a kationcsere útján kicserélhető nehézfémkationok sorrendje. A kicserélődésre való hajlam az elektromos töltéstől, a hidratált ion sugarától és elektronszerkezetétől függ. Kationok esetében ez a sorrend a liotróp sorral (adszorpciós affinitás) adható meg [17]:

$Fe^{3+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} \approx NH_4^{+} > Na^{+}$

A szabad fémionok adszorpciós affinitása általában az ionsugárnak megfelelő sorrendet követi: [62, 63]: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$

Az átmenetifémeknél az elektronkonfiguráció is befolyásolja (Irving-Williams-sorrend) a megkötődést: [63]: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$

A két és három vegyértékű fémionok specifikusan is adszorbeálódhatnak a változó töltésű felületeken szerves kationkomplexek képződése közben. Az ólom gyakran képez szerves komplexeket és specifikusan is adszorbeálódhat. (A specifikusan adszorbeált kationok nemcsak elektrosztatikus erőkkel kötődnek az abszorbenshez, ezért másként viselkednek, mint a kicserélhető ionok.) A kétértékű kationok közül a réz adszorbeálódik legerősebben az agyagásványok felületén, valamint erősen kötődik a szerves anyaghoz is [10]. A talaj szorpciós komplexekben a cinket Zn^{2+}, $ZnOH^{+}$, illetve $ZnCI^{+}$ formájában erősen megköti. Az adszorbeált Zn^{2+}-ionok csak nehezen cserélhetők ki [8]. A adszorbensként szintén felhasznált zeolit nehézfémion szelektivitása az alábbi sorrenddel jellemezhető [64]:

$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$.

A bioszorbensek felületén a fizikai adszorpció mellett, kemiszorpcióval is kötődhetnek a fémionok. Az ioncsere útján történő megkötődést, az ionok töltésén kívül az ionok mérete és elektronegativitása is befolyásolhatja.
Az ionsugak sorrendje: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$, míg a hidratált ionsugaraké: $Cu^{2+} = Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$, ill. az elektronegativitások sorrendje: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

A felületi komplexálódást a különböző fémionkomplexek stabilitása határozza meg. A kelátkomplexek stabilitási sorrendje általában a következő: Hg > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg > Ca [8], míg a hidroxokomplexeké : Pb > Cu > Zn > Cd.

A szakirodalom alapján néhány mikroorganizmus estében megállapítható az nehézfémionok szorbeált mennyiségének sorrendje. A *Pseudomonas putida* baktériumok esetében a sorrend: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} = Cd^{2+}$, a hidratált ionsugárnak és a hidroxokomplexek stabilitási állandóinak megfelelően [65]. Silva és mtsai szerint, a kőolajjal szennyezett területről izolált *P. aeruginosa* AT18 Cu^{2+} és Zn^{2+} felvétele más kationokat (Mn^{2+}, Cr^{3+}) is tartalmazó oldatban jelentősen lecsökken [66]. Sar és mtsai a liofilizált *P. aeruginosa* sejteket vizsgálva azt állapították meg, hogy az adszorbeálódott Cu^{2+} mennyiséget a Cr^{3+} jelenléte nem befolyásolja, a Zn^{2+} pedig kismértékben csökkenti [67]. A *C.vulgaris* zöldalga által egykomponensű rendszerből a legnagyobb mennyiségben felvett nehézfémion a Cu^{2+}, amelyet a Zn^{2+}, majd az Pb^{2+} követ. Többkomponensű rendszer esetében azonban az Pb^{2+} jelenléte jelentősen, míg a Zn^{2+} mérsékelten csökkentik az adszorbeált Cu^{2+} mennyiségét [68]. A *Spirulina* sejtek esetében megállapították, hogy a liofilizált biomassza a Cd^{2+}-nál jóval több Cu^{2+} felvételére képes. Ha azonban autotróf körülmények között tenyésztett *Spirulina* sejteket használnak szorbensként, a sorrend megfordul [53].

A bioszorbensként felhasznált mikroorganizmusok esetében így nem állapítható meg egységes szelektivitási sorrend, ill. egyértelműen az sem, hogy mely fémből adszorbeálják a legnagyobb mennyiséget. Ez akár fajonként, tenyésztési körülményeknek, életciklusnak stb. megfelelően is változhat.

2.4.6. A nehézfémionok bioszorpciójának hatása az élő szervezetekre

A szakirodalomban nincs egyértelmű állásfoglalás arról, hogy az élő vagy az élettelen sejteket alkalmazó rendszerek használata az előnyösebb. Az élő sejtek nehézfémion felvételének feltétele a mikroorganizmus életfolyamatainak működése. A szennyezett vizek sok esteben nem biztosítják az ehhez szükséges feltételeket. A nehézfémionok jelenléte, a kémhatás és az extrém hőmérsékleti viszonyok toxikusak lehetnek, ill. megakadályozhatják a

mikroorganizmusok szaporodását. Ennek ellenére számos, élő sejteket alkalmazó módszert is leírtak [69, 70]. Mivel a bioszorpció élettelen biomasszán is lejátszódik, így a felhasználási lehetőségek meglehetősen tág határok között mozognak.

A baktériumok meglehetősen nagy nehézfémion koncentráció elviselésére képesek, a sejtek életműködésének és szaporodásának lényeges gátlása nélkül. A *Pseudomonas* sejtek minimális gátló koncentráció (MIC) értékei ólomionok jelenlétében 2-14,5 mmol/dm^3 [71], kadmiumionokat tartalmazó oldatokban 5-6 mmol/dm^3 [72], rézionok jelenlétében pedig 3-4 mmol/dm^3 [73]. A *P. fluorescens* esetében a MIC-értékek hasonlók. Az *E.coli*-nál alacsonyabb a tűréshatár, Cd-ionok jelenléte már 0,5 mmol/dm^3 koncentrációban gátolja a szaporodásukat [74]. Így a baktériumok esetében érdemes megvizsgálni az élő és élettelen sejtek által adszorbeált nehézfémionok mennyiségét, mert a körülmények mindkét forma felhasználását indokolttá tehetik. A magas MIC-értékek az élő sejtek alkalmazását nem zárják ki.

Az algasejtek érzékenyebbek a nehézfém szennyezésekre. A kadmiumionok már 0,25 mmol/dm^3 koncentráció fölött gátolják a *Spirulina* sejtek szaporodását, de a sejtkárosodás már 0,07 mmol/dm^3 fölött kimutatható [75]. Számos algánál az ólomionok hatása hasonló, 0,005-0,12 mmol/dm^3-es koncentráció már az algasejtek felét elpusztítja [76]. A *Chlorella* sejtek tűréshatára 0,015 mg/dm^3 alatt van rézionok, és 0,05 mg/dm^3 alatt cinkionok esetében [77]. Bioszorbensként ilyen koncentrációk fölött nem alkalmazhatók élő és szaporodó sejtek.

Az algasejtek esetében az élő sejtek és az élettelen biomassza által adszorbeált fémmennyiségek általában hasonlóak [48]. Egyes esetekben az élettelen sejtek által felvett nehézfémmennyiség magasabb és a folyamat is gyorsabb [49, 53]. A hővel elölt *C. vulgaris* sejtek 70%-kal több rézion felvételére képesek, mint az élő sejtek azonos körülmények között [78]. Az élő algasejtek felhasználása a technológia gondos megtervezését igényli, de ennek hasznosságát a felvett fémmennyiségek nem minden esetben támasztják alá.

2.4.7. A sejtek felületének kezelése

Az élettelen mikroorganizmusok felvevő képessége nehézfémionra a sejtek felületének módosításával befolyásolható. A felületkezelés történhet lúggal, savval, alkohollal. Az élettelen sejtek lúgos hidrolízise az adszorbeált mennyiség növekedését eredményezi több mikroorganizmusnál. *Spirulina platensis* sejtek NaOH-oldattal való kezelése kb. 10% emelkedést eredményezett az adszorbeált Cu- és Cd-ionok mennyiségében

Fang és mtsai szerint [48]. A *Saccharomyces* sejtek által adszorbeált rézionok mennyisége kb. háromszorosára emelkedik NaOH és 1,5-szeresére etanollal való kezelés hatására [79].
A *Phanerochaete crysosporium* által adszorbeált ólommennyiség etanolos kezelés hatására emelkedett [80]. Ennél a fonalas gombánál a felvett higany- és kadmiumionok mennyiségét a NaOH-os kezelés és a hővel való inaktiválás is emelte [81]. Mehta és munkatársai a *Chlorella vulgaris* Cu- és Ni-ionok adszorpcióját vizsgálták különböző felületmódosító vegyületek hatására. Szervetlen savak (0,1 mM HCl és HNO_3) növelték az adszorpciós kapacitást. A lúgos kezelés (0,1 M NaOH) is növelte a rézadszorpció hatékonyságát, de a felvett nikkel mennyisége nem változott, így valószínűleg eltérő mechanizmus áll a szorpció hátterében. Az adszorpciós kapacitást a metanolos és ecetsavas kezelés is csökkentette, melynek oka valószínűleg a vízben oldhatatlan sejtfelszíni lipidrészek eltávolítása, amelyek szintén fontosak lehetnek a fémionok megkötésében [78].

2.5. A bioszorpciós folyamatok kinetikai jellemzése

A bioszorpciós folyamatok percek alatt lejátszódnak. Baktériumok esetében a legtöbb esetben az első 5-10 percben adszorbeálódik a fémionok nagy része. Gombák és algák esetében is 30 perc után a felvett mennyiség változatlan. A bioszorpció mechanizmusának és sebességmeghatározó lépéseinek vizsgálata céljából kinetikai modellek használhatók a kísérleti adatok ellenőrzésére. Biomasszaként sejtszuszpenziót felhasználó, jól kevertetett „batch” rendszerben, a sejtfal összes kötőhelye rendelkezésre áll a fémionok számára, így a külső filmben történő diffúzió hatása a bioszorpció sebességére feltételezhetően nem jelentős. Ebben az esetben pszeudo-elsőrendű és pszeudo-másodrendű kinetikai egyenleteket magukban foglaló kinetikai modellek használhatók, feltételezve, hogy a mért koncentrációk megegyeznek a sejtfelületi koncentrációkkal. Néhány esetben a kiindulási koncentrációtól független nulladrendű kinetikai modell alkalmazása is indokolt lehet. A Lagergren nevéhez fűzhető elsőrendű sebességi egyenlet a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_e - q)\text{, vagyis } q = q_e\left(1 - \exp^{-k_{1,ad}t}\right) \qquad (1)$$

q_e: a fajlagosan (specifikusan, egységnyi bioszorbensen) adszorbeált fémionok mennyisége az egyensúlyban (mg/g)

q: a bioszorbens által fajlagosan adszorbeált fémionok mennyisége adott t időben (mg/g)

$k_{1,ad}$: az elsőrendű bioszorpciós folyamat sebességi állandója (l/perc)

A modell alkalmazásához szükségünk van a q_e ismeretére. Ha az adszorpció lassú, az adszorbeált mennyiség szignifikánsan kisebb, mint az egyensúlyi mennyiség. A legtöbb esetben az elsőrendű Lagergren-egyenlet nem használható jól a kontaktidő teljes tartományára, általánosan csak a szorpciós folyamat kezdeti szakaszára adja meg helyesen a szorbeált mennyiség változását az idő függvényében.

A pszeudo-másodrendű egyenlet segítségével is megadható a szilárd fázis szorpciós kapacitása. Ellentétben a pszeudo-elsőrendű kinetikai modellel, ez megjósolja a szorpciós viselkedést a szorpció teljes tartományában. Ha a szorpció sebessége másodrendű mechanizmus szerint változik, a pszeudo-másodrendű szorpció kinetikai sebességi egyenlete a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q)^2 \text{ vagyis } q = \frac{k_{2,ad} q_e^2 t}{1 + k_{2,ad} q_e t} \qquad (2)$$

$k_{2,ad}$: a másodrendű bioszorpciós folyamat sebességi állandója (g/mg·perc)

A mért adatokból számolt értékekre egyes esetekben mindkét modell jól illeszkedik, de a legtöbb esetben a pszedo-másodrendű modell szorosabb illeszkedést mutat [26, 56]. A pszeudo-másodrendű modell jobb illeszkedése egyes esetekben az egyenletek linearizált formában történő illesztésére is visszavezethető [82].

2.6. Az adszorpciós egyensúly leírása. Adszorpciós izotermák

Az oldatból történő adszorpciót befolyásolja az adszorbens és adszorbeátum mennyiségi aránya. Adott térfogatú és koncentrációjú oldatban egységnyi tömegű adszorbens által megkötött oldott anyag mennyisége, - tehát a fajlagos adszorbeált mennyiség - általában csökken az adszorbens tömegének növekedésével (Kroeker-összefüggés).

Az oldat és szilárd adszorbens érintkezése esetén, kellően hosszú idő után beáll az adszorpciós egyensúly. Az egyensúly eléréséhez szükséges idő függ az adszorbens és az adszorptívum minőségétől és az adszorbens szerkezetétől. Az egyensúly beállása után az adszorbens elkülöníthető az oldattól, majd megfelelően választott módszerrel mérhető az oldat egyensúlyi koncentrációja. Állandó hőmérsékleten ez az egyensúly leírható adszorpciós izotermákkal, ami az adszorbeált anyag mennyiségét az adszorptívum folyadékfázisbeli koncentrációjának függvényében fejezi ki. Adott adszorbens-adszorptívum párra az adszorbens felületén adszorbeálódott mennyiség függ a hőmérséklettől és a koncentrációtól. A mérési folyamat alatt a hőmérsékletet állandó értéken tartva adszorpciós izoterma határozható meg. Az adszorpciós folyamatok jellemzésére különböző szempontok figyelembe

vételével több izotermát leíró modell használható. E makroszkópikus modellek használatához nem szükséges feltétlenül az adszorpciós mechanizmus megértése. A modellek illeszkedése így nem jelenti feltétlenül, hogy a mechanizmust illetően is megismertük a folyamatot [56].

Híg oldatból történő adszorpció leírására, ha az oldott anyag az oldószerhez képest sokkal nagyobb mértékben adszorbeálódik (ezért az oldószer adszorpciója elhanyagolható), a Freundlich-típusú vagy a Langmuir- izotermák alkalmazhatók.

2.6.1. Langmuir-modell

A Langmuir-izoterma egy elméleti alapon nyugvó összefüggés, melyet elsősorban reverzibilis egyrétegű adszorpciónál alkalmaznak. Langmuir-izotermával írható le az adszorpciós folyamat, ha az adszorbens felülete homogén, azonos erősségű adszorpciós centrumokkal rendelkezik és az adszorbeált molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható. A Langmuir-modell feltételezi, hogy az adszorpció sebessége arányos a szabad kötőhelyek számával, a deszorpció sebessége pedig a borítottsággal. Mivel a megkötő felület véges, így az adszorpcióra alkalmas pontok száma is adott, ezért a megkötődő anyag anyagmennyisége egy telítési értékhez közelít a folyamat előrehaladása során. Az adszorpció általában exoterm folyamat, így a görbe meredeksége és a telítési érték a hőmérséklet emelésével csökkenő tendenciát mutat. Nagy koncentrációnál az egyenlet alkalmazása nem jogos, mert az aktivitás ilyen esetben nem helyettesíthető a koncentráció értékével. A Langmuir-izoterma egyenlete [26]:

$$q_e = \frac{q_{\max} b c_e}{1 + b c_e} \qquad (3)$$

$q_{\max}$: monomolekulás borítottságnak megfelelő fajlagos adszorbeált mennyiség (mg/g)

c_e: az oldat egyensúlyi koncentrációja (mol/dm^3 vagy mmol/dm^3)

b: egyensúlyi adszorpciós állandó, Langmuir-állandó (dm^3/mg)

Ez egy empirikus és formális megközelítés, ennek ellenére sok esetben jól alkalmazható, sőt $q_{\max}$ – kellő óvatossággal – a fajlagos felület becslésére is felhasználható. A b paraméter értékéből számítható az un. szeparációs faktor:

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_i} \qquad (4)$$

amely segítségével kifejezhető, hogy az adszorpciós folyamat összhangban áll-e a Langmuir-típusú adszorpciós modellel. Az R_L dimenzió nélküli állandó. Ha $R_L > 1$, akkor e modell

alkalmazása kedvezőtlen, ha az összefüggés lineáris, akkor $R_L = 1$. Kedvező esetben $0 < R_L < 1$, ha $R_L = 0$, akkor a folyamat visszafordíthatatlan [83].

A b állandó értékéből a szabadentalpia-változás, $\Delta G = -RT\ln K$ (5), is megadható. Ha $\Delta G < 0$, akkor a folyamat önként lejátszódik [83].

Híg oldatok esetén a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség kifejezhető a következő összefüggéssel:

$$q_e = \frac{v}{m}(c_0 - c_e) \qquad (6)$$

c_0: az oldott anyag koncentrációja az adszorpció előtt (mg/dm^3)

c_e: az oldott anyag koncentrációja az adszorpció után (mg/dm^3)

v: az oldat térfogata (dm^3)

m: az adszorbens tömege (g)

2.6.2. Freundlich-modell

A Freundlich-izoterma egyenlete egy empírikus összefüggés. A modell monomolekulás borítottság és heterogén adszorbens felszín leírására szolgál. Azt feltételezi, hogy az adszorpciós hő exponenciálisan csökken a borítottsággal. Freundlich egyenlete [26]:

$$q_e = k_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \qquad (7)$$

k_F és n: a Freundlich-állandók, amelyek az adszorpciós rendszert jellemzik, az adszorpciós kapacitás és intenzitás vonatkozásában a vizsgált adszorbens-adszorptívum párra, adott hőmérsékleten.

2.6.3. Temkin- és Frumkin-modell

A Langmuir-típusú izoterma az egyik legáltalánosabb egyenlet, amely sikeresen alkalmazható semleges atomok adszorpciójának leírására. Módosításával azok a kölcsönhatások is figyelembe vehetők, melyek az ionok adszorpcióját jellemzik. Ha az adszorpciós helyek nem egyenértékűek és nem függetlenek egymástól, akkor az adszorpció előbb az energetikailag kedvezőbb helyeken következik be.

A Langmuir-modell nem számol az adszorpciós hő borítottságtól való függésével, míg a Temkin-modell feltételezése szerint a borítottsággal lineárisan csökken. A Temkin-izoterma egyenlete [43]:

$$q_e = \frac{RT}{b_{TE}} \ln(\alpha_{TE} c_e) \qquad (8)$$

b_{TE}: Temkin-állandó (J/mol)

α_{TE}: Temkin izoterma állandó (dm^3/g)

A b_{TE} állandóból számítható B-érték az adszorpciós hő:

$$B = \frac{RT}{b_{TE}} = -\Delta H \qquad (9)$$

A Frumkin-modell számításba veszi a nagyobb hatótávolságú (vonzó vagy taszító) kölcsönhatásokat a molekulák/ionok között. A Frumkin-izoterma egyenlete [84]:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} e^{-2\alpha_{FR}\Theta} = k_{RF} C_e \qquad (10)$$

α_{FR}: Frumkin-féle kölcsönhatási paraméter

k_{FR}: Frumkin-állandó (dm^3/mg)

Θ: a borítottság mértéke ($\Theta = q_e/q_{max}$, q_{max} a monomolekulás borítottságnak megfelelő fajlagos adszorbeált mennyiség, a Langmuir-izoterma alapján)

A Frumkin-állandó alkalmas a szabadentalpia-változás kiszámítására:

$$\ln k_{FR} = \frac{-\Delta G}{RT} \qquad (11)$$

2.6.4. Langmuir-Freundlich-modell

A Langmuir- és Freundlich-modell kombinálása a Langmuir-Freundlich-izoterma, maximálisan monoréteges borítottság mellett, figyelembe veszi az adszorbeálódott ionok közti Coulomb-kölcsönhatást is. Ezzel szoros illeszkedést feltételezve, exponenciális energia eloszlású adszorpciós helyekkel rendelkező, heterogén felületet definiál. A Langmuir-Freundlich-izoterma:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e^{n_{LF}}}{1 + b C_e^{n_{LF}}} \qquad (12)$$

b: adszorpciós állandó

n_{LF}: heterogenitásáért és az elfoglalt helyek számáért felelős paraméter ($0<n\leq1$)

Ha az $n_{LF} \rightarrow 1$ feltétel teljesül, a felület egyre homogénebb, a modell a Langmuir–modellhez közelít. Kis koncentrációknál a modell a Freundlich–modellé alakul.

2.7. A mikroorganizmusok immobilizálásának lehetőségei

Számos vizsgált és hatékony módszer ellenére, a mikroorganizmus szuszpenziók felhasználása a szennyezett vizek tisztításában technológiai nehézségekbe ütközik. Viszonylag nehezen nedvesednek és keverednek a vízzel, de a legnagyobb problémát a a fémion szorpció után szennyezetté váló élő, vagy élettelen mikroorganizmusok tömege jelenti. Eltávolításuk az adszorpció után a már ismertetett technológiákkal időigényes és nem költséghatékony. A probléma megoldása a mikroorganizmusok rögzítése valamilyen alkalmas hordozón. A megfelelő hordozó megtalálása ezért kulcsfontosságú [85].

Sok hordozó adszorpciós kapacitása is jelentős. A legújabb kutatások arra irányulnak, hogy a hordozók segítségével rögzített, így technológiai szempontból könnyen kezelhető mikroorganizmusok, ill. a hordozók adszorpciós kapacitását egyesítsék. Ezen a területen intenzív kutatás zajlik, amit az ipar élénk érdeklődéssel követ. Itt lehetne új eljárásokat kifejleszteni, új utakat találni.

Az *immobilizálás*, a sejtek megkötődésének vagy bezárásának különböző formáit összefoglaló fogalom. Jelentheti a mikroorganizmusok sejtjeinek felületi rögzítését valamilyen hordozón, a mikroorganizmusok bezárását porózus polimerekbe, vagy a mikroorganizmusok egymáshoz kapcsolását különböző vegyületekkel létrehozott keresztkötésésekkel, térhálóval. Az immobilizálás számos előnnyel jár; védi a rögzített sejteket a külső behatásoktól, valamint megakadályozza eltávozásukat a reakciótérből, hatékonyabban regenerálhatóvá teszi a biomasszát, kisebb a fertőzés veszélye, könnyebben használhatók újra és jobban tárolhatók [4].

Többnyire élettelen sejteket immobilizálnak, mert az immobilizáló mátrix lehet toxikus a mikroorganizmusokra [86], ill. az immobilizálás folyamata olyan lépéseket tartalmazhat, amelyek a sejtek pusztulását okozzák [87]. Körültekintő módon, indokolt esetben élő sejtek immobilizálása is lehetséges [83].

A megfelelő immobilizáló ágens, vagy jó hordozó nem toxikus, nem szennyező, jó minőségű, hosszú élettartamú, többször felhasználható, nem drága, élő sejtek esetében biztosítja a sejtaktivitást és a denzitást [88]. Ilyen, az immobilizáláshoz általánosan használt természetes polimerek: agar, agaróz, alginát, karragenan, cellulóz, kollagén. Immobilizálási stratégiák: felületi adszorpció, bezárás: *encapsulation, entrapment*, keresztkötés, biofilm képzés, aggregátum képzés, flokkuláció, hordozóhoz kötés (ionos, kovalens). A

leggyakrabban használt módszer a mikroorganizmusok polimer mátrixban történő rögzítése [70]. A természetes polimerek közül leginkább az alginátot és a karragént használják [18, 89]. Több szerző ígéretesnek tartja a kitozán felhasználását [70, 85].

Általában a mikroorganizmus szuszpenziót a természetes polimer monomerjeivel keverik össze, majd a monomereket fizikai, vagy kémiai kezeléssel kapcsolják össze. A gélformájú polimert feldarabolják, majd megszilárdítják [18].

2.7.1. Az alginát, mint immobilizáló ágens jellemzése

Az **alginát** (más néven algin, alginsav vagy E400) a barnamoszatok sejtfalában nagy mennyiségben fordul elő. Ipari felhasználásra alginsavat általában a *Macrocystis pyrifera*ból, *Ascophyllum nodosum*ból vagy *Laminaria* fajokból állítanak elő. A VIII. Magyar Gyógyszerkönyvbe Acidum alginicum néven került be. Viszkózus, anyag, mely kémialag egy lineáris kopolimer. β-D-mannuronsav és α-L-guluronsav 1-4 észterkötéssel összekapcsolódó monomerjeiből épül fel. β-D-mannuronátból (M blokkok) és C-5-epimer-α-L-guluronátból (G blokkok) álló homopolimer blokkok is találhatók benne. Ezek kovalens kötésekkel kapcsolódnak össze. A G-blokk kétértékű kationokkal (pl. Ca^{2+}, Ba^{2+}) stabil keresztkötéseket hoz létre, ennek köszönhető, hogy immobilizáláshoz használni tudjuk. Több G-blokk esetén erősebb, rigidebb gélt kapunk és kisebb pórusméreteket, több M-blokk esetén lágyabb a gél és nagyobb pórusméreteket találunk. A gélesedés nem hőmérsékletfüggő, gyorsan, egyszerűen kivitelezhető. Vízben feloldva gélt képez, amely $CaCl_2$-oldatban pillanatszerűen megszilárdul [90]. Az alginátot számos mikroorganizmus immobilizálására sikeresen használták, szerves és szervetlen szennyezők, fémek és felületaktív anyagok szennyezett vizekből történő eltávolítása során [18, 70, 85, 89].

2.7.2. A kitozán, mint immobilizáló ágens jellemzése

Kitozánt a kitin lúgos deacetilezésével állítanak elő. A kitin a második leggyakoribb természetes polimer, megtalálható az ízeltlábúak kültakarójában, gombákban. Többnyire rákok páncéljából állítják elő. A deacetilezési fok 60-100%-ig terjedhet. Ez egy lineáris, kristályos szerkezetű biopolimer, mely számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik: biológiailag lebontható, nem mérgező, valamint antimikrobiális hatású. Kationos polimer, D-glükózamin egységekből épül fel. A legtöbb savban, főleg szerves savakban oldható. A gélgyöngyök elkészítése hosszabb időt vesz igénybe, a folyamat optimalizálása bonyolultabb, mint az alginát esetében. Ecetsavval gélesíthető, többféleképpen szilárdítható: NaOH,

$Na_4P_2O_7$, $K_4P_2O_7$ [18, 70, 91] segítségével. Jóval szűkebb körben vizsgálták, mint az alginát gélt. Főként nitrogén és foszfor eltávolítására használták [70, 91-93].

2.8. Néhány vizsgált mikroorganizmus adszorpciós kapacitásának összehasonlítása

A szakirodalom számos mikroorganizmus nehézfém adszorpciós kapacitását vizsgálta szabad sejtek segítségével és immobilizált formában. Az 2. táblázat tartalmazza – a teljesség igénye nélkül - a néhány vizsgált mikroorganizmus adszorpciós kapacitását és az optimálisnak talált kísérleti körülményeket.

2. táblázat A szakirodalom által vizsgált mikroorganizmusok adszorpciós kapacitása

Mikroorganizmus	**Fém**	***pH***	***T*** °C	c_0 mg/dm^3	***q*** mg/g	**Hordozó**	**Hivatkozás**	$c_{bioszorbens}$ mg/dm^3
Avena fatua	Pb	5.5	25	10-100	211	-	Areco [47]	1
	Cd	5.5	25	10-100	106	-		1
	Zn	5.5	25	10-100	24	-		1
	Cu	5.5	25	10-100	23	-		1
Spirulina platensis	Cu	5.0	25	100	58	-	Fang [48]	0.2
Spirulina platensis	Cd	6.0	25	60	45	-		0.2
Chlorella vulgaris	Cu	5.0	25	100	59	-	Al-Rub [94]	1
Chlorella vulgaris	Cu	4.0	25	100	0.96	Ca-alginát	Aksu [95]	250
P. aeruginosa	Pb	5.0	25	73.4	54	Kitozán-PEG	Lin [51]	200
Candida tropicalis	Zn	5.2	25	25	120	Ca-alginát	Ahmad [83]	1
P. chrysosporium	Pb	5.0	25	300-600	282	Ca-alginát	Arica [90]	200
	Zn	6.0	25	300-600	30	Ca-alginát		200
Saccharomyces cerevisiae	Cu	5.0	23	16-18	6.3	Ca-alginát	Lu [96]	2
	Cd	5.0	23	16-18	4.4	Ca-alginát		2
	Zn	5.0	23	16-18	3.7	Ca-alginát		2
Sargassum wightii	Cu	4.5	30	100	52.6	-	Vijayaraghavan [97]	2

2.9. Néhány már létező immobilizálási technológia nehézfémek eltávolítására

Az iparban szűk körű a bioszorbensek felhasználása. Néhány szabadalmaztatott eljárás:

BIOCLAIM®: mikroorganizmusok, általában *Bacillus* sejtek lúgos kezelése, az adszorpciós kapacitás növelése céljából, vizes mosás, majd immobilizálás polietilénimidben és glutáraldehidben [44].

ALGASORB®: *Chlorella vulgaris* sejtek immobilizálása szilika- vagy akrilamid gélben. Kb. 100-szor regenerálható, de nem használható Ca- és Mg-ionok koncentrálására [4].

Bio-fix®: porózus polipropilénben immobilizált *Spirulina* sejtek. Savakkal több, mint 100-szor regenerálható [4].

A jó koncepció ellenére, a természetes polimerek esetében további nehézségek jelentkezhetnek. A szennyezett vizek kis, vagy nagy pH-értéke és szennyezőanyag koncentrációja megbonthatja a gélt, ill. teljesen fel is oldhatja [98, 99]. Különböző mikroorganizmusok is megbonthatják a gélszerkezetet [100]. Az immobilizált részecskék felhasználhatósága függ a szennyezett víz összetételétől, kémhatásától, mennyiségétől. Ennek alapján különböző optimalizálási lépések lehetnek szükségesek.

A különböző módon elkészített részecskékből oszloptöltet készíthető. Segítségükkel tesztelhető a nehézfémek eltávolítása a modell szennyvizekből.

2.10. Dinamikus adszorpciós mérések. Modellezési lehetőségek

A szabad sejtek, vagy immobilizált biomassza szakaszos módszer, „batch" kísérletek segítségével meghatározott adszorpciós kapacitása hasznos információ a fém-bioszorbens rendszer hatékonyságával kapcsolatban, ez az a kapacitás amit kiaknázhatunk nullához tartó áramlási sebesség mellett. Az oszlop kihasználható un áttörési kapacitásának meghatározásához áramlásos rendszerben történő mérések szükségesek. Az áramlásos rendszer leírására a közepes tartózkodási idő, az ezen alapuló diffúziós modell és momentum módszer alkalmas. E modellek a technológiai lépések optimalizálásánál hasznosak lehetnek.

Az adszorbeált mennyiségek és az áttöréshez szükséges idő modellezéséhez, áramlásos körülmények között, leggyakrabban a Thomas-, Yoon-Nelson és a „modified dose-response"-modellt használják [97]. Az oszlopméret, áramlási sebesség és nehézfém-koncentráció megváltoztatásával felvett áttörési görbék a következő egyenletek segítségével írhatók le. A Thomas-modell:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\exp(\frac{k_{TH}}{F}(Q_0 m - c_0 V_{eff}))} \qquad (13)$$

exp: természetes alapú logaritmus alapja

k_{TH}: a Thomas-állandó ($cm^3/mg \cdot perc$)

Q_0: a részecskéken koncentrált nehézfémmennyiség (mg/g)

V_{eff}: az oszlopon átáramló fémoldat térfogata (dm^3)

F: az áramlási sebesség ($cm^3/perc$)

A Thomas-modell az oszlopon történő adszorpció leírására leggyakrabban használt modell. A modell a szorpció Langmuir egyensúlyi modelljén alapul, feltételezi, hogy az axiális diszperzió nem jelentős, valamint a reakciókinetika pszeudo-másodrendű.

A Yoon-Nelson-modell azon a feltételezésen alapul, hogy minden adszorbeált molekula felvételének valószínűsége arányosan csökken a már felvett adszorptívum mennyiségével és az adszorbát áttörésének valószínűségével. A modellből meghatározható az adszorbát 50%-os áttöréséhez szükséges idő. A Yoon-Nelson-modell:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})} \tag{14}$$

k_{YN} a Yoon-Nelson konstans (1/perc)

τ az 50%-os áttöréshez szükséges idő (perc)

A dose-response-modell a Thomas-modell módosított változata, ami csökkentheti a Thomas-modell eltérését a mérési adatoktól az áttörési folyamat kezdetén és végén. A „modified dose-response”-modell:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(V_{eff} / b_{mdr})^{a_{mdr}}} \tag{15}$$

ahol a_{mdr} és b_{mdr} a modellből meghatározható állandók.

3. Célkitűzések

Munkám során különböző baktérium- és algatörzsek bioszorpcióját vizsgáltam nehézfémionok megkötésére alkalmas, regenerálható és költséghatékony bioszorbens fejlesztéséhez.

Céljaim a következők voltak:

1) Optimális kísérleti körülmények meghatározása a bioszorpció folyamataihoz.

2) Különböző törzsek (*Pseudomonas aeruginosa* PAO1, *Pseudomonas fluorescens* BME, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* D31 m3, *Chlorella vulgaris, Spirulina (Arthrospira) platensis-maxima*) fémion megkötő képességének vizsgálata liofilizált biomassza alkalmazásával, Pb^{2+}-, Cd^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}- ionokat tartalmazó oldatokból.

3) A bioszorbensek rangsorba állítása szorpciós kapacitásuk, ill. alkalmazásuk feltételei alapján.

4) Immobilizálási eljárások laboratóriumi vizsgálata a kiválasztott bioszorbenst alkotó sejteken.

5) A kiválasztott bioszorbens felhasználásával olyan immobilizált rendszer létrehozása, amelyben legnagyobb mértékben összegződik a kiválasztott bioszorbens és az immobilizáló ágens nehézfém adszorpciós képessége.

4. Anyagok és módszerek

4.1. Bioszorbensek forrásai és előkészítése

A **baktériumok**at: *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 (továbbiakban: *P. aeruginosa*) *Pseudomonas fluorescens* BME (továbbiakban: *P. fluorescens*), *Escherichia coli* ATCC 25922 (továbbiakban: *E. coli*), *Escherichia coli* D31 m3 (továbbiakban: *E. coli* D31) a Pécsi Tudományegyetem Általános Orvostudományi Karának, Orvosi Mikrobiológiai és Immunológiai Intézetében folyadék kultúrában, Müller-Hinton tápoldatban szaporítottam fel. A tenyészeteket 30˚C-on, 220 rpm fordulatszámmal rázattam. A korai stationárius fázisba kerülő sejteket (a 38. órában) centrifugáltuk, kétszer fiziológiás sóoldattal mostuk, majd liofilizáltuk. A hőkezelést 100 °C-on 10 percig végeztem VWR Digital Heatblock segítségével.

Az **algákat**: *Chlorella vulgaris* (továbbiakban: *C.vulgaris*) és *Spirulina (Arthrospira) platensis-maxima* (továbbiakban: *S. platensis-maxima*) szárított formában vásároltuk (Cseh Tudományos Akadémia, Csehország). A vizsgálatokhoz használt aktív szenet a VWR Prolabo cégtől (USA) rendeltük (fajlagos felülete: 500 m^2). A NaOH-oldattal való kezelés során a sejteket 24 órán keresztül 1 M-os NaOH-oldatban rázattam, majd centrifugálás után kétszer mostam desztillált vízzel.

4.2. A sejtek felületi tulajdonságainak jellemzése

4.2.1. A sejtek zéta-potenciáljának meghatározása

A Zetasizer Nano-Z készülék a zéta-potenciál meghatározására alkalmas vizes és nem-vizes diszperziókban. A zéta-potenciál a sejtek elektrokinetikai jellemzésére alkalmas. (Az elektrokinetikai potenciál elnevezése kolloid oldatokban.) Ha a zéta-potenciál értéke nulla a rendszerek stabilitása lecsökken, a részecskék könnyen összetapadhatnak, koagulátumok, aggregátumok alakulhatnak ki. A vizsgálattal a sejtek izoelektromos pontja is meghatározható.

Liofilizált, ill. szárított biomasszát szuszpendáltam desztillált vízben (1 g/dm^3). Az oldatok pH-ját 2-11-ig 0,1 M NaOH- ill. HCl-oldatokkal állítottam be. A zéta-potenciál értékeket Zeta-Sizer (Zetasizer Nano-Z, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK) készülék segítségével határoztam meg. A megállapított értékek 25-200 mérés átlagát tükrözik.

4.2.2. A specifikus (fajlagosított) felületi töltés (kationcsere-kapacitás) meghatározása

Mütek Particle Charge Detector (PCD02, Mütek Instruments GmbH, Seevetal, Germany) segítségével meghatározható, hogy milyen állapotokban nulla a rendszerben található részecskék nettó töltése. A módszer segítségével mérhető a kolloidok vagy komplexek töltése, így alkalmazható azok ellenionjaikkal történő titrálásának végpontjelzésére. A nettó töltés nulla értéke egy töltéskompenzációs pont (CC, Charge Compensation), így a komplexképző ellenion oldattérfogatának és koncentrációjának ismeretében az áramlási potenciál előjelváltási pontjában számolható a bevitt töltésekkel ekvivalens részecsketöltés.

10 cm^3 térfogatú 1g/dm^3 koncentrációjú *P. aeruginosa*, *C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtszuszpenziókat 0,5 g/dm^3 koncentrációjú cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) tenzid oldattal titráltam, - mérve az áramlási pontenciál változását, - meghatároztam a sejtek specifikus (fajlagosított) felületi töltését (kationcsere kapacitás, CEC).

4.2.3. Infravörös spektroszkópia vizsgálat

Az infravörös spektroszkópia az egyik leggyakrabban használt analitikai módszer egy adott vegyület szerkezetének azonosítására. A vizsgálandó minta infravörös sugárzás tartományába eső elektromágneses sugárzással történő besugárzása után, a minta által nem elnyelt, tehát a minta molekuláris tulajdonságai által módosított sugárzás változása mérhető. A vizsgált anyagok FT-IR spektrumai a vegyületek különböző kötéseire, atomcsoportjaira jellemző abszorpciós sávokat tartalmaznak. A mért karakterisztikus sávok alapján azonosíthatók a molekulában lévő kötések, csoportok.

A *P. aeruginosa*, *C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek funkciós csoportjainak meghatározása Fourier-transzformációs infravörös spektrométerrel (Nicolet 5700, Thermo Scientific, Waltham, USA) történt. 1 mg liofilizált bioszorbenst homogenizáltunk 200 mg KBr-ban, amelyből pasztillákat preparáltunk. A méréseket transzmissziós üzemmódban, „DTGS-KBr” detektor használata mellett 2 cm^{-1} felbontással és 64 szkenszámmal végeztük.

4.3. *Mérések statikus körülmények között*

4.3.1. *A bioszorbens koncentrációjának hatása a bioszorpcióra*

A megfelelő koncentráció kiválasztásához azonos pH-n különböző mennyiségű bioszorbenst (*P. aeruginosa, P. fluorescens, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima*) mértem be. „Batch" körülmények között 50 mg/dm^3 kiindulási Pb^{2+}-, Cd^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}-koncentrációt és 0,25; 0,5 1,0 és 2,0 g/cm^3 bioszorbens koncentrációt alkalmaztam. Az eltávolítás hatékonyságát a következő egyenlet segítségével jellemeztem:

$$adszorpci\acute{o}\% = \frac{(c_0 - c_e)\cdot 100}{c_0} \qquad (16)$$

4.3.2. *A pH hatása a bioszorpcióra*

A pH hatását 50 mg/dm^3 koncentrációban Pb^{2+}-, Cd^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}- ionokat tartalmazó oldatokban vizsgáltam, a baktériumok és algák, mint bioszorbensek alkalmazásával. A Pb^{2+} és Cd^{2+} esetében pH 3-8 -tartományban, a Cu^{2+} és Zn^{2+} esetében pH 3-6 -tartományban végeztem a méréseket. A szuszpenziók koncentrációja 1 g/dm^3 volt.

A pH-t 0,1M NaOH- és HCl-oldatokkal állítottam be, majd a rendszert 250 rpm fordulatszámon rázattam és a 24 óra után vett minta maradék fémiontartalmát mértem.

4.3.3. *A bioszorpció kinetikájának vizsgálata*

A kinetikai vizsgálatokat 50 mg/dm^3-es fémion koncentrációjú oldatokkal végeztem, 1 g/dm^3 szuszpenzió koncentráció mellett. Meghatározott időközönként mintát vettem a rendszerből, centrifugálást követően meghatároztam a felülúszó maradék fémiontartalmát.

4.3.4. *A bioszorpciós folyamatok egyensúlyának vizsgálata*

A biomasszát 1 g/dm^3-es koncentrációban szuszpendáltam, majd szobahőmérsékleten folyamatosan kevertettem. Az izotermák meghatározásához 25-250 mg/dm^3, ill. az algák esetében 25-500 mg/dm^3 fémiontartalmú oldatokat használtam. 24 óra inkubálás után vettem mintát a szuszpenzióból.

4.3.5. *Hőmérséklet hatása a bioszorpcióra*

Egyes kinetikai méréseket a szobahőmérséklet mellett (22 °C), 12 és 17 °C hőmérsékleteken is elvégeztem. Egyes izoterma meghatározásokat szobahőmérséklet mellett

(22 °C), 28, 34 és 40 °C hőmérsékleteken is elvégeztem. A minták állandó hőmérsékleten tartásához BIOSAN ES-20 (Biosan, Riga, Lettország) típusú termosztálható rázógépet használtam. A hővel történő inaktiválást digitális termoblokk (VWR, Radnor, USA) segítségével 100 °C-on 10 percig végeztem.

4.4. Mérések áramlásos körülmények között

4.4.1. A bioszorbens immobilizálása

Az immobilizálást gélbezárásos technikával végeztem, 10, 20 és 30 g/dm^3 koncentrációjú Na-alginát (Fluka, Seelze, Germany) valamint 20 és 40 g/dm^3 koncentrációjú kitozán (Molecula, Columbia, USA) gélgyögyök segítségével, *S. platensis-maxima* algasejtek felhasználásával. Na-alginát porból meleg desztillált vízben való oldással 20, 40 és 60 g/dm^3 koncentrációjú gélt készítettem, ehhez a vizsgált algasejtek 2; 5; 10; 15; és 20 g/dm^3 koncentrációjú, azonos térfogatú oldatát kevertem, majd a gélt egy fecskendő segítségével 0,2 M-os $CaCl_2$-oldatba csepegtettem 2; 3,5 és 5 mm átmérőjű gyöngyöket képezve. Kontrollként algasejteket nem tartalmazó gélgyöngyöket használtam. A kialakuló gyöngyöket 2 órás 4°C-on történő pihentetés után használtam fel.

Magas viszkozitású kitozán porból desztillált vízzel 10 és 20 g/dm^3 koncentrációjú szuszpenziót készítettem, 12 órás kevertetéssel. A szuszpenziót CH_3COOH (végkoncentrációja 5 cm^3/dm^3) segítségével gélesítettem. Néhány órás pihentetés után a szuszpenzióból kétféle módszerrel készítettem gélgyöngyöket.

1. A gélt 0,1 M-os NaOH-oldatba csepegtettem. A kész gyöngyöket savval (0,1 M HCl) ill. desztillált vízzel mostam [93].

2. A gél másik részét 10 g/dm^3 koncentrációjú $Na_4P_2O_7$-oldatba csepegtettem. 50 perc elteltével a megszilárdult gyöngyöket 1M-os pH 7,4 foszfát pufferrel mostam. A gyöngyöket 2 órás pihentetés után használtam fel [91].

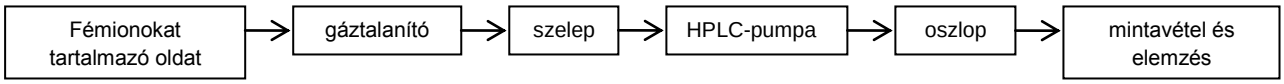
Az algasejteket tartalmazó gyöngyök készítésénél az algasejteket a kitozán porhoz adtam, végkoncentrációjuk az elkészült gyöngyökben 1-10 g/dm^3 volt.

4.4.2. A gélgyöngyök adszorpciós kapacitása „batch” rendszerben

A biomasszát 500 g/dm^3-es (az immobilizált bioszorbens szárazanyagtartalmára: 1 g/dm^3) koncentrációban szuszpendáltam, majd szobahőmérsékleten folyamatosan kevertettem. A méréseket ólomionok esetében 0-1000 mg/dm^3, kadmium- réz- és cinkionok esetében 0-750 mg/dm^3 koncentrációtartományban végeztem. 24 óra inkubálás után vettem mintát a szuszpenzióból.

4.4.3. Dinamikus adszorpciós vizsgálatok

Az 4.4.1. fejezet szerint elkészített gyöngyöket oszloptöltetként használtam. Az oszlopok (BM Combinationssäule 20, Mannheim-Boeringer, Hünersdorff, Germany) belső átmérője 2 cm, hosszúságuk 10, 20 és 30 cm volt. Az oszlopon 2, 5 és 10 cm^3/perc áramlási sebességgel HPLC-szivattyú (LKB 2153 HPLC pump, Bromma, Sweden) segítségével Pb^{2+}-, Cd^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}-ionokat tartalmazó oldatokat áramoltattam át. A mérés megkezdése előtt az oszlopot 60 percig desztillált vízzel mostam. Az effluens fémion koncentrációját határoztam meg. A megkötött mennyiséget a görbe fölötti terület integrálásával számoltam ki. Az áramlásos rendszer felépítését a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra Az áramlásos rendszer sematikus ábrája

4.4.4. A bioszorbens regenerálása

A bioszorbenssel töltött oszlopon nehézfémionokat tartalmazó oldatokat áramoltattam át. A megkötődött nehézfémeket az alginát gélgyöngyök esetében desztillált víz, 1; 0,1 és 0,05 M-os HCl-oldat segítségével távolítottam el. A kitozán gélgyöngyök lemosását desztillált vízzel, ill. 0,1 M H_2SO_4-oldat segítségével végeztem. 5 ciklus eredményeit összegeztem.

4.5. Atomabszorpciós spektrometria (Fémion-tartalom meghatározása)

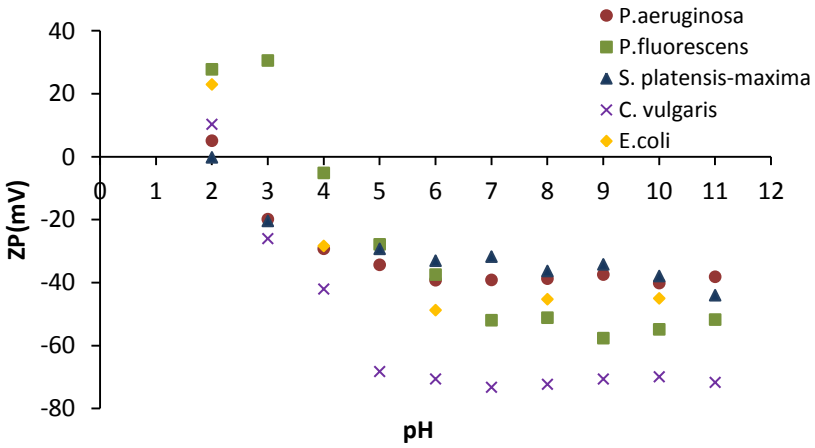
A szuszpenziókból vett mintákat 10 percig 10000 rpm fordulatszámmal centrifugáltam. A felülúszók maradék fémion tartalmát atomabszorpciós spektrométerrel (AAS, Perkin-Elmer 2380, Waltham, USA) határoztam meg. A mintákat a készülék lineáris mérési tartományának megfelelően higítottam (Pb^{2+} < 20 mg/dm^3, Cd^{2+} és Zn^{2+} < 2 mg/dm^3, Cu^{2+} < 5 mg/dm^3). Az Pb^{2+}-ionokat 283 nm-en, a Cd^{2+}-ionokat 228 nm-en, a Cu^{2+}-ionokat 324,8 nm-en és a Zn^{2+}-ionokat 213 nm-en mértem. A mérési eredmények relatív szórása nem haladja meg az 2-3 %-ot.

5. Eredmények

5.1.1. A sejtek felületi sajátságainak jellemzése

5.1.2. Zéta-potenciál meghatározása vizes szuszpenzióban

Liofilizált, ill. szárított biomassza desztillált vizes szuszpenziójának segítségével a *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek felületi töltésének változását vizsgáltam. Az 7. ábrán a sejtek zéta-potenciál értékeinek változása látható a pH 2-11 tartományban.



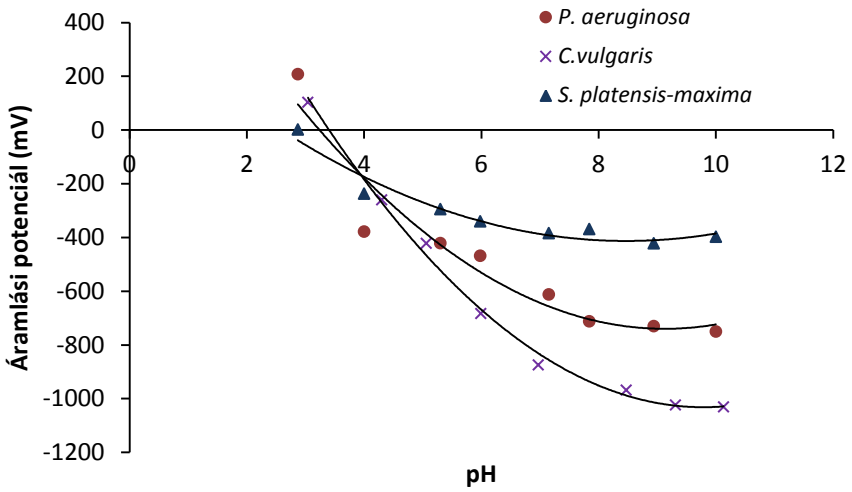
7. ábra Zéta-potenciál értékek *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek vizes szuszpenziójában, pH: 2-11, biomassza koncentráció: 1 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

A részecskék elektromos viselkedését közvetlenül a zéta-potenciál szabja meg. Ha a zéta-potenciál értéke pozitív vagy negatív irányban nagyobb, mint 30 mV, a kolloid rendszer stabil, a részecskék taszítják egymást, összetapadásuk valószínűsége lecsökken. Az elvégzett mérések alapján megállapítható, hogy a vizsgált mikroorganizmus szuszpenziók pH 3-4 fölött képeznek stabil rendszert.

5.1.3. Fajlagosított felületi töltés meghatározása

A pozitív töltésű fémionok megkötésének szempontjából fontos információt szolgáltat a sejtek nulla töltésállapotához tartozó pH meghatározása. A 8. ábra az áramlási potenciál értékeinek változását mutatja be a sejtszuszpenziókban a közeg pH-jának függvényében. A pontos értékeket a Függelék 1. táblázata tartalmazza.

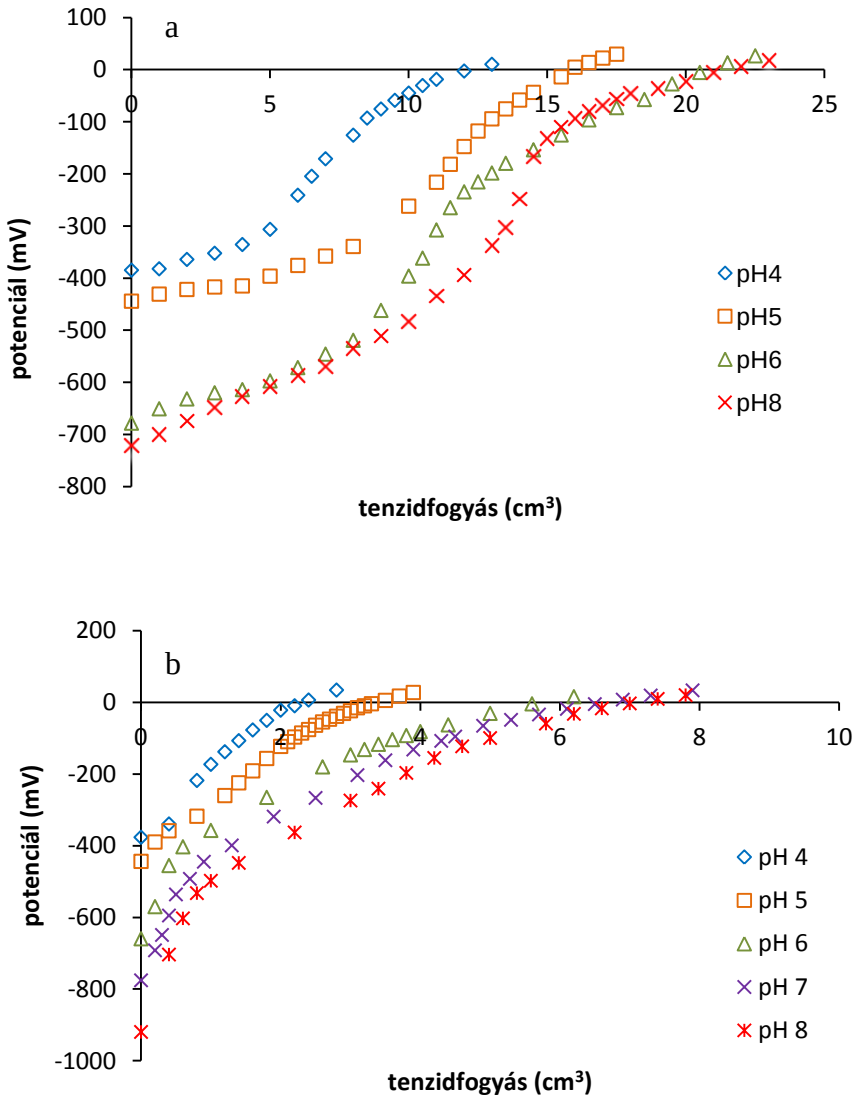
A *P. aeruginosa* esetében a nulla töltésállapot helye pH = 3,2; *C. vulgaris* pH = 3,4 és a *S. platensis-maxima* pH = 3. Ezen pH felett a sejtek negatív töltéssel rendelkeznek, nagy mennyiségben képesek megkötni a kationokat.



8. ábra Zéta-potenciál értékek *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek vizes szuszpenziójában, biomassza koncentráció: 1 g/dm^3, CTAB koncentráció: 0,5 g/dm^{3,} pH: 3-10, hőmérséklet: 295 K

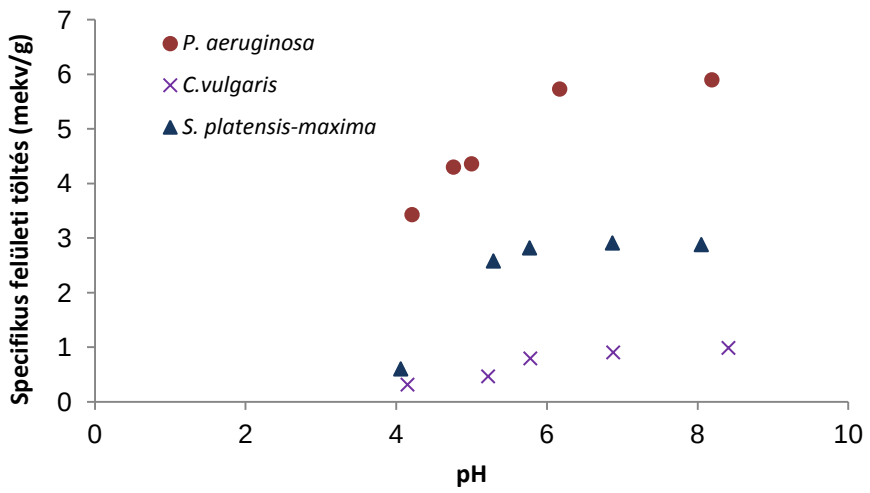
A pozitívan töltött nehézfémionok megkötése várhatóan a negatívan töltött sejtfelszínen hatékonyabb, így az adszorpció pH függésének vizsgálatakor a 3 fölötti tartományban végeztem méréseket.

Közvetett módon a sejtek által megköthető kationok mennyisége is meghatározható, ha a különböző pH-értékre beállított, adott térfogatú (10 cm^3) és koncentrációjú (1 g/dm^3) szuszpenziót cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) 0,5 g/dm^3 koncentrációjú oldatával titráljuk, Mütek Particle Charge Detector mintatartójában. A műszerrel mérve az ún. töltéskompenzációs ponton az áramlási potenciál értéke egy adott tenzidoldat térfogat hozzáadására negatívból pozitívba vált. Eddig a pontig az adagolt tenzid anyagmennyisége megfelel annak az ionmennyiségnek, ami helyettesíthető más kationnal. A különböző pH-értékeken felvett titrálási görbéket a *P. aeruginosa* és a *C. vulgaris* sejtszuszpenziók felhasználásával a 9. ábra mutatja.



9. ábra Az áramlási potenciál változása a (**a**) *P. aeruginosa* és (**b**) *C. vulgaris* szuszpenziók esetében a tenzidoldat fogyásának függvényében, biomassza koncentráció: 1 g/dm^3, CTAB koncentráció: 0,5 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

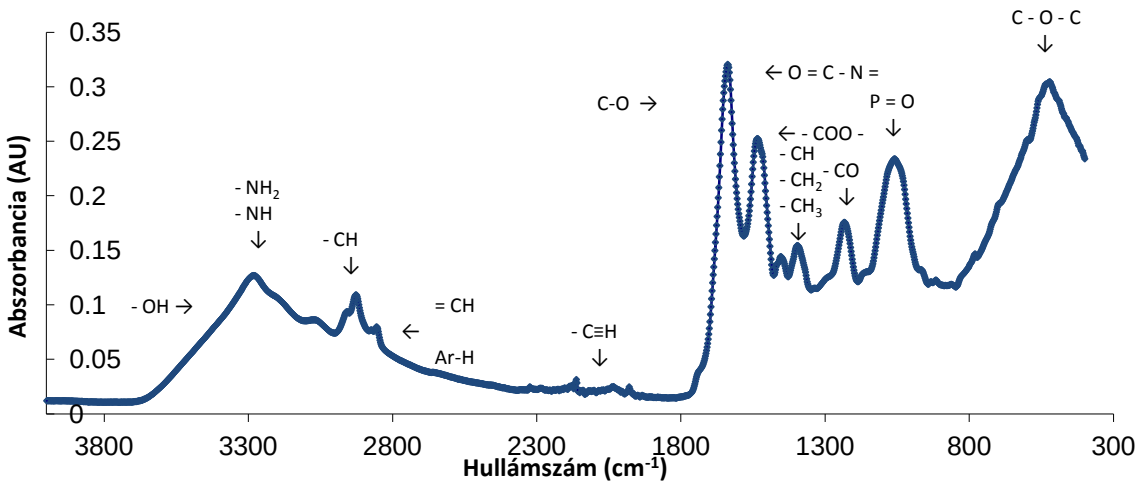
A fogyott tenzidoldat mennyiségből számított fajlagos felületi töltés értékeket a 10. ábra mutatja be a szuszpenzió kémhatásának függvényében. Látható, hogy minél nagyobb a szuszpenzió pH-ja (a vizsgált tartományban), annál nagyobb mennyiségű kation felvételére képes.



10. ábra A specifikus felületi töltés változása a *P. aeruginosa, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* szuszpenziók kémhatásának függvényében

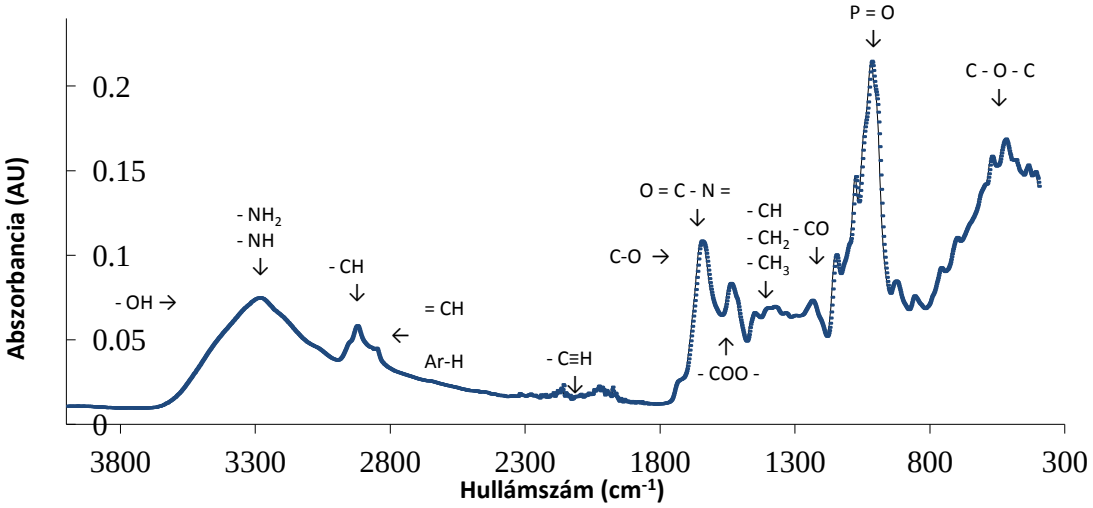
5.1.4. Funkciós csoportok meghatározása a bioszorbensek felületén

A bioszorbensek sejtfala változatos funkciós csoportokkal rendelkezik, amelyek szerepet játszhatnak a bioszorpciós folyamatokban. A sejtek funkciós csoportjai meghatározhatóak FT-IR mérés segítségével. A vizsgálat az ún. analitikai IR-tartományban jelentkező abszorpciós sávokat használja fel. A vizsgált bioszorbensek esetében a spektrumok vegyértékrezgéseket tartalmazó része számottevő különbséget nem mutatott. 100 mg/dm^3 fémion koncentrációjú oldatokból a nehézfémek szorpciójakor a spektrumban nem észlelhető változás. A spektrumok ugyanakkor jelzik a felület gazdagságát a különböző heteroatomokat tartalmazó funkciós csoportokban. A liofilizált *P. aeruginosa* baktérium minta KBr pasztillában felvett FT-IR spektrumát mutatja a 11. ábra.



11. ábra A kezeletlen, liofilizált *Pseudomonas aeruginosa* baktérium FT-IR spektruma

A vegyértékrezgések közül, az O-H és N-H kötésekhez tartozó átlapolódó csúcsok 3100-3400 cm^{-1} hullámszám-tartományban találhatók a spektrumokban. A hidroxilcsoportok nagyobb kémhatáson (pH > 7) a nehézfémek megkötésében, ill. a komplexálásban is szerepet játszhatnak [101]. Emellett az alifás zsírsavláncok C-H kötései (2900 cm^{-1} körül) is azonosíthatók. 2800 és 3000 cm^{-1} hullámszám-tartományban a spektrum a metil- és metilén-csoportok C-H vegyértékrezgéseihez tartozó; 1300-1400 cm^{-1} hullámszám-tartományban a metil-, a metilén-, és a metincsoportjaihoz rendelhető deformációs rezgésekhez tartozó csúcsokat mutatja. Az észtercsoport vibrációjához tartozó jel (1742 cm^{-1}) beleolvad az amid csoportok csúcsaiba (1641 cm^{-1}). A liofilizált *C. vulgaris* zöldalga minta KBr pasztillában felvett FT-IR spektruma látható a 12. ábrán. Irodalmi adatok alapján a glükózamincsoport a sejtfal fontos cukorkomponense több *Chlorella* fajban [102].

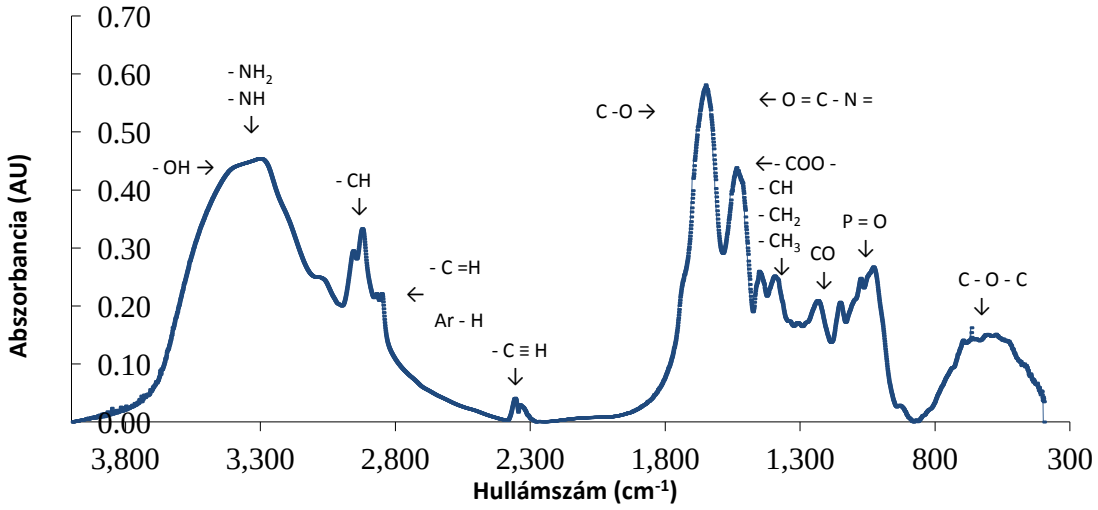


12. ábra A kezeletlen, liofilizált *Chlorella vulgaris* zöldalga FT-IR spektruma

A karboxilcsoporthoz tartozó csúcsok 1400-1550 cm^{-1} között azonosíthatók, amelyek minden spektrumban megjelennek. 1412 cm^{-1} hullámszámnál a terminális aminosavakhoz tartozó észtercsoportok szimmetrikus rezgésének karakterisztikus csúcsát látjuk, ami valószínűleg a bioszorbens felületén lévő fehérjékhez és poliszacharidokhoz tartozik. A biszorbensek esetében leginkább a karboxilcsoportok szerepét emelik ki a nehézfémek megkötésében, baktérium- és algasejtek esetében [48, 84, 103]. A foszfolipidek C-O-P kötései 1500-1300 cm^{-1} (1341, 1298 cm^{-1}) tartományban jelennek meg.

Az 1080 és 1247 cm^{-1} hullámszámoknál, az abszorpciós csúcsok a poliszacharidok P=O és C–O kötéseihez rendelhetők. Ezek a csúcsok a foszfolipidek szabad foszfát- mono- és diészter-foszfátcsoportjaihoz tartozhatnak [48]. A foszfátcsoportok is jelentős szerepet játszhatnak a fémek megkötésében [67, 83]. A sejtekben lévő fehérjékhez tartozó amid (1238 cm^{-1}) és nukleinsavakhoz tartozó PO_2 és C-O részletek (1173 cm^{-1}) is láthatóak. 850 és 1000 cm^{-1} között a pirofoszfátok P-O-P kötéseit kis törések jelzik (982, 818, 864 cm^{-1}), míg a C-O-C deformálódásának jele (536 cm^{-1}) jóval intenzívebb minden spektrumban.

A liofilizált *S. platensis-maxima* kékalga minta KBr pasztillában felvett FT-IR spektruma a 13. ábrán látható. A *S. platensis-maxima* sejtek felszínén is igazolták a karboxil-, foszfát-, hidroxil- és aminocsoportok jelenlétét [48].



13. ábra A kezeletlen, liofilizált *Spirulina platensis-maxima* szárított zöldalga FT-IR spektruma

A bioszorbensek sejtfalában található változatos funkciós csoportok lehetővé teszik kationok bioszorpcióját a sejtfalon. A sejtfalban található fehérjék felületi csoportjai komplexképződésre, a poliszacharidoké pedig ioncserére képesek a fémionokkal [102].

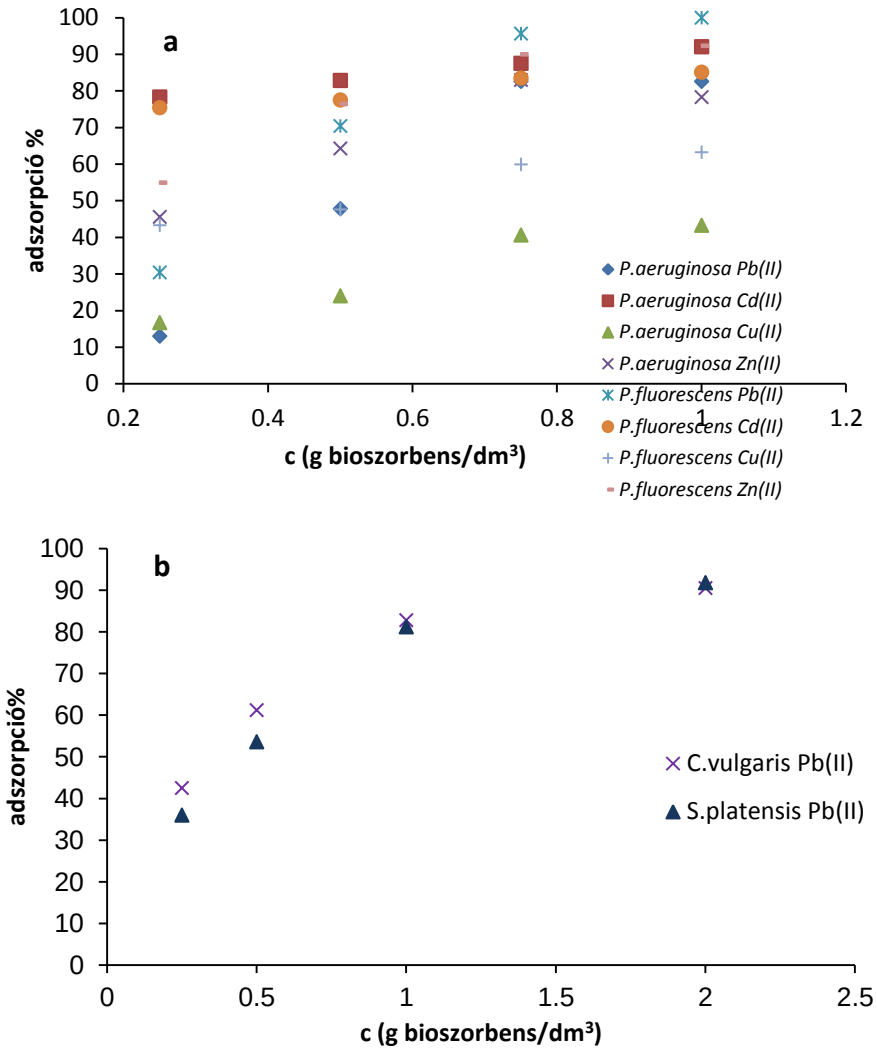
5.2. *A statikus körülmények között végzett mérések eredményei*

A körülmények optimalizálása fontos a bioszorpciós folyamat hatékonyságának vizsgálatakor. Célom azon kémhatás, biomassza koncentráció és hőmérséklet értékek meghatározása volt, amelyek alkalmazásával az adszorpció nagy hatékonysággal játszódik le.

5.2.1. A bioszorbens koncentrációjának hatása a bioszorpcióra

A bioszorbens koncentrációja az egyik legfontosabb paraméter az adszorpciót befolyásoló tényezők közül. A bioszorbens koncentrációját 0,25 - 2 g/dm^3 között változtattam. A 14. a ábrán a *P. aeruginosa* és *P. fluorescens* sejtek által adszorbeált Pb^{2+}-, Cd^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}-mennyiségek, a 14. b ábrán a *S. platensis-maxima* és *C. vulgaris* sejtek által adszorbeált Pb^{2+}-mennyiségek láthatók. A biomassza koncentrációjának növelésével a fémion eltávolítás hatékonysága nő, azonban nem áll fenn egyenes arányosság a biomassza mennyisége és az eltávolított fémionok mennyisége között. A bioszorbens koncentrációjának növelésével a fajlagosan adszorbeált mennyiség csökken [44]. Ez annak köszönhető, hogy a bioszorbens koncentrációjának emelésével változik a szorpciós izoterma alakja. A fajlagosan adszorbeált mennyiség csökkenését valószínűleg az okozza, hogy a felszín, ill. felszíni csoportok egy része nem telítődhet a töményebb szuszpenziókban. Az irodalomban hasonló összefüggéseket írtak le [42, 94, 104].

A *Pseudomonas* sejtek esetében a leghatékonyabb az 1 g/dm^3 bioszorbens koncentráció (14.a ábra) minden vizsgált fémion tekintetében. Az algasejtek 1 g/dm^3 bioszorbens koncentrációban 80% fölötti hatékonysággal adszorbeálták az ólomionokat. A bioszorbens mennyiségének emelése (2 g/dm^3) az algasejtek esetében mindössze 10%-kal emelte az adszorbeált mennyiséget (14.b ábra), ezért a további vizsgálatok során minden esetben 1 g/dm^3 bioszorbens koncentrációt alkalmaztam.

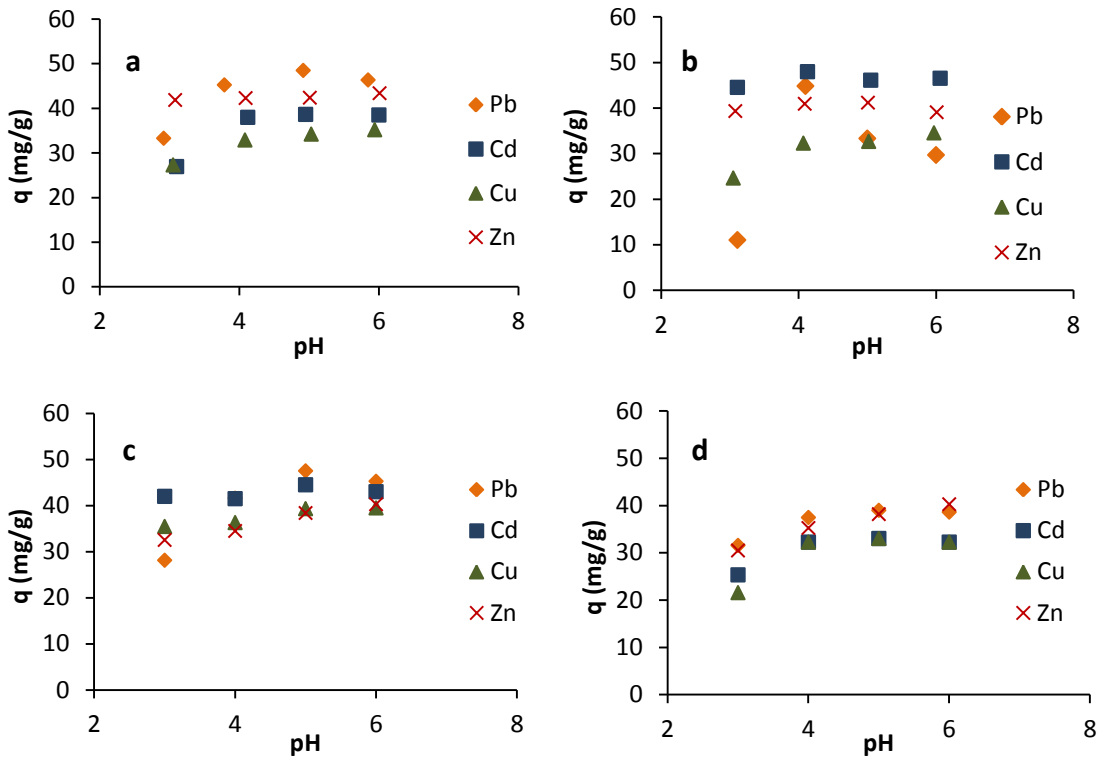


14. ábra Liofilizált (**a**) *P. aeruginosa* és *P. fluorescens*, (**b**) *C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* bioszorpciója a biomassza koncentráció függvényében, biomassza koncentráció: 0,25-2 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: 50 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

5.2.2. A pH hatása a bioszorpcióra

A szorpció kémhatás függésének vizsgálatával a bioszorpció szempontjából legnagyobb hatékonyságú pH-érték meghatározása volt a célom. Néhány esetben kiválasztható volt egy kitüntetett pH-érték, ahol a bioszorpció során a legnagyobb fémion megkötődés történt. A legtöbb esetben viszont a fajlagos felületi töltéssel és zéta-potenciállal összhangban, a sejtek felületének negatív töltésűvé válásával, a szorbeált mennyiségekben egy plató figyelhető meg, vagyis viszonylag tág pH-tartományban az adszorpció közel egyforma hatékonyságú. A következő ábrák (15. a, b, c, d ábrák, értékek: Függelék 2. táblázat) a vizsgált mikroorganizmusok által különböző kémhatáson adszorbeált mennyiségeket foglalják össze.

Az erősen savas kémhatás (pH < 3) a protonálódás miatt az adszorpció szempontjából kedvezőtlen, nagyobb pH-értékeken pedig (pH > 6-8) fém-hidroxidok keletkeznek, amelyek az oldatból kicsapódnak. Ezért a méréseket pH 3 - 6(-8)-tartományban végeztem. Az ábrákon megfigyelhető, hogy a sejtfelszín negatívvá válásával többnyire megnő a pozitív fémionok adszorpciójára történő hajlandóság.



15. ábra A (**a**) *P. aeruginosa* (**b**) *P. fluorescens*, (**c**) *C. vulgaris* és (**d**) *S. platensis-maxima* sejtek által fajlagosan adszorbeált fémionok mennyisége különböző kémhatáson, biomassza koncentráció: 1 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: 50 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

Az ólomionokat tartalmazó oldatokból minden mikroorganizmus pH 3 értéken jóval kisebb mennyiséget adszorbeált, mint nagyobb pH-értékeken. A *P. fluorescens* esetében a legkifejezettebb a különbség, kivételes módon itt a nagyobb pH-értékeken újra lecsökken a maximálisan adszorbeált mennyiség. Az 50 mg/dm^3 koncentrációjú Pb^{2+}-tesztoldatokból a *P. fluorescens* és *P. aeruginosa* baktériumtörzsek pH 4 ill. 5 értékeken adszorbeálták a legnagyobb mennyiségeket. A *P. aeruginosa* törzs esetében összehasonlítottam a pH 5 és az oldatok eredeti pH-értékén mért adszorbeált Pb^{2+}-mennyiségeket. A pH legnagyobb hatékonyságú értékre való beállítása az adszorbeált mennyiség 10%-os emelkedését eredményezte.

A *C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* algatörzseknél nem ilyen jelentős a pH emelésével bekövetkező változás az adszorbeált mennyiségekben. Cd^{2+}-ionok esetében a *P. aeruginosa* és *C. vulgaris* pH 3 értéken csak a kiindulási fémionmennyiség 25%-át adszorbeálja, nagyobb kémhatáson 70-80%-át, azonban ez a pH 4-8 közötti tartományban csak kismértékben változik. A *P. fluorescens* és a *S. platensis-maxima* kékalga minden vizsgált pH-értéken hasonló Cd^{2+}-mennyiségeket adszorbeál. A *S. platensis-maxima* Cu^{2+} adszorpciója sem mutat jelentős pH-függést ellentétben a többi mikroorganizmussal, amelyek a Pb^{2+}- és Cd^{2+}-adszorpcióhoz hasonlóan változnak. A baktériumtörzsek minden vizsgált kémhatáson azonos Zn^{2+}-mennyiséget vesznek fel, míg az algatörzsek által felvett mennyiség enyhén növekszik pH 3 és 6 között.

5.2.3. A bioszorpciós folyamat sebessége

A bioszorpciós folyamatok néhány perc alatt lejátszódnak. Baktériumok esetében a legtöbb esetben az első 5 percben adszorbeálódik a fémionok nagy része, 10 perc után a felvett mennyiség változatlan. Algák esetében az első 30 percben lejátszódik az adszorpció.

A bioszorpciós folyamatok kinetikájának értékeléséhez pseudo-első és -másodrendű modelleket használtam. Baktérium- és algasejtek 22˚C-on történő adszorpciójából származó kísérleti pontokra történő nemlineáris illesztéssel megadhatók a $k_{1,ad}$ és $k_{2,ad}$ adszorpciós sebességi állandók, valamint q_{eq} egyensúlyi adszorbeált mennyiségek. Az 3. táblázat a pszeudo-első és -másodrendű modell alkalmazásával, az (1) és (2) egyenlet segítségével, meghatározott állandókat tartalmazza.

A fémek adszorpciójának gyorsasága miatt a kinetikai jellemzés pszeudo-elsőrendű és pszeudo-másodrendű modellel is lehetséges. Mindkét modell nagyon szorosan illeszkedik a mérési pontokra, a $q_{eq,exp}$-értékek mindkét esetben jó egyezést mutatnak a kísérletileg mért értékekkel. A sebességi együtthatók értékei 10^{-1}–10^{-2} g/mg·perc tartományban vannak.

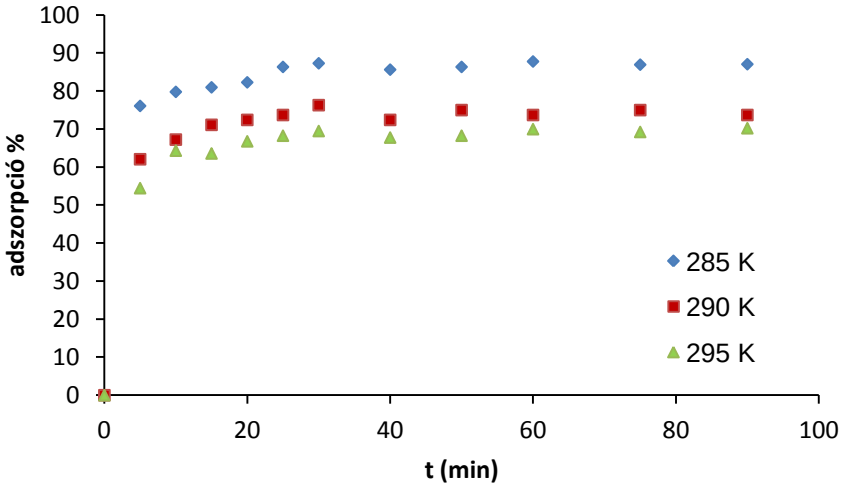
A szakirodalom adatai alapján elmondható, hogy a legtöbb szerző szerint a pseudo-másodrendű modell illeszkedése jobb, a pszeudo-elsőrendű modellénél [26]. Ennek lehetséges oka, hogy a modellek illesztése a kísérleti adatpontokra a kinetikai egyenletek linearizálásával történt. A linearizálás pontosságát azonban több elemző is megkérdőjelezi [56, 105], ezért mérési adataim feldolgozását nemlineáris illesztéssel végeztem.

3. táblázat Pszeudo-első és -másodrendű kinetikai állandók *P. aeruginosa, P. fluorescens, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek nehézfém bioszorpciója esetében

Bioszorbens/Fém	$k_{1,ad}$ 1/perc	$q_{eq,cal}$ (1) mg/g	R^2 (2)	$k_{2,ad}$ g/mg·h	$q_{eq,cal}$ mg/g	R^2	$q_{eq,exp}$ (3) mg/g
P.aeruginosa,Pb^{2+}	0,94	41,9	0,99	0,4	42	0,99	44,6
Cd^{2+}	0,41	42,8	0,99	0,027	43,8	0,99	43,9
Cu^{2+}	0,73	40,9	0,99	0,26	40,9	0,99	42,1
Zn^{2+}	0,43	21,5	0,97	0,053	22	0,98	21,9
P.fluorescens,Pb^{2+}	0,79	48	0,99	0,24	48,1	0,99	47,9
Cd^{2+}	0,62	40,6	0,99	0,083	41	0,99	40,5
Cu^{2+}	0,52	41	0,99	0,069	41,5	0,99	41
Zn^{2+}	0,4	21,1	0,99	0,063	21,6	0,98	21,2
C.vulgaris . Pb^{2+}	0,79	41,3	0,99	0,29	41,3	0,99	41,2
Cd^{2+}	0,46	45,8	0,97	0,022	47,5	0,98	47,8
Cu^{2+}	0,47	36,9	0,99	0,039	37,7	0,99	37,4
Zn^{2+}	0,53	31,5	0,98	0,051	32,3	0,99	32,6
S. plat.-max. Pb^{2+}	0,52	39,6	0,99	0,05	40,3	0,99	40,6
Cd^{2+}	1,01	32,5	0,99	0,52	32,7	0,99	32,4
Cu^{2+}	0,52	30,9	0,99	0,08	31,3	0,99	31,2
Zn^{2+}	0,58	38,2	0,99	0,07	38,7	0,99	37,8

(1)a fémionok modell segítségével számított maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége, (2) determinációs együttható, az illeszkedés jóságát jellemző paraméter, (3) a fémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége

A kinetikai vizsgálatokat néhány esetben csökkentett hőmérsékleten, 12, 17 és 22°C-on is elvégeztem azzal a céllal, hogy a folyamat lelassításával több információt nyerjek a folyamat kezdeti szakaszáról. A 16. ábra a *Pseudomonas aeruginosa* Cd^{2+} adszorpciójának kinetikáját mutatja be különböző hőmérsékleteken.



16. ábra *P. aeruginosa*, Cd^{2+} bioszorpciójának hatékonysága a hőmérséklet függvényében, biomassza koncentráció:1 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: 50 mg/dm^3, hőmérséklet: 295 K

A vizsgált esetekben a hőmérséklet megváltoztatása csekély befolyással van a folyamat sebességére. A bioszorpció hatékonysága a hőmérséklet csökkentésével nő.

5.2.4. *Az adszorpció egyensúlyi folyamatainak vizsgálata*

Az adszorpciós izotermák meghatározásánál a baktériumok esetében 25−250 mg/dm^3 fémion koncentrációjú oldatokat használtam, algák vizsgálatakor az alkalmazott koncentráció-tartomány 25−500 mg/dm^3 volt. Összehasonlításképpen aktív szenet 25-250 mg/dm^3 koncentrációban tartalmazó oldatokat használtam. A kísérletileg megállapított, maximálisan felvett mennyiségeket a 4. táblázat szemlélteti.

4. táblázat A nehézfémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége ($q_{max,exp}$) *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, E. coli D31, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek esetében

Fém	**Pb^{2+}**		**Cd^{2+}**		**Cu^{2+}**		**Zn^{2+}**	
Bioszorbens	**mg/g**	mmol/g	**mg/g**	mmol/g	**mg/g**	mmol/g	**mg/g**	mmol/g
P. aeruginosa	**164**	(0,8)	**95**	(0,9)	**60**	(0,9)	**98**	(1,5)
P. fluorescens	**136**	(0,7)	**82**	(0,7)	**56**	(0,9)	**78**	(1,2)
E. coli	**63**	(0,3)	**63**	(0,6)	**68**	(1,1)	**18**	(0,3)
E. coli D31	**74**	(0,4)	**57**	(0,5)	**66**	(1)	**36**	(0,6)
Candida tropicalis	**143**	(0,7)	**136**	(1,2)	**140**	(2,2)	**113**	(1,8)
S. plat.-max.	**370**	(1,8)	**201**	(1,8)	**165**	(2,6)	**128**	(2)
C. vulgaris	**144**	(0,7)	**161**	(1,4)	**138**	(2,2)	**127**	(1,9)
Aktív szén	**86**	(0,4)	**134**	(1,2)	**43**	(0,7)	**27**	(0,4)

Az egyensúlyi adszorpciós izotermák megállapításánál minden fém és bioszorbens rendszerben szakaszos működésű adszorpciós technikát alkalmaztam. Megállapítható, hogy a bioszorbensek mindegyike jelentős mennyiségben adszorbeálja a vizsgált fémionokat. A legkevésbé hatékonyak az *Escherichia* baktériumtörzsek, azonban Cu^{2+} adszorpciójuk a többi fémionhoz viszonyítva kiemelkedő. A *Pseudomonas* törzsek által adszorbeált Pb^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}-mennyiségek jelentősen nagyobbak az aktív szén által adszorbeált mennyiségeknél, míg Cd^{2+} adszorpciójuk elmarad ettől. A *Candida tropicalis* gomba sejtjei a *Pseudomonas* törzsekkel megegyező mennyiségű Pb^{2+} iont tudnak adszorbeálni, azonban Cd^{2+}, Cu^{2+} és Zn^{2+} adszorbeáló képességük megközelíti a *Chlorella vulgaris* zöldalgáét. A *Chlorella vulgaris* az aktív szénhez hasonló mennyiségeket adszorbeál Cd^{2+}-ionokból, azonban Pb^{2+}- Cu^{2+}- és Zn^{2+}-ionokból 2-, 3-, ill. 4-szeres mennyiségeket köt meg. Kiemelkedően jó bioszorbens a *Spirulina platensis-maxima* kékalgakeverék, amely Cd^{2+}-ionokból 1,5-; Pb^{2+}-, Cu^{2+}- és Zn^{2+}-ionokból legalább 4-szeres mennyiségeket adszorbeál, az általam használt aktív szénhez képest. Az oszlopkísérletek során ezért a *Spirulina platensis-maxima* sejteket immobilizáltam.

A mérési pontokból származó adatok kiértékelésénél Langmuir-, Freundlich-, Temkin-, Frumkin- és Langmuir-Freundlich-modelleket alkalmaztam [106]. A Langmuir- és Freundlich-izotermák, (3) és (7) egyenleteinek segítségével, a mérési pontokra nemlineáris illesztéssel meghatározott adszorpciós állandókat az 5. táblázat foglalja össze. A Temkin- és

Frumkin-modell izotermák, (8) és (10) egyenleteinek segítségével, a mérési pontokra nemlineáris illesztéssel meghatározott adszorpciós állandókat az 6. táblázat tartalmazza.

A Langmuir-Freundlich-modell, (12) egyenlet segítségével, illesztéssel meghatározott adszorpciós állandóit Függelék 3. táblázata mutatja.

5. táblázat: Freundlich- és Langmuir-modellek segítségével meghatározott adszorpciós állandók *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, E. coli D31, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek esetében.

Bioszorbens/Fém		Freundlich-modell			Langmuir-modell				
		k_F (mg/g)(mg/dm^3)^n	n (dm^3/mg)	$R^{2(1)}$	q_{max} (mg/g)	q_{max} (mmol/g)	b (dm^3/mg)	R^2	$q_{max,exp}$ (2) (mg/g)
P. aeruginosa	**Pb**	54	3,1	0,66	182	0,9	$2{,}8\cdot10^{-1}$	0,70	164
	Cd	13	2,7	0,98	96	0,9	$3{,}1\cdot10^{-2}$	0,88	95
	Cu	5,9	1,7	0,95	50	0,8	$9{,}5\cdot10^{-2}$	0,98	60
	Zn	2,3	1,3	0,96	248	3,8	$4{,}7\cdot10^{-3}$	0,97	98
P. fluorescens	**Pb**	30	4,1	0,6	109	0,5	$8{,}3\cdot10^{-2}$	0,74	136
	Cd	4,8	1,8	0,98	122	1,1	$1{,}2\cdot10^{-2}$	0,99	82
	Cu	4,6	1,7	0,88	44	0,7	$8\cdot10^{-2}$	0,92	56
	Zn	4,3	1,7	0,94	125	1,9	$1{,}0\cdot10^{-2}$	0,96	78
E. coli	**Pb**	17	3,7	0,81	72	0,3	$5{,}6\cdot10^{-2}$	0,93	63
	Cd	9,4	2,7	0,98	76	0,7	$2{,}6\cdot10^{-2}$	0,96	63
	Cu	17	3,0	0,95	85	1,3	$6{,}3\cdot10^{-2}$	0,95	68
	Zn	1,5	1,9	0,82	30	0,5	$1{,}5\cdot10^{-2}$	0,89	18
E. coli D31	**Pb**	15	3	0,79	91	0,4	$3{,}6\cdot10^{-2}$	0,9	74
	Cd	12	3,2	0,9	67	0,6	$4{,}1\cdot10^{-2}$	0,96	57
	Cu	22	2,5	0,96	72	1,1	$2\cdot10^{-1}$	0,96	66
	Zn	1,3	1,3	0,78	100	1,5	$7{,}2\cdot10^{-3}$	0,82	36
S. plat.-max.	**Pb**	98	3,4	0,88	413	2	$8{,}9\cdot10^{-2}$	0,97	370
	Cd	18	1,7	0,96	298	2,7	$1{,}9\cdot10^{-2}$	0,99	201
	Cu	5,4	1,8	0,99	262	4,1	$3{,}9\cdot10^{-3}$	0,99	165
	Zn	19	2,4	0,97	180	2,8	$2{,}8\cdot10^{-2}$	0,96	128
C. vulgaris	**Pb**	49	4,2	0,85	150	0,7	$1{,}7\cdot10^{-1}$	0,92	144
	Cd	7,5	1,6	0,98	280	2,5	$8{,}5\cdot10^{-3}$	0,99	161
	Cu	5	1,7	0,96	233	3,7	$4{,}4\cdot10^{-3}$	0,98	138
	Zn	20	2,5	0,92	170	2,6	$2{,}9\cdot10^{-2}$	0,92	127

(1) determinációs együttható, az illeszkedés jóságát jellemző paraméter, (2) a fémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége

Sok esetben mindkét modell jól illeszthető a mérési pontokra. A Langmuir-modellből számított q_{max}-értékek azt mutatják, hogy a kísérlet során nem minden esetben érhető el a maximális telítettség. A *S. platensis-maxima* keverék adszorpciójának elemzésénél a számított q_{max}-értékek jóval nagyobbak, mint a kísérletileg megállapított értékek. Néhány esetben a modell nem írja le tökéletesen az adott rendszert (pl. *Pseudomonas sp*. Pb^{2+}- és *Escherichia sp*. Zn^{2+}-adszorpció). Több esetben a számított értékek jó egyezést mutatnak a mért értékekkel (pl. *Pseudomonas aeruginosa* és *Chlorella* Pb^{2+}-adszorpció). A biomassza és az adott fém közötti affinitás erősségét jellemző Langmuir-állandó értékei (*b*) közel azonos nagyságrendűek. A legnagyobb kötéserősséget a *Pseudomonas sp*. Pb^{2+} és Cu^{2+} adszorpciója, az *E. coli* fajok Cu^{2+} és az algatörzsek Pb^{2+} adszorpciója kapcsán tételezhetünk fel.

A *Pseudomonas*ok Pb^{2+} adszorpciója esetében, a modell kevésbé szoros illeszkedése miatt, a *b*-értékekből (R^2=0,7) nem következtethetünk egyértelműen a kötéserősségre.

A Freundlich-modell illeszkedése a Pb^{2+}-adszorpció esetében általánosan gyengébb, és egyes esetekben (*E. coli* fajok) a Zn^{2+} adszopciót is pontatlanabbul írja le. Ha a modell pontosan leírja az adott rendszerekben lejátszódó adszorpciós folyamatot, a k_F-értékek összehasonlításával a kötőkapacitásra, az *n* értékéből a kötés erősségére lehet következtetni. A Freundlich-izoterma jó illeszkedése esetén feltételezhetjük, hogy uralkodóan egy ionkicserélődési folyamatról van szó, a felületen eredetileg kötött ionok a nehézfém-kationokra cserélődnek ki. A koncentráció növekedésével fokozatosan nő a megkötött, kicserélt ionok száma, amit jól leír a Freundlich-izoterma folyamatosan emelkedő és nem határértékhez tartó görbéje. A Freundlich-paraméterek értékei azt mutatják, hogy a vizsgált nehézfémek könnyen felvehetők a bioszorbensek számára, nagy adszorpciós kapacitással, vagyis az adszorpció folyamatában az ioncsere fontos szerepet játszik.

Kevésbé általános a Temkin- és Frumkin-modell használata. A Temkin-izoterma az adszorpciós hő borítottsággal való lineáris csökkenését írja le. A Temkin-állandó, a (9) egyenlet alapján, arányos ($B_{TE} = -\Delta H$) az adszorpciós hővel. A pozitív *B*-értékek exoterm, a negatívak endoterm folyamatra utalnak. Értékéből következtetni lehet arra, hogy inkább fizikai vagy kémiai kötőerők érvényesülnek a kötődés során. Az entalpiaváltozás 5-40 kJ/mol közötti értékei fizikai adszorpcióra, a 40 kJ/mol feletti értékek kemiszorpcióra (ioncsere, komplexképződés) utalnak. A modellből számított értékeket az 6. táblázat mutatja.

A B_{TE}-értékek rendre pozitvak, ez arra utal, hogy az adszorpció folyamata minden vizsgált rendszerben exoterm. A modell alapján számított entalpiaváltozás csak néhány esetben közelíti és haladja meg a 40 kJ/mol értéket, ezekben az esetekben az adszorbeált mennyiség is nagyobb. A *P. aeruginosa* Zn^{2+}, a *C. vulgaris* Cd^{2+}, Cu^{2+} és Zn^{2+} adszorpciója, valamint a *S. platensis-maxima* kékalgánál minden vizsgált fémion esetében feltételezhető, hogy a fizikai kötődés mellett kemiszorpció is szerepet játszik az adszorpció folyamatában.

6. táblázat: Temkin- és Frumkin-modell segítségével meghatározott adszorpciós állandók *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, E. coli D31, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek esetében

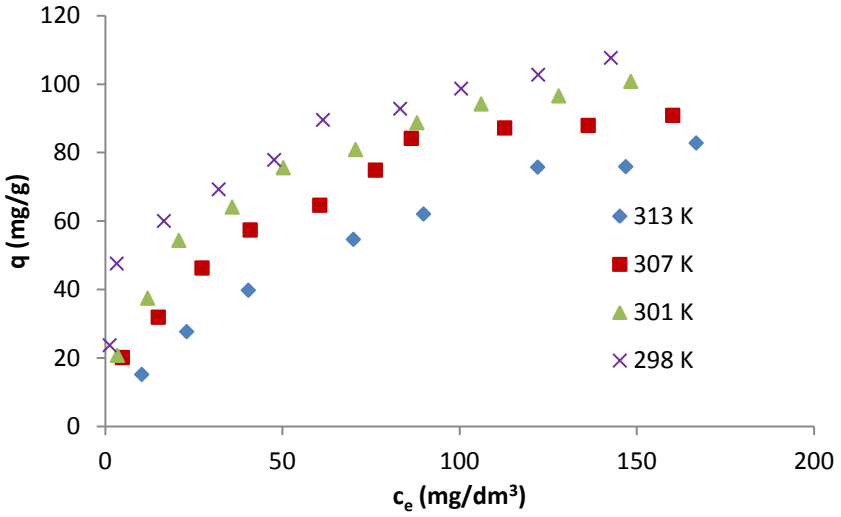
Bioszorbens/Fém		Temkin-modell			Frumkin-modell		
		a_{TE} (dm^3/g)	B_{TE} (kJ/mol)	R^2	k_{FR} (dm^3/mg)	α	R^2
P. aeruginosa	**Pb**	2,1	38,4	0,86	0,26	-0,22	0,8
	Cd	0,9	15,5	0,90	0,28	-0,18	0,88
	Cu	1	10,6	0,98	0,062	-0,4	0,96
	Zn	0,07	42,4	0,98	0,005	-0,005	0,97
P. fluorescens	**Pb**	0,4	26,1	0,86	0,11	-0,001	0,75
	Cd	0,2	24,6	0,98	0,01	-0,33	0,99
	Cu	0,7	10,5	0,96	0,02	-0,66	0,99
	Zn	0,1	27,9	0,97	0,013	-0,5	0,93
E. coli	**Pb**	0,8	14,0	0,88	0,05	-0,29	0,94
	Cd	3	15,0	0,97	0,02	-0,49	0,96
	Cu	0,1	12,1	0,88	0,02	-0,73	0,8
	Zn	0,8	7,9	0,92	0,04	-1	0,96
E. coli D31	**Pb**	0,3	21,0	0,88	0,03	-0,19	0,9
	Cd	0,5	13,8	0,95	0,04	-0,01	0,97
	Cu	3,8	12,9	0,97	0,26	-0,14	0,95
	Zn	0,07	22,1	0,91	0,007	-0,0005	0,82
S. plat.-max.	**Pb**	1,1	81,9	0,92	0,08	-0,42	0,96
	Cd	0,3	59,9	0,96	0,16	-0,81	0,94
	Cu	0,05	50,1	0,95	0,0036	-0,23	0,99
	Zn	0,3	40,9	0,98	0,025	-0,35	0,96
C. vulgaris	**Pb**	2,8	26,1	0,84	0,013	-0,62	0,85
	Cd	0,1	47,2	0,92	0,007	-0,48	0,99
	Cu	0,04	51,2	0,96	0,003	-0,26	0,98
	Zn	0,2	42,4	0,95	0,015	-1,4	0,88

(1) determinációs együttható, az illeszkedés jóságát jellemző paraméter

A Frumkin-izoterma az adszorbeált ionok közti kölcsönhatásokat a részecskék közötti párkölcsönhatási energia figyelembe vételével adja meg. Az α_{TE} előjeléből arra lehet következtetni, hogy a felületen adszorbeálódott részecskék közötti kölcsönhatás vonzó (pozitív érték), vagy taszító (negatív érték). Az 6. táblázat adataiból látható, hogy a felületen adszorbeálódott kationok kissé taszító hatást gyakorolnak egymásra.

A Langmuir-Freundlich izoterma minden vizsgált esetben jól illeszkedett a mérési pontokra, a felszín heterogenitását jelző n_{LF} paraméter azonban a legtöbb esetben egyhez közeli, vagy azt meghaladó érték volt, ami azt mutatja, hogy a felszín az adszorpció szempontjából homogénnek tekinthető. A vizsgált mikroorganizmusoknál a Cd^{2+} adszorpció szempontból a mikroorganizmusok felszíne heterogénnek tekinthető, mivel $0 < n_{LF} < 1$. Ez magyarázhatja, a hasonló elektronszerkezettel rendelkező, Cd- és Zn- ionok megkötődésénél jelentkező különbséget. Az n_{LF}-értéke a *S. platensis-maxima* sejtek Cu^{2+} adszorpciójánál is kisebb egynél, ami indokolja a megnövekedett adszorbeált mennyiséget. Az illesztett paramétereket a Függelék 3. táblázata tartalmazza.

A hőmérséklet emelésének hatását is tanulmányoztam 22 és 40°C között, mely minden vizsgált esetben az adszorbeált mennyiség enyhe csökkenését eredményezte. Példaként a 17. ábrán a *Pseudomonas fluorescens* Cd^{2+} adszorpciója látható.



17. ábra A hőmérséklet emelésének hatása a *P. fluorescens* sejtek által fajlagosan adszorbeált Cd^{2+} mennyiségére, biomassza koncentráció:1 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: 25-250 mg/dm^3

5.2.5. A bioszorbensek szorpciós tulajdonságai a hővel történő inaktiválást követően

A szakirodalom szerint az élő baktériumsejtek jelentős nehézfémmennyiségeket tolerálnak, melyet vizsgálataim is megerősítenek. A baktériumsejtek esetében meghatározott MIC-értékeket a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A *P. aeruginosa*, *P. fluorescens*, *E. coli* és *E. coli D31* sejtek MIC-értékei

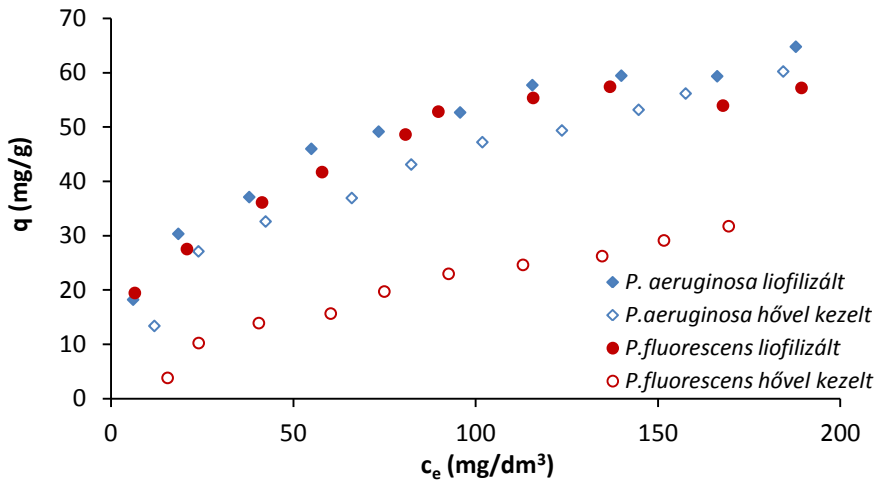
Fém	**Pb^{2+}**		**Cd^{2+}**		**Cu^{2+}**		**Zn^{2+}**	
Bioszorbens	mg/dm^3	mmol /dm^3	mg/dm^3	mmol /dm^3	mg/dm^3	mmol /dm^3	mg/dm^3	mmol /dm^3
P. aeruginosa	370	1,8	675	6	255	4	260	4
P. fluorescens	750	3,6	720	6,4	135	2,1	140	2,1
E. coli	900	4,4	180	1,6	16	0,3	125	1,9
E. coli D31	900	4,4	180	1,6	135	2,1	250	3,8

Chip-elektroforézis vizsgálatokkal alátámasztható[1], hogy a liofilizált *Pseudomonas* sejtek nagy része még hosszabb idejű, nem standard körülmények között történő tárolás után is életképes. A vizsgált koncentráció-tartomány nem gátolja a *Pseudomonas aeruginosa* és Pb^{2+} esetében a többi vizsgált baktérium szaporodóképességét sem.

[1] A saját méréseim, eredményeit nem mutatom be.

A *P. fluorescens* érzékenyebb a Cu^{2+} és Zn^{2+} terhelésre, de a Cd^{2+} terhelést elviseli a vizsgált tartományban. Az *Escherichia* törzsek tűrőképessége a nehézfémekkel szemben jóval kisebb, a vizsgált koncentráció-tartományban csak az Pb^{2+} terhelést viseli el.

Összehasonlítottam a frissen liofilizált és a hővel elölt *Pseudomonas* törzsek szorpciós képességét. Az eredményeket a Cu^{2+}-adszorpció esetében a 18. ábra mutatja.



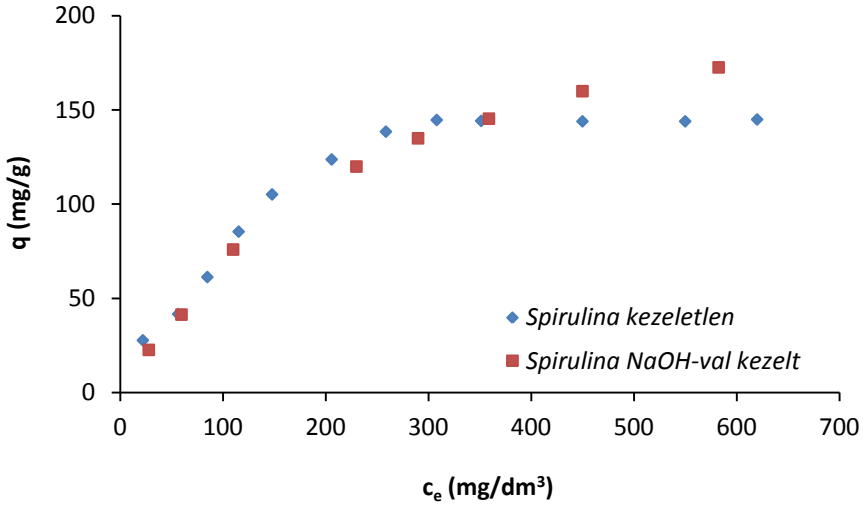
18. ábra Liofilizált és hővel elölt *P. aeruginosa* és *P. fluorescens* sejtek által fajlagosan adszorbeált Cu^{2+} mennyisége, biomassza concentráció:1 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: 50 mg/dm^3, hőmérséklet: 295 K

Az izotermák minimális gátló koncentrációt meghaladó koncentrációknál meghatározott szakasza alapján, a *P. fluorescens* sejtek által adszorbeált mennyiségre, a MIC-értékeket meghaladó Cu^{2+}-koncentráció nincs jelentős hatással. Ebből arra következtethetünk, hogy – legalábbis a *Pseudomonas* sejtek – a fémionokat bioszorpcióval kötik meg, a bioakkumuláció (sejtbe történő fémionfelvétel) szerepe nem jelentős. Ezt a folyamat gyorsasága is alátámasztja, valamint az, hogy az izotermák nem lépcsős lefutásúak.

A hőkezelés, ami élettelen sejteket eredményez, csökkenti a sejtek által felvett fémionok mennyiségét, a *P. aeruginosa* esetében csak kismértékben, a *P. fluorescens* sejteknél nagyjából 50%-kal. A hőkezelés feltehetően károsítja a sejt Cu^{2+} adszorpciójában résztvevő felszíni csoportokat, feltehetően a fehérjék oldalláncainak denaturálásával.

5.2.6. *A bioszorbensek szorpciós tulajdonságai NaOH-oldattal történő felületkezelést követően*

Szakirodalom alapján a NaOH-oldattal való kezelés jelentősen növelheti a sejtek által adszorbeált fémionmennyiségeket. A NaOH-os kezelés *S. platensis-maxima* sejtekre gyakorolt hatását vizsgáltam. Az eredmények a 19. ábrán láthatók.



19. ábra Liofilizált és NaOH-oldattal kezelt *S. platensis-maxima* sejtek által fajlagosan adszorbeált Cu^{2+} mennyisége, biomassza koncentráció:1 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: 50-750 mg/dm^3, hőmérséklet: 295 K

A kezelés 10-15%-kal növelte a sejtek által felvett rézionok mennyiségét. Sajnos azonban a hatás a nagyobb koncentrációtartományban jelentkezik, 500 mg/dm^3-nél kisebb kezdeti koncentrációnál a kezelt és kezeletlen sejtek hasonló mennyiségeket vettek fel. Így az oszlopkísérletek során a sejtek felületkezelését nem alkalmaztam.

5.3. *Fémionok szorpciója dinamikus körülmények között*

5.3.1. *Immobilizálás*

A mikroorganizmusok bioszorbensként való alkalmazásának sarkalatos kérdése, a porállagú szorbens szennyezőt tartalmazó közegbe juttatása. Hordozóként az alginátot és a kitozánt választottam. Gélbezárásos technikát alkalmazva elkerülhetők a szabad sejtek használata során jelentkező hátrányok. Célom az immobilizált sejtek oszloptöltetként való felhasználása volt. A vizsgált mikroorganizmusok közül a *S. platensis-maxima* algakeveréket használtam fel nagy szorpciós kapacitása, széles pH tartományban való alkalmazhatósága és gyors nehézfém felvétele miatt.

A maximális hatás elérésének érdekében szükség volt a gyöngyök készítésének és az oszlop paramétereinek optimalizálására. A gyöngyök méretét, az immobilizáló ágens és az alga koncentrációját szakaszos működésű rendszerben vizsgáltam. Az oszlopkísérletek során az oszlop hosszának, az áramlási sebességnek, a nehézfémion koncentráció megváltoztatásának hatását, ill. a regenerálhatóságot teszteltem.

5.3.2. Ionadszorpció algináton

A megfelelő méret kiválasztásához 2; 3,5 és 5 mm átmérőjű gélgyöngyöket készítettem. A kísérletekhez a 2 mm átmérőjű gyöngyöket választottam ki, mert a nagyobb átmérőjűek már a készítés során is nagyon könnyen deformálódtak. A nagyobb (3,5 és 5 mm átmérőjű) gyöngyökből a méret növelésével fokozódó mértékben tapasztaltam az algasejtek kijutását az oldatba, ami kedvezőtlen egy valós rendszerben történő alkalmazás során.

Három különböző alginát koncentrációt alkalmaztam: 10, 20 és 30 g/dm^3. A 10 g/dm^3 alginát koncentráció kis mechanikus erősségű gyöngyöket eredményezett, és a gyöngyökből az algasejtek is kijutottak az oldatba. A 30 mg/dm^3 alginát koncentráció a gyöngyöket rigiddé, az elkészítést és homogenizálást nehézkessé tette, ill. jelentősen lecsökkentette az általuk adszorbeált fémionok mennyiségét.

Az algakoncentrációt 1 és 10 g/dm^3 között változtattam. Sajnos a koncentráció növekedésével szintén jelentős volt - az 1 g/dm^3 koncentráció kivételével - az algasejtek oldatba kerülése.

Így a további kísérletek során a 2 mm átmérőjű, 20 g/dm^3 alginát és 1 g/dm^3 algakoncentrációjú rendszerek felhasználásával készített gélgyöngyöket használtam az áramlásos mérések során.

5.3.3. Ionadszorpció kitozánon

Kitozánból 2 mm átmérőjű gélgyöngyöket tudtam készíteni, a nagyobb gyöngyök amorfak és szálasak lettek.

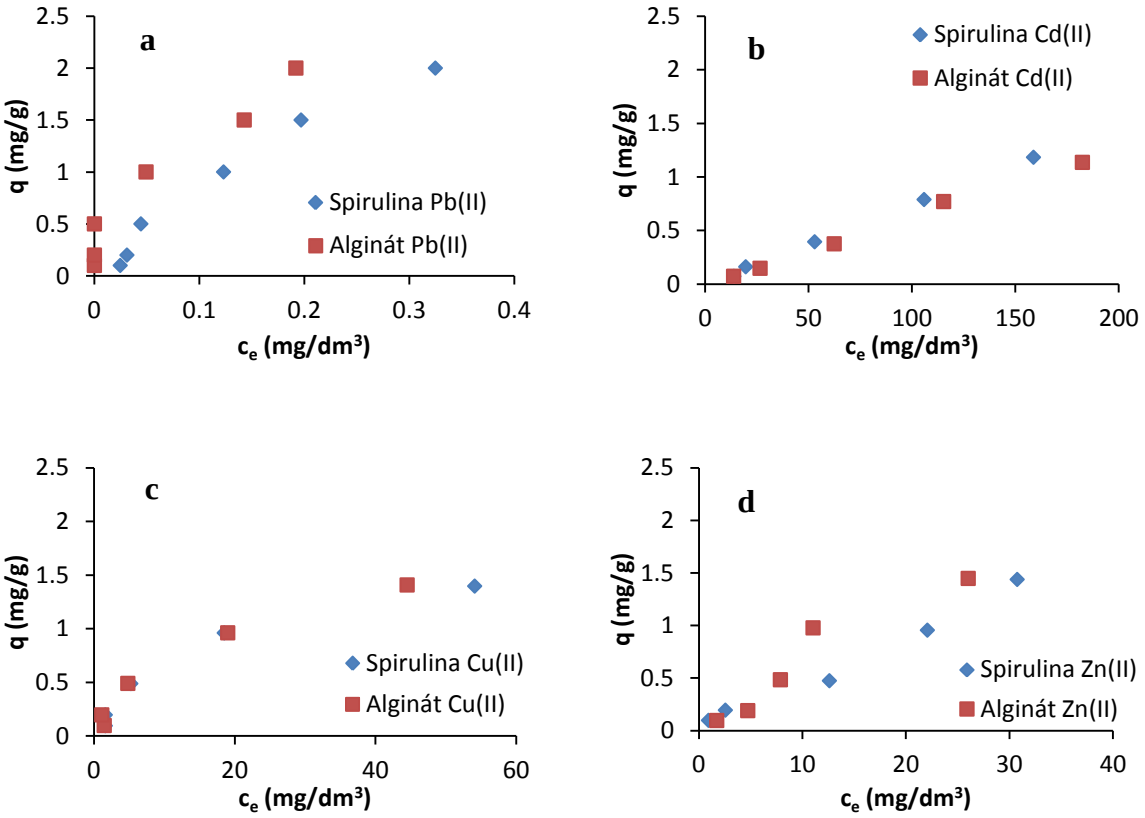
A 20 és 40 mg/dm^3 koncentrációjú kitozán gélesítésére CH_3COOH-t és NaOH-oldatot, ill. Na-pirofoszfát-oldatot használtam. A NaOH segítségével csak igen apró és nagyon sérülékeny gyöngyöket sikerült készíteni, ezért ezt a módszert a továbbiakban nem alkalmaztam. A Na-pirofoszfát felhasználásával előállított 40 mg/dm^3 kitozánt tartalmazó gyöngyök azonban alkalmasnak bizonyultak oszloptöltet készítésére.

Az algakoncentráció 1 g/dm^3 fölé emelésével ebben az esetben is jelentős jelentős mértékben jutottak ki algasejtek az oldatba.

A további kísérletek során 2 mm átmérőjű, 40 mg/dm^3 kitozán és 1 g/dm^3 algakoncentrációjú rendszer felhasználásával készített gélgyöngyöket használtam.

5.3.4. Izoterma meghatározása gélgyöngyökön statikus körülmények között

A gélgyöngyök által adszorbeált nehézfémionok mennyiségének megállapításához statikus körülmények között izotermákat határoztam meg. A méréseket ólomionok esetében 0-1000 mg/dm^3, kadmium- réz- és cinkionok esetében 0-750 mg/dm^3 koncentráció-tartományban végeztem. Az eredményeket a 20. ábra mutatja.



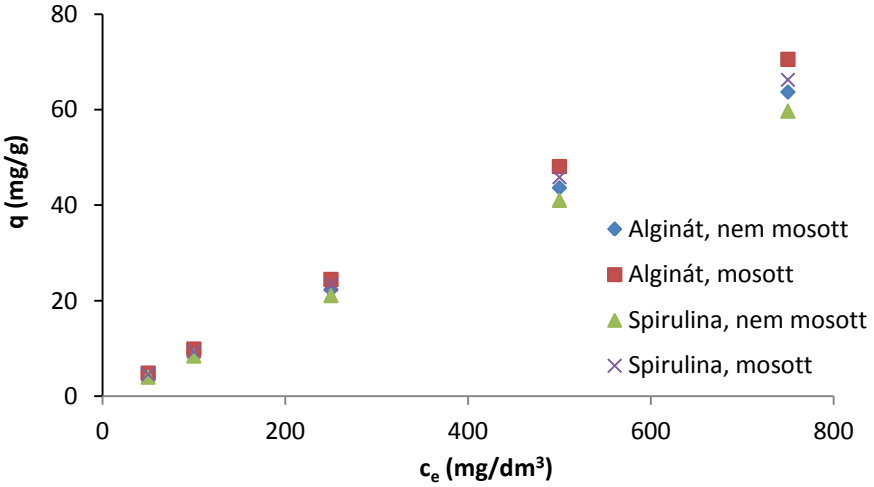
20. ábra Alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által fajlagosan adszorbeált (**a**) Pb^{2+}, (**b**) Cd^{2+}, (**c**) Cu^{2+} és (**d**) Zn^{2+} mennyisége, alginát koncentráció: 20 g/dm^3, algakoncentráció: 1 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

A gélgyöngyök jelentős mennyiségű nehézfémion felvételére képesek. Az Pb^{2+}-ionokat még az 1000 mg/dm^3 koncentrációjú oldatból is szinte teljesen eltávolítják. Nagyobb koncentráció tesztelése azonban értelmetlen, mert a nehézfémionokkal szennyezett vizekben nem fordul elő ilyen nagy fémionkoncentráció. (Ha mégis, annak eltávolítására fizikai-kémiai módszerek is alkalmasak.)

A legkisebb mennyiséget Cd^{2+}-ionokból tudták felvenni a gélgyöngyök, míg Cu^{2+}- és Zn^{2+}-ionokból hasonló mennyiségeket tudtak az tesztoldatokból eltávolítani. A gélgyöngyök a nehézfémionok, az oszlopkísérletek során használt koncentrációknál (50-150 mg/dm^3), jóval nagyobb mennyiségének felvételére képesek. Az alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök előzetes összehasonlítása azt mutatja, hogy a fémionok közel azonos mennyiségének felvételére képesek.

A kitozán gélgyöngyök adszorpciós izotermáinak felvétele statikus körülmények között nem lehetséges, mert a gélgyöngyök feloldódtak a 250 mg/dm^3-nél nagyobb fémion koncentrációjú oldatokban. A kisebb koncentrációjú oldatokból a fémionok teljes mennyiséget eltávolították.

Összehasonlítottam a kezeletlen és a desztillált vízzel mosott gyöngyök által felvett fémionok mennyiségét, rézionokat tartalmazó oldat segítségével. (21. ábra)



21. ábra Kezeletlen és desztillált vizes mosással előkészített alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által fajlagosan adszorbeált Cu^{2+} mennyisége, alginát koncentráció: 20 g/dm^3, algakoncentráció: 1 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

A desztillált vizes mosás növelte a fémionok, sejtek által felvett mennyiségét, ezért az áttörési görbék felvétele előtt a desztillált vizes lemosás hatását teszteltem.

5.3.5. Oszlopparaméterek optimalizálása

Az oszlopkísérletek során először az oszlop desztillált vizes előkészítésének szükségességét vizsgáltam meg, áttörési görbe meghatározásával. A rézionok adszorpciója során a gélgyöngyök az áttörésig 10%-kal több Cu^{2+}- iont adszorbeáltak, mint előkészítés

nélkül. Az eredmény összhangban áll a „batch” rendszerben kapott eredménnyel, így az oszlopokat az áttörési görbék felvétele előtt desztillált vizes lemosással készítettem elő.

Az optimális oszlopméret kiválasztásához 3 különböző hosszúságú oszlopot: 10, 20, és 30 cm, ill. áramlási sebességet 2, 5 és 10 cm^3/perc alkalmaztam. A méréseket három különböző kiindulási fémion koncentrációjú oldattal: 50, 100 és 150 mg/dm^3 végeztem.

A gélgyöngyök által adszorbeált mennyiségeket a görbe fölötti terület integrálásával kaphatjuk meg. Az áttörési görbéket a 22. ábra mutatja:

v: áramlási sebesség (cm^3/perc)

l: az oszlop hosszúsága (cm)

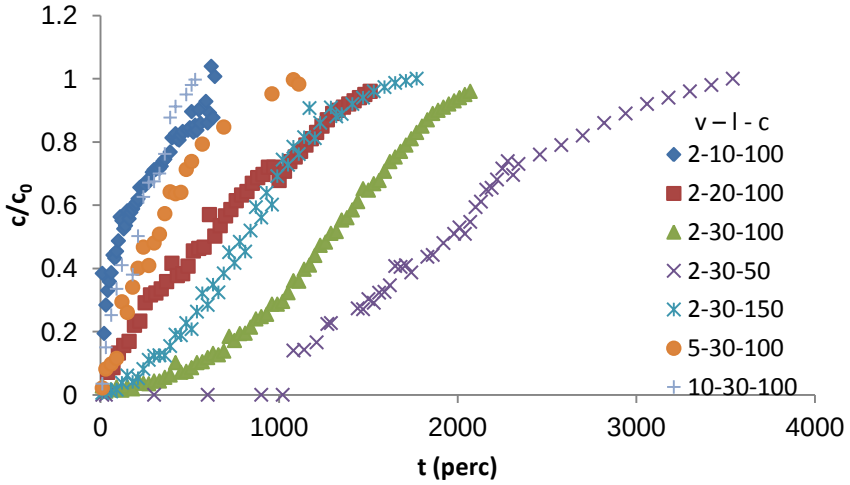
c: adott *t* időben mért fémion koncentráció (mg/dm^3)

c_0: kiindulási fémion koncentráció (mg/dm^3)

q: a gyöngyök által összesen felvett Cu^{2+}-mennyiség (mg/g)

q/SzA: áttörési kapacitás szárazanyagtartalomra vonatkoztatva (mg/g)

t tartózkodási idő (perc)



22. ábra Alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által adszorbeált Cu^{2+} relatív koncentrációja az idő függvényében, különböző áramlási sebesség (v), oszlophossz (l) és fémion koncentráció (c) alkalmazásával, alginát koncentráció: 20 g/dm^3, algakoncentráció: 1 g/dm^3, hőmérséklet: 295 K

A mérésekhez Cu^{2+}-ionokat tartalmazó oldatokat használtam. A különböző paraméterekkel rendelkező oszlopok által felvett nehézfémionok mennyiségét a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat A nehézfémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége (*q*) alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök esetében különböző oszlopparaméterek alkalmazásával

v-l-c	**2-10-100**	**2-20-100**	**2-30-50**	**2-30-100**	**2-30-150**	**5-30-100**	**10-30-100**
q (mg/g)	3,9	3,1	5,5	4,1	4,0	3,3	2,8
***q*/SzA** (mg/g)	185	148	263	196	188	155	132
t (perc)	5	17,5	30	30	30	12	6

Az adszorbeált fémionok mennyisége az áramlási sebesség és a kiindulási koncentráció csökkentésével, valamint az oszlophossz növelésével nő. Ez a fémionok oszlopban töltött átlagos tartózkodási idejével (*t*/perc) függ össze. Az átlagos tartózkodási idő felhasználható az oszlop folyamatainak modellezésére a technológia kifejlesztése során.

A 30 cm hosszúságú oszlopon, 2 cm^3/perc áramlási sebességgel, 50 mg/dm^3 kiindulási fémion koncentrációjú oldat átáramoltatása a legnagyobb hatékonyságú. A rövidebb mérési idő miatt azonban a további kísérletek során 2 cm^3/perc áramlási sebességet, 30 cm hosszúságú oszlopot és 100 mg/dm^3 kiindulási koncentrációjú fémion oldatokat használtam.

5.3.6. Dinamikus adszorpciós vizsgálatok

Az optimalizált összetételű alginát és kitozán gélgyöngyökön a kiválasztott oszlopparaméterek beállításával nehézfém oldatokat áramoltattam át. A gyöngyök által adszorbeált fémionok mennyiségét a 9. táblázat foglalja össze.

9. táblázat A nehézfémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége (*q*) alginát gélgyöngyök, alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök, kitozán gélgyöngyök és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök esetében

Fém **Bioszorbens**	**Pb^{2+}** mg/g	**Cd^{2+}** mg/g	**Cu^{2+}** mg/g	**Zn^{2+}** mg/g
Alginát	13	5,2	4,3	1,4
Alginát+*Spirulina*	12,9	4,5	4,1	1,3
Kitozán	5,7	4,2	2	2,6
Kitozán+*Spirulina*	4,8	3,6	2,7	4

Az alginát gélgyöngyök - a Zn^{2+}-ionokat kivéve – a fémionok nagyobb mennyiségét adszorbeálják, mint a kitozán gélgyöngyök. Az alginát gélgyöngyök által felvett nehézfémionok mennyisége a *S. platnsis-maxima* sejtek immobilizálásával minden esetben kismértékben csökkent. A kitozán gélgyöngyök által adszorbeált fémionok mennyisége *S.platensis-maxima* sejtek immobilizálával Cu^{2+} és Zn^{2+} esetében nő, míg Pb^{2+} és Cd^{2+} esetében csökken. A gélgyöngyök algakoncentrációja 1 g/dm^3, így a kitozánban immobilizált

algasejtek által fajlagosan adszorbeált fémionok mennyisége Cu^{2+} esetében 16 mg/g, míg a Zn^{2+} esetében 33 mg/g.

5.3.7. Az áramlásos folyamatok modellezése

Az oszlopkísérletek során áttörési görbéket határoztam meg, amelyek felhasználhatók az adszorpciós folyamatok modellezésére, ill. prognosztizálására. A folyamatok leírására a Thomas-, Yoon-Nelson- és a „modified dose-response”-modellt alkalmaztam. A Thomas-modell illesztett áttörési görbéit az alginát gélgyöngyök és kitozán gélgyögyök esetében a Függelékben (1 – 8. ábra) mutatom be. A (13), (14) és (15) egyenletek segítségével illesztett paramétereket mindhárom modell esetében a 10. és 11. táblázat tartalmazza.

10. táblázat A Thomas-, Yoon-Nelson- és „modified dose-response”-modell illesztett paraméterei alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} és Zn^{2+} adszorpciója esetén

Adszorbens/ Fém	Thomas-modell			Yoon-Nelson-modell			Modified dose-response-modell			
	k_{Th} (cm^3/ mg·perc)	Q (mg/g)	R^2 (1)	k_{YN} (1/perc)	τ (perc)	R^2	a_{mdr}	b_{mdr}	R^2	q_{exp} (2) (mg/g)
Alginát Pb	0,03	13,1	0,99	0,003	3939	0,99	11,2	7,8	0,99	13
Alginát-*Spirulina* Pb	0,03	13,4	0,99	0,003	4027	0,99	11	8	0,98	12,9
Alginát Cd	0,04	5,3	0,99	0,004	1590	0,99	6,2	3,1	0,99	5,2
Alginát-*Spirulina* Cd	0,03	4,7	0,99	0,003	1409	0,99	4,2	2,7	0,98	4,5
Alginát Cu	0,04	4,4	0,99	0,003	2467	0,93	4	1,9	0,98	4,3
Alginát-*Spirulina* Cu	0,03	4,3	0,99	0,003	1275	0,99	3,8	2,5	0,98	4,1
Alginát Zn	0,07	1,1	0,99	0,007	353	0,99	2,3	0,6	0,98	1,4
Alginát-*Spirulina* Zn	0,07	1,2	0,98	0,007	348	0,98	2	0,6	0,98	1,3

(1) determinációs együttható, az illeszkedés jóságát jellemző paraméter, (2) a fémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége

Az alginát gélgyöngyökkel és az alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökkel töltött oszlopok esetében a mérési pontokra mindhárom alkalmazott modell illeszkedése nagyon szoros volt. A Thomas-modell segítségével meghatározott, gyöngyök által fajlagosan adszorbeált mennyiségek jó egyezést mutatnak a kísérletileg meghatározott értékekkel. A Yoon-Nelson-modellből számolt áttörési idők pontosan megegyeznek a kísérletekben kapott 50%-os áttöréshez tartozó időkkel. A „modified dose-response”-modell a Thomas-modellhez hasonló pontossággal írja le az összeállított rendszereket.

11. táblázat A Thomas-, Yoon-Nelson- és „modified dose-response”-modell illesztett paraméterei kitozán gélgyöngyök és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} és Zn^{2+} adszorpciója esetén

Adszorbens/ Fém	Thomas-modell			Yoon-Nelson-modell			Modified dose-response-modell			
	k_{Th} (cm^3/ mg·perc)	Q (mg/g)	R^2 (1)	k_{YN} (1/perc)	τ (perc)	R^2	a_{mdr}	b_{mdr}	R^2	q_{exp} (2) (mg/g)
Kitozán Pb	0,02	5	0,97	$2\cdot10^{-3}$	1470	0,82	2,6	2,7	0,99	5,7
Kitozán-*Spirulina* Pb	0,02	4,6	0,92	$5\cdot10^{-4}$	4858	0,77	0,8	6,7	0,92	4,8
Kitozán Cd	0,02	4,3	0,95	$2\cdot10^{-3}$	1288	0,95	2	2,3	0,98	4,2
Kitozán-*Spirulina* Cd	0,02	4,5	0,94	$2\cdot10^{-3}$	1339	0,94	2,1	2,4	0,98	3,6
Kitozán Cu	0,042	2,5	0,92	$6\cdot10^{-4}$	2986	0,68	0,7	4,6	0,91	2
Kitozán-*Spirulina* Cu	0,042	1,7	0,95	$6\cdot10^{-4}$	3559	0,7	0,6	3,9	0,9	2,7
Kitozán Zn	0,054	2,5	0,99	$6\cdot10^{-3}$	752	0,99	4,3	1,4	0,98	2,6
Kitozán-*Spirulina* Zn	0,057	3,9	0,99	$5\cdot10^{-3}$	1153	0,99	6,1	2,3	0,99	4

(1) determinációs együttható, az illeszkedés jóságát jellemző paraméter, (2) a fémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége

A kitozán gélgyöngyökkel és a kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökkel töltött oszlopokon lejátszódó folyamatok leírására a Thomas-modell bizonyult a legalkalmasabbnak. A modellből számolt, gyöngyök által fajlagosan adszorbeált mennyiségek közelítőleg megegyeznek a kísérletek során meghatározott értékekkel. A Yoon-Nelson-modellből Zn^{2+}- és Cd^{2+}- adszorpció során számolható az 50%-os áttöréshez tartozó áttörési idő, míg az Pb^{2+}- és Cu^{2+}- adszorpció esetén nem írja le tökéletesen az összeállított rendszert. A „modified dose-response-modell” a Thomas-modellhez hasonló pontossággal írja le az összeállított rendszereket.

5.3.8. A gélgyöngyök regenerálása

A költséghatékonyság szempontjából a gélgyöngyök többszöri felhasználása nagyon fontos szempont. A regenerálás hatását öt adszorpciós-deszorpciós ciklus eredményeinek összegzése mutatja.

5.3.8.1. Alginát gélgyöngyök regenerálása

Az alginát gélgyöngyöket tartalmazó oszlop lemosását desztillált vízzel, és 0,1; 0,01 és 0,05 M HCl-oldattal végeztem. Az oszlopokon 100 mg/dm^3 koncentrációjú Cu^{2+}-oldatot áramoltattam át. Az első adszorpciós ciklus előtt desztillált vízzel mostam a gyöngyöket, mert a sósavas mosás ebben az esetben a felvett fémmennyiséget 50%-kal csökkentette. Az adszorpciós ciklusokat úgy állítottam be, hogy 16 óra adszorpciót követően 1 óra deszorpciót alkalmaztam.

A deszorpció során 4 féle kezelés hatását vizsgáltam meg:

kezelés 1: Minden ciklusban desztillált vízzel mostam le a fémionokat.

kezelés 2: 15 perces mosás 0,1 M HCl-oldattal, 45 perc desztillált vizes mosás.

kezelés 3: 15 perces mosás 0,01 M HCl-oldattal, 45 perc desztillált vizes mosás.

kezelés 4: 15 perces mosás 0,005 M HCl-oldattal, 45 perc desztillált vizes mosás.

Az eredmények összefoglalása a 12. táblázatban látható.

12. táblázat A fémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége (q) alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök esetében

Eluens	kezelés 1	kezelés 2	kezelés 3	kezelés 4
$q_{átlag}$±SD (mg/g)	2,9±1,2	4,2±0,1	4,1±0,4	4,2±0,4

A sósavval kombinált mosás hatékonysága nagyobb, mint a csak desztillált vízzel történő lemosásé. A különböző koncentrációjú sósavoldat alkalmazása nem eredményezett jelentős különbséget a fémionok adszorbeált mennyiségében. A gyöngyök regenerálására így a 15 perc 0,005 M sósavoldattal történő mosással kombinált 45 perces desztillált vizes mosás használható.

5.3.8.2. Kitozán gélgyöngyök regenerálása

A kitozán gélgyöngyök HCl-oldatban feloldódnak, ezért a gélgyöngyök regenerálását desztillált vízzel és 0,1; 0,01; 0,005 M koncentrációjú H_2SO_4-oldatokkal teszteltem. A gyöngyök stabilitásának vizsgálatához a rendszert 250 rpm fordulatszámon 24 óráig rázattam. A 0,01 M koncentrációjú H_2SO_4-oldatok nem oldották a kitozán gyöngyöket, így az oszlopok mosásakor ezt a koncentrációt használtam. Az oszlopokon 100 mg/dm^3 koncentrációjú Cu^{2+}-oldatot áramoltattam át. Az adszorpciós ciklusokat úgy állítottam be, hogy 8 óra adszorpciót 1 óra deszorpció követett. A deszorpció során 3 féle kezelés hatását vizsgáltam meg:

kezelés 1: Minden ciklusban desztillált vízzel mostam le a fémionokat.

kezelés 2: Első ciklus előtt desztillált vizes, további ciklusokban 15 perc 0,01 M H_2SO_4-oldattal, 45 perc desztillált vizes mosás.

kezelés 3: Minden ciklusban 15 perc 0,01 M H_2SO_4-oldattal, 45 perc desztillált vizes mosás.

Az eredményeket a 13. táblázat foglalja össze.

13. táblázat A nehézfémek kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége (q) kitozán gélgyöngyök és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök esetében

Eluens	**kezelés 1**	**kezelés 2**	**kezelés 3**
$q_{átlag}$±SD (mg/g)	1,2±0,3	1,4±0,4	1,6±0,3

A kénsavas mosás hatékonysága nagyobb, mint a csak desztillált vízzel történő (1.) és az első ciklusban desztillált vízzel kombinált kénsavas (2.) lemosásé. A gyöngyök regenerálására a 15 perc kénsavas mosással kombinált 45 perces desztillált vizes mosást (3.) választottam.

6. Eredmények értékelése

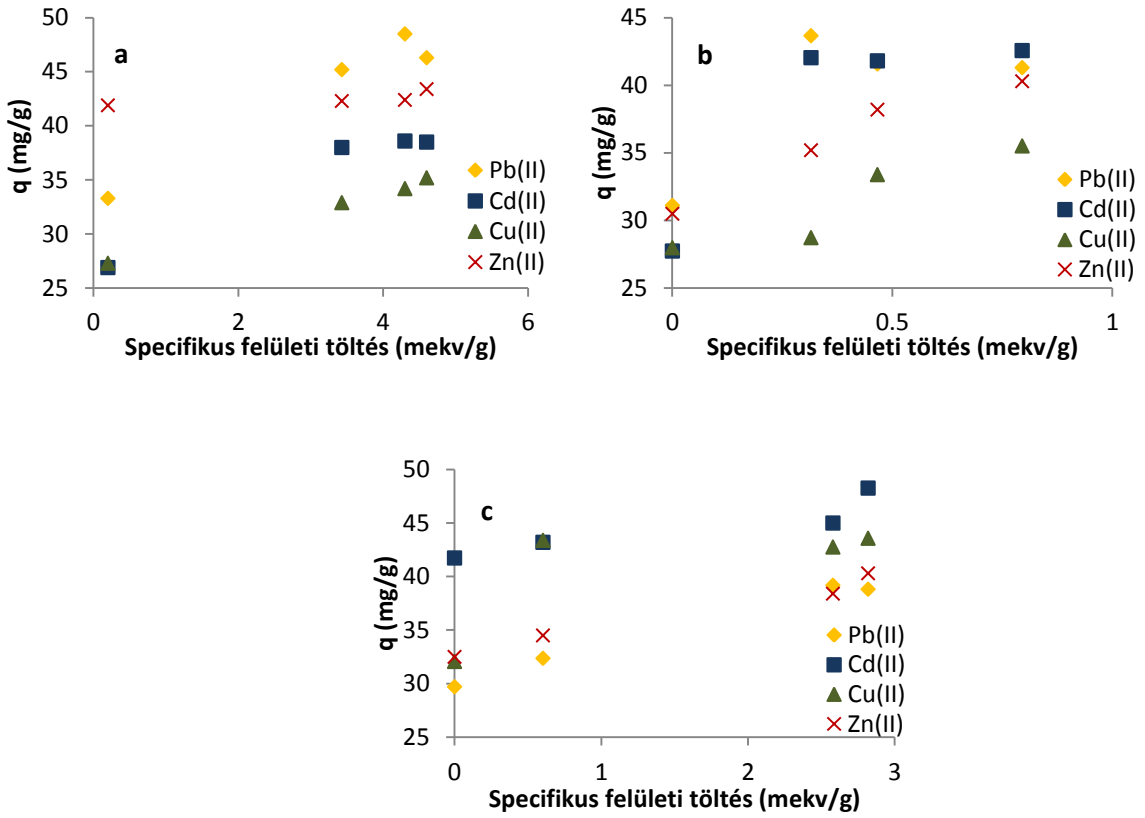
6.1. A mikroorganizmusok sejtfelszínének jellemzése

A vizsgált bioszorbensek sejtfelszínét három módszerrel vizsgáltam. A sejtek elektromos tulajdonságait zéta-potenciál méréssel, a sejtek fajlagos felületi töltését a *P. aeruginosa, C. vulgaris, S. platensis-maxima* sejtek esetében tenzidoldattal történő titrálással, közvetett módon határoztam meg. *P. aeruginosa, C. vulgaris, S. platensis-maxima* sejteken a kötésben feltételezhetően résztvevő csoportok jelenlétét FT-IR mérésekkel igazoltam.

A bioszorbensek sejtfelületének töltése a vizsgált esetekben (*P. aeruginosa, C. vulgaris, S. platensis-maxima)* pH 3-4 fölött negatív értékeket mutat (8. ábra). A zéta-potenciál értéke alapján (ζ- potenciál> ±30 mV) pH 3 fölött a sejtszuszpenziók stabilak, a részecskék taszítják egymást, összetapadásuk valószínűsége lecsökken, a sejtek nem aggregálódnak (7. ábra).

A sejtfelszín negatívvá válásával a pozitív töltésű fémionok adszorpciójának mértéke növekszik. A legtöbb esetben a specifikus felületi töltéssel egyezésben, a sejtek felületének negatív töltésűvé válásával a felvett fémionok mennyiségében egy plató (telítési szakasz) figyelhető meg, vagyis viszonylag tág pH-tartományban az adszorpció hasonló hatékonysággal játszódik le. A 23. ábrán az adszorbeált mennyiségek változását ábrázoltam a sejtek specifikus felületi töltésének függvényében *P. aeruginosa, S. platensis-maxima* keverék, és *C. vulgaris* sejtszuszpenziók esetében.

A *P. aeruginosa* baktériumsejtek esetében feltételezhető, hogy az adszorpció főként fizikai kötődésen alapul, a Temkin-modellel történő elemzés is ezt mutatja (6. táblázat). Ezért az adszorbeált fémionok mennyisége nem a specifikus felületi töltéssel változnak (23. a ábra). A *C. vulgaris* sejtek esetében az adszorpció valószínűleg nagyrészt ioncsere segítségével játszódik le, ezt mutatja a specifikus felületi töltés és az adszorbeált fémionok mennyiségének szoros összefüggése (23. c ábra). A *S. platensis-maxima* kékalgasejtek által adszorbeált fémion mennyiségek nem követik a felületi töltés változását, így valószínűleg az adszorpció komplex-, vagy kelátképződéssel jön létre (23. b ábra)



23. ábra A fémionok (**a**) *P. aeruginosa*, (**b**) *S. platensis-maxima* keverék, és (**c**) *C. vulgaris* sejtek által fajlagosan adszorbeált mennyiségének változása a specifikus felületi töltés függvényében

A sejtfelszín negatív töltése különböző sejtfelszíni csoportok negatív töltésűvé válásával is magyarázható. A baktériumok és algák sejtjeinek felszíne az FT-IR mérések alapján (11., 12. és 13. ábrák) karboxil-, foszfát- és hidroxilcsoportokat tartalmaz. Részben ezen csoportok anionos karaktere lehet felelős a sejtfelszín fémionkötő kapacitásáért. A sejtfelszínen jelenlevő csoportok közül pH 2-5 között csak a karboxilcsoport, míg pH 5-9 között a karboxil- és a foszfátcsoportok lehetnek deprotonált állapotban [48]. A vizsgált pH-tartományban (pH 4-7), az ioncsere és a komplexképzés szempontjából is valószínűleg a legfontosabb a karboxilcsoportok szerepe, a foszfát és más csoportok kisebb jelentőségűek. A hidroxil- vagy amincsoportok főként pH 9-12 között befolyásolják a sejtfelszín töltését, azonban a felületi komlexképződésben jelentős szerepük lehet. Az erősen savas kémhatás (pH<3) a protonálódás miatt nem kedvez az adszorpciós folyamatoknak. Nagyobb pH-értékeken pedig (pH>6-8) fém-hidroxidok és hidroxo-komplexek keletkeznek, amelyek az oldatból kicsapódhatnak.

6.2. A statikus körülmények optimalizálása

A bioszorpciós folyamatok hatékonyságára a következő tényezők lehetnek befolyással: a bioszorbens koncentrációja, a rendszer kémhatása, a reakció kinetikája, a hőmérséklet és az oldatok fémion koncentrációja, a mikroorganizmusok életképessége és a sejt felszínének előzetes kezelése. Ezen tényezők vizsgálatával kiválaszthatók az optimális körülmények.

Az 1 g/dm^3 bioszorbens koncentráció minden vizsgált bioszorbens esetén optimális volt, mert nagy hatékonysággal távolította el a fémionokat. A bioszorbens koncentrációjának csökkentése jelentősen rontotta, míg emelése csak kismértékben javította az adszorpció hatékonyságát. (14. ábra)

A vizsgálatokat pH 5-6 közötti értéken végeztem, mert ebben a pH-tartományban adszorbeálódik a legtöbb fémion, minden vizsgált rendszer esetében (15. és 23. ábra). A 25-500 mol/dm^3 koncentrációjú fémoldatok saját pH-értékei is ebbe a tartományba esnek, ami azért is kedvező, mert nagy mennyiségű fémionnal szennyezett oldat esetében a pH beállítása nehézkes és költséges lenne. Adott pH-értéken (CTAB-oldat segítségével) meghatározható az a kationmennyiség, ami kicserélődhet a nehézfémionokra. (14. táblázat)

14. táblázat A kationok kicserélhető (***q***) és kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált mennyisége (***q***$_{max,\ exp}$) *P. aeruginosa, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} és Zn^{2+} esetében, biomassza koncentráció: 1 g/dm^3, kiindulási fémion koncentráció: *P. aeruginosa* 25-250 mg/dm^3, *C. vulgaris, S. platensis-maxima* 25-500 mg/dm^3, pH: 4-6, hőmérséklet: 295 K

Bioszorbens	**Pb^{2+}** mg/g	**Cd^{2+}** mg/g	**Cu^{2+}** mg/g	**Zn^{2+}** mg/g
q *P.aeruginosa*	410-520	225-280	127-158	130-164
q$_{max,\ exp}$	**164**	**95**	**60**	**98**
q *C.vulgaris*	47-83	25-45	14-25	15-26
q$_{max,\ exp}$	**144**	**161**	**138**	**127**
q *S.plat.-max.*	260-290	140-148	80-90	82-92
q$_{max,\ exp}$	**370**	**201**	**165**	**128**

Látható, hogy a *P. aeruginosa* esetében a fémionok kísérletileg meghatározott fajlagosan adszorbeált mennyisége (***q***$_{max,\ exp}$) lényegesen kisebb, a titrálással kicserélhető kation mennyiségnél, míg az algasejtek esetében az adszorbeált mennyiség lényegesen nagyobb. Ez azt mutatja, hogy a baktériumsejtek estében a megkötődés főként fizikai adszorpción alapul. A baktériumsejtek adszorpciós hő értékei is (Temkin-modell, 6. táblázat) inkább fizikai folyamatra utalnak, amit a kisebb adszorbeált mennyiségek is tükröznek.

A titrálással meghatározott kicserélhető kationmennyiség jelentős részét az ioncsere adja, kisebb része más folyamatok (pl. komplexképződés) során kötődhet meg a felszínen. Ez a rész a nehézfémionok megkötődése során eltérő ionmennyiségeket eredményezhet. Az algasejtek esetében az Pb^{2+}-, Cd^{2+}- és Cu^{2+}-adszorpció ioncsere folyamatként valószínűsíthető, a Temkin-modell segítségével meghatározott adszopciós hő értékek is ezt támasztják alá (6. táblázat). Az ioncsere a sejtmembránban található poliszacharidok és fehérjék jelenlétével hozható összefüggésbe. Az ioncsere során a fémionok adszorpciója a sejtek felületéről hidrogénionokat is leszorít, mert az oldatok pH-ja a folyamat során csökken. A Zn^{2+}-adszorpció minden rendszerben valószínűleg inkább fizikai folyamat, amit alátámaszt, hogy pH függése nem jelentős (15. ábra) [83].

Az oldatfázisból történő adszorpció mechanizmusa a legegyszerűbb esetben, azaz egyetlen oldott anyag esetén is alapvetően eltér a gázadszorpcióétól, mert itt az oldott anyag és az oldószer részecskéi versenyeznek a kötőhelyekért. A folyadékfázisban lévő részecskék a bioszorpciós rendszer összeállításának pillanatától kezdve elfoglalják a szilárd felület kötőhelyeit. Az adszorpciós egyensúly azt jelenti, hogy a szabad folyadékfázisban és a felületen lévő részecskék kicserélődésével kialakul az energiaminimumnak megfelelő borítottság [106]. Az egyensúly beállásához szükséges kontaktidő a kinetikai mérések alapján határozható meg. Mivel folyadékfázisban a diffúzió lényegesen lassúbb, mint gázfázisban, a kontaktidőt kevertetéssel, rázatással rövidítettem.

Nemlineáris illesztéssel a mérési eredményekre a pszeudo-első és -másodrendű kinetikai modell is illeszthető. Az R^2-értékek alapján mindkét modell illeszkedése nagyon szoros (3. táblázat). A bioszorpciós folyamat kinetikáját tehát nem tudjuk az alkalmazott modellek segítségével egyértelműen leírni. Ennek oka valószínűleg a folyamat gyorsasága. A rendszer hűtésével szerettem volna a folyamatot lassítani, de a hőmérséklet 10°C-kal való csökkentésével az adszorpció nem lassul jelentősen (16. ábra). A mérési eredményekből azonban arra következtethetünk, hogy a folyamat exoterm, mivel a hőmérséklet emelésével az adszorbeált mennyiség csökken.

A fémionok kísérletileg mért fajlagosan adszorbeált mennyiségeinek összehasonlításával meghatároztam a különböző bioszorbensek adszorpciós kapacitás értékeinek sorrendjét nehézfémionokra, ill. mikroorganizmusokra nézve:

Pb^{2+}: *E. coli* törzsek < Aktív szén < *P. fluorescens* < *Candida tropicalis* < *C. vulgaris* < *P. aeruginosa* < *S. platensis-maxima*

Cd^{2+}: *E. coli* törzsek < *Pseudomonas törzsek* < Aktív szén < *Candida tropicalis* < *C. vulgaris* < *S. platensis-maxima*

Cu^{2+}: Aktív szén < *Pseudomonas törzsek* < *E. coli* törzsek < *C. vulgaris* < *Candida tropicalis* < *S. platensis-maxima*

Zn^{2+}: *E. coli* < Aktív szén < *E. coli* D31 < *Pseudomonas törzsek* < *Candida tropicalis* < *C. vulgaris* < *S. platensis-maxima*

Pseudomonas aeruginosa: $Pb^{2+}= Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$

Pseudomonas fluorescens: $Pb^{2+}= Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$

Escherichia coli: $Pb^{2+}= Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+}$

Escherichia coli D31: $Pb^{2+}< Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$

Chlorella vulgaris: $Pb^{2+}< Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$

Spirulina platensis-maxima: $Pb^{2+}= Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$

A legnagyobb adszorpciós kapacitással az algatörzsek, ezek közül is a *S. platensis-maxima* kékalgasejtek rendelkeznek minden vizsgált fémion tekintetében (4. táblázat). Ennek valószínűleg az az oka, hogy a *Spirulina* sejteket egy háromdimenziós makromolekuláris hálózat veszi körül, ami aktívan szerepet játszhat a fémionok megkötésében [107]. Az Pb-ionokat a *P. aeruginosa* is nagy mennyiségben köti meg.

A biokatalitikus aktivitással rendelkező fémek nagyobb mennyiségben kötődnek meg a vizsgált mikroorganizmus sejtek felületén (kivéve *E. coli* Zn^{2+}- adszorpció), mint a biokatalitikus hatással nem rendelkezők. Az $Pb^{2+}\leq Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ sorrend magyarázható a csökkenő ionsugár értékekkel. A kisebb ionsugárral rendelkező ionok (Cu^{2+}= 69 pm, Zn^{2+}= 74 pm) nagyobb számban tudnak adszorbeálódni a sejtek felszínén, mint a nagyobb ionsugarúak (Cd^{2+}= 97 pm, Pb^{2+}= 120 pm).

Az izotermák L-alakúak, ami erős felületi kölcsönhatás kialakulására utal. Az egyensúly leírására alkalmazott modellek illeszkedése a mérési pontokra szoros, sőt a legtöbb esetben nagyon szoros volt.

A Langmuir-modellből számított q_{max}-értékek azonban rendre nagyobb értékek, mint a kísérletileg meghatározottak. Ez azt mutatja, hogy bár bizonyos ismétlődő felszíni struktúrák jelentős nehézfémkötő kapacitással bírnak, a sejtfelszín komplexitása miatt, a maximális monomolekulás borítottság nem érhető el.

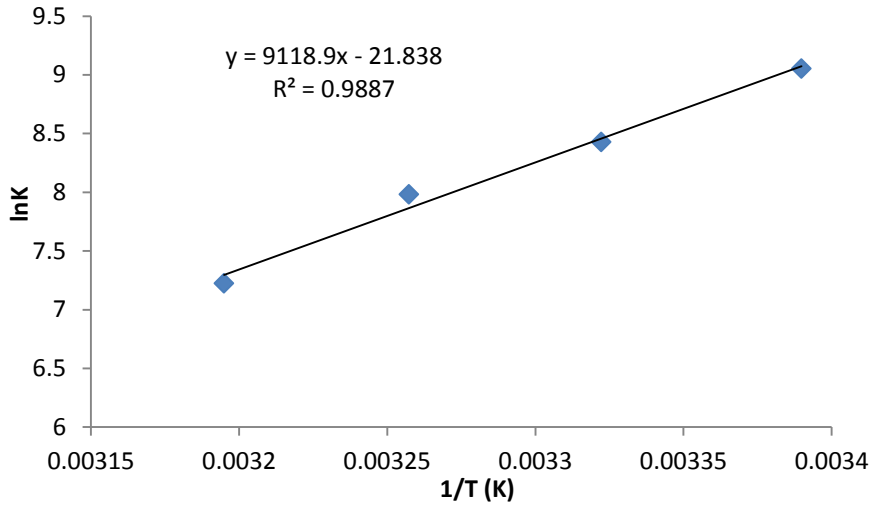
A *b* paraméter segítségével, a (4) egyenletből számított, szeparációs faktor (R_L, elválasztási tényező) értékei minden esetben 0 és 1 közé esnek, ami energetikailag kedvezményezett adszorpció lejátszódására utal (15. táblázat).

A Freundlich-modell k_F-értékei az adszorbeált mennyiségre utalnak, míg az 1/n értékek a heterogenitás fokát mutatják (15. táblázat). A Freundlich-modellből számított k_F-értékek a mérési eredményekkel összhangban vannak, tükrözik az adszorbeált mennyiségek változását. Minden biomassza a legnagyobb affinitást az Cu^{2+}- és Zn^{2+}-ionokra mutatja, ami a kis ionsugár értékekkel magyarázható. A *Pseudomonas* törzsek esetében a Zn^{2+}-adszorpció, míg az *Escherichia*- és algatörzsek esetében a Cu^{2+}-adszorpció kiemelkedő. Az 1/n-értékek rendre 0 és 1 között vannak, ami azt mutatja, hogy a Freundlich-modell alkalmazható a mérési adatok leírására. Az R^2-értékek alapján a Langmuir-modell illeszkedése kissé szorosabb (4. táblázat).

A Langmuir-állandóból az (5) egyenlettel és Frumkin-állandóból a (11) egyenlettel számolt szabadentalpia-változás (ΔG) negatív értékei arra utalnak, hogy a folyamat spontán lejátszódik (15. táblázat).

Különböző hőmérsékleten felvett izotermákból az entalpia- és entrópiaváltozást is kiszámíthatjuk. A folyamatok egyensúlyi állandóját (ln*K*, a Langmuir-izoterma *b*-értékéből számítva) a hőmérséklet (1/T) függvényében ábrázolva, a meredekség értékéből az entalpia-, a tengelymetszet felhasználásával az entrópiaváltozás adható meg. A *P. fluorescens* sejtek által adszorbeált Cd^{2+} mennyisége (17. ábra) a hőmérséklettel csökken, ami exoterm folyamatra utal. A van't Hoff-egyenletből (-76 kJ/mol) és a Temkin-modellből, a (9) egyenlet segítségével számított (6. táblázat, ΔH = -24,6 kJ/mol) negatív érték is ezt támasztja alá. Az entrópiaváltozás (-0,18 kJ/mol) elhanyagolható. (24. ábra).

A Langmuir-modellből számolt értékek nem minden esetben pontosak. Több hibalehetőség is befolyásoló hatású lehet. A mérési erdmények szórása és a Langmuir-modell illeszkedésének szorossága mellett, a pH és az ionerősség hatása is vezethet pontatlan eredményhez. Ezáltal a számított értékek sok esetben eltérnek a valós értéktől [56].



24. ábra A *P. fluorescens* sejtek Cd^{2+} adszorpciójának hőmérsékletfüggése, van't Hoff-féle ábrázolás

A fizikailag kötődő molekulák általában van der Waals-kötésekkel kapcsolódnak a felülethez, ami kis energia felszabadulással jár. A molekulák kissé torzulnak a felület hatására, de megőrzik a szerkezetüket. A felülettel való kölcsönhatás energiája -20 kJ/mol körüli (a Temkin-modell segítségével meghatározott értékek többsége, a baktériumok esetében), ami a kémiai kötések szétbontására nem, de a részecske fogvatartásához a felületen elég. Az egyes esetekben létrejövő kemiszorpció sokkal erősebb energiaváltozást feltételez. A részecskékben szerkezeti változás történik, a felületre úgy helyezkednek, hogy maximális koordinációs helyet találjanak az adszorbensen. A kemiszorpció nagyobb entalpiaváltozással jár a fizikaihoz képest. A kemiszorpció alatt az entalpiaváltozás általában negatív, tehát energia szabadul fel. A molekula kötődésével a mozgásának szabadsági foka csökken, így az entrópia változás negatív. Ha az $\Delta_{ads}S < 0$, akkor negatív Gibbs-féle szabadentalpia-változás esetén $(\Delta_{ads}G = \Delta_{ads}H - T\Delta_{ads}S) < 0$ az entalpiaváltozás is negatív. Az adszorpció általában exoterm folyamat. Ha a folyamatban mért entalpiaváltozás kisebb, mint 40 kJ/mol, akkor az adszorpció fizikai, ha nagyobb, akkor a folyamat kemiszorpció. Az entalpiaváltozás nagyságát nem tudjuk pontosan kiszámítani a mérési eredményekből. Ennek részben az az oka, hogy az alkalmazott modellek érvényességét egzakt módon csak a S/G felületen történő adszorpció esetén vezették le, így a S/L adszorpcióra csak korlátozottan értelmezhetők.

Az adszorbeált mennyiségek a hőmérséklet emelésével csökkennek. Figyelembe véve, hogy a hőmérséklet emelése kedvezőtlen hatású és a folyamat spontán lejátszódik, az entalpiaváltozás valószínűleg negatív és a folyamat exoterm.

A Temkin-modell alapján az adszorpció a vizsgált baktériumoknál inkább fiziszorpció, az algatörzseknél többnyire kemiszorpció; ioncsere és komplexképződési folyamat. A Zn^{2+} megkötése minden vizsgált esetben inkább fizikai jellegű (6. táblázat).

A Frumkin-modellből számolható szabadentalpia-változás előjele és nagyságrendje egyezik a Langmuir-modellből meghatározott értékekkel. A Frumkin-féle kölcsönhatási paraméter (α_{FR}) alapján, a felszínen adszorbeálódott ionok között gyenge taszítás lép fel, ami nem meglepő, hiszen a felületen azonos töltésű ionok adszorbeálódnak.

A baktériumok esetében felmerül az élő sejtek alkalmazásának lehetősége, mivel az alkalmazott koncentráció-tartományban a nehézfémionok a *Pseudomonas* sejtek szaporodását nem gátolják (MIC: 7. táblázat). Az eredmények azt mutatják, hogy az élő sejtek a fémionok nagyobb mennyiségeit adszorbeálják, mint a hővel elölt sejtek (18. ábra). A baktériumsejtek azonban, minden vizsgált fémionból jóval kevesebbet tudnak felvenni, mint a *Spirulina platensis-maxima* sejtek (4. táblázat). Az áramlásos körülmények közötti vizsgálatokhoz tehát a kékalagsejteket használtam fel.

A sejtek felületének NaOH-oldattal történő kezelése egyes esetekben - a szakirodalom alapján [50, 86, 108] - növeli az adszorpciós kapacitást. Méréseink alapján, az 500 mg/dm^3 alatti koncentráció-tartományban, a felület kezelése nem változtatja meg az adszorpciós hatékonyságot (19. ábra). Az áramlásos méréseknél ezért a sejtek felületkezelését nem alkalmaztam.

15. táblázat A Freundlich-, Langmuir- és Frumkin-modellből számolt $1/n$ -, R_L - és ΔG-értékek

		Freundlich-modell		Langmuir-modell			Frumkin-modell
		k_F (mg/g)(mg/dm^3)^n	$1/n$ (dm^3/mg)	b (dm^3/mg)	R_L	ΔG	ΔG
P. aeruginosa	Pb	54	0,3	$2{,}8\cdot10^{-1}$	0,03	-26,9	-3,3
	Cd	13	0,4	$3{,}1\cdot10^{-2}$	0,24	-20, 1	-3,1
	Cu	5,9	0,6	$9{,}5\cdot10^{-2}$	0,10	-21,4	-6,8
	Zn	2,3	0,8	$4{,}7\cdot10^{-3}$	0,68	-14	-13,0
P. fluorescens	Pb	30	0,2	$8{,}3\cdot10^{-2}$	0,11	-24	-5,4
	Cd	4,8	0,6	$1{,}2\cdot10^{-2}$	0,45	-17,7	-11,3
	Cu	4,6	0,6	$8\cdot10^{-2}$	0,11	-21	-9,6
	Zn	4,3	0,6	$1{,}0\cdot10^{-2}$	0,50	-16	-10,7
E. coli	Pb	17	0,3	$5{,}6\cdot10^{-2}$	0,15	-23	-7,4
	Cd	9,4	0,4	$2{,}6\cdot10^{-2}$	0,28	-19,6	-9,6
	Cu	17	0,3	$6{,}3\cdot10^{-2}$	0,14	-20,4	-9,6
	Zn	1,5	0,5	$1{,}5\cdot10^{-2}$	0,40	-17	-7,9
E. coli D31	Pb	15	0,3	$3{,}6\cdot10^{-2}$	0,22	-22	-8,6
	Cd	12	0,3	$4{,}1\cdot10^{-2}$	0,20	-20,7	-7,9
	Cu	22	0,4	$2\cdot10^{-1}$	0,05	-23,2	-3,3
	Zn	1,3	0,8	$7{,}2\cdot10^{-3}$	0,58	-15,1	-12,2
S. plat.-max.	Pb	98	0,3	$8{,}9\cdot10^{-2}$	0,10	-24,1	-6,2
	Cd	18	0,6	$1{,}9\cdot10^{-2}$	0,34	-18,8	-4,5
	Cu	5,4	0,6	$3{,}9\cdot10^{-3}$	0,72	-13,5	-13,8
	Zn	19	0,4	$2{,}8\cdot10^{-2}$	0,26	-18,5	-9,1
C. vulgaris	Pb	49	0,2	$1{,}7\cdot10^{-1}$	0,06	-25,7	-10,7
	Cd	7,5	0,6	$8{,}5\cdot10^{-3}$	0,54	-16,9	-12,2
	Cu	5	0,6	$4{,}4\cdot10^{-3}$	0,69	-13,8	-14,3
	Zn	20	0,4	$2{,}9\cdot10^{-2}$	0,26	-18,5	-10,3

6.3. A dinamikus körülmények optimalizálása

Az áramlásos mérésekhez 2 mm átmérőjű 20 mg/dm^3 alginátot, ill. 40 mg/dm^3 kitozánt tartalmazó, 1 g/dm^3 algakoncentrációjú gélgyöngyöket készítettem. A gélgyöngyök szakaszos működés során való tesztelésével megállapítható, hogy a kis koncentrációjú tesztoldatokból (< 100 mg/dm^3) a nehézfémionok teljes mennyiségét eltávolítják (20. ábra). A folyamatok összehasonlításához 30 cm hosszúságú oszlopot, 2 cm^3/perc áramlási sebességet és 100 mg/dm^3 koncentrációjú tesztoldatokat használtam (22. ábra, 8. táblázat).

A vizsgálatok fő célkitűzése az volt, hogy egy mikroorganizmus kiválasztásával és immobilizálásával, egy nehézfémionokra nagy felvevő képességgel rendelkező rendszert hozzunk létre. Optimális esetben egy ilyen rendszer egyesíti és felerősíti a szabad mikroorganizmus sejtek nagy adszorpciós kapacitásából, ill. az immobilizálásból fakadó

előnyöket (sejtek rögzítése, immobilizáló ágens adszorpciós kapacitása). Minden nehézfémionra általánosan jól működő rendszert a vizsgáltak közül nem találtam.

Az alginát gélgyöngyök - a Zn^{2+}-ionokat kivéve – a fémionok nagyobb mennyiségét adszorbeálták, mint a kitozán gélgyöngyök. Az alginát fémionokat felvevő kapacitását az immobilizált *S. platensis-maxima* sejtek minden esetben csökkentették (9. és 16. táblázat). Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy az immobilizálás során a gélgyöngyök felvevő felületét az algasejtek lefedték, csökkentve ezzel saját adszorpció szempontjából hasznos felületi csoportjaik hozzáférhetőségét.

A fajlagosan adszorbeált mennyiség a kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök Cu^{2+} és Zn^{2+} felvételekor nagyobb, míg Pb^{2+} és Cd^{2+} esetében kisebb volt a kitozán gyöngyökénél (9. és 16. táblázat). A gélgyöngyök algakoncentrációja 0,1%, így a kitozánban immobilizált algasejtek által fajlagosan adszorbeált fémionok mennyisége Cu^{2+} esetében 16 mg/g, míg a Zn^{2+} esetében 33 mg/g.

Cu^{2+} - és Zn^{2+} - szennyezés esetében tehát a kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök hatékonyak lehetnek, míg Pb^{2+} és Cd^{2+} felvételére az alginát gélgyöngyök a legalkalmasabbak.

A szabad (nem immobilizált) *S. platensis-maxima* sejtek által adszorbeált nehézfémionok mennyiségét összehasonlíthatjuk az alginát gélgyöngyök, az alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök, a kitozán gélgyöngyök és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által fajlagosan adszorbeált, szárazanyagtartalomra vonatkoztatott, áttörési kapacitás értékekkel (15. táblázat).

16. táblázat A nehézfémionok kísérletileg meghatározott maximális, fajlagosan adszorbeált, szárazanyagtartalomra vonatkoztott mennyisége szabad *S. platensis-maxima* sejtek, alginát gélgyöngyök, alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök, kitozán gélgyöngyök és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök esetében

Fém	**Pb^{2+}**		**Cd^{2+}**		**Cu^{2+}**		**Zn^{2+}**	
Bioszorbens	**mg/g**	mmol/g	**mg/g**	mmol/g	**mg/g**	mmol/g	**mg/g**	mmol/g
Spirulina sejtek	**370**	1,8	**201**	1,8	**165**	2,6	**128**	2
Alginát	**650**	3,1	**260**	2,3	**215**	3,4	**70**	1,1
Alginát+*Spirulina*	**614**	3	**214**	1,9	**195**	3,1	**62**	1
Adszorpciós kapacitás (mg/g)	**1020**		**461**		**380**		**198**	
Adszorpció%	**60%**		**47%**		**51%**		**31%**	
Kitozán	**143**	0,7	**105**	0,9	**50**	0,8	**65**	1
Kitozán+*Spirulina*	**117**	0,6	**88**	0,8	**66**	1	**98**	1,5
Adszorpciós kapacitás (mg/g)	**513**		**306**		**215**		**193**	
Adszorpció%	**23%**		**29%**		**31%**		**51%**	

Az Pb^{2+}-, Cd^{2+}- és Cu^{2+}-adszorpció szempontjából az alginát gélgyöngyök a leghatékonyabbak és a szabad sejtek is jelentős mennyiségeket adszorbeálnak. A kitozán és a kitozánban immobilizált sejtek által felvett mennyiség jóval kisebb. A Zn^{2+}-ionok legnagyobb mennyiségét a szabad algasejtek távolítják el, a többi rendszer közel azonos hatékonysággal működik. A kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök Zn^{2+} adszorbeáló képessége kiemelkedő a kitozán alapú immobilizált rendszerek között. Az immobilizálás segítségével nem tartható meg a szabad sejtek nagy adszopciós képessége, vagyis a szabad sejtek és az immobilizáló ágens teljes adszorpciós képességének egy része kihasználatlan marad. Egyes szerzők [87, 109] nagyobb, gyöngyökbe zárt *S. platensis-maxima* koncentrációval dolgoztak, azonban a saját tapasztalataim alapján ez nem lehetséges az algasejtek oldatba kerülése nélkül. A szakirodalom ígéretesnek tartja a kitozánban való immobilizálást a fémek eltávolításában [91], a vizsgálatok ezt csak a Zn^{2+} esetében igazolták.

A mérési eredmények alapján az immobilizálással, valóban elkerülhetők a szabad sejtek használatából fakadó hátrányok. Az immobilizáló ágens azonban az esetek egy részében bezárja a *S. platensis-maxima* sejteket. A bezáróródással az adszorpció szempontjából hasznos felszín csökken és az adszorpcióban részt vevő felületi csoportok részben kötötté válnak. A biokatalitikus hatással rendelkező nehézfémionok adszorpciója a kitozán alapú rendszerben eltér, a biokatalitikus hatással nem rendelkező fémionokétól. A Cu^{2+}- és Zn^{2+}-ionok, valószínűleg a kis ionsugaruknak köszönhetően, kisebb pórusokba is be tudnak jutni, így nagyobb felületen képesek megkötődni, ez pedig megnövekedett adszorbeált mennyiséget eredményez. Így azonban főként fiziszorpcióval képesek csak kötődni, mert a már meglévő kovalens- és H-kötések megbontása ezen a módon nem lehetséges. Ez megerősíti azt a feltételezést, hogy a Zn^{2+}-ionok főként fizikai úton kötődnek a felületen.

Az áramlásos körülmények között végzett folyamatok modellezésére három modellt használtam (Thomas-, Yoon-Nelson-, „modified dose-response”- modellek, 10. és 11. táblázat). A lejátszódó folyamatok jellemzésére a Thomas-modell bizonyult a legalkalmasabbnak. Az alginát gélgyöngyökkel és az alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökkel töltött oszlopok esetében azonban mindhárom modell illeszkedése nagyon szoros volt a mérési pontokra. A modellek a maximálisan felvett nehézfémion mennyiségeket és az áttörési időket is nagy pontossággal jelzik. A kitozán gélgyöngyökkel és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökkel töltött oszlopok esetében a Yoon-Nelson-modell néhány esetben nem alkalmazható.

Az alginát gélgyöngyök regenerálására az első ciklus előtt vizes mosást (21. ábra), majd a további ciklusokban 0,005 M HCl-oldattal és vízzel történő mosást alkalmaztam a nagyobb hatékonyság elérése érdekében (12. táblázat). A gyöngyök legalább 5 ciklus során változatlan mennyiség felvételére képesek, állagromlás nélkül. Az alginát gyöngyök csak olyan rendszerekben használhatók, amelyek kétértékű kationokat tartalmaznak, nagyon kis kation koncentráció esetén (<2 mg/dm^3) a gyöngyök feloldódnak.

A kitozán gélgyöngyök regenerálására a legnagyobb hatékonyságú a minden ciklusban H_2SO_4-oldattal, majd vízzel történő lemosás (13. táblázat). A gyöngyök legalább 5 ciklus során változatlan mennyiség felvételére képesek, állagromlás nélkül. A kitozán gélgyöngyök kloridionokat tartalmazó oldatokban (pl. tengervíz) nem használhatók, mert feloldódnak.

7. Összefoglalás

A bioszorpciós folyamatok vizsgálata során különböző baktérium- és algasejtek (*Pseudomonas aeruginosa* PAO1, *Pseudomonas fluorescens* BME, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* D31 m3, *Chlorella vulgaris, Spirulina (Arthrospira) platensis-maxima*) adszorpciós képességét hasonlítottam össze nehézfémionokra. A legnagyobb adszorpciós kapacitással rendelkező *Spirulina (Arthrospira) platensis-maxima* sejtek immobilizálásával oszloptölteteket készítettem, amelyek jó hatékonysággal, kis előállítási költséggel és regenerálhatóan működtethetők.

A vizsgálatok első lépéseként meghatároztam azokat az optimális körülményeket, amelyek között az adszorpció nagy hatékonysággal játszódik le. Az 1 g/dm^3 bioszorbens koncentráció és a pH 5-6 tartomány több nehézfém (Pb-, Cd-, Cu- és Zn-ionok) eltávolításában minden vizsgált bioszorbens esetében nagy hatékonyságot biztosít. A bioszorpció szobahőmérsékleten is gyorsan lejátszódik, a hőmérséklet emelése nem kedvező, csökkenti az adszorbeált mennyiséget.

A bioszorbensként kiválasztott - környezeti tényezők változásával szembeni – nagy tűrőképességgel rendelkező mikroorganizmusok közül a *Spirulina platensis-maxima* kékalgák rendelkeznek a legkiemelkedőbb adszorpciós kapacitással. A *Chlorella vulgaris* zöldalgasejtek adszorpciós kapacitása nehézfémekre nézve kisebb. A baktériumtörzsek közül a *Pseudomonas* sejtek képesek nagyobb nehézfémmennyiségek megkötésére, az *Escherichia* törzsek adszorpciós kapacitása elmarad a többi vizsgált mikroorganizmus mögött.

Gélgyöngyökből oszloptölteteket készítettem alginátban és kitozánban immobilizált *Spirulina platensis-maxima* sejtek felhasználásával. Kitozánból stabil, ellenálló gélgyöngyöket készítettem. Áramlásos körülmények között összehasonlítottam az optimális összetételű gélgyöngyök és az immobilizáló ágensből készített gyöngyök adszorpciós kapacitását. Az eredmények szárazanyag tartalomra vonatkoztatott elemzése szerint az alginát gélgyöngyök rendelkeznek a legnagyobb Pb^{2+}, Cd^{2+} és Cu^{2+} adszorpciós hatékonysággal. A Zn^{2+}-ionokat a kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök a kitozánnál nagyobb, a szabad algasejteknél kisebb hatékonysággal kötik meg. A gélgyöngyök legalább 5 szorpciós cikluson keresztül híg ásványi savakkal regenerálhatók.

Megjelent közlemények

Az értekezés alapjául szolgáló publikációk

Anikó Kőnigné Péter, Béla Kocsis, Alizabeta Hegedüsova, Tímea Pernyeszi: Bioadsorption of lead(II) and cadmium(II) ions into the lyophilized cell surface of *Pseudomonas aeruginosa* in aqueous suspension
Acta Universitatis Sapientiae 3, 5-17, 2011

Anikó Kőnig-Péter, Béla Kocsis, Ferenc Kilár, Tímea Pernyeszi: Bioadsorption characteristics of *Pseudomonas aeruginosa* PAOI
Journal of the Serbian Chemical Society 79(4), 495-508, 2014 IF: 0,889

Anikó Kőnig-Péter, Ferenc Kilár, Attila Felinger, Tímea Pernyeszi: Biosorption characteristics of *Spirulina* and *Chlorella* cells to accumulate heavy metals
Journal of the Serbian Chemical Society, Paper 5988-EC, 2014 IF: 0,889

Anikó Kőnig-Péter, Csaba Csudai, Attila Felinger, Ferenc Kilár, Tímea Pernyeszi: Potential of various biosorbents for Zn(II) removal
Water, Air, & Soil Pollution 225(9), Paper 2089, 2014 IF: 1,685

Krisztina Honfi, Katalin Tálos, **Anikó Kőnig-Péter**, Ferenc Kilár, Tímea Pernyeszi: Copper(II) and phenol biosorption by surface treated Candida tropicalis cells in aqueous suspension
Water, Air, & Soil Pollution 10: Paper WATE-D-14-00877R1, 2014 IF: 1,685

Az értekezés témájában készült nem referált konferencia absztraktok

Anikó Kőnig-Péter, Béla Kocsis, Tímea Pernyeszi: Bioadsorption of lead(II) and cadmium(II) by Pseudomonas aeruginosa biomass in aqueous suspension
VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Kolozsvár, Románia, 2011.03.24-27. Konferencia Kiadvány, p. 854.

Kőnig-Péter Anikó, Kocsis Béla, Pernyeszi Tímea: Ólom- és kadmium ionok bioadszorpciója *Pseudomonas aeruginosa* sejtek vizes szuszpenziójában
X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia: A környezetvédelem és az élelmiszerminőség aktuális kérdései, Sümeg, Magyarország, 2011.10.05-07. Book of Abstracts, p. 32.

Anikó Kőnig-Péter, Tímea Pernyeszi: Biosorption of heavy metal ions by liophilized cells of *Pseudomonas* species
MSB 2012 27th International Symposium On Microscale Bioseparations and Analysis, Genf, 2012. 02. 12-15. Book of Abstracts, p. 132.

Anikó Péter, Béla Kocsis, Tímea Pernyeszi: Bioadsorption of lead(II) and cadmium(II) ions onto the lyophilized cell surface of *Pseudomonas fluorescens* in aqueous suspension
VIII. Kárpát-Medencei Környezettudományi Konferencia, Veszprém, 2012. 04. 18-21. Konferencia kiadvány, p. 532.

Farkas Viktor, Tálos Katalin, **Kőnig-Péter Anikó**, Honfi Krisztina, Pernyeszi Tímea: Bioszorpciós folyamatok
Első Környezetkémiai Szimpózium, Mátraháza, 2012. Konferencia kiadvány, p. 22.

Anikó Kőnig-Péter, Tímea Pernyeszi: Comparison of biosorption processes by bacterial and algal cells
CECE 2013 10th International Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis, Pécs, 2013. 04. 25-27. Program and Abstract Book, p. 4.

Kőnig-Péter Anikó, Kilár Ferenc, Pernyeszi Tímea: Bioszorpciós folyamatok összehasonlítása baktérium- és algasejtekben, 320-328.
IX. Kárpát-Medencei Környezettudományi Konferencia, Miskolc, 2013.06. 13-15. Konferencia kiadvány, p. 573.

Anikó Kőnig-Péter, Krisztina Honfi, Viktória Poór, Attila Felinger, Ferenc Kilár, Tímea Pernyeszi: Dynamic sorption studies: Development of a coloumn packing biomaterial
9th Balaton Sympozium On High Performance Separation Methods, Siófok, 2013. 09. 4-6. Book of Abstracts, p. 104.

Tímea Pernyeszi, Viktor Farkas, Krisztina Honfi, **Anikó Kőnig-Péter**, Ibolya Kiss, Attila Felinger, Ferenc Kilár: Development of a column packing biomaterial using microbial cells for dynamic sorption study
20th International Symposium on Electro- and Liquid Phase-Separation Techniques (ITP2013), Puerto de la Cruz, Spanyolország, 2013.10.06-09. Book of Abstracts, p. 225.

Anikó Kőnig-Péter, Csaba Csudai, Attila Felinger, Ferenc Kilár, Tímea Pernyeszi: Dynamic sorption studies: Immobilization of *Spirulina platensis* cells
30th International Symposium on Microscale Bioseparations, Pécs, Magyarország, 2014.04.27-05.01. Book of Abstracts, p. 36.

Kőnig-Péter Anikó, Csudai Csaba, Pernyeszi Tímea: Nehézfém bioszorpció mikroorganizmusokon
Harmadik Környezetkémiai Szimpózium, Lajosmizse, Magyarország, 2014.10.09-10. Konferencia kiadvány, p. 12.

Az értekezés témáján kívül készült tudományos közlemények

Anikó Péter, Tímea Dergez, Ibolya Kiss, Ferenc Kilár: Fast GC-MS method for quantification of gammabutyrolactone in biological matrices
Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia LVIII, 2, 87 – 92, 201 IF: 0,136

Anikó Péter, Gabriella Dósa: Detection of phenoloids in some Hungarian *Inula* and *Centaurea* species
Acta Botanica Hungarica 44, 129-135, 2002

Az értekezés témáján kívül készült nem referált konferencia absztraktok

Anikó Kőnig-Péter, Melinda Rezeli, Ferenc Kilár: Detection of Quorum sensing molecules by CE and CZE-MS
7th International Symposium and Summer School on Bioanalysis, Pécs, Magyarország, 2007.06.10-15. Program and Abstract Book, p. 40.

Tímea Dergez, **Anikó Kőnig-Péter**, Melinda Rezeli, Viktória Poór, Ferenc Kilár: Detection of Quorum sensing molecules by GC-MS and CE-MS
7th Balaton Symposium On High-Performance Separation Methods, Siófok, 2007.09.05-07. Book of Abstracts, p. 92.

Anikó Kőnig-Péter, Tímea Dergez, Ferenc Kilár: Rapid and simple method for extraction and detection of gamma-butyrolactone
9th International Symposium on Instrumental Analysis, Pécs, 2008.06.29-07.02. Program and Abstract Book, p. 45.

Anikó Kőnig-Péter, Tímea Dergez, Nelli Farkas, Ferenc Kilár, Béla Kocsis: Tyrosol is autoinducer molecule by Saccharomyces cerevisiae
8th Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods and 15th International Symposium on Separation Sciences, Siófok, 2009.09.02-04. Book of Abstracts, p. 123.

Ferenc Kilár, Dávid Szabó, Péter Buzási, Nelli Farkas, **Anikó Kőnig-Péter**, Béla Kocsis: Cell electrophoresis
8th Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods and 15th International Symposium on Separation Sciences, Siófok, 2009.09.02-04. Book of Abstracts, p. 106.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok mindazoknak, akik segítségemre voltak a munkám során. Hálával tartozom az Analitikai és Környezeti Kémia Tanszék tanszékvezetőjének: **Prof. Dr. Kilár Ferenc** egyetemi tanárnak és **Dr. Pernyeszi Tímea** egyetemi adjunktusnak, egyben témavezetőmnek, hogy lehetővé tették számomra a dolgozat megírásához szükséges kutatások elvégezését, a kutatási eszközök és a tanszéki könyvtár használatát. Külön megköszönöm, a szakirodalom ajánlásában, témavezetésben és a dolgozat megírásában adott tanácsaikat.

E munka nem jöhetett volna létre **Dr. Kocsis Béla** mikrobiológiában való irányítása és gondoskodó felügyelete nélkül.

Köszönettel tartozom **Prof. Dr. Felinger Attilá**nak a mérési körülmények optimalizálásában és az eredmények feldolgozásában nyújtott segítségéért.

Ugyancsak megköszönöm **Csudai Csaba** PhD hallgatónak a sok közösen végzett munkát. **Bős Tamás**nak és **Dr. Kocsis Béláné** Erikának a labormunkában nyújtott segítségét, türelmét és jó tanácsait. Hálás köszönettel tartozom **Dr. Dergez Tímeá**nak a közösen végzett munkáért, a szakirodalom tanulmányozásában és a dolgozat formába öntésében nyújtott segítségéért.

Végül, de nem utolsósorban megköszönöm családomnak, hogy végig mellettem álltak és támogattak a munka során.

Ábrajegyzék

1. ábra *Pseudomonas aeruginosa*, elektronmikroszkópos felvétel……15
2. ábra *Pseudomonas fluorescens*, elektronmikroszkópos felvétel……....16
3. ábra *Escherichia coli*, elektronmikroszkópos felvétel……...16
4. ábra *Chlorella vulgaris* mikroszkópos képe……...16
5. ábra *Spirulina platensis* mikroszkópos képe……..17
6. ábra Az áramlásos rendszer sematikus ábrája…….....38
7. ábra Zéta-potenciál értékek *P. aeruginosa, P. fluorescens, E. coli, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek vizes szuszpenziójában……..……40
8. ábra A *P. aeruginosa, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek szuszpenziójában az áramlási potenciál változása a kémhatás függvényében……..……..……41
9. ábra Az áramlási potenciál változása a (**a**) *P. aeruginosa* és (**b**) *C. vulgaris* szuszpenzió esetében a tenzid fogyásának függvényében…….....42
10. ábra A specifikus felületi töltés változása a *P. aeruginosa, C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* szuszpenzió kémhatásának függvényében……..……43
11. ábra A *Pseudomons aeruginosa* baktérium FT-IR spektruma…….....43
12. ábra A *Chlorella vulgaris* zöldalga FT-IR spektruma……..44
13. ábra A *Spirulina platensis-maxima* kékalga FT-IR spektruma……...……..……..45
14. ábra Liofilizált (**a**) *P. aeruginosa* és *P. fluorescens*, (**b**) *C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* bioszorpciója a biomassza koncentráció függvényében…….....47
15. ábra A (a) *P. aeruginosa* (b) *P. fluorescens*, (c) *C. vulgaris* és (d) *S. platensis-maxima* sejtek által fajlagosan adszorbeált fémionok mennyisége különböző kémhatáson……...……..……48
16. ábra *P. aeruginosa*, Cd^{2+} bioszorpciójának hatékonysága a hőmérséklet függvényében….....50
17. ábra A *P. fluorescens* sejtek által fajlagosan adszorbeált Cd^{2+} mennyisége a hőmérséklet függvényében.....55
18. ábra Liofilizált és hővel elölt *P. aeruginosa* és *P. fluorescens* sejtek által fajlagosan adszorbeált Cu^{2+} mennyisége……..…..56
19. ábra Liofilizált és NaOH-oldattal kezelt *S. platensis-maxima* sejtek által fajlagosan adszorbeált Cu^{2+} mennyisége…….....57
20. ábra Alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által fajlagosan adszorbeált (a) Pb^{2+}, (b) Cd^{2+}, (c) Cu^{2+} és (d) Zn^{2+} mennyisége….....59
21. ábra Kezeletlen és desztillált vizes mosással előké ített alginát gélgyöngyök és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által fajlagosan adszorbeált Cu^{2+} mennyisége…….....60
22. ábra Alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyök által adszorbeált Cu^{2+} relatív koncentrációja az idő függvényében, különböző áramlási sebesség, oszlophossz és fémion koncentráció alkalmazásával……61
23. ábra A fémionok *P. aeruginosa, S. platensis-maxima* keverék, és *C. vulgaris* sejtek által fajlagosan adszorbeált mennyiségének változása a specifikus felületi töltés függvényében……..…….……..68
24. ábra A *P. fluorescens* sejtek Cd^{2+} adszorpciójának hőmérsékletfüggése, van't Hoff-féle ábrázolás…….....73
F1. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Pb^{2+} esetében……92
F2. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cd(II) esetében……..……...…93
F3. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát, alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* gélgyögyökön Cu(II) esetében……..……...…93
F4. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Zn(II) esetében……...…93
F5. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Pb^{2+} esetében……...94
F6. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cd(II) esetében……..……...94
F7. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cu(II) esetében……..94
F8. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Zn(II) esetében……...95

Irodalomjegyzék

[1] Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, Process Biochemistry, 40 (2005) 997-1026.
[2] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.
[3] J. Wase, C. Forster, Biosorbents for Metal Ions, Taylor & Francis Ltd., 2003.
[4] I. Kaur, A.K. Bhatnagar, Algae-dependent bioremediation of hazardous wastes, in: Elsevier Science, Biotransformations: Bioremediation Technology for Health and Environmental Protection, 2002.
[5] P. Lodeiro, B. Cordero, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E.S. de Vicente, Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, Bioresource Technology, 96 (2005) 1796-1803.
[6] A. Celekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt, An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on Spirulina platensis, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 123-129.
[7] L. Norton, K. Baskaran, T. McKenzie, Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids, Advances in Environmental Research, 8 (2004) 629-635.
[8] Kádár I., A talajok és növények nehézfém-tartalmának vizsgálata. Környezet- és Természetvédelmi Kutatások., A Környezet- és Területfejlesztési Minisztérium és az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete kiadványa, Budapest (1991) 104.
[9] K.P. Raven, R.H. Loeppert, Trace element composition of fertilizers and soil amendments, Journal of Environmental Quality, 26 (1997) 551-557.
[10] Kádár I., A Talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon, KTM-MTA TAKI, Budapest (1995) 371.
[11] J.R. Qiu, X.F. Guo, Q.Y. Cai, W. Liu, M.W. Zhang, Z.B. Wei, Q.T. Wu, Phytotreatment of sewage sludge contaminated by heavy metals and PAHs by co-planting *Sedum alfredii* and *Alocasia marorrhiza*, International Journal of Phytoremediation, 16 (2014) 1-13.
[12] B. Bíró, B. Morvai, A. Anton, Limits os sewage sludge depositions of Hungarian soils, funktioning of endosymbionts an phytoremediation possibilities, Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica (2004) 193-194.
[13] M.A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J.N. Sahu, B. Sengupta, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, Journal of Environmental Management, 92 (2011) 2355-2388.
[14] M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 4 (2011) 361-377.
[15] A. Fonyó, Principles of Medical Physiology, Medicina, Budapest, 2002.
[16] P. Atkins, L. Jones, Chemistry-Molecules, Matter and Change., W.H. Freemann and Company, New York (1999) 700.
[17] Simon L., Talajszennyeződés, talajtisztítás, GATE Mezőgazdasági Főiskolai Kar, GATE Mezőgazdasági Főiskolai Kar, 1998.
[18] L.E. de-Bashan, Y. Bashan, Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects, Bioresource Technology, 101 (2010) 1611-1627.
[19] R.D. Macnicol, P.H.T. Beckett, Critical tissue concentrations of potentially toxic elements, Plant and Soil, 85 (1985) 107-129.
[21] A.Z. Kovács, H. Scholz, S. Teichmann, J. Stefler, R.D. Fahr, G.v. Lengerken, Milk quantity and milk quality of several beef cattle breeds in different environmental conditions, in: 52nd Annual Meeting of the European Association for Animal Production, Section of Cattle Production, Budapest, 2001.
[22] M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H.R. Kermani, Removal of lead,

cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 322-327.
[23] Anna L., Középesy Sz., Kovács K., Rudnai P., COPHES és DEMOCOPHES, két Európai Uniós testvérprojekt, Összefoglaló, in: A Magyar Higiénikusok Társasága XL. Vándorgyűlése, Országos Környezetegészségügyi Intézet, 2011.
[25] Nagy A., Cserny T., F. Elbaz-Poulichet, Szennyezett-e nyomelemekkel a Zala - Kis-Balaton - Keszthelyi-öböl víz-üledék rendszere?, A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 2005 (2007) 149-165.
[26] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 616-645.
[27] V. Martinez, M. Martinez, K. Reategui, M. Escobar, Cu (II), Cd (II) and Zn (II) adsorption by the Cuare Mangrove Peat, Falcon State, in different degrees of artificial maturation, Revista Tecnica De La Facultad De Ingenieria Universidad Del Zulia, 35 (2012) 91-97.
[28] L. Bulgariu, D. Bulgariu, M. Macoveanu, Characteristics of sorption of uncomplexed and complexed Pb(II) from aqueous solutions onto peat, Chemical Papers, 66 (2012) 239-247.
[29] E.S. Asapo, C.A. Coles, Peat Characterization and Uptake of Nickel (II) and Cobalt (II) in a Saprist Peat Column, Adsorption Science & Technology, 30 (2012) 369-381.
[30] X.D. Dong, C. Wang, H. Li, M. Wu, S.H. Liao, D. Zhang, B. Pan, The sorption of heavy metals on thermally treated sediments with high organic matter content, Bioresource Technology, 160 (2014) 123-128.
[31] M. Uchimiya, D.I. Bannon, L.H. Wartelle, Retention of Heavy Metals by Carboxyl Functional Groups of Biochars in Small Arms Range Soil, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60 (2012) 1798-1809.
[32] T. Viraraghavan, F.D. Alfaro, Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite, Journal of Hazardous Materials, 57 (1998) 59-70.
[33] Mikita V., Tőzegen végbemenő nehézfém adszorpció jellemzői, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat (2011) 357-362.
[34] Szántó J., Metal ion removal by peat in multicomponent solution sytem, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat (2011) 325-330.
[35] S.S. Fong, M. Mohamed, Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia, Organic Geochemistry, 38 (2007) 967-976.
[36] M. Uchimiya, S. Chang, K.T. Klasson, Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups, Journal of Hazardous Materials, 190 (2011) 432-441.
[38] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon - Study of sorption behaviour through characterization and kinetics, Chemical Engineering and Processing, 47 (2008) 1275-1286.
[39] Vermes L., Vízgazdálkodás-mezőgazdász-, kertész-, tájépítész- és erdőmérnök-hallgatók részére, in, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, 1997.
[41] Barótfi L., Környezettechnika, Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2000.
[42] S.V. Gokhale, K.K. Jyoti, S.S. Lele, Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/*Chlorella vulgaris* biomass, Bioresource Technology, 99 (2008) 3600-3608.
[43] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, 26 (2008) 266-291.
[44] F. Veglio, F. Beolchini, Removal of metals by biosorption: A review, Hydrometallurgy, 44 (1997) 301-316.
[45] Ádám É., Mikrobiológia, Semmelweis Kiadó, Budapest, 2006.
[46] Ádám É., Kis K. T., Algológiai Praktikum, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2004.

[47] M.M. Areco, L. Saleh-Medina, M.A. Trinelli, J.L. Marco-Brown, M.D. Afonso, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead *Avena fatua* biomass and the effect of these metals on their growth, Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 110 (2013) 305-312.
[48] L. Fang, C. Zhou, P. Cai, W. Chen, X. Rong, K. Dai, W. Liang, J.-D. Gu, Q. Huang, Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*, Journal of Hazardous Materials, 190 (2011) 810-815.
[49] B. Volesky, Z.R. Holan, Biosorption of heavy-metals, Biotechnology Progress, 11 (1995) 235-250.
[50] L.R. Drake, S. Lin, G.D. Rayson, P.J. Jackson, Chemical modification and metal binding studies of *Datura innoxia*, Environmental Science & Technology, 30 (1996) 110-114.
[51] S. Lin, L.R. Drake, G.D. Rayson, Affinity distributions of lead ion binding to an immobilized biomaterial derived from cultured cells of Datura innoxia, Advances in Environmental Research, 6 (2002) 523-532.
[52] W. Jiang, A. Saxena, B. Song, B.B. Ward, T.J. Beveridge, S.C.B. Myneni, Elucidation of functional groups on gram-positive and gram-negative bacterial surfaces using infrared spectroscopy, Langmuir, 20 (2004) 11433-11442.
[53] K. Chojnacka, A. Chojnacki, H. Gorecka, Biosorption of Cr^{3+}, Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, Chemosphere, 59 (2005) 75-84.
[54] N. Kuyucak, B. Volesky, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, Biotechnology Letters, 10 (1988) 137-142.
[55] Z. Aksu, Y. Sag, T. Kutsal, The biosorption of copper(II) by *C-vulgaris* and *Z-ramigera*, Environmental Technology, 13 (1992) 579-586.
[56] W. Plazinski, Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics, Advances in Colloid and Interface Science, 197 (2013) 58-67.
[57] J.P.S. Cabral, Selective binding of metal-ions to *Pseudomonas-syringae* cells, Microbios, 71 (1992) 47-53.
[58] G.C. Donmez, Z. Aksu, A. Ozturk, T. Kutsal, A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, Process Biochemistry, 34 (1999) 885-892.
[59] Z. Aksu, G. Egretli, T. Kutsal, A comparative study for the biosorption characteristics of chromium(VI) on Ca-alginate, agarose and immobilized *C-vulgaris* in a continuous packed bed column, Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 34 (1999) 295-316.
[60] J.A. Scott, S.J. Palmer, Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption, Applied Microbiology and Biotechnology, 33 (1990) 221-225.
[61] A. PenalozaVazquez, S.P. Kidambi, A.M. Chakrabarty, C.L. Bender, Characterization of the alginate biosynthetic gene cluster in *Pseudomonas syringae* pv *syringae*, Journal of Bacteriology, 179 (1997) 4464-4472.
[62] G. Sposito, Trace-metals in contaminated waters, Environmental Science & Technology, 15 (1981) 396-403.
[63] G. Sposito, F.T. Bingham, Computer modeling of trace-metal speciation in soil solutions - correlation with trace-metal uptake by higher-plants, Journal of Plant Nutrition, 3 (1981) 35-49.
[64] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of heavy-metals and other cations from waste-water using zeolites, Separation Science and Technology, 25 (1990) 1555-1569.
[65] R. Pardo, M. Herguedas, E. Barrado, M. Vega, Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas Putida*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376 (2003) 26-32.
[66] R.M.P. Silva, A.A. Rodriguez, J. De Oca, D.C. Moreno, Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum, Bioresource Technology, 100 (2009) 1533-1538.
[67] P. Sar, S.K. Kazy, R.K. Asthana, S.P. Singh, Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*, International Biodeterioration & Biodegradation, 44 (1999) 101-110.

[68] F.A. Abu Al-Rub, M.H. El-Naas, F. Benyahia, I. Ashour, Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells, Process Biochemistry, 39 (2004) 1767-1773.
[69] K. Chojnacka, A. Chojnacki, H. Gorecka, Trace element removal by *Spirulina* sp from copper smelter and refinery effluents, Hydrometallurgy, 73 (2004) 147-153.
[70] N. Mallick, L.C. Rai, Removal of inorganic-ions from wastewaters by immobilized microalgae, World Journal of Microbiology & Biotechnology, 10 (1994) 439-443.
[71] R.M. Gabr, S.H.A. Hassan, A.A.M. Shoreit, Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a, International Biodeterioration & Biodegradation, 62 (2008) 195-203.
[72] A. Kőnig-Péter, B. Kocsis, F. Kilár, T. Pernyeszi, Bioadsorption characteristics of *Pseudomonas aeruginosa* PAO1, Journal of Serbian Chemical Society (2013) 1-19.
[73] A. Malik, A. Aleem, Incidence of metal and antibiotic resistance in *Pseudomonas* spp. from the river water, agricultural soil irrigated with wastewater and groundwater, Environmental Monitoring and Assessment, 178 (2011) 293-308.
[74] R.K. Kermanshahi, M. Kazemi, E.H. Dehkordi, F. Payami, The study of influence of some physicochemical agents in resistance pattern of *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*, Jundishapur Journal of Microbiology, 4 (2011) 239-247.
[76] B. Debelius, J.M. Forja, A. DelValls, L.M. Lubian, Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae, Ecotoxicology and Environmental Safety, 72 (2009) 1503-1513.
[77] K.L. Wilde, J.L. Stauber, S.J. Markich, N.M. Franklin, P.L. Brown, The effect of pH on the uptake and toxicity of copper and zinc in a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp.), Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 51 (2006) 174-185.
[78] S.K. Mehta, J.P. Gaur, Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*, Ecological Engineering, 18 (2001) 1-13.
[79] Y.S. Zhang, W.G. Liu, M. Xu, F. Zheng, M.J. Zhao, Study of the mechanisms of Cu^{2+} biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass, Journal of Hazardous Materials, 178 (2010) 1085-1093.
[80] V. Farkas, A. Hegedusova, S. Jakabova, C. Majdik, T. Pernyeszi, The effect of cell surface treatment on lead(II) bioadsorption by *Phanerochaete chrysosporium*, Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, 56 (2011) 65-74.
[81] E. Gurisik, M.Y. Arica, S. Bektas, O. Genc, Comparison of the heavy metal biosorption capacity of active, heat-inactivated and NaOH-treated *Phanerochaete chrysosporium* biosorbents, Engineering in Life Sciences, 4 (2004) 86-89.
[82] V. Farkas, A. Felinger, A. Hegedűsova, I. Dékány, T. Pernyeszi, Comparative study of kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 103 (2013) 381-390.
[83] M.F. Ahmad, S. Haydar, T.A. Quraishi, Enhancement of biosorption of zinc ions from aqueous solution by immobilized *Candida utilis* and *Candida tropicalis* cells, International Biodeterioration & Biodegradation, 83 (2013) 119-128.
[84] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*, Chemical Engineering and Processing, 46 (2007) 1020-1029.
[85] N. Mallick, Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: A review, Biometals, 15 (2002) 377-390.
[86] N. Rangsayatorn, P. Pokethitiyook, E.S. Upatham, G.R. Lanza, Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, Environment International, 30 (2004) 57-63.
[87] R. Vannela, S.K. Verma, Cu^{2+} Removal and recovery by SpiSORB: batch stirred and up-flow packed bed columnar reactor systems, Bioprocess and Biosystems Engineering, 29 (2006) 7-17.

[88] Z. Aksu, G. Egretli, T. Kutsal, A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C-vulgaris* in a packed-bed column, Process Biochemistry, 33 (1998) 393-400.
[89] I. Moreno-Garrido, Microalgae immobilization: Current techniques and uses, Bioresource Technology, 99 (2008) 3949-3964.
[90] M.Y. Arica, C. Arpa, A. Ergene, G. Bayramoglu, O. Genc, Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*, Carbohydrate Polymers, 52 (2003) 167-174.
[91] V.M. Kaya, G. Picard, Stability of chitosan gel as entrapment matrix of viable *Scenedesmus bicellularis* cells immobilized on screens for tertiary treatment of wastewater, Bioresource Technology, 56 (1996) 147-155.
[92] S. Fierro, M.D.P. Sanchez-Saavedra, C. Copalcua, Nitrate and phosphate removal by chitosan immobilized Scenedesmus, Bioresource Technology, 99 (2008) 1274-1279.
[93] B. Aguilar-May, M.D. Sanchez-Saavedra, Growth and removal of nitrogen and phosphorus by free-living and chitosan-immobilized cells of the marine cyanobacterium *Synechococcus elongatus*, Journal of Applied Phycology, 21 (2009) 353-360.
[94] F.A.A. Al-Rub, M.H. El-Naas, I. Ashour, M. Al-Marzouqi, Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions, Process Biochemistry, 41 (2006) 457-464.
[95] Z. Aksu, Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C-vulgaris* in a batch system: effect of temperature, Separation and Purification Technology, 21 (2001) 285-294.
[96] Y.M. Lu, E. Wilkins, Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate, Journal of Hazardous Materials, 49 (1996) 165-179.
[97] K. Vijayaraghavan, D. Prabu, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, Journal of Hazardous Materials, 137 (2006) 558-564.
[98] I. Moreno-Garrido, O. Campana, L.M. Lubian, J. Blasco, Calcium alginate immobilized marine microalgae: Experiments on growth and short-term heavy metal accumulation, Marine Pollution Bulletin, 51 (2005) 823-829.
[99] M.T. Cabrita, J. Raimundo, P. Pereira, C. Vale, Optimizing alginate beads for the immobilisation of *Phaeodactylum tricornutum* in estuarine waters, Marine Environmental Research, 87-88 (2013) 37-43.
[100] B.A. Faafeng, E. Vandonk, S.T. Kallqvist, In-situ measurement of algal growth-potential in aquatic ecosystems by immobilized algae, Journal of Applied Phycology, 6 (1994) 301-308.
[101] S.K. Kazy, P. Sar, S.P. Singh, A.K. Sen, S.F. D'Souza, Extracellular polysaccharides of a copper-sensitive and a copper-resistant *Pseudomonas aeruginosa* strain: synthesis, chemical nature and copper binding, World Journal of Microbiology & Biotechnology, 18 (2002) 583-588.
[102] X. Han, Y.S. Wong, M.H. Wong, N.F.Y. Tam, Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 65-72.
[103] Y.Y. Tang, H.F. Lu, H.Y. Lin, Y.C. Shih, D.F. Hwang, Multiclass analysis of 23 veterinary drugs in milk by ultraperformance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 881-82 (2012) 12-19.
[104] C. Solisio, A. Lodi, P. Torre, A. Converti, M. Del Borghi, Copper removal by dry and re-hydrated biomass of *Spirulina platensis*, Bioresource Technology, 97 (2006) 1756-1760.
[105] Barna D., Gyevi Nagy L., Tasi Gy., Linearizálni vagy nem linearizálni: paraméterek hibaterjedésének analitikus és numerikus számítása, in: Magyar Kémikusok Lapja, Vegyipar és Kémiatudomány, (2011) 383-388.
[106] László K., Horváth G., Felületek fizikai kémiája, Typotex Kiadó, BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, 2011.

[107] S. Schiewer, M.H. Wong, Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae, Chemosphere, 41 (2000) 271-282.
[108] N. Rangsayatorn, E.S. Upatham, M. Kruatrachue, P. Pokethitiyook, G.R. Lanza, Phytoremediation potential of *Spirulina (Arthrospira) platensis*: biosorption and toxicity studies of cadmium, Environmental Pollution, 119 (2002) 45-53.
[109] S.V. Gokhale, K.K. Jyoti, S.S. Lele, Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column, Journal of Hazardous Materials, 170 (2009) 735-743.

Internetes források jegyzéke

[20] L. Tömösy, Víztisztaságvédelem - Szennyvíztisztítás, in: http://www.vegyelgep.bme.hu/main.php?folderID=843 (2014. augusztus)
[24] Fenntartható mezőgazdasági rendszerek és környezettechnológia, in: http://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tamop425/0032_fenntarthato_mg_rendszerek_es_kornyezettechnologia/ch13.html, Szaktudás Kiadó Ház ZRt., 2008. (2014. augusztus)
[37] Használt fémmegmunkálási folyadékok kezelése, in: http://www.omikk.bme.hu/collections/mgi_fulltext/kornyezet/2006/07/0709.pdf (2014. augusztus)
[40] Zs. László, S. Beszédes, Élelmiszeripari környezetgazdálkodás, in: http://www.muszeroldal.hu/measurenotes/kornygazd.pdf, (2014. augusztus)
[75] Á. Pálfi, in: http://www.omikk.bme.hu/collections/mgi_fulltext/kornyezet/2003/02/0204.pdf. (2014 augusztus)

Ábrák forrásai

9.oldal, 1.ábra: http://www.nasa.gov/centers/ames/news/2013/bacteria-sent-into-space.html (2014. augusztus)
9.oldal, 2.ábra: http://microbiologyglossary.wikispaces.com/Pseudomonas+fluorescens (2014. augusztus)
10. oldal, 3.ábra: http://www.jacksonvillepersonalinjurylawyerblog.com/food-poisoning/e-coli/ (2014. augusztus)
10.oldal, 4.ábra: http://botany.natur.cuni.cz/algo/CAUP/H1998_Chlorella_vulgaris.htm (2014. augusztus)
10.oldal, 5.ábra: http://bioweb.uwlax.edu/bio203/2011/fedor_kara/references.htm (2014. augusztus)

Függelék

F1. táblázat A különböző pH-n meghatározott specifikus felületi töltés értékek *P. aeruginosa, C.vulgaris, S. platensis-maxima* sejtek esetében

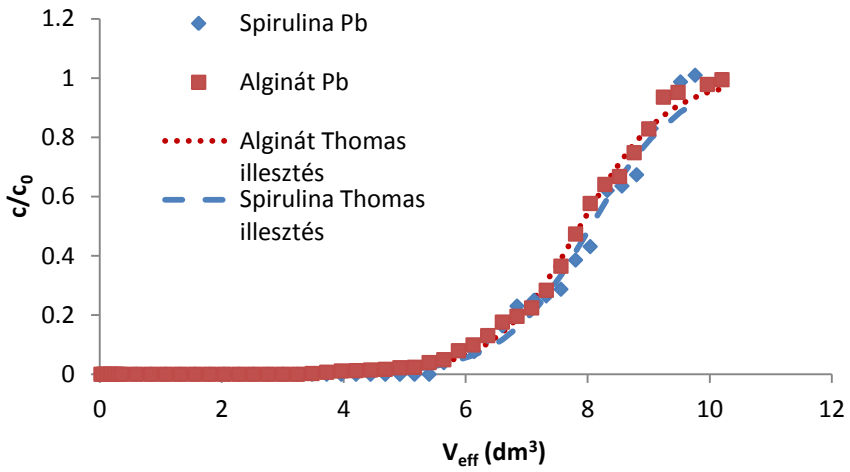
pH	$V_{tenzidoldat}$ (cm^3)	Specifikus felületi töltés ($mekv/100g$)		
		P. aeruginosa	***C.vulgaris***	***S. plat.-max.***
4,15	2,3	342	31,6	60,3
5,22	3,4	430	46,7	258
5,78	5,8	436	79,6	282
6,87	6,6	573	90,6	291
8,41	7,2	590	98,8	288

F2. táblázat A vizsgált mikroorganizmusok által fajlagosan adszorbeált nehézfémionok mennyisége

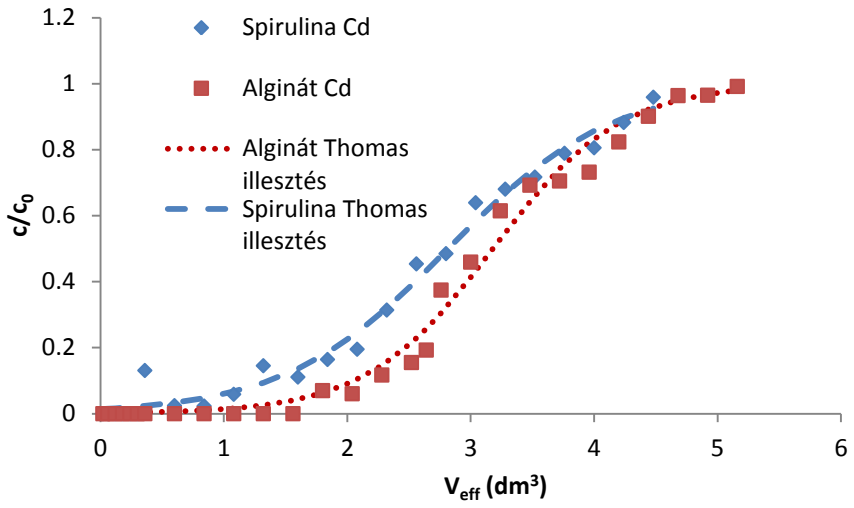
Mikroorganizmusok		**Maximálisan adszorbeált mennyiség** mg/g			
	pH	**Pb(II)**	**Cd(II)**	**Cu(II)**	**Zn(II)**
P. aeruginosa	3	33,3±1,1	26,9±1,3	27,3±0,6	41,9±0,4
	4	45,2±1,7	38,0±0,9	32,9±0,4	42,3±0,8
	5	48,5±1,7	38,6±1,3	34,2±0,8	42,4±0,3
	6	46,3±1,3	38,5±1,0	35,2±0,3	43,4±0,3
	7	43,6±1,6	38,7±1,0	-	-
	8	41,7±1,1	39,9±1,2	-	-
P. fluorescens	3	11,0±0,6	44,5±0,3	24,6±0,3	39,3±0,9
	4	44,8±0,4	48,0±1,1	32,3±1,0	40,9±1,3
	5	33,3±0,8	46,1±0,9	32,7±0,8	41,2±1,0
	6	29,7±0,3	46,5±0,6	34,6±0,6	39,1±1,0
	7	22,7±1,9	48,5±0,6	-	-
	8	20,0±0,7	48,6±0,8	-	-
C. vulgaris	3	31,6±0,4	25,3±0,3	21,6±0,5	30,5±0,6
	4	37,5±0,4	32,3±0,3	32,3±0,5	35,2±0,6
	5	39,0±0,4	33,0±0,5	33,0±0,3	38,2±0,8
	6	38,6±0,9	32,3±0,1	32,3±0,6	40,3±1,3
	7	40,5±1,3	32,3±0,9	-	-
	8	40,1±1,9	32,3±0,6	-	-
S. plat.-max.	3	28,1±0,6	42,0±0,4	35,5±0,4	32,5±0,6
	4	41,6±1,0	41,5±0,3	36,3±0,2	34,5±1,4
	5	47,5±0,2	44,5±0,7	39,3±1,2	38,4±1,7
	6	45,3±0,1	43,0±0,4	39,5±0,3	40,3±0,6
	7	44,4±1,4	45,5±0,4	-	-
	8	46,1±1,5	45,5±0,4	-	-

F3. táblázat Langmuir-Freundlich-modell segítségével meghatározott adszorpciós állandók *P. aeruginosa*, *P. fluorescens*, *E. coli*, *E. coli* D31, *C. vulgaris* és *S. platensis-maxima* sejtek esetében.

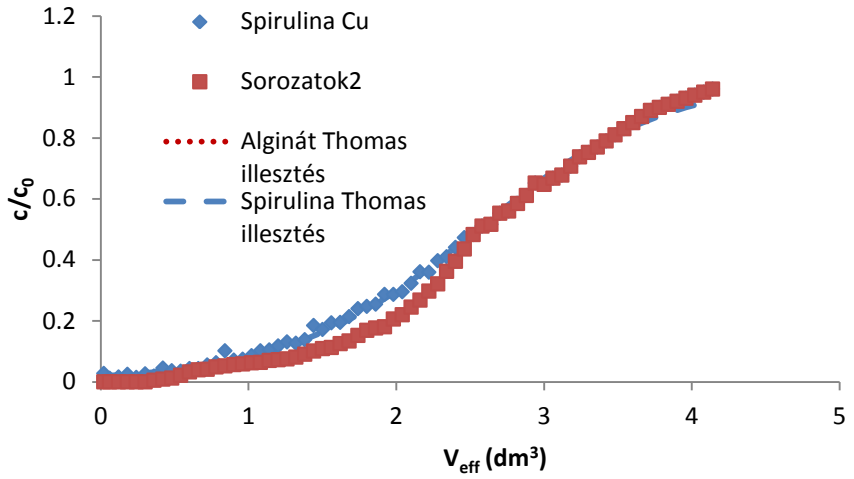
Bioszorbens/Fém		**Langmuir-Freundlich-modell**			
		q_{max} (mg/g)	b_{LF}	n_{LF}	R^2
P. aeruginosa	**Pb**	152	0,03	3,9	0,94
	Cd	353	0,03	0,5	0,97
	Cu	39	0,09	1,3	0,99
	Zn	128	0,001	1,6	0,99
P. fluorescens	**Pb**	93	0,0001	6,4	0,96
	Cd	170	0,02	0,8	0,99
	Cu	27	0,04	2,1	0,96
	Zn	103	0,006	1,2	0,96
E. coli	**Pb**	68	0,03	1,3	0,95
	Cd	166	0,04	0,5	0,99
	Cu	456	0,04	0,4	0,95
	Zn	18	0,0001	2,9	0,99
E. coli D31	**Pb**	75	0,0001	2,5	0,99
	Cd	64	0,03	0,6	0,97
	Cu	94	0,2	1,1	0,98
	Zn	287	0,0005	2,0	0,99
S. plat.-max.	**Pb**	411	0,04	1,3	0,96
	Cd	390	0,002	0,72	0,98
	Cu	500	0,005	0,76	0,99
	Zn	178	0,03	1,0	0,96
C. vulgaris	**Pb**	168	0,0005	1,7	0,99
	Cd	466	0,002	0,9	0,99
	Cu	179	0,006	1,2	0,98
	Zn	144	0,01	1,4	0,93



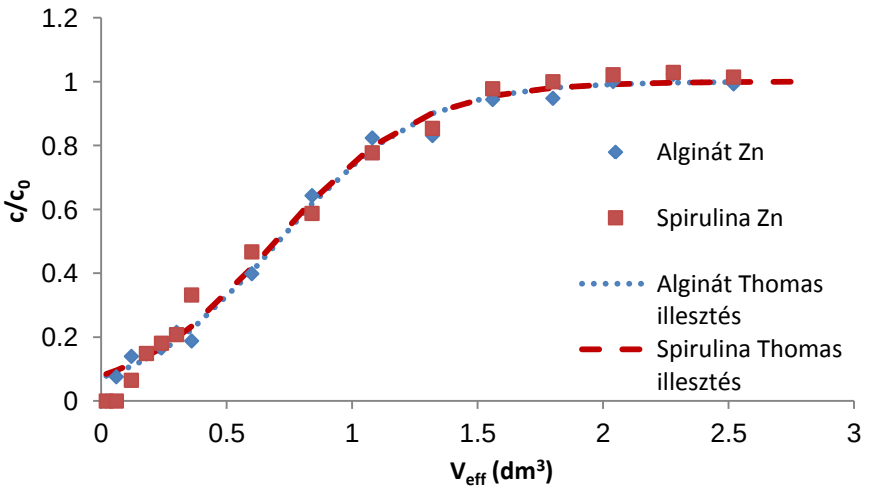
F1. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Pb^{2+} esetében



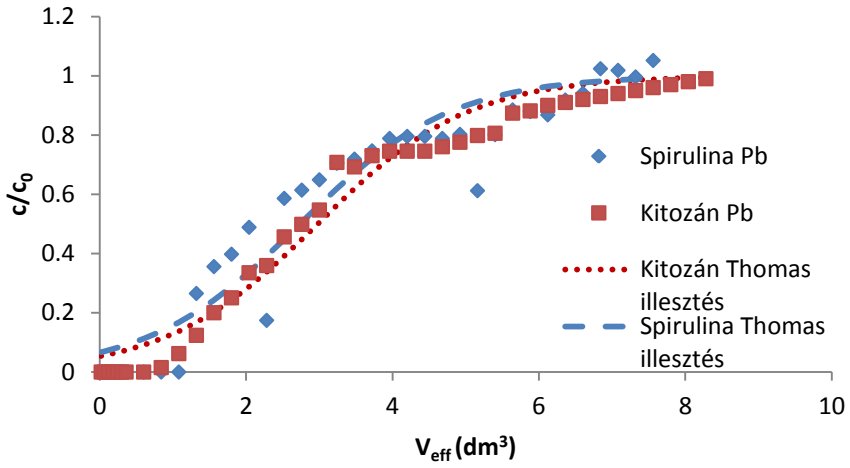
F2. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cd^{2+} esetében



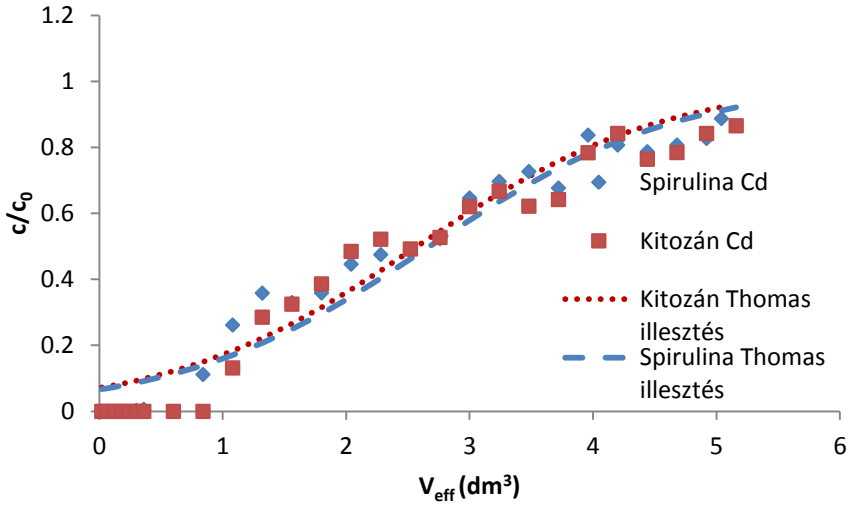
F3. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cu^{2+} esetében



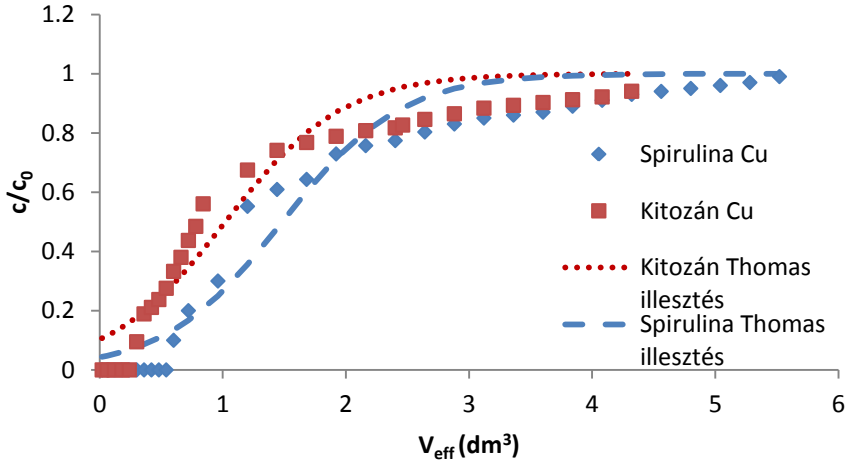
F4. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi alginát gélgyöngyökön és alginátban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Zn^{2+} esetében



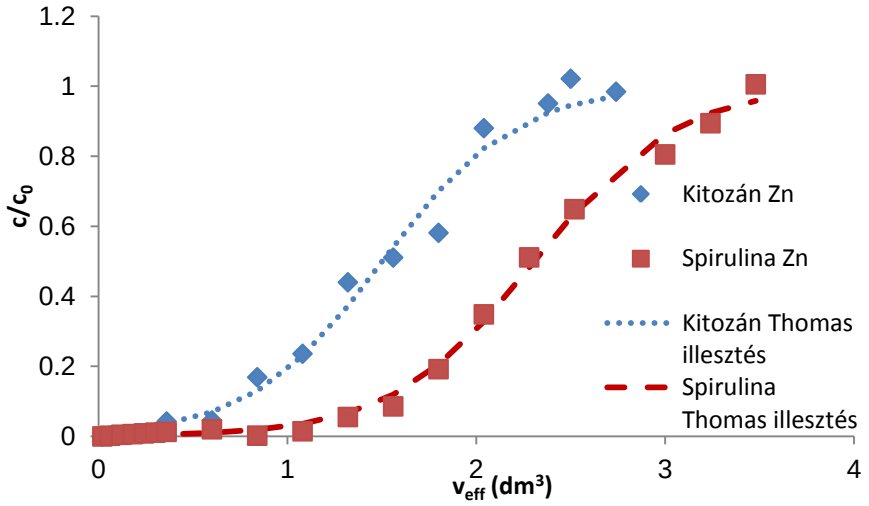
F5. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Pb^{2+} esetében



F6. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cd^{2+} esetében



F7. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Cu^{2+} esetében



F8. ábra A Thomas-modell mérési pontokra illesztett áttörési görbéi kitozán gélgyöngyökön és kitozánban immobilizált *S. platensis-maxima* sejteket tartalmazó gélgyöngyökön Zn^{2+} esetében