

**Andrzej KŁOS, Małgorzata RAJFUR, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA
Paweł KREMS, Dominik JERZ**

Uniwersytet Opolski, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole
e-mail: aklos@uni.opole.pl, mrajfur@o2.pl

Wpływ CaCl_2 na sorpcję metali ciężkich w biomasie

Zbadano w warunkach laboratoryjnych wpływ chlorku wapnia na sorpcję wybranych kationów metali ciężkich: Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} w biomasie porostów *Hypogymnia physodes*, mchów *Pleurozium schreberi*, glonów słodkowodnych *Spirogyra* sp., glonów morskich *Palmaria palmata* oraz makrofitów *Elodea canadensis* L. Wykazano różne właściwości sorpcyjne biomasy, powodujące m.in. zmiany pH roztworów podczas procesu sorpcji. Wskazano na zmiany wydajności oraz preferencji sorpcyjnych pod wpływem wprowadzanych do roztworu kationów Ca^{2+} , ale także anionów Cl^- , które przesuwają stan równowagi w kierunku tworzenia form jonowych, niebiorących udziału w procesie wymiany jonowej. Interesującym, niewyjaśnionym efektem jest brak wpływu stężenia chlorku wapnia, w zakresie od 0 do 100 mmol/dm^3 , na sorpcję miedzi, ale tylko w badanych glonach oraz makrofitach.

Słowa kluczowe: biosorpcja, wymiana jonowa, metale ciężkie, remediacja wód

Wstęp

W ostatnich latach często publikowano wyniki badań dotyczących możliwości wykorzystania roślin w procesach remediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi [1]. Jednym z przykładów jest wykorzystanie roślin w procesach ryzofiltracji, polegającej na wiązaniu metali ciężkich w strefie przykorzeniowej roślin [2]. Innym podejściem, mającym na celu oczyszczanie wód z metali ciężkich, jest wykorzystanie dobrych właściwości sorpcyjnych biomasy, np. glonów [3] czy makrofitów [4], lub często modyfikowanej biomasy stanowiącej produkt odpadowy [5, 6]. Umożliwia to wielokrotne załadowanie metali ciężkich poprzez ich akumulację w materiale roślinnym. Autorzy są zgodni, że procesy sorpcji metali ciężkich w biomasie zachodzą głównie wskutek wymiany jonowej. W celu oceny właściwości sorpcyjnych wyznacza się parametry równowagi oraz kinetyki procesu. Takie badania prowadzono m.in. na glonach [7, 8], porostach [9], mchach [10] i makrofitach [11] oraz wspomnianych już odpadach roślinnych [12], a także na mikroorganizmach [13].

Do opisu stanu równowagi wykorzystywane są różne modele matematyczne, głównie modele izoterm Langmuira i Freundlicha [14], a do opisu kinetyki np. modele reakcji pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu [15]. Badane są także parametry termodynamiczne procesu [16].

Jednym z celów prowadzonych badań jest ocena wpływu rozpuszczalnych soli zawierających makroelementy, m.in. kationy: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} , na wydajność sorpcji metali ciężkich. Takie badania prowadzono np. na mchach [17], mchach wodnych [18], glonach [19], porostach [20] i odpadowej lub preparowanej biomasy [21]. Autorzy wymieniają kilka przyczyn związanych z ograniczeniem sorpcji metali ciężkich pod wpływem soli metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, występujących naturalnie w środowisku wodnym. Do najważniejszych należą: zwiększenie mocy jonowej roztworu, co zmniejsza aktywność kationów metali ciężkich oraz zaburza oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy biosorbentem a sorbatem [12, 21, 22], tworzenie kompleksów jonowych kationów metali ciężkich z anionami znajdującymi się w roztworze, wskutek czego stają się one nieaktywne [12], unieczynnienie centrów aktywnych wskutek dużego stężenia elektrolitu oraz konkurencyjna sorpcja kationów [19].

Ważnym elementem tych badań jest ocena wpływu pH roztworów na procesy sorpcji. Wskazują one, że maksimum sorpcji metali osiąga się w zakresie pH od 4 do 6 w zależności od rodzaju sorbowanego metalu oraz zastosowanego sorbentu. Zmniejszenie sorpcji metali ciężkich z roztworów o charakterze kwaśnym tłumaczy się konkurencyjną sorpcją kationów wodorowych [23], natomiast z roztworów o charakterze zasadowym tworzeniem się hydrokompleksów [24], nierozpuszczalnych związków metali, głównie wodorotlenków [25], oraz zmianą formy jonowej metalu [26]. Wykazano m.in., że w przypadku glonów morskich *Palmaria palmata* zachodzi równoległa sorpcja kationów metali i kationów wodorowych [27].

Wpływ jonów naturalnie występujących w wodach powierzchniowych jest zazwyczaj badany w odniesieniu do jednego kationu metalu, np.: Cd [19], Pb [12], Cd lub Cu [28]. Badana jest również wzajemna, konkurencyjna sorpcja kationów metali ciężkich [26], konkurencyjna sorpcja par różnych kationów [28], a także sorpcja związków chromu [21]. Często badania te są uzupełnieniem innych celów, związanych z oceną kinetyki oraz wydajności sorpcji.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu CaCl_2 na równoczesną sorpcję wybranych kationów metali ciężkich: Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} w różnych biosorbentach: żywej biomasy mchów i porostów oraz martwej biomasy glonów i makrofitów, a w konsekwencji ocena wpływu konkurencyjnej sorpcji kationów wapnia, mocy jonowej roztworów oraz innych czynników na wydajność sorpcji wybranych metali ciężkich. Biosorbenty wybrano nie ze względu na praktyczne ich zastosowanie w procesach oczyszczania wód, ale ze względu na ich reprezentatywne, w odniesieniu do innych biosorbentów, właściwości wywołujące zmiany pH roztworów podczas procesu sorpcji. Wybrane glony wraz z kationami metali ciężkich sorbują również jony wodorowe, zwiększając pH roztworów [27], w mchach podczas sorpcji metali ciężkich utrzymuje się względnie stałe pH, natomiast porosty podczas sorpcji desorbują kationy wodorowe, zmniejszając przy tym pH roztworu [29]. Badania te mają swoje uzasadnienie w praktycznym zastosowaniu biomasy w procesach usuwania metali ciężkich z niejednokrotnie charakteryzujących się dużym zasoleniem wód i ścieków, a także w badaniach biomonitoringowych wód powierzchniowych.

1. Materiały i metody

Badania prowadzono, wykorzystując różne biosorbenty: porosty *Hypogymnia physodes*, mchy *Pleurozium schreberi*, słodkowodne glony *Spirogyra* sp., morskie glony *Palmaria palmata* oraz makrofity *Elodea canadensis*. Z zebranych próbek: *H. physodes*, *P. schreberi*, *Spirogyra* sp. oraz *Elodea canadensis* usuwano zanieczyszczenia mechaniczne, przepłukano wodą zdemineralizowaną i po wysuszeniu w temperaturze 323 K przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Także glony morskie *P. palmata*, zakupione jako produkt handlowy w firmie BogutynMłyn z Radzyna Podlaskiego (PL), po przepłukaniu wodą zdemineralizowaną i wysuszeniu w temperaturze 323 K były przechowywane w polietylenowych pojemnikach. Biomase przeznaczoną do badań bezpośrednio przed eksperymentem kondycjonowano przez 15 min w wodzie zdemineralizowanej, co, jak stwierdzono, polepsza jej właściwości sorpcyjne [30, 31].

1.1. Sposób przygotowania roztworów i prowadzenia eksperymentu

Do doświadczeń przygotowano dwa roztwory podstawowe: 1 dm³ roztworu Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} o zadanym stężeniu każdego z metali 1 mmol/dm³ (roztwór 1) oraz 10 dm³ roztworu CaCl_2 o zadanym stężeniu 100 mmol/dm³ (roztwór 2). Roztwory właściwe przygotowano, wykorzystując 10 cm³ roztworu 1 oraz różne objętości roztworu 2 w zakresie od 0 do 390 cm³. Roztwory dopełniano wodą zdemineralizowaną o konduktywności 0,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, do objętości 400 cm³. W ten sposób sporządzono 11 roztworów o zmiennej zawartości kationów wapnia (od 0 do 97,5 mmol/dm³) i stałej zadanej zawartości każdego z metali ciężkich: 0,025 mmol/dm³. Sorpcję prowadzono, zanurzając 1 g s.m. (s.m. - sucha masa) w 400 cm³ roztworu właściwego umieszczonego w zlewce o pojemności 800 cm³. Proces prowadzono przez 50 min do uzyskania względnie stabilnych odczytów pehametru ($\pm 0,03$ pH). Podczas trwania eksperymentu roztwory intensywnie mieszano. Dobrane stężenie metali ciężkich przekracza (Cd i Cu) lub jest bliskie (Zn) dopuszczalnym wartościom stężeń tych metali w ściekach.

1.2. Aparatura i odczynniki

Do oznaczania metali wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). Wartości największych stężeń wzorców użytych do kalibracji (2 mg/dm³ dla Cd i 5 mg/dm³ dla pozostałych metali) przyjęto za granicę liniowej zależności sygnału od stężenia. Do badania pH roztworów, w których zanurzano biosorbenty, wykorzystano pehametr CP551 firmy Elmetron Sp.j. z Zabrze (PL), którego bezwzględny błąd wskazań wynosił: $\Delta\text{pH} = 0,02$. Próbki biomasy mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. Roztwory sporządzano, wykorzystując odczynniki firmy MERCK.

1.3. Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements, Belgia.

Tabela 1. Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 1. Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	µg/g				
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Cd	0,383	0,014	n.d.	n.d.	n.d.
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	µg/g				
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3

* - odchylenie standardowe,

** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_z$

1.4. Sposób interpretacji wyników

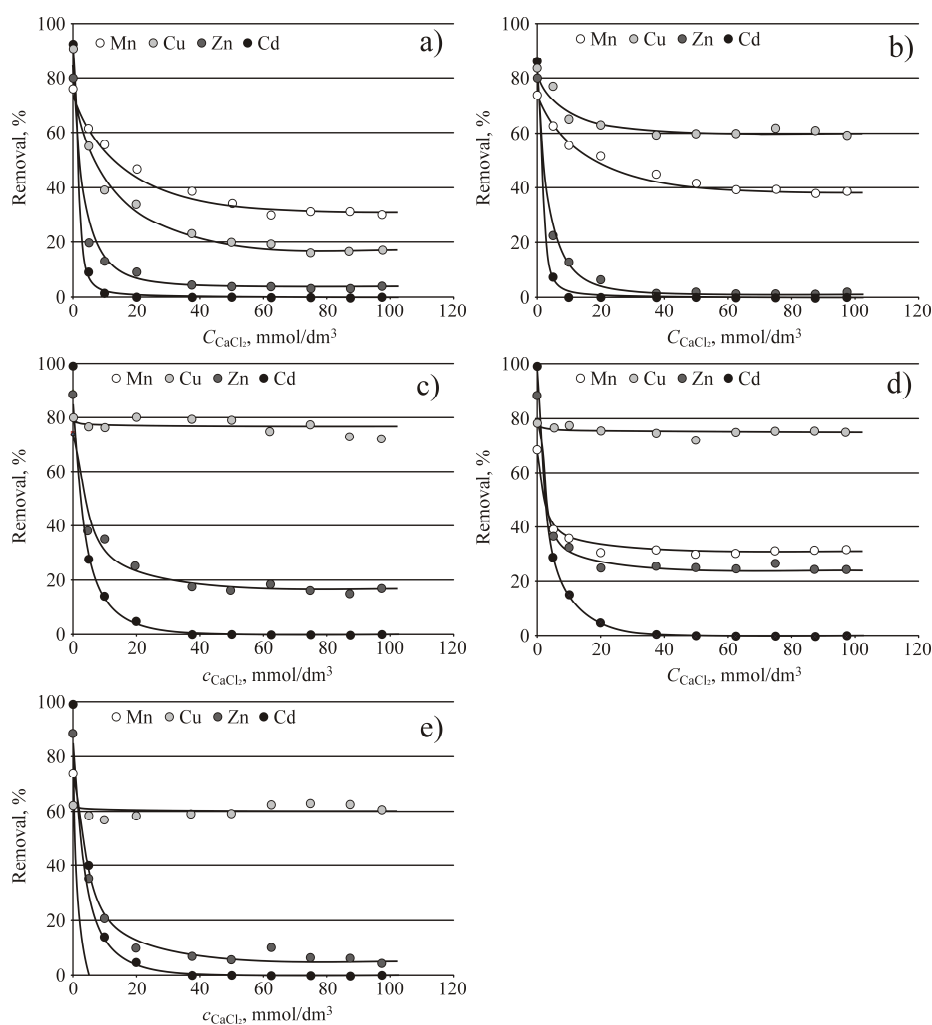
Graficzna interpretacja wyników polegała na wyznaczeniu procentowej wydajności sorpcji obliczonej zgodnie z zależnością:

$$\text{Removal \%} = \frac{c_{0,M} - c_{1,M}}{c_{0,M}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: Removal - ubytek stężenia metalu z roztworu, $c_{0,M}$ - początkowe stężenie metalu w roztworze, $c_{1,M}$ - stężenie metalu w roztworze po procesie sorpcji.

2. Omówienie wyników badań

Na rysunku 1 zaprezentowano, obliczone zgodnie z zależnością (1), zmiany wydajności sorpcji Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} w zależności od stężenia CaCl_2 w roztworze. Przedstawione wyniki są średnią z 5 powtórzeń. Zmierzone początkowe wartości stężeń ($c \pm \text{SD}$, SD - odchylenie standardowe) badanych metali w roztworze wynosiły: $c_{0,\text{Cu}} = 0,0248 \pm 0,0016 \text{ mmol/dm}^3$, $c_{0,\text{Zn}} = 0,0238 \pm 0,0019 \text{ mmol/dm}^3$ i $c_{0,\text{Cd}} = 0,0233 \pm 0,0012 \text{ mmol/dm}^3$.



Rys. 1. Wpływ stężenia CaCl_2 na zmniejszenie sorpcji kationów metali ciężkich w biomacie: a) *H. physodes*, b) *P. schreberi*, c) *Spirogyra* sp., d) *P. palmata*, e) *E. canadensis*

Fig. 1. The influence of CaCl_2 concentration on the sorption of heavy metal cations in biomass: a) *H. physodes*, b) *P. schreberi*, c) *Spirogyra* sp., d) *P. palmata*, e) *E. canadensis*

Interesujący wydaje się brak wpływu stężenia soli wapnia na sorpcję miedzi w glonach oraz w makrofitach (rys. 1c-e), co wskazuje, że w tych biosorbentach w warunkach naturalnych miedź akumuluje się proporcjonalnie do jej stężenia w wodach powierzchniowych, niezależnie od poziomu zasolenia. Naturalnie występujące w wodach powierzchniowych sole sodu, potasu i magnezu w mniejszym stopniu ograniczają sorpcję metali ciężkich w porównaniu z solami wapnia [32]. Efekt ten może mieć praktyczne zastosowanie w badaniach biomonitoringowych. W glonach przy stężeniach CaCl_2 powyżej 40 mmol dm³ nie zmienia się także wydajność sorpcji cynku (ok. 20%).

Z danych przedstawionych na wykresach wynika, że wzrost stężenia CaCl_2 wywołuje zmiany preferencji sorpcyjnych. W tabeli 2 zebrano dane dotyczące preferencji sorpcyjnych badanej biomasy oraz wartości pH_1 roztworów po procesie sorpcji. Początkowe pH_0 roztworów mieściło się w granicach 4,95 dla roztworów niezawierających chlorku wapnia do 6,79 dla największego stężenia CaCl_2 ($97,5 \text{ mmol/dm}^3$).

Tabela 2. Wpływ stężenia chlorku wapnia na zmiany preferencji sorpcyjnych Zn, Cu i Cd w biomacie oraz na zmiany pH roztworów, z których prowadzono sorpcję

Table 2. Influence of calcium chloride concentration on preferences of Zn, Cu and Cd sorption in biomass and on pH changes of the solutions, in which sorption was carried out

Biomasa	$c_{\text{CaCl}_2} = 0 \text{ mmol/dm}^3$	pH_1	$c_{\text{CaCl}_2} > 5 \text{ mmol/dm}^3$	pH_1
<i>H. physodes</i>	$\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$	4,19	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	$3,55 \div 3,95$
<i>P. schreberi</i>	$\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$	5,05	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	$4,68 \div 4,81$
<i>Spirogyra</i> sp.	$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$	7,93	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	$6,08 \div 6,29$
<i>P. palmata</i>	$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$	7,67	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	$6,06 \div 6,18$
<i>E. canadensis</i>	$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$	6,52	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	$5,02 \div 5,26$

Dane przedstawione w tabeli 2 wskazują na pewne prawidłowości. Przy $c_{\text{CaCl}_2} = 0 \text{ mmol/dm}^3$ w biomacie, w której podczas sorpcji kationów metali sorbowane są także kationy wodorowe (*Spirogyra* sp., *P. palmata* i *E. canadensis*), przez co zwiększa się pH roztworu, szereg sorpcyjny jest analogiczny do wartości stałych rozpuszczalności wodorotlenków K_{sp} , badanych metali: $\text{p}K_{\text{sp,Cd}} = 14,1 < \text{p}K_{\text{sp,Zn}} = 16,5 < \text{p}K_{\text{sp,Cu}} = 19,3$, gdzie: $\text{p}K_{\text{sp}} = -\log(K_{\text{sp}})$. Wartość pH_p , przy której zaczyna się wydzielać się wodorotlenki, można wyznaczyć na podstawie zależności: $\text{pH}_p = z^{-1} \cdot (14 \cdot z - \log c_{\text{Me}^{+z}} - \text{p}K_{\text{sp}})$. Dla roztworów badanych metali o zadanym stężeniu początkowym $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ wartości pH_p wynoszą: $\text{pH}_{p,\text{Cd}} = 9,25$, $\text{pH}_{p,\text{Zn}} = 8,05$ i $\text{pH}_{p,\text{Cu}} = 6,65$. Dla porównania pH strącania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{p}K_{\text{sp,Ca}} = 5,26$), przy maksymalnym zadanym stężeniu $97,5 \text{ mmol/dm}^3$, wynosi $11,88$.

Należy zwrócić uwagę, że przy pH mniejszym od pH_p mogą tworzyć się hydrokompleksy oraz rozpuszczalne formy $\text{M}(\text{OH})_2$, mające ograniczony udział w procesie wymiany jonowej [24]. Potwierdza to porównanie oznaczanego stężenia miedzi w zakwaszonych i niezakwaszonych roztworach po procesie sorpcji w glonach i makrofitach. W roztworach zakwaszonych przy użyciu $0,5 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu azotowego stężenie oznaczanej miedzi było większe o ok. 15%. Wskazuje to na obecność w roztworze związków miedzi, które nie ulegają atomizacji w procesie pomiarów metodą AAS, a zatem związków mogących nie uczestniczyć w procesie wymiany jonowej. Efektu tego nie obserwowano w przypadku pozostałych metali oraz w przypadku porostów i mchów. Wynika z tego, że ograniczenie sorpcji miedzi w stosunku do cynku w *Spirogyra* sp., *P. palmata* i *E. canadensis* może być spowodowane wzrostem pH i zmianą form jonowych miedzi.

Wzbogacanie roztworu o sole wapnia zmienia wydajność i preferencje sorpcyjne badanych metali. Dla wszystkich zastosowanych biosorbentów, niezależnie od zakresu zmian pH roztworu, przy $c_{\text{CaCl}_2} > 5 \text{ mmol/dm}^{-3}$, szereg sorpcyjny ustala się w kolejności: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$, z ograniczoną praktycznie do zera sorpcją kationów kadmu. Analiza wpływu mocy jonowej roztworów poprzez wprowadzenie KNO_3 do roztworów soli Cu i Cd podczas sorpcji *Artocarpus odoratissimus* także wykazała większe ograniczenie sorpcji kationów Cd w porównaniu z kationami Cu [28]. W rozpatrywanym przypadku wydaje się jednak, że zmiany parametrów sorpcji nie zależą od mocy jonowej roztworu, a głównie, wskutek dużego stężenia anionów Cl^- , od zmiany form jonowych metali poprzez przesunięcie równowagi: $\text{MCl}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{Cl}^-$ w kierunku tworzenia gorzej sorbowanych kationów MCl^+ . Spośród badanych metali największą podatność tworzenia tego typu form wykazuje kadm [33]. Ponadto należy brać pod uwagę konkurencyjną sorpcję i blokadę centrów aktywnych przez kationy wapnia. Analiza przyrostów stężenia Ca w próbkach *P. palmata* oraz *H. physodes* wykazała ponad stukrotny, w przypadku porostów, i ponad tysiąckrotny, w przypadku glonów, przyrost stężenia wapnia po procesie sorpcji z roztworu, w którym początkowe stężenie Ca^{2+} wynosiło $37,5 \text{ mmol/dm}^3$. Stężenia wapnia w porostach ($0,33 \text{ mmol/g}$) i glonach ($2,42 \text{ mmol/g}$) dokładnie przepłukanych wodą zdemineralizowaną po procesie sorpcji były wielokrotnie większe niż wyznaczona dla metali ciężkich pojemność sorpcyjna centrów aktywnych uczestniczących w procesie wymiany jonowej, np. dla porostów *Hypogymnia physodes*: $0,073 \text{ mmol/g}$ [34] czy glonów *Spirogyra insignis*: $0,30 \text{ mmol/g}$ [35]. Należy zatem przypuszczać, że przy dużych stężeniach sole wapnia wypełniają przestrzenie międzykomórkowe w sorbentach i są nieusuwalne w procesie płukania. Tak duże nagromadzenie jonów w pobliżu centrów aktywnych może skutecznie blokować dostęp kationów metali ciężkich poprzez oddziaływania elektrostatyczne lub mechaniczne ograniczenie dostępu.

Interesujące jest, że w przeciwieństwie do cynku i kadmu chlorek wapnia mniej skutecznie (*H. physodes*, *P. schreberi*) albo w małym zakresie, w granicach niepewności pomiarów (*Spirogyra* sp., *P. palmata* i *E. canadensis*), blokuje sorpcję kationów miedzi. W tym przypadku jedną z przyczyn może być mały rozmiar hydrokompleksów tworzonych przez kationy miedzi lub subtelne powinowactwo do centrów aktywnych biomasy, nieblokowanych przez kationy wapnia.

Wnioski

Przedstawione wyniki badań wskazują, że podczas biosorpcji metali ciężkich, w zależności od składu roztworu, zmieniają się wydajność oraz preferencje sorpcyjne biomasy, które zależą od właściwości sorpcyjnych biomasy oraz od właściwości sorbowanych metali, zdolnych do tworzenia nieaktywnych form jonowych pod wpływem rodzaju i stężenia innych jonów obecnych w roztworze. Z roztworów o zadanych stężeniach Cu, Zn i Cd $0,025 \text{ mmol/dm}^3$, a niezanieczyszczonych solami wapnia, w *Hypogymnia physodes*, *Pleurozium schreberi*, *Spirogyra* sp.

i *Palmaria palmata* sorbuje się 80÷100% metali zawartych w roztworze początkowym. W tych warunkach najlepszą, blisko 100%, sorpcję wykazują glony i makrofity. Wydajność sorpcji Zn i Cd zmniejsza się wraz ze zwiększaniem stężenia soli wapnia, a w przypadku kadmu, przy stężeniu CaCl_2 powyżej 40 mmol/dm^3 , sorpcja praktycznie nie następuje. Stężenie soli wapnia ma nieznaczny wpływ na sorpcję miedzi w organizmach wodnych: *Spirogyra* sp., *P. palmata*, i *E. canadensis*. Wydajność sorpcji kationów tego metalu, niezależnie od stężenia CaCl_2 , w *Spirogyra* sp. i *P. palmata* wynosi 75÷80%, a w *E. canadensis* ok. 60%.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wybór optymalnego biosorbentu metali ciężkich zależy od składu chemicznego roztworu. Ma to swoje znaczenie w projektowaniu procesów wykorzystujących biomasę w celu oczyszczania wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Stanowi to także ważny element, który powinien być uwzględniany podczas interpretacji wyników badań biomonitoringowych, w których poszukiwane są korelacje pomiędzy zawartością analitów w wodzie i w biomasie.

Literatura

- [1] Monteiro C.M., Castro P.M.L., Malcata F.X., Use of the microalga *Scenedesmus obliquus* to remove cadmium cations from aqueous solutions, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2009, 25, 1573-1578.
- [2] Lee M., Yang M., Rhizofiltration using sunflower (*Helianthus annuus* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*) to remediate uranium contaminated groundwater, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 173, 589-596.
- [3] Mehta S.K., Gaur J.P., Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*, *Ecological Engineering* 2001, 18, 1-13.
- [4] Robinson B., Nick Kimb N., Marchetti M., Monid C., Schroeter L., van den Dijssel C., Milne G., Clothier B., Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand, *Environmental and Experimental Botany* 2006, 58, 206-215.
- [5] Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J., Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere* 2003, 50, 23-28.
- [6] Farajzadeh M.A., Monji A.B., Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, *Separation and Purification Technology* 2004, 38, 197-207.
- [7] Bhat S.V., Melo J.S., Chaugule B.B., D'Souza S.F., Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 158, 628-635.
- [8] Rajfur M., Kłos A., Waclawek M., Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water, *Bioelectrochemistry* 2010, 80, 81-86.
- [9] Hauck M., Huneck S., Lichen Substances Affect Metal Adsorption in *Hypogymnia physodes*, *Journal of Chemical Ecology* 2007, 33, 219-223.
- [10] Balarama Krishna M.V., Arunachalam J., Murali M.S., Surendra Kumar, Manchanda V.K., Performance of immobilized moss in the removal of ^{137}Cs and ^{90}Sr from actual low-level radioactive waste solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2004, 261(3), 551-557.
- [11] Rahman M.A., Hasegawa H., Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes, *Chemosphere* 2011, 83(5), 633-646.

- [12] Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste, *Process Biochemistry* 2005, 40, 10, 3267-3275.
- [13] Lodi A., Solisio C., Converti A., Del Borghi M., Cadmium, Zinc, Copper, Silver and Chromium(III) removal from wastewaters by *Sphaerotilus natans*, *Bioprocess Engineering* 1998, 19, 197-203.
- [14] Kumar D., Singh A., Gaur J.P., Mono-component versus binary isotherm models for Cu(II) and Pb(II) sorption from binary metal solution by the green alga *Pithophora oedogonia*, *Bioresource Technology* 2008, 99, 8280-8287.
- [15] Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology* 2006, 97, 2321-2329.
- [16] Sari A., Tuzen M., Removal of mercury(II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 171, 500-507.
- [17] Sari A., Mendil D., Tuzen M., Soylak M., Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 2008, 144, 1-9.
- [18] Martins R.J.E., Pardo R., Boaventura R.A.R., Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness, *Water Research* 2004, 38, 693-699.
- [19] Rathinam A., Maharshi B., Janardhanan S.K., Jonnalagadda R.R., Nair B.U., Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study, *Bioresource Technology* 2010, 101, 1466-147.
- [20] Kłós A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., Heavy metal sorption in the lichen cationactive layer, *Bioelectrochemistry* 2007, 71, 60-65.
- [21] Albadarin A.B., Al-Muhtaseb A.H., Al-laqtah N.A., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M., Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chemical Engineering Journal* 2011, 169, 20-30.
- [22] Niu H., Volesky B., Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells, *Hydrometallurgy* 2003, 71, 209-215.
- [23] Singh A., Kumar D., Gaur J.P., Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 1011-1019.
- [24] Uluozlu O.D., Sari A., Tuzen M., Soylak M., Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass, *Bioresource Technology* 2008, 99, 2972-2980.
- [25] Tuzen M., Sari A., Mendil D., Soylak M., Biosorptive removal of mercury(II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169, 263-270.
- [26] Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarinho T., Sastre de Vicente M.E., Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*, *Water Research* 2005, 39, 3199-3210.
- [27] Kłós A., Rajfur M., Influence of hydrogen cations on kinetics and equilibria of heavy-metal sorption by algae-sorption of copper cations by the alga *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr (Rhodophyta), *Journal of Applied Phycology* 2013, 25(5), 1387-1394.
- [28] Lim L.B.L., Priyantha N., Tennakoon D.T.B., Dahri M.K., Biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions from aqueous solution by core of *Artocarpus odoratissimus*, *Environmental Science and Pollution Research* 2012, 19, 3250-3256.
- [29] Kłós A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., Determination of the atmospheric precipitation pH value on the basis of the analysis of lichen cationactive layer constitution, *Electrochimica Acta* 2006, 51(24), 5053-5061.

- [30] Feng D., Aldrich C., Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*, *Hydrometallurgy* 2004, 73, 1-10.
- [31] Rajfur M., Kłos A., Waclawek M., Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga *Spirogyra* sp., *Bioelectrochemistry* 2012, 87, 65-70.
- [32] Rajfur M., Kłos A., Sorption of heavy metals in the biomass of alga *Palmaria palmata*, *Water Science and Technology* 2013, 68, 1543-1549.
- [33] Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A., Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents, *Water Research* 2007, 41, 591-602.
- [34] Kłos A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., Ion equilibrium in lichen surrounding, *Bioelectrochemistry* 2005, 66, 95-103.
- [35] Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology* 2007, 98, 3344-3353.

The Influence of CaCl₂ on Heavy Metals Sorption in Biomass

The influence of calcium chloride on sorption of the selected heavy metal cations: Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ in the biomass of lichens *Hypogymnia physodes*, mosses *Pleurozium schreberi*, fresh water alga *Spirogyra* sp., sea alga *Palmaria palmata* and macrophyte *Elodea canadensis* L. was tested under laboratory conditions. Various biomass sorption characteristics were determined, which cause, among others, the change of the pH of the solutions during the sorption process. Changes of efficiency and sorption preferences were identified, under the influence of Ca²⁺ cations and also Cl⁻ anions, introduced to the solution, which shift the equilibrium towards creation of the ion forms, which do not participate in the process of ions exchange. The lack of the influence of calcium chloride concentration, within the range from 0 to 100 mmol/ dm³, on the sorption of copper is an interesting, unexplained effect, however, only in the tested alga and macrophyte.

Keywords: biosorption, heavy metals, ion exchange, water remediation