

REDUKCJA BIOPRZYSWAJALNOŚCI PIROMORFITU I MIMETYTU POPRZEZ REAKCJĘ Z MIKROORGANIZMAMI – BADANIA WSTĘPNE

Immobilizacja jonów Pb^{2+} metodą *in-situ* jest obecnie stosowaną technologią usuwania ołowiu z zanieczyszczonych gleb. Podstawową zasadą jest tu wytrącanie nierozpuszczalnego minerału, jakim jest piromorfit $Pb_5(PO_4)_3Cl$, poprzez reakcję między wodnym roztworem fosforanów, w obecności chloru, z jonami Pb^{2+} rozpuszczonymi w roztworze glebowym. Jest to natychmiastowa reakcja, powodująca szybki spadek koncentracji ołowiu w roztworach i ściekach (Manecki i in., 2000). Wytrącanie arsenianów w postaci mimetytu $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ powoduje w podobny sposób immobilizację związków arsenu w glebie i ściekach (Bajda i in., 2007). Biodostępność związków ołowiu w glebach jest regulowana nie tylko poprzez procesy rozpuszczania i wytrącania, ale również przez procesy sorpcji i desorpcji. Dotychczas prowadzone w tej dziedzinie badania dotyczyły reakcji pomiędzy dwoma roztworami zawierającymi różne jony, bądź zajmowały się interakcjami na granicy ciała stałe – ciecz. Należy jednak pamiętać o tym, że środowisko naturalne to nie tylko faza stała, ciekła i gazowa, ale że ważną rolę odgrywają tu organizmy żywe, a w szczególności mikroorganizmy.

Za stężenie oraz formę występowania fosforanów i arsenianów w glebie odpowiedzialne są m.in. uwodnione tlenki Fe, Mn oraz Al. Fosfor występuje w glebie najczęściej jako grupa fosforanowa PO_4^{3-} , która łącząc się z kationami tworzy nierozpuszczalne związki nieorganiczne. Może również wchodzić w skład cząstek organicznych (Lindsay, 1979). W przeciwieństwie do fosforanów, które są bardzo istotnymi związkami biogennymi, arseniany są związkami toksycznymi, zarówno dla roślin, jak i zwierząt. Głównymi formami As występującymi w środowisku glebowym są arseniany AsO_4^{3-} , formy zaadsorbowane na tlenkach i wodorotlenkach Fe i Mn (Kabata-Pendias i Pendias, 1991; Pereyea, 1991; Manning i Goldberg, 1996; Adriano, 2001; Liu i in. 2001;). Wielu autorów stwierdza, że arseniany i fosforany zachowują się w środowisku w podobny sposób (Kabata-Pendias i Pendias, 1991). Mają podobną budowę, są tetraedrycznymi anionami tlenkowymi, które łatwo ulegają sorpcji na tlenkach i wodorotlenkach żelaza i manganu. W środowisku, gdzie mamy do czynienia z obecnością zarówno jonów fosforanowych, jak i arsenianowych, jony te konkurują ze sobą (Manning i Goldberg, 1996;

Violante i Pigna, 2002). Wyżej wymienione właściwości, wspólne dla arsenianów i fosforanów, pozwalają na wysnucie przypuszczenia, iż ich zachowanie w obecności bakterii również będzie podobne.

Dotychczasowe badania nad mechanizmami i efektywnością metody in-situ immobilizacji Pb w glebach ograniczały się do prostych układów złożonych z czystych faz. W układach takich mechanizm reakcji sprowadza się jedynie do rozpuszczania i krystalizacji. W publikacji Zhang i in. (1997) opisane zostały eksperymenty polegające na reakcji pomiędzy goethytem, na którym zaadsorbowane zostały jony Pb^{2+} , a roztworem zawierającym aniony PO_4^{3-} . Otrzymane tam wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że w wyniku takiej reakcji następuje spadek stężenia ołowiu jednak zastosowane w eksperymentach stężenia jonów nie pozwoliły na opis mechanizmu reakcji lub identyfikację powstałych faz mineralnych.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania mające na celu określenie mechanizmów krystalizacji piromorfitu i mimetytu z anionów ulegających desorpcji z powierzchni goethytu (Bogucka, 2005; Manecki i in., 2006). Polegały one na reakcji pomiędzy roztworem zawierającym ołów w formie jonowej, a anionami fosforanowymi i arsenianowymi zaadsorbowanymi na powierzchni goethytu. Stężenia użyte w eksperymentach były wyższe niż stężenia występujące zazwyczaj w naturalnym środowisku. Pozwoliło to jednak na wykrywanie minerałów w ilości pozwalającej na ich identyfikację metodami dyfrakcyjnymi. W wyniku reakcji na powierzchni goethytu wykrywał piromorfit i mimetyt. Minerale te krystalizowały w dwóch formach: inkrustacji na powierzchni goethytu oraz agregatów występujących w przestrzeni międzyziarnowej. Prędkość krystalizacji piromorfitu (mimetytu) oraz dyfuzji/adwekcji jonów Pb^{2+} i Cl^- są porównywalne. Zachodzą one jednak szybciej, niż proces desorpcji jonów PO_4^{3-} lub AsO_4^{3-} . Jest to powód, dla którego piromorfit (mimetyt) krystalizuje w postaci inkrustacji na powierzchni goethytu. Agregaty automorficznych kryształów w przestrzeni międzyziarnowej powstają w wyniku reakcji pomiędzy jonami Pb^{2+} i Cl^- , a anionami PO_4^{3-} (AsO_4^{3-}) znajdującymi się w roztworze porowym (Maneck i in., 2006). Wynika z tego, że w układach bardziej złożonych, podobnych do środowisk glebowych, desorpcja jest istotnym procesem wpływającym na formę i dystrybucję piromorfitu czy mimetytu.

Zdolność powierzchni ścian bakterii do sorpcji kationów jest znana od wielu lat. Staje się to ważnym tematem środowiskowym z powodu potencjalnej możliwości wykorzystania powierzchni bakterii do immobilizacji metali ciężkich w środowiskach skażonych tymi metalami. Bakterie *Bacillus* były już wykorzystywane do unieruchamiania metali w wodach (Brierley, 1990). Bakterie *Bacillus subtilis* są mikroorganizmami powszechnie występującymi w środowisku zarówno glebowym, jak i wodnym. Dlatego ich wykorzystanie w badaniach ma znaczenie dla badań środowiskowych.

Ściany komórkowe bakterii gram – dodatnich, do jakich należy *Bacillus subtilis*, wykazują dużą zdolność sorpcji kationów (Fowle i Fein, 1999; Fein i in. 2001) ponieważ w szerokim zakresie pH ich powierzchnia wykazuje ujemne naładowanie (James, 1982). Ściana komórkowa tych bakterii

składa się z dwóch podstawowych związków: peptydoglikanu i kwasu tejchojowego, zawierających odpowiednio karboksylowe i fosforylowe grupy funkcyjne. Właśnie te dwie grupy funkcyjne odpowiadają za sorpcję metali na powierzchni bakterii (Johnson i in. 2004).

Eksperymenty sorpcji metali ciężkich na powierzchni błon komórkowych były już przeprowadzane przy użyciu bakterii *Bacillus subtilis* (Fein i in., 2001; Mullen i in. 1989). Przeprowadzono badania zarówno na metabolizujących, jak i niemetalizujących bakteriach. Stwierdzono, że bakterie te sorbują znaczną ilość kationów. Sorpcja ta jest zależna przede wszystkim od siły jonowej oraz od pH – im wyższe pH, tym większa sorpcja, przy czym sorpcja jest najbardziej efektywna przy pH 5-6 (Daughney i Fein, 1997). Jest to sorpcja odwracalna, stopień odwracalności jest zależny od pH (ze wzrostem pH desorpcja maleje) (Fowle i Fein, 1997; Flemming, 1990; Walker i in., 1989).

Dotychczas przeprowadzono trzy serie eksperymentów: 1) krystalizacja piromorfitu w wyniku reakcji z zaadsorbowanymi jonami ołowiu na powierzchni bakterii; 2) krystalizacja mimetytu w wyniku reakcji z zaadsorbowanymi jonami ołowiu na powierzchni bakterii oraz 3) krystalizacja mimetytu w wyniku reakcji z zaadsorbowanymi jonami arsenianowymi na powierzchni bakterii. Wyniki tych eksperymentów pozwalają na wysnucie wniosków, iż za krystalizację tych dwóch minerałów na powierzchni bakterii odpowiadają podobne procesy, jak przy krystalizacji piromorfitu i mimetytu w wyniku reakcji z jonami zaadsorbowanymi na powierzchni goethytu.

Literatura:

1. Adriano D. C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals. New York, Springer;
2. Bajda T., Szmit E., Manecki M., 2007, Removal of As(v) from solutions by precipitations of mimetite $Pb_5(AsO_4)_3$. Cl. In: Pawłowski L., Dudzińska M. & Pawłowski A (Eds.), "Environmental Engineering", 119 - 124. Taylor & Francis, New York, Singapore 2007
3. Bogucka, 2006, Mechanizmy i aspekty środowiskowe krystalizacji piromorfitu i mimetytu na goethycie, praca magisterska;
4. Brierley C.L, 1990, Bioremediation of metal contaminated surface and Groundwater Geomicrobiol. J. 8:201-223
5. Daughney C. J., Fein J. B., 1997, The effect of ionic strength on the adsorption of H^{++} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} by *Bacillus subtilis* and *Bacillus licheniformis*: A surface complexation model
6. Fein J. B., Martin A. M., Wightman P. G., 2001, Metal adsorption onto bacterial surfaces: Development of a predictive approach, Geochim. Cosmochim. Acta, 65: 4267 – 4273

7. Flemming, C.A., F.G. Ferris, T.J. Beveridge, and G.W. Bailey. 1990. Remobilization of toxic heavy metals adsorbed to bacterial wall-clay composites. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 3191-3203.
8. Fowle D. A., Fein J. B., 1999, Experimental measurements of the reversibility of metal – bacteria adsorption reactions, *Chem. Geol.*, 168: 27-36
9. Inegbengor A. I., Thomas J. H., Williams P. A., 1989. The chemical stability of mimetite and distribution coefficient for pyromorphite-mimetite solid-solutions, *Min. Mag.*, 53:363-371;
10. James, A. M. 1982. The electrical properties and topochemistry of bacterial cells. *Adv. Colloid Interface Sci.* 15:171-221;
11. Johnson K. J., Fein J. B., Cygan R. T., Molecular simulations of metal – bacteria systems, 2004, *Water – Rock Interaction*, 951 - 954
12. Kabata-Pendias A., Pendias H., 1991. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa;
13. Leung W. C., Wong M-F, Chua H., Lo W., Yu P.H.F., Leung C. K., 2000, Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from sludge treating industrial effluents and municipal wastewater, *Water Sci. Tech.* 41: 233 – 240
14. Lindsay W. L., 1979. *Chemical equilibria in soil*. John Wiley & Sons, New York;
15. Liu F., De Cristofario A., Violante A, 2001. Effect of pH, Phosphate and oxalate on the adsorption of arsenate on/from goethite, *Soil Sci.* 166, nr 3:197-208;
16. Ma, Q. Y., Traina S. J., Logan T. J. Ryan J. A., 1993. In situ lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Tech.*, 27:1803-1810;
17. Ma, Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., Ryan J. A., 1994. Effect of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite, *Environ. Sci. Tech.*, 28:1219-1228;
18. Manecki M., Maurice P.A., Traina S. J., 2000. Kinetics of aqueous Pb reaction with apatites, *Soil Sci*, 165, nr 12: 920-933;
19. Manecki M., Bogucka A., Bajda T., Borkiewicz O., 2006. Decrease of Pb bioavailability in soils by addition of phosphate ions. *Env. Chem. Lett.*, 3: 178:181
20. Manning B. A., Goldberg S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Am. J.* 60:121-131;
21. Mullen M. D., Wolf D. C., Ferris F. G., Beveridge T. J., Flemming C. A, Bailey G. W. 1989, *Bacterial Sorption of Heavy Metals*, *Applied and Environmental Microbiology*, 55: 3143-3149
22. Pereyca F. J., 1991. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1301-1306;
23. Violante A., Pigna M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Am. J.* 66:1788-1769;
24. Walker S. G., Flemming C. A., Ferris F. G., Beveridge T. J., Bailey G. W., 1989, *Physicochemical Interaction of E. coli Cell Envelopes and Bacillus Subtilis Cell Walls with Two Clays and Ability of the Composite*

To Immobilize Heavy Metals from Solution, *Appl. Env. Microbiol.* 55:
2976 – 2984

25. Zhang P., Ryan J. A., Bryndzia L. T, 1997. Pyromorphite formation from goethite adsorbed lead, *Environ. Sci. Tech.*, 31:2673-2678;