

Alicja Machnicka, Klaudiusz Grübel

## Badania możliwości wykorzystania bakterii naturalnego cyklu siarki do usuwania kadmu ze ścieków

W procesach bioremediacji środowiska wodnego szczególnie aktywne są beztlenowe bakterie redukujące siarczany (SRB – Sulphate Reducing Bacteria), które cechują się wiązaniem i zmniejszeniem stopnia utlenienia metali w bezpośrednich szlakach przemian enzymatycznych oraz mają zdolność dysymilacyjnej redukcji siarczanów [1,2]. Bakterie te zawierają multihemowe cytochromy *c* o bardzo niskim potencjale redukcyjno-utleniającym, które pozwalają na procesy metabolizmu oddechowego. Duża ilość wielohemowych cytochromów *c* odkryta w bakteriach redukujących siarczany została zdefiniowana jako homologi cytochromu *c*<sub>3</sub> mające kofaktor hemowy. Cytochromy te prawdopodobnie umożliwiają tworzenie siarczków z siarczanów, siarczynów, siarki lub tiosiarczanów podczas oddychania prowadzonego przez bakterie desulfurykacyjne. Reakcje bioredukcji ułatwiają wbudowywanie metali w postaci siarczków (MeS) w struktury ściany komórkowej i/lub ich transport do komórek bakterierynych [3,4]. Zawartość metalu ulegającego akumulacji może stanowić 1+6% suchej masy bakterii [5], jednakże bezpośrednio wbudowywanie na powierzchni komórek i w komórkach np. kadmu zależy od właściwości danego gatunku mikroorganizmu (budowy chemicznej, rodzaju transportu, powinowactwa metalu do ligandów itp.). Przykładowo bakterie *Bacillus megaterium* KM mogą wbudować kadm (w przeliczeniu na suchą masę) w ilości 43 gCd/kg, natomiast *Bacillus polymyxa* – 10 gCd/kg [3].

Obecność siarczanów w ściekach może być przyczyną problemów w przebiegu beztlenowych procesów ich oczyszczania. Głównie dotyczą one gromadzenia się siarkowodoru i siarczków, będących prawdopodobnie silnymi inhibitorami [6–8]. Redukcja siarczanów do siarczków stanowi jednak jedynie część problemu usuwania siarczanów ze ścieków. Zawartość siarczków (ze względu na ich właściwości toksyczne) musi być następnie zmniejszona do wartości poniżej 1 gS<sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>. Takie możliwości stwarzają również procesy mikrobiologiczne, zachodzące w warunkach tlenowych z udziałem bakterii utleniających mineralne związki siarki.

Autotroficzne bakterie siarkowe z rodzaju *Acidithiobacillus* (*Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans*) są wykorzystywane w procesach ługowania metali z rud i odpadów metalonośnych, odsiarczania węgla i paliw płynnych [9,10]. Zmiana pH środowiska na silnie kwasowe (pH=2+3), spowodowana działalnością bakterii siarkowych, powoduje rozpuszczanie metali ciężkich, np. cynku i manganu w 80%, miedzi – 24%, glinu – 10%, tytanu – 0,2%, niklu

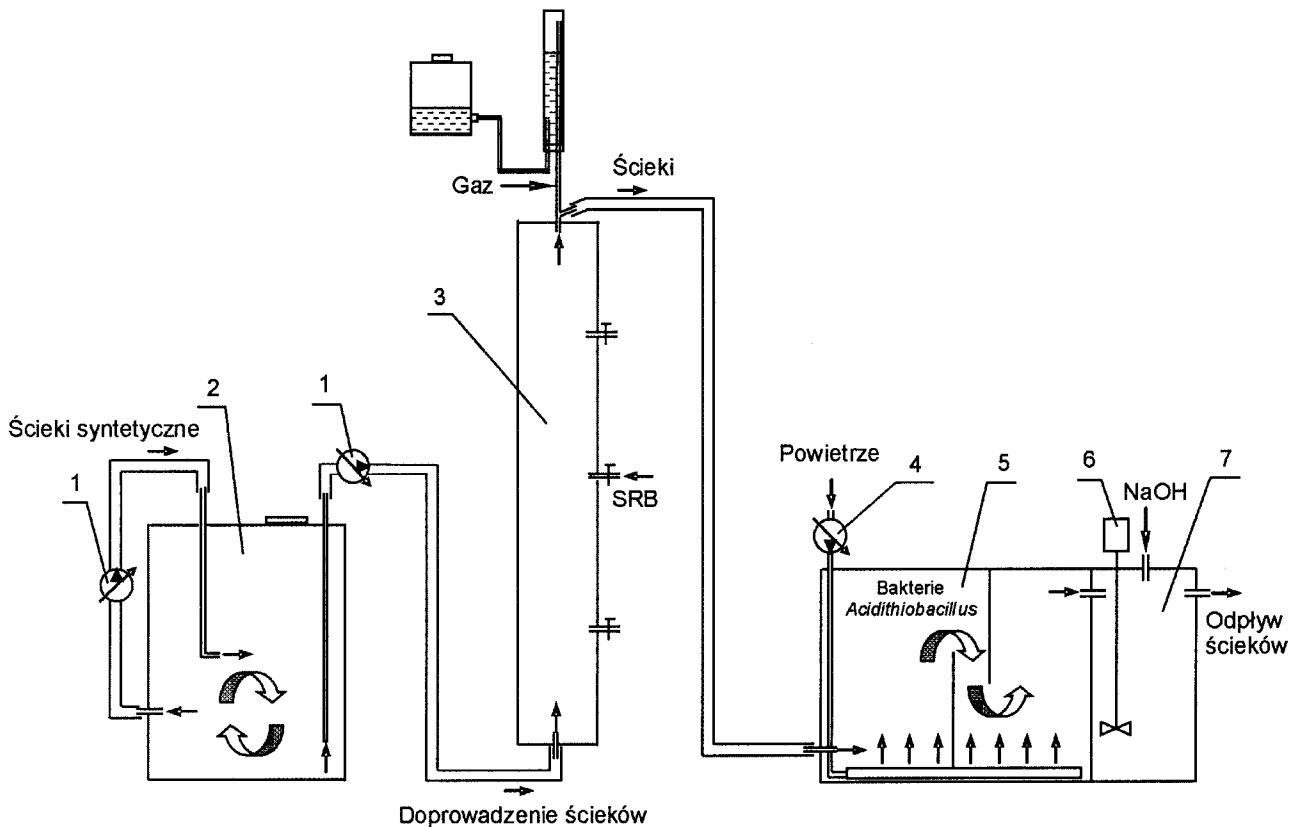
– 67% [11–13]. Z kolei ługowanie metali i ich wytrącanie w postaci wodorotlenków powoduje, że powstały koncentrat może zawierać do 80% metali ciężkich w postaci utlenionej.

### Materiał i metody

Badania przeprowadzono w instalacji laboratoryjnej składającej się ze złoża beztlenowego oraz komory procesów tlenowych (rys. 1), pracującej w sposób ciągły. Pierwszy etap badań przeprowadzono w warunkach beztlenowych, natomiast drugi w warunkach tlenowych. W badaniach wykorzystano bakterie odpowiedzialne za przemiany związków siarki w obiegu naturalnym.

Procesy mikrobiologicznej desulfurykacji zachodziły w złożu biologicznym o całkowitej pojemności 1,5 dm<sup>3</sup>, wypełnionym pierścieniami Białeckiego (kształtki z tworzywa sztucznego) o średnicy 25 mm. W badaniach zastosowano ścieki syntetyczne zawierające fosforan potasu (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) w ilości 290 g/m<sup>3</sup>, chlorek amonu (NH<sub>4</sub>Cl) – 1000 g/m<sup>3</sup>, siarczan sodu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 1000 g/m<sup>3</sup>, chlorek wapnia (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) – 100 g/m<sup>3</sup>, siarczan magnezu (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) – 2000 g/m<sup>3</sup>, azotan potasu (KNO<sub>3</sub>) – 260 g/m<sup>3</sup> oraz mleczan – 3500 g/m<sup>3</sup> (jako jedyne źródło węgla). Tak przygotowane ścieki, których ChZT wynosiło 2327,6 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, były następnie sterylizowane w autoklawie w temperaturze 121 °C pod ciśnieniem 0,15 MPa w czasie 30 min. Początkowa zawartość siarczanów w ściekach syntetycznych (oznaczona przy pomocy spektrofotometru HACH DR4000) wynosiła 1940+2110 gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>, natomiast początkowa zawartość kadmu (oznaczona metodą absorpcji atomowej AAnalyst 100 Perkin Elmer) wynosiła 6 gCd/m<sup>3</sup> lub 3 gCd/m<sup>3</sup>.

Ścieki doprowadzono w sposób ciągły do złoża beztlenowego za pomocą układu do dawkowania, składającego się z pompy perystaltycznej o ustalonym maksymalnym przepływie 100 cm<sup>3</sup>/h oraz ze zbiornika o objętości 10 dm<sup>3</sup>, w którym następowało ciągłe mieszanie ścieków. Złoże i zbiornik były zamknięte w celu utrzymania warunków beztlenowych. Podczas prowadzenia badań złoże umieszczono w szafie termostatycznej o stałej temperaturze 30 ± 1 °C. Czas przetrzymania ścieków w złożu beztlenowym wynosił 5 d (obciążenie hydrauliczne 0,013 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h). Etap tlenowy przebiegał w ciemności, w temperaturze 24+26 °C, w zbiorniku przepływowym o pojemności 2,5 dm<sup>3</sup> i czasie przetrzymania również 5 d. Redukcję siarczanów oraz usuwanie siarczków i kadmu ze ścieków prowadzono wyłącznie przy udziale mikroorganizmów. Ścieki w złożu beztlenowym zostały zaszczerpione bakteriami z rodzaju *Desulfovibrio*, natomiast ścieki w procesie beztlenowym zostały zaszczerpione w zbiorniku tlenowym

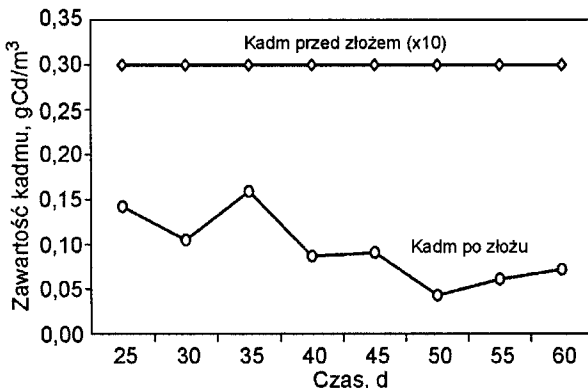


Rys. 1. Schemat instalacji laboratoryjnej (1 – pompa dawkująca, 2 – zbiornik ścieków, 3 – złożo biologiczne beztlennowe, 4 – dmuchawa, 5 – zbiornik tlenowy, 6 – mieszadło, 7 – zbiornik do neutralizacji ścieków)

drobnoustrojami *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Bakterie *Desulfovibrio sp.* wyizolowano z wód źródłanych okolic Buska Zdroju, natomiast *Acidithiobacillus ferrooxidans* pozyskano z wód kopalnianych okolic Tarnobrzega. Identyfikację bakterii wykonano w oparciu o diagnostykę Microbiological Media i systematykę Bergey' a [4].

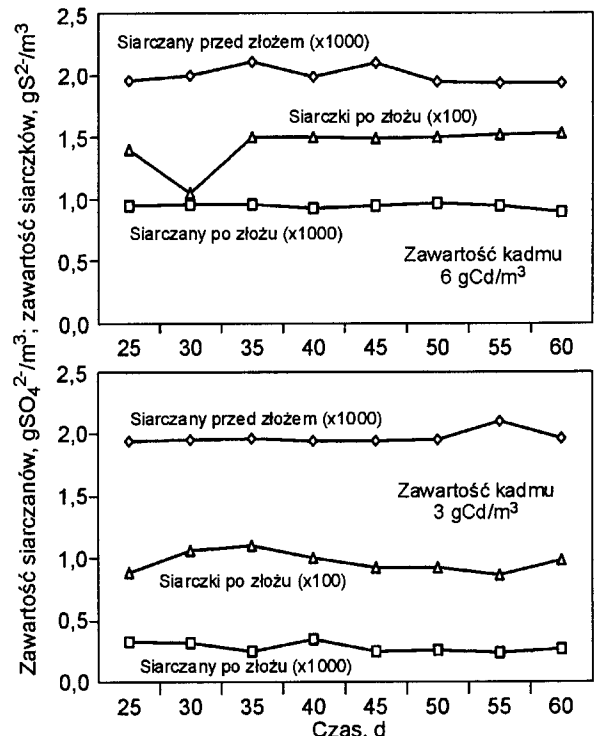
## Wyniki badań

Podczas mikrobiologicznej desulfuryzacji nastąpiło bardzo wydajne usuwanie kadmu ze ścieków syntetycznych. Kadm został usunięty prawie w 100% w ściekach zawierających początkowo  $3 \text{ gCd/m}^3$ , przy obciążeniu hydraulicznym  $0,013 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  i pięciodobowym czasie ich przetrzymania (rys. 2). Zmniejszenie zawartości kadmu z początkowej ilości  $6 \text{ gCd/m}^3$  po złożu nie zostało przedstawione graficznie, ponieważ uzyskane wyniki analiz były na granicy oznaczalności.



Rys. 2. Zmiana zawartości jonów kadmu ( $3 \text{ gCd/m}^3$ ) przed i po złożu

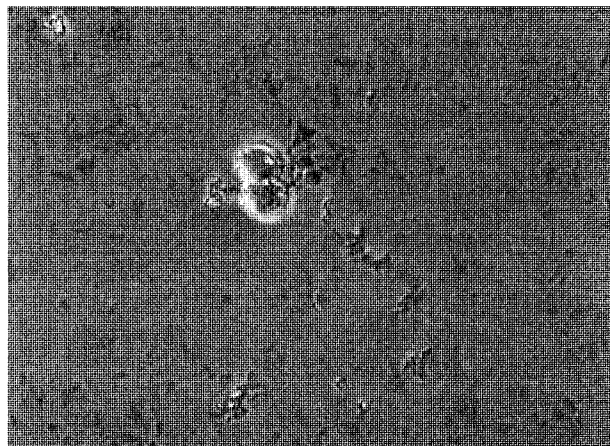
W procesie desulfuryzacji (etap beztlenny) stwierdzono znaczną redukcję siarczanów do siarczków i gazowego siarkowodoru, prowadzoną przez bakterie *Desulfovibrio sp.*, przy początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $3 \text{ gCd/m}^3$  (rys. 3).



Rys. 3. Metabolizm *Desulfovibrio sp.* wyrażony zmianą zawartości siarczanów i siarczków

Przy początkowej zawartości siarczanów od  $1940 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  do  $2110 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  w ściekach syntetycznych dopływających do złoża, zawierających kadm w ilości  $6 \text{ gCd}/\text{m}^3$ , nastąpiło zmniejszenie zawartości siarczanów po procesie desulfurykacji średnio do  $940 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ , a zawartość siarczków wzrosła do  $1,4 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$  (rys. 3 – góra). Stwierdzono ponadto wydzielanie się gazowego siarkowodoru (szybkość powstawania gazu podczas procesów beztlenowych wynosiła  $15,5 \text{ cm}^3/\text{h}$ ). W drugim przypadku (rys. 3 – dół), przy takiej samej początkowej zawartości siarczanów w ściekach, zawierających kadm w ilości  $3 \text{ gCd}/\text{m}^3$ , nastąpiło obniżenie zawartości siarczanów po procesie beztlenowym do  $280 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ , a zawartość siarczków wzrosła do  $96 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$ . Stwierdzono także wydzielanie się gazowego siarkowodoru (szybkość powstawania gazu podczas procesów beztlenowych przy początkowej zawartości kadmu  $3 \text{ gCd}/\text{m}^3$  wynosiła  $16,1 \text{ cm}^3/\text{h}$ ).

W drugim etapie badań, tj. etapie tlenowym, ścieki w zbiorniku przepływowym poddano napowietrzaniu i kwasem siarkowym obniżono pH do 2,5. Warunki tlenowe i niskie pH sprzyjały rozwojowi bakterii z rodzaju *Acidithiobacillus*, co umożliwiło zaszczenie ścieków bakteriami gatunku *Acidithiobacillus ferrooxidans*. W procesie tym uzyskano efekt obniżenia zawartości siarczków do  $0,03+0,15 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$ , przy początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd}/\text{m}^3$  (rys. 4 – góra) oraz  $0,3+0,56 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$ , przy wyjściowej zawartości kadmu  $3 \text{ gCd}/\text{m}^3$  (rys. 4 – dół).



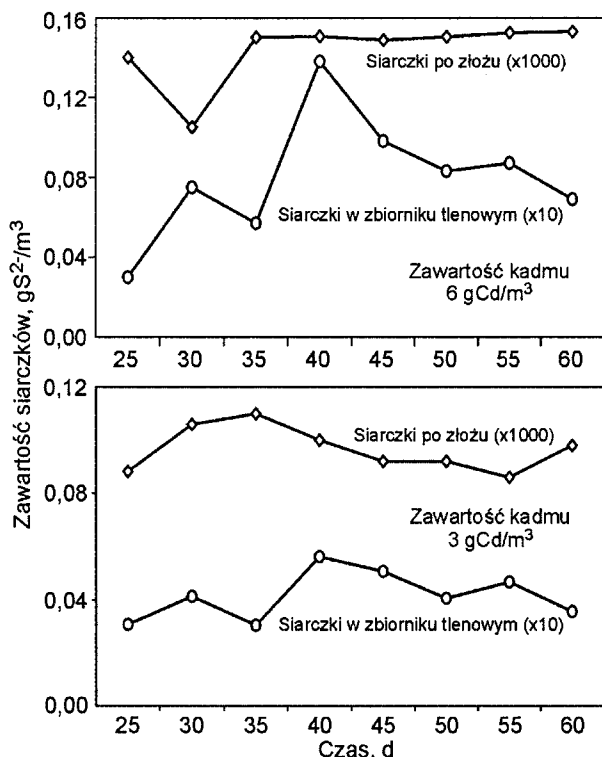
Rys. 5. Zarodek siarki elementarnej w kulturze *Acidithiobacillus ferrooxidans* w ciemnym polu widzenia mikroskopu (powiększenie  $\times 100$ )

## Dyskusja wyników

Wykorzystując bakterie prowadzące przemiany związków siarki w obiegu naturalnym, przy obu zastosowanych początkowych zawartościach kadmu ( $6 \text{ gCd}/\text{m}^3$  i  $3 \text{ gCd}/\text{m}^3$ ), uzyskano praktycznie całkowite usunięcie tego metalu ze ścieków syntetycznych. Usuwanie kadmu ze ścieków było wynikiem zdolności bakterii *Desulfovibrio sp.* do wiązania jonów tego metalu na powierzchni komórek i w obrębie ściany komórkowej, co najprawdopodobniej spowodowało mikrowytrącanie siarczku kadmu, poprawiające jego wchłanianie oraz transport do wnętrza komórki [5,15–17]. Siarkowódor powstający w procesach prowadzonych przez bakterie desulfurykacyjne przyczyniał się do strącania metalu w postaci siarczku kadmu. Nie wiadomo dokładnie, jakie stężenia metali ulegają detoksykacji przez bakterie i jak oddziałują na syntezę *de novo* makromolekuł komórkowych, szybkość wzrostu komórkowego i rozdział metalu między komórki potomne. Możliwe jest, że liczba akumulujących komórek w całkowitej populacji jest mała i zmienna, i że samobójcze komórki obumierają po osiągnięciu określonej zawartości toksycznego metalu, umożliwiając wzrost pozostałych bakterii. Możliwe jest również, że toksyczny jon metalu nie jest faktycznie wiązany w komórce, ale jest strącany przed wniknięciem do komórki, w którym bierze udział jej powierzchnia zewnętrzna [18].

Kolejnym celem badawczym było spowodowanie redukcji siarczanów oraz usunięcie siarczków ze ścieków syntetycznych na drodze mikrobiologicznej. W realizowanych badaniach z wykorzystaniem złoża beztlenowego otrzymano 53% redukcję siarczanów przy początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd}/\text{m}^3$ , natomiast przy zawartości  $3 \text{ gCd}/\text{m}^3$  proces ten przebiegał z wydajnością 86%. Wyniki te dobrze korespondują z wartościami uzyskanymi w innych pracach [19,20].

Problem bilansu siarki w procesie beztlenowej redukcji siarczanów do siarczków (i siarkowodoru) budzi wątpliwości. Duże rozbieżności wykazano w pracy [21], w której stwierdzono, że z początkowej ilości siarki  $761 \text{ gS}/\text{m}^3$  podawanej na beztlenowe złożo biologiczne nastąpiła redukcja do  $124 \text{ gS}/\text{m}^3$  po złożu. Na skutek powstania siarkowodoru wytworzyły się siarczki metali w ilości sumarycznej  $26 \text{ gS}/\text{m}^3$  (które stanowiły 3,5% całkowitej zawartości siarki), a ponadto



Rys. 4. Metabolizm *Acidithiobacillus ferrooxidans* wyrażony zmianą stężenia siarczków

Metabolizm *Acidithiobacillus ferrooxidans* spowodował utlenienie siarczków do siarki elementarnej (rys. 5) oraz utrzymanie kwasowego środowiska reakcji ( $\text{pH}=2+3$ ), co spowodowało wymycie śladowych ilości metalu z siarczku kadmu. Ze zbiornika przepływowego ścieki kierowano (jedynie dla pewności) do komory, w której zastosowano ług sodowy powodujący powstanie wodorotlenku kadmu.

powstały siarczki rozpuszczone (przy niskich wartościach pH) oraz siarkowodor w ilości  $47 \text{ gS/m}^3$ . Z podanego w pracy [21] bilansu siarki wynika, że  $611 \text{ gS/m}^3$  zostało wykorzystane w procesach biologicznych, co powoduje rozbieżności w całkowitym bilansie siarki.

Dokonując bilansu zawartości siarki przed i po złożu biologicznym, w obecności czynnika toksycznego ( $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $3 \text{ gCd/m}^3$ ), średnia ilość siarki dawkowanej na złożo wyniosła  $675 \text{ gS/m}^3$ . Badania w ustabilizowanych warunkach trwały 40 d, co oznacza, że na złożo wprowadzono siarkę w ilości  $13500 \text{ g}$ . Po procesach zachodzących w złożu podczas badań stwierdzono, że zawartość siarki w cieczy i osadzie po złożu wynosiła  $313 \text{ gS/m}^3$  (ciecz) i  $1 \text{ gS/m}^3$  (osad) dla początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd/m}^3$ , natomiast dla  $3 \text{ gCd/m}^3$  odpowiednio  $93 \text{ gS/m}^3$  (ciecz) i  $96 \text{ gS/m}^3$  (osad). Uwzględniając również siarkę związaną na elementach biomasy złoża zgromadzonej przez okres badawczy (np. w postaci CdS) określono, że jej zawartość wynosiła  $6020 \text{ mgS}$  przy początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $8675 \text{ mgS}$  przy zawartości  $3 \text{ gCd/m}^3$ . Biorąc pod uwagę powstawanie gazu ( $372 \text{ cm}^3/\text{d}$  przy  $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $644 \text{ cm}^3/\text{d}$  przy  $3 \text{ gCd/m}^3$ ), w skład którego wchodził także siarkowodor, oraz uwzględniając nieoznaczone związki siarki (np.  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) można uznać, że zawartość siarki da się zbilansować.

Mikrobiologiczna desulfurykacja ścieków spowodowała redukcję siarczanów oraz powstanie siarczków. W pracy [20] wykazano, że zawartość siarczków w ilości  $99 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$  wpływa toksycznie na procesy mikrobiologiczne. Często przyjmuje się, że w celu uniknięcia inhibującego oddziaływania siarczków w stosunku do bakterii redukujących siarczany, zawartość siarczków nie powinna przekraczać  $50 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$ . Jednakże otrzymane wyniki badań dowiodły możliwości bardzo dobrej realizacji procesu redukcji siarczanów i usuwania kadmu ze ścieków przy zawartości siarczków przekraczającej  $100 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$ , także w obecności powstającego siarkowodoru. Z kolei usuwanie siarczków ze ścieków możliwe jest na drodze mikrobiologicznej w warunkach tlenowych.

Po procesach wykorzystujących bakterie naturalnego cyklu siarki, uzyskano bardzo intensywne usunięcie siarczków. Wynosiło ono 94% przy początkowej zawartości kadmu w ściekach  $6 \text{ gCd/m}^3$  i było prawie całkowite (99,57%), gdy wyjściowe zawartość jonu tego metalu wynosiła  $3 \text{ gCd/m}^3$ . Procesy metabolizmu bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* pozwoliły na utlenienie toksycznych siarczków do siarki elementarnej ( $\text{S}^0$ ), która jest mniej korozyjna, łatwa w odzysku i transporcie oraz ma istotną wartość komercyjną (produkcja kwasu siarkowego i nawozów). Uzyskana różnica w skuteczności usuwania siarczków przez bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* wynikać może z różnej początkowej ilości czynnika toksycznego ( $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $3 \text{ gCd/m}^3$ ), odmiennej ilości jonów kadmu w zbiorniku (po ich zaadsorbowaniu przez bakterie *Desulfovibrio sp.*), różnej zawartości siarczków w ściekach po desulfurykacji, a tym samym mniejszej ilości substancji toksycznych (kadmu i siarczków) wpływających na metabolizm bakterii, ewentualnych wahań temperatury ( $24+26 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ścieków w zbiorniku przepływowym, okresowego oświetlenia pomieszczenia, w którym przeprowadzono badania (wynikającego z wykonywania czynności laboratoryjnych), a także liczebności drobnoustrojów i ich aktywności enzymatycznej. Niemniej jednak istnieją duże możliwości dalszego zwiększenia obciążenia hydraulicznego złoża (powyżej  $0,013 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) oraz ilości kadmu, aż do określenia

toksycznej zawartości tego metalu i siarczków, które mogłyby spowodować zahamowanie procesu mikrobiologicznej desulfurykacji. Zastosowany 5-dobowy czas przetrzymania ścieków w złożu mikrobiologicznym konieczny był do osiągnięcia stacjonarnego wzrostu *Desulfovibrio sp.*

W badaniach przebiegających w warunkach naprzemiennych beztlenowo-tlenowych stwierdzono także powstawanie niewielkiej ilości osadów. Związane to było przede wszystkim z działalnością bakterii siarczane to zmieniających pH środowiska na silnie kwasowe ( $\text{pH}=2+3$ ) oraz z równoczesnym rozpuszczaniem siarczku kadmu. Z kolei ługowanie kadmu powodowało wytrącanie go w postaci wodorotlenku. Uzyskane wyniki dotyczące redukcji siarczanów oraz usuwania siarczków i kadmu ze ścieków syntetycznych dobrze korespondują z danymi przedstawionymi w literaturze światowej. Są potwierdzeniem możliwości wykorzystania mikroorganizmów metabolizmu siarki do prowadzenia omawianych procesów. Drobnoustroje te mogą być użytecznym narzędziem w usuwaniu metali ciężkich (a także siarczków) zanieczyszczających środowisko, wpływającym na ich cykl geochemiczny.

## Wnioski

♦ Procesy metabolizmu bakterii naturalnego cyklu siarki spowodowały prawie 100% usunięcie kadmu ze ścieków syntetycznych, przy początkowej zawartości jonów tego metalu  $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $3 \text{ gCd/m}^3$ .

♦ W procesie mikrobiologicznej desulfurykacji (obciążenie hydrauliczne  $0,013 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , czas przetrzymania ścieków 5 d) uzyskano 53% i 86% redukcję siarczanów, odpowiednio przy początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $3 \text{ gCd/m}^3$ .

♦ Procesy metabolizmu bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* pozwoliły na utlenienie toksycznych siarczków do siarki elementarnej. Stopień usunięcia siarczków wyniósł 94% i 99,57%, odpowiednio przy początkowej zawartości kadmu  $6 \text{ gCd/m}^3$  i  $3 \text{ gCd/m}^3$ .

## LITERATURA

1. D. LOVLEY, E. PHILIPS: Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its  $c_3$  cytochrome. Appl. Environ. Microbiol., 1994, Vol. 60, pp. 726–728.
2. C. MICHEL, M. BRUGNA, C. AUBERT, A. BERNADAC, M. BRUSCHI: Enzymatic reduction of chromate: comparative studies using sulfate-reducing bacteria. Key role of polyheme cytochromes c and hydrogenases. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2001, Vol. 55, pp. 95–100.
3. M.N. HUGHES, R.K. POOLE: Metals and Microorganisms. Chapman and Hall, London–New York 1989.
4. G.W. STRANDBERG, S.E. SHUMATE, J.R. PARROT: Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol., 1981, Vol. 41, pp. 237–245.
5. L.E. MACASKIE, A.C.R. DEAN: Cadmium accumulation by immobilized cells of a *Citrobacter sp.* Environ. Technol. Lett., 1984, Vol. 5, pp. 177–183.
6. A.H. KAKSONEN, M.L. RIEKKOLA-VANHANEN, J.A. PUHAKKA: Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. Water Research, 2003, Vol. 37, pp. 255–266.

7. Y.Y. LI, S. LAM, H.H.P. FANG: Interactions between methanogenic, sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate. *Water Research*, 1996, Vol. 30, pp. 1555–1562.
8. T. YAMAGUCHI, S. YAMAZAKI, S. UEMURA, I. TSENG, A. OHASHI, H. HARADA: Microbial-ecological significance of sulfide precipitation within anaerobic granular sludge revealed by micro-electrodes study. *Water Research*, 2001, Vol. 35, No. 14, pp. 2411–2417.
9. B. CWALINA, P. NOGAJ, A. GOŁEK, L. BUŁAŚ: Bioekstrakcja metali z piryków węglowych w dużej skali laboratoryjnej. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*, 1991, nr 24, ss. 95–104.
10. G.I. KARAVAJKO, S.N. GROUDEV: Biotechnology of metals, its history, tasks and trends of development. [In:] *Biotechnology of Metals*. UNEP, Moscow 1985, pp. 6–24.
11. D. COUILLARD, G. MERCIER: Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge. *Water Research*, 1991, Vol. 25, No.2, pp. 211–218.
12. A. ITO, T. UMITA, J. AIZAWA, T. TAKACHI, K. MORINAGA: Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 3, pp. 751–758.
13. A.T. LOMBARDI, O. GARCIA: Biological leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in an anaerobic sewage sludge effectuated by *Thiobacillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning. *Water Research*, 2002, Vol. 36, pp. 3193–3202.
14. N.R. KRIEG, J.G. HOLT [Eds.]: *Bergeys manual of systematic bacteriology*. Williams and Williams, Baltimore–London 1984.
15. G.G. GEESEY, L. JANG: Interaction between metal ions and capsular polymers. [In:] *Metal Ions and Bacteria*, John Wiley and Sons, New York 1989.
16. K. JALALI, S.A. BALDWIN: The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 3, pp. 797–806.
17. M.V. ROWLEY, D.D. WARKENTIN, V. SICOTTE: Site demonstration of biosulfide process at the former Britannia Mine. *Proc. of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver 1997.
18. L.E. MACASKIE, A.C.R. DEAN, A.K. CHEETHAM, R.J.B. JAKEMAN, A.J. SKARNULIS: Cadmium accumulation by *Citrobacter sp.*: the chemical nature of the accumulated metal precipitate and its location on the bacterial cells. *Journal Gen. Microbiol.*, 1987, Vol. 133, pp. 539–544.
19. J.P. MAREE, W.F. STRYDOM: Biological sulphate removal in an upflow packed bed reaction. *Water Research*, 1985, Vol. 19, pp. 1101–1106.
20. O. MIZUNO, Y.Y. LI, T. NOIKE: The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. *Water Research*, 1998, Vol. 32, pp. 1626–1634.
21. T. JONG, D.L. PARRY: Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*, 2003, Vol. 37, No. 14, pp. 3379–3389.

**Machnicka, A., Grübel, K. Importance of the Bacteria of the Natural Sulfur Cycle to Cadmium Removal from Wastewater. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 2, pp. 27–31.**

**Abstract:** The aim of the study was to highlight two potential uses of selected bacteria of the natural sulfur cycle: the removal of cadmium and sulfides from wastewater and the reduction of sulfates. Investigations were carried out in two steps (under anaerobic and aerobic conditions, respectively), with synthetic wastewater as the feed. The desulfurication process involved

bacteria of the genus *Desulfovibrio sp.*, while in the aerobic step use was made of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The anaerobic step of the study brought about a complete removal of cadmium from the wastewater and an approximately 53% to 85% reduction in the concentration of sulfates, depending on the process conditions applied. The aerobic processes accounted for an almost 100% removal of sulfides.

**Keywords:** Wastewater treatment, sulfur reducing bacteria (SRB), sulfur bacteria, sulfates, sulfides, cadmium.