

Bioremediáció

Perei, Katalin

Pernyeszi, Tímea

Lakatos, Gyula

Bioremediáció

Perei, Katalin
Pernyeszi, Tímea
Lakatos, Gyula

Publication date 2012

Szerzői jog © 2012 Szegedi Tudományegyetem

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1 MSc Tananyagfejlesztés

Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz

Tartalom

Előszó	x
I. A remediáció és típusai	1
1. A remediáció	3
2. A bioremediáció	4
3. A bioremediáció növényeket alkalmazó fajtája a fitoremediáció	5
4. A bioremediáció a szennyezőanyagok immobilizálását elősegítő formája a bioszorpció	6
II. Környezetszennyezés	7
5. A környezet	9
6. A környezetszennyezés	10
7. Történeti visszatekintés	11
8. A környezetet terhelő szennyezőanyagok	12
1. A környezetszennyezés és következményei	15
9. Környezeti katasztrófák	16
1. A légkör szennyezettsége	16
1.1. Savas esők hatásai	16
1.2. Vegyi üzemekben történt balesetek és következményeik	17
2. Természetes vizeink elszennyezése	19
III. Talaj- és vízszennyező anyagok. Talaj- és vízszennyezés	26
10. A talaj és a víz tulajdonságai	28
1. Talaj és tulajdonságai	28
2. Vizek és jellemzésük	30
3. A nehézfémek, mint szennyezők	31
4. Szerves vegyületek, mint szennyezők	33
11. A talajt és a vizet érő hatások, terhelések	35
1. A talajt érő hatások, terhelések	35
2. A vizet érő hatások, terhelések	37
IV. Remediációs módszerek általános áttekintése	41
12. Az in situ és ex situ remediációs eljárások	42
13. Talajvíz ex situ tisztításával kapcsolatos bioremediáció	44
14. Talaj- és üledék remedálási technológiáinak áttekintése	45
1. Ex situ fizikai-kémiai eljárások	45
2. Ex situ termikus eljárások	49
3. Ex situ biológiai eljárások	50
4. In situ fizikai-kémiai eljárások	52
5. In situ biológiai eljárások	55
6. Az in situ és ex situ bioremediáció összehasonlító elemzése	57
V. Bioremediáció	60
15. A bioremediációt befolyásoló környezeti tényezők	62
1. A redoxpotenciál	62
2. A hőmérséklet	63
3. A pH	63
16. A Biodegradációt befolyásoló biológiai tényezők	64
17. Biológiai hozzáférhetőség	65
18. Felületaktív anyagok szerepe a biológiai hozzáférésben és a bioremediációban	67
19. A bioremediációs eljárásokban sikeresen alkalmazott mikroorganizmusok	69
VI. Biodegradáció	71
20. Aerob biodegradáció	74
1. Oxigenázok szerepe az aerob biodegradációban	74
1.1. Monooxigenázok	74
1.2. Dioxigenázok	75
2. Alifás szénhidrogének aerob lebontása	77
3. Gombák szervesanyag bontó képessége	84
3.1. Mikroorganizmok jelentősége a környezetvédelemben	84
3.2. A bázidumos gombák jelentősége a környezetvédelemben	85
21. Anaerob biodegradáció	90
1. Alifás szénhidrogének anaerob lebontása	91

22. Kometabolizmus	93
23. A kémiai szerkezet hatása a biodegradációra	95
VII. Genetikailag módosított mikroorganizmusok felhasználása a bioremediációban	100
24. Mikrobiális diverzitás	101
25. Metagenomika	104
26. Nukleinsavak kinyerése környezeti mintából	105
27. Metagenom analízis	107
28. Baktériumok tervezése bioremediációs célokra	110
1. Géntranszfer plazmid segítségével	110
2. Új baktérium törzsek létrehozása génmódosítással	112
VIII. Fitoremediáció	115
29. Fitoremediáció környezetvédelmi alkalmazása	117
30. A fitoextrakció alkalmazása	119
31. Fitoremediációs eljárás	122
IX. Nemzetközi esettanulmányok tapasztalatai	124
32. Toxikus fémekkel szennyezett talajok remediációjának lehetőségei –esettanulmányok alapján	126
X. A bioszorpció folyamata	131
33. Fémek bioszorpciója	133
1. Bioszorpciós mechanizmusok	133
2. Szabad sejtek bioszorpciója	136
3. Immobilizált sejtek bioszorpciója	141
34. Szerves szennyezőanyagok bioszorpciója	143
1. A szerves festékanyagok bioszorpciója	143
2. A fenolok bioszorpciója	144
3. A peszticidek bioszorpciója	145
XI. A bioszorpciót befolyásoló körülmények	149
35. Fémek bioszorpcióját befolyásoló környezeti körülmények	151
1. A kémhatás	151
2. Hőmérséklet	153
3. Kontakt idő	154
4. Kompetitív ionok és ko-ionok	155
5. A kiindulási szennyezőanyag-koncentráció és biomassa sűrűség hatása a bioszorpcióra	155
6. Sejtöregedés	156
7. A tápközeg összetétele	157
36. Szerves szennyezőanyagok bioszorpcióját befolyásoló körülmények	159
1. A kémhatás szerepe szerves anyagok bioszorpciójára	166
2. Hőmérséklet hatása szerves anyagok bioszorpciójára	169
3. Kiindulási szennyezőanyag koncentráció hatása szerves anyagok bioszorpciójára	170
4. Bioszorbens koncentráció hatása szerves anyagok megkötésére	170
5. Az oldatban jelenlevő sók hatása szerves anyagok bioszorpciójára	171
6. Az oldatban jelenlevő nehézfémek hatása szerves anyagok bioszorpciójára	171
7. Felületaktív anyagok hatása szerves anyagok bioszorpciójára	172
8. A bioszorbens regenerálása	172
9. Keverési sebesség hatása szerves anyagok bioszorpciójára	173
10. A szorbens részecskeméretének hatása szerves anyagok bioszorpciójára	173
11. A bioszorbens módosítása	173
XII. A bioszorpció folyamatának kinetikája és egyensúlya	177
37. A bioszorpciós folyamatok kinetikai modellezése	179
38. Egyensúlyi bioszorpciós rendszerek modellezése	182
XIII. Organofilizált agyagásványok alkalmazása a víz és a talaj bioremediációjában	185
39. Felhasznált irodalom	189
XIV. Szorpció és biodegradáció kombinált alkalmazása a víz és a talaj bioremediációjában	191
40. Felhasznált irodalom	195

Az ábrák listája

8.1. Az ipar fejlődésével, terjedésével a levegő szennyezettsége, CO ₂ tartalma folyamatosan emelkedik, így egyre több oldódik be a természetes vizekbe, melyek kémhatása emiatt csökken, és ez kihat az élővilágra is [MBARI, 2007]	12
8.2. Metán buborékok a Hakon-Mosby mélytengeri iszapvulkánból [AWI, 2012]]	13
8.3. >A sarkvidéki tavakból felszabaduló metán – globális katasztrófa küszöbén állunk? [Columbiatribune, 2012]	14
8.4. Illegálisan lerakott lakossági hulladék [Alternativenergia.hu, 2013]	14
8.5. Szennyezett vízből költséges tiszta vizet előállítani	14
9.1. Savas eső tisztította erdő a nyugat karkonoszei területen (Szudéták) [ESPERE, 2012]	16
9.2. Német épület-szobor az 1900-as évek elején és 60 évvel később (Herten kastély, Westphalia, Németország) [Kimball, 2012]	17
9.3. Sevesoi katasztrófa képei [KIP, 2012; Múlt kor, 2012]	18
9.4. Union Carbide rovarirtószer gyártó cég üzeme a katasztrófa után, és a vegyi üzemek hanyagsága valamint kártérítési per eredménye ellen tiltakozók 2011-ben [KIP, 2012; World News, 2012]	18
9.5. 2001. szeptember 21-én Toulouse (Franciaország) egy vegyi üzemében robbanás történt [Híradó.hu, 2012]	18
9.6. Valahol Kalifornia és Hawaii között [Index, 2013]	19
9.7. Egy albatrosz fióka és a „jövő kilátásai számára”. A jobboldali képen egy elpusztult albatroszról készült fotót láthatunk, melyen jól kivehető, hogy mi mindent „evett” halála előtt [Goettlich, 2013]	20
9.8. Forró vízzel mossák le az olajat a part menti kövekről a Prince William-szorosnál [EVOSTC, 2012]	20
9.9. Az ónbánya bezárását követően oxidált vas vegyületekkel szennyezett rendkívül savas bányavíz a Carnon folyóba ömlött [Mine Explorer, 2012]	21
9.10. Az Aral-tóról készült légi fotók 1987-ben és 2009-ben [Index, 2013]	22
9.11. A Sandoz cég tüzesete és az utána kialakult környezeti katasztrófa a Rajnán [KIP, 2012]	22
9.12. Zagyártározó az Erdélyi Érchegységben [Origo, 2012]	23
9.13. A cianidmérgezés következménye a Tiszán 2000 januárjában [Terra Allapítvány, 2010]	24
9.14. A klórozott vegyületekkel szennyezett hordók Garé határában, és elszállításuk [Tankönyvtár, 2012; Kisalföld.hu, 2012]	25
14.1. Talaj frakcionáló berendezés sematikus rajza	45
14.2. Talajmosó rendszer sematikus rajza	45
14.3. Extraktor	46
14.4. Az oldószeres extrakció folyamatának sematikus ábrázolása	46
14.5. Szennyezőanyagok stabilizálására gyakran gipszet használnak	47
14.6. Illó szennyezők eltávolítására használt megoldás a kitermelt talaj alácsövezése és vákuum szivattyú használata	49
14.7. Elektrokinetikai eljárás	49
14.8. Vízáró rétegre hordják a kezelendő talajt	50
14.9. Agrotechnikai eljárás sematikus ábrázolásban	51
14.10. Ellenőrzött, szilárd fázisú bioágyas kezelés	52
14.11. Pneumatikus fellazítás	53
14.12. In situ talajpára kitermelés és kezelés	53
14.13. Talajvizes mosása	54
14.14. IV.14. ábra Természetes biodegradáció intenzifikálása	56
14.15. IV.15. ábra Bioventilláció	56
35. V.1. ábra Tápanyagok adagolásával segítjük a mikroorganizmusokat a szennyezettség bontásában (Bodor, 2012)	60
36. V.2. ábra A bioremediációhoz szükséges mikroorganizmusokat bioreaktorokban szaporítjuk. A reaktorban biztosítjuk a sejtek számára szükséges feltételeket (pH, hőmérséklet, keverés a tápanyagok egyenletes eloszlására) (Bodor, 2012)	61
17.1. V.3. ábra A mikroorganizmusok hozzáférése a szennyezőanyaghoz gátolt, ha azok pórusokba zártak, ha a mikroorganizmus nem mozgékony és a vegyület szorbeálódott (Bodor, 2012)	65
18.1. V.4. ábra A felületaktívanyagok elősegítik a mikrobák számára a szubsztráthoz való hozzáférést (Rehm, 1999)	67
39. VI.1. ábra Szénhidrogének (szaporodással kapcsolt) aerob lebontásának elve (Rehm, 1999) ...	71

20.1. VI.2. ábra Aromás gyűrű lebontási útvonalában a prokarióta és eukarióta oxigenázok katalizálta reakciók (Wackett, 2001)	74
20.2. VI.3. ábra Hatásmechanizmusuk szerint a dioxigenázok lehetnek: a, gyűrű hidroxiláló dioxigenázok b, gyűrű hasító dioxigenázok	75
20.3. VI.4. ábra A hasító helytől függően eltérő köztermékek keletkeznek a lebontás során (Rehm, 1999)	76
20.4. VI.5. ábra Alkán oxidáció első lépése (Rehm, 1999) Monooxygenáz katalizálta reakcióhoz szükséges a molekuláris oxigén jelenléte. Alkánok terminális oxidációjának eredménye elsődleges alkohol. A folyamatban elektrondonor (NADH) és elektrontranszfer komponens (rubredoxin) is részt vesz ...	77
20.5. VI.6. ábra Alkánok oxidációja (Rehm, 1999) A támadás monooxygenáz katalizálta reakcióval indul (1), mely lehet terminális vagy szubterminális. A keletkező alkoholt alkohol dehidrogenáz enzim alakítja aldehiddé (2), mely egy aldehid dehidrogenáz katalizálta reakcióban (3) zsírsavvá alakul. Egyes mikroorganizmusok esetén diterminális oxidációt is megfigyeltek, melynek során a vegyület mindkét terminális szene oxidálódik. A perifériás lebontási útvonalban keletkező központi intermedier az acetyl-CoA a központi anyagcsere útvonalon keresztül hasznosul.	77
20.6. VI.7. ábra Az n-alkánok bontását katalizáló enzimek és a katalizált reakciók (TU Delft iGEM team, 2012) Az oxigenázok gyakran membrán-kötött enzimek (alkB2, ladA), melyek rögtön átalakítják alkohollá az alkánokat, így lép be a szervesanyag a sejtbe. Az alkoholokból alkohol dehidrogenáz (ADH) katalizálta reakcióban aldehid keletkezik, majd azt egy aldehid dehidrogenáz (ALDH) zsírsavvá módosítja. A zsírsavak a béta-oxidációs útvonalon keresztül energiatermelésre hasznosulnak.	78
20.7. VI.8. ábra Egy molekula elágazásai csökkentik annak bonthatóságát	79
20.8. VI.9. ábra Ciklohexán enzimatis bontása során acetyl CoA keletkezik (Rehm, 1999)	79
20.9. VI.10. ábra A képen jól látható, ahogy a sejtek az olajcseppek köré csoportosulnak, rátapadnak azokra (Dorobantu, 2004)	81
20.10. VI.11. ábra Mono- és policiklikus aromás szénhidrogének lebontása katekol központi intermedieren keresztül aerob körülmények között (Rehm, 1999)	81
20.11. VI.12. ábra Aromás szénhidrogének lebontása protokatekol központi intermedieren keresztül aerob körülmények között (Rehm, 1999)	82
20.12. VI.13. ábra A PAH-ok mikrobiális lebontásának kezdeti oxidációs lépései (Haritash, 2009)(összefoglaló ábra)	83
20.13. VI.14. ábra Fehér korhadást okozó gomba (Mikrobewiki, 2013) A lignint bontja miközben a cellulózt nem támadja enzimatisusan (a cellulóz fehér rétege jól látszik a képen)	85
20.14. VI.15. ábra A lignin szerkezete (Sigma-Aldrich, 2013)	86
20.15. VI.16. ábra Lakkáz katalizálta reakció (Kunamneni, 2008) A folyamathoz molekuláris oxigénre van szükség, mely segítségével több lépcsőben oxidálódik a szubsztát molekula	87
20.16. VI.17. ábra Lignin peroxidáz katalizálta reakció (Sigma-Aldrich, 2013) A folyamathoz az enzim H ₂ O ₂ -ot igényel	87
20.17. VI.18. ábra Gombák lignin-bontása különféle enzimekkel, közvetlen és közvetett reakciók révén (Barlund, 2013)	88
21.1. VI.19. ábra Aromás szénhidrogének lebontása benzoil-CoA központi intermedieren keresztül anaerob körülmények között (Zhang, 2005) (A=fumarát, E1-5= a lebontásban résztvevő enzimek, nem részletezzük)	90
21.2. VI.20. ábra Benzoil-CoA enzimatis átalakítása acetyl-CoA-vá anaerob mikroorganizmusokban (Rehm, 1999)	91
21.3. VI.21. ábra A tetraklór-etilén (PCE) redukciója dehalogenáz enzim katalizálta reakcióban (Mohn, 1992)	92
22.1. VI.22. ábra Triklóretilén kometabolizmusa egy metanotróf mikroorganizmusban metán, mint energiaforrás jelenlétében	93
23.1. VI.23. ábra A dekán és a prisztán szerkezete Az elágazásmentes dekán biodegradációja könnyen végbemegy, míg az elágazásokkal terhelt prisztán bontása nehezebb, ugyanis az elágazások miatt nehezebben tudja az enzim "támadni"	95
23.2. VI.24. ábra A két molekula összegképlete megegyezik (C ₁₀ H ₁₁ NaO ₂), hosszuk, térbeli formájuk mégis eltérő	96
23.3. VI.25. ábra A mikroorganizmus számára a hosszabb elágazás elősegíti a könnyebb hozzáférést (A,) 96	
23.4. a kisebb kiterjedésű molekula bontása nehézkes (B) (Bodor, 2012)	97
24.1. VII.1. ábra A mikroszkóp látómezőjében felfedezhető formai sokféleség egy környezeti minta vizsgálata során (Bodor, 2012)	101
24.2. VII.2. ábra A különböző élőhelyek mikroorganizmusainak sokasága rejtve marad a hagyományos módszereket alkalmazó vizsgálatokban (Amann, 1995).	101

24.3. VII.3. ábra A táblázat összefoglalja, hogy az ismert fajok száma elmarad a becsült számoktól. Az ismert és becsült fajok közötti eltérés a mikroorganizmusok esetén a legnagyobb. A prokariótáknak mindössze 0,5%-át ismerjük (Márialigeti, 2008)	103
25.1. VII.4. ábra A különböző élőhelyek becsült össz-egyedszáma	104
26.1. VII.5. ábra A környezeti mintákból szelektált mikroorganizmusok publikálása a NIH GenBank adatbázisában 1994 után ugrásszerűen megnőtt. A változás oka, hogy egyre korszerűbb módszerekkel egyre több és többféle mikroorganizmus azonosítására nyílt lehetőség (Rappé, 2003)	105
27.1. VII.6. ábra Metagenom közvetett és közvetlen kinyerése környezeti mintából. A kinyert nukleinsavakból nyert fragmentek funkcionális illetve szekvencia alapú vizsgálata (Lorenz, 2002)	107
27.2. VII.7. ábra Egy bizonyos vegyi anyag átalakításáért felelős enzim(ek), illetve az azokat kódoló gének szelektálása környezeti mintából (Schloss, 2003)	109
28.1. VII.8. ábra Genetikai információ átvitele egyik sejtől a másikba konjugáció útján; a két sejt közötti közvetlen kapcsolat révén jut át az információ a, Két, saját kromoszómális DNS-sel rendelkező baktériumsejt (A és B) a konjugáció előtt. Az A sejtnél van egy specifikus tulajdonságokkal bíró plazmidja is. b, A konjugáció alatt, egy plazmahidon (piluson) keresztül az A-ban átíródó lineáris plazmid másolat átjut a fogadó (recipiens) B sejtbe. c, A két baktérium sejt között a konjugáció után a pilus kapcsolat megszűnik. A B sejt újonnan szerzett plazmidja is felveszi aktív formáját	110
28.2. VII.9. ábra Szuperbaktérium létrehozása konjugációval (Chakrabarty, 1976) Négyféle plazmid hordoz egy-egy katabolikus lebontási útvonalakban résztvevő enzimrendszert négyféle baktérium törzsben. Az egymással nem kompatibilis plazmidok egyberagasztásával fennmaradnak a kódolt információk egy nagy plazmidot létrehozva. A kompatibilis plazmidok egyszerű konjugációval bejuttathatók és együtt is aktívan fennmaradnak egy baktérium törzsben	111
28.3. VII.10. ábra A toluol bontásáért felelős toluol-dioxigenáz enzim képes a TCE oxidációját is katalizálni A toluol-dioxigenáz enzimkomplex szintéziséért felelős 4 gént E. coli-ba építették be (Glick, 2010)	112
29.1. VIII.1. ábra a. Szarepta mustár (Brassica juncea) b. Napraforgó (Helianthus annuus)	118
33.1. X.1. ábra (a) A bioszorpció mechanizmusok sejtmetabolizmustól függő csoportosítása. (b) Csoportosítás aszerint, hogy a bioszorpció rendszer mely részéből történik a szennyezőanyag eltávolítása	134
33.2. X.2. ábra Immobilizációs technikák	142
35.1. XI.1.a ábra A kereskedelmi forgalomban kapható S. cerevisiae sejtek vizes szuszpenzióban mért zéta-potenciál értékeinek ábrázolása a pH függvényében. Szuszpenzió-koncentráció: 0,3 g élesztő dm ⁻³	151
35.2. XI.1.b ábra A pH-hatása a kadmium(II) ionok bioszorpciójára: kereskedelmi forgalomban kapható S. cerevisiae sejtek 0,3 g dm ⁻³ vizes szuszpenziójában mért értékek	152
35.3. XI.2. ábra A S. cerevisiae élesztősejtek által adszorbeált kadmium(II) ionok mennyiségének ábrázolása a kontaktidő függvényében különböző kezdeti fém-koncentrációk esetén: 5, 12,5; 25 és 50 mg Cd(II) dm ⁻³ . Szuszpenzió-koncentráció: 0,3 g élesztő dm ⁻³	154
35.4. XI.3. ábra A biomassa koncentrációjának hatása a kadmium(II) eltávolítás hatékonyságára: kereskedelmi forgalomban kapható S. cerevisiae sejtek 0,3 g dm ⁻³ vizes szuszpenziójában mérve	156
36.1. XI.4. táblázat Mikroorganizmusok bioszorpció kapacitás értékei különböző kiindulási szennyezőanyag koncentrációknál	167
36.2. XI.5. ábra Lindán szerkezeti képlete	167
36.3. XI.6. ábra Diazinon szerkezeti képlete	168
36.4. XI.7. ábra Malation szerkezeti képlete	169
37.1. (1)	179
37.2. (2)	179
37.3. (3)	179
37.4. (4)	180
37.5. (5)	180
37.6. (6)	180
37.7. (7)	181
37.8. (8)	181
37.9. (9)	181
38.1. (10)	182
38.2. (11)	182
38.3. (12)	182
38.4. (13)	183
38.5. (14)	183
38.6. (15)	183

38.7. (16)	183
102. XIII.1. ábra A reaktív gátak működésének sematikus ábrázolása	185
103. XIII.2. ábra Az agyagásványok organofilizálásának sematikus ábrázolása	186
104. XIII.3. ábra A hidrofób szerves vegyületek szorpciós folyamatainak sematikus bemutatása	186
105. XIII.4. ábra A dodecil-trimetil-ammónium bromiddal, 25, 50 és 75%-ban módosított felületű bentonitok fenol adszorpciós izotermája vizes szuszpenzióban, szobahőmérsékleten	187
106. XIII.5. ábra A dodecil-trimetil-ammónium bromiddal és a benzil-dodecil-dimetil-ammónium bromiddal 50%-ban módosított felületű bentonitok fenol adszorpciós izotermája vizes szuszpenzióban, szobahőmérsékleten	188
107. XIV.1. ábra A Ralstonia eutropha szaporodása 2,4-diklór-fenol jelenlétében	192
108. XIV.2. ábra A sejt koncentráció (▲ háromszög), a kötetlen 2,4-diklór-fenol koncentráció (■ négyzet) és a kumulatív oxigénfogyasztás (vonal) ábrázolása az idő függvényében kezdeti nem toxikus 2,4-diklór-fenol koncentrációnál (40 mg dm ⁻³) 2C18-35-MM organofil agyagásvány jelenlétében és anélkül	192
109. XIV.3. ábra A sejt koncentráció (▲ háromszög), a 2,4-diklór-fenol koncentráció (■ négyzet) és a kumulatív oxigénfogyasztás (vonal) ábrázolása az idő függvényében kezdeti toxikus 2,4-diklór-fenol koncentrációnál (80 mg dm ⁻³) 2C18-35-MM organofil agyagásvány jelenlétében és anélkül	193

A táblázatok listája

14.1. Egyes in situ eljárások költségei	58
33.1. A bioszorbensként alkalmazott mikroorganizmusok fém bioszorpciós kapacitás értékeinek és kísérleti körülményeinek összefoglalása.	136
36.1. Mikroorganizmusok bioszorpciós adatai szinezékekre (Aksu, 2005)	159
36.2. Mikroorganizmusok bioszorpciós adatai fenol-származékokra (Aksu, 2005)	163
36.3. Mikroorganizmusok bioszorpciós adatai fenol-származékokra (Aksu, 2005)	165

Előszó

A jelen digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 számú, "Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz" című projekt részeként készült el.

A projekt általános célja a XXI. század igényeinek megfelelő természettudományos felsőoktatás alapjainak a megteremtése. A projekt konkrét célja a természettudományi mesterképzés kompetenciaalapú és módszertani megújítása, mely folyamatosan képes kezelni a társadalmi-gazdasági változásokat, a legújabb tudományos eredményeket, és az info-kommunikációs technológia (IKT) eszköztárát használja.



Környezetünk elszennyeződése, a természet egyensúlyának megbomlása globális probléma. A levegő és a folyóvizek szennyezettsége esetén egyértelmű, hogy környezetünk védelmét együttműködve (országhatárokon tekintet nélkül) kell megoldanunk, hiszen egy-egy helyben történő szennyezés is több környező ország gondjává válhat.

E jegyzet célja, hogy olvasóit megismertesse olyan kármentesítési lehetőségekkel, melyek a környezet maximális figyelembevételével, az egyensúly megbontása nélkül, illetve annak visszaállítása céljából környezetbarát módszerek bevetésével oldja meg a környezetben felhalmozódó szennyeződések eltávolítását, a szennyeződés mértékének csökkentését, teljes megszüntetését.

A Földön a népesség, bár csökkenő mértékben, de mai napig nő, ráadásul a fejlett országok gazdasági rendszerei a termelés és a fogyasztás fajlagos növelésére ösztönöznek. Minden legyen eldobható/egyszer használatos, nem állítunk elő tartós termékeket, mert a divat gyorsan változik, ezek a rossz gyakorlatok mind növelik a környezet terhelését, szennyezettségét. Sajnos a versenyképesség megtartása érdekében azok a termékek terjedtek el, melyek fő szempontja az olcsó előállítás, és nem veszi figyelembe a környezetnek védelmét. A környezetkímélő technológiáknak, a melléktermék és hulladékhasznosításnak, a zárt termelési ciklusoknak, a keletkezés helyén történő szennyvíztisztításnak, többletköltsége van, mely csökkentené a környezettudatos gyártók versenyképességét a piacon. Az utóbbi években ez a nemtörődöm szemlélet megváltozott, egyre több üzem váltja fel hagyományos technológiáit korszerű, a környezet megóvását nagymértékben figyelembe vevő eljárásokra [Kádár, 1998].

Az iparban keletkező, a gyártási folyamatba vissza nem vezethető hulladékok ártalmatlanítása gyakran speciális problémákat vet fel, pl. elhelyezési, tárolási gondok. A meglévő hulladéklerakók kapacitása kimerülően van, ezért a lerakás költségei is folyamatosan emelkednek. Egyre gyakrabban találkozunk a médiában olyan hírekkel, hogy "bedugultak" a hulladéklerakó helyek, nincs hova szállítani a kommunális hulladékot (pl. ilyen eset volt Nápolyban [Origo.hu, 2013; Index.hu, 2013] 2008-ban a város összes hulladéklerakója megtelt, és nem szállították el a városból a lakók szemetét). Ennek elkerülése érdekében csökkenteni kell a hulladékok mennyiségét. A hulladékok termikus kezelése mellett erre többek között a biológiai lebontás kínál lehetőséget.

A felszínen megjelenő, így szembeötlő hulladékok mellett komoly problémát okoznak a talajba, természetes vizekbe sokszor észrevétlenül bekerülő szerves és szervetlen anyagok, többek között a kőolaj és kőolajszármazékok, melyek a hétköznapi élet szinte minden területén megjelennek, és széleskörű felhasználásukkal összefüggésben környezetkárosító hatásuk is meglehetősen nagy. Az olajszennyeződés rendszerint együtt jár a veszélyes, mérgező hatású poliklórozott bifenilek és a policiklusos aromás vegyületek megjelenésével a talajban, gyakran toxikus fémek is komplikálják a szennyezőanyagok hatékony eltávolítását.

A talajban és a természetes vizekben élő mikroszervezetek elbontják a szerves anyagokat, egyes képviselőik képesek fémek akkumulációjára, vagy biotranszformációjára. A szennyezettséget gyakran több komponens okozza, ezeket a keverékeket mikrobiális konzorciumok képesek hatékonyan bontani. A „csapatba szerveződő” mikroorganizmusok egymást segítve fokozatosan bontják el az egyes komponenseket, melyek bonthatósága nagymértékben eltérhet kémiai szerkezetüktől függően. A lebontás sebességét befolyásolják a környezeti tényezők, mint például az oxigén jelenléte vagy hiánya, a mikroorganizmusok anyagcsere folyamataihoz szükséges nitrogén, foszfor, kálium, stb. tápanyagok megfelelő mennyisége és aránya, és nem utolsósorban a

vegyületek kémiai tulajdonságai. A szennyezett közeg – elsősorban a szilárd fázisú környezeti elemek, mint a talaj és az üledék – számos tulajdonsága szintén befolyásolja a szennyezőanyagok lebonthatóságát.

A hatékony remediálás érdekében célszerű a szennyezőanyagokra, illetve a szennyezett közegre célirányosan olyan mikroorganizmusokat keresni, melyek az adott környezetben a leghatékonyabban alakítják át a szennyező komponenseket ártalmatlan végtermékekké. Sok esetben a szennyezett talajból szelektált – az adott szennyezőanyagot bontani képes – mikroorganizmus(oka)t fermentorokban szaporítják, és visszajuttatják a talajba, ahol a mikroorganizmusok aktivitását tápanyagok, levegő, felületaktív anyagok adagolásával fokozni tudják az ártalmatlanítás során. Fontos a talajok kémhatásának (általában pH=6,0–8,0), valamint nedvességtartalmának szinten tartása (20–80%).

Jelentősen rontja a bioremediáció hatékonyságát, ha a szennyezőanyag a talaj szilárd anyagaihoz kötődik szorpcióval. Szerves anyagok esetében célszerű pl. felületaktív anyagok, kelátképzők, adagolásával vagy más mobilizáló ágensekkel, például hőmérsékletemeléssel elősegíteni a szennyezőanyagok biológiai hozzáférhetőségét. A fémtartalom csökkentése érdekében a környezetre nem toxikus kelátképző anyagokat (pl. EDTA) használnak, melyek oldható komplexet képeznek fémekkel.

A bioremediáció rossz hatékonyságú lehet, ha többféle szerves szennyezőanyag fordul elő együtt a talajban, vagy ha azok nehézfémekkel, cianidokkal vagy más mikróbák aktivitását gátló anyagokkal kombinálódnak, illetve ha a szennyezőanyagok nehezen hozzáférhetőek a mikróbák számára. Fizikai-kémiai eljárásokkal is növelhető a hozzáférhetőség, így célszerű a bioremediációt kombinálni más (később részletezzük) módszerekkel. A talaj bioremediáció 30–90%-kal olcsóbb, mint a kitermelt talaj hőkezelése vagy extrahálása. A bioremediáció további előnye, hogy a szennyezőanyagok veszélytelen anyagokká alakulnak és maga a technológia alkalmazása nem jelent kockázatot a környezetre.

I. rész - A remediáció és típusai

Tartalom

1. A remediáció	3
2. A bioremediáció	4
3. A bioremediáció növényeket alkalmazó fajtája a fitoremediáció	5
4. A bioremediáció a szennyezőanyagok immobilizálását elősegítő formája a bioszorpció	6

1. fejezet - A remediáció

Elgondolkozott-e már azon, hogy a természeti környezet eltartó- és tűrőképességének is vannak határai, amit lokálisan érzékelhetünk és felfoghatunk? Mindez globális dimenzióban is igaz, melynek áttekintéséhez, elemzéséhez azonban már nem a közvetlen tapasztalat vagy megfigyelés nyújt alapot, hanem a rendezett ismeret.

Természeti környezetünkbe, különösen az ipari forradalomtól kezdve folyamatos az ipari és mezőgazdasági termeléssel és a társadalmi fogyasztással együtt járó hulladék elhelyezése. Sokáig a természeti környezet természetes tisztulási folyamataiban végbement a szennyező, hulladék anyagok ártalmatlanítása ill. lebontása, de a múlt század közepétől kezdve növekedett környezeti szennyezés miatt bekövetkezett ökológiai krízis a végét jelentette ennek az időszaknak. A huszadik század hatvanas és hetvenes évek pesszimizmusát váltotta fel a következő évtizedek tudatos környezetvédelmi szemlélete és a rió-i konferencián a környezetvédelem és a fejlődés ügye együttesen fogalmazódott meg, ill. egy új szemlélet, a fenntartható fejlődés került a középpontba

A remediálás kifejezés a terület megjavítását, meggyógyítását, rendbehozatalát jelenti, a latin remedium = gyógyszer, orvosság, orvoslás kifejezés alapján. Ezt a szakkifejezést használjuk arra a tevékenységre, amikor a talajt vagy a szennyvizet szennyező anyagok koncentrációját olyan kis értékre csökkentjük, melynek kockázata már elfogadható, hiszen pl. a befogadó vízfolyás természetes tisztulási fizikai, fiziko-kémiai folyamatai és mikroorganizmusai képesek a szennyező anyagok eltávolítására [Lakatos, 2000a; Lakatos, 2001].

A legújabb törvényi szabályozás a legtöbb országban a gyakoribb talaj- és vízszennyezőkre meghatározza azt a küszöbértéket, amely már elviselhetetlen kockázatot jelent az ökológiai rendszerekre és az emberi egészségre. Ezt beavatkozási szintnek is nevezik, és azt jelenti, hogy ennél nagyobb érték esetében a tulajdonost vagy használót intézkedésre, esetleg remediálásra kötelezik.

Hasonlóan a többi határértékhez ezt a minőségi kritériumot is a terület egyedi érzékenységet figyelembe véve alkalmazzák. Ehhez is szükséges a kockázatfelmérés egységes módszereinek kidolgozása és bevezetése. A másik rendkívül fontos tényező a terület használata, mely meghatározza az expozíciós utakat, melyek mentén a kockázatfelmérés megtörténhet és a célérték (melyet remediálás után el kell érni) megadható. Gyakran a költségek nagysága miatt nincs mód a terület remediálására, de az ökológiai rendszerek védelmében a kockázatot is csökkenteni kell [Gruiz, 1997].

Szennyezett talajok és vizek esetében nem a remediálás az egyetlen kockázatsökkentési lehetőség, de természetesen a teljes és végleges megoldást legtöbbször a remediálás jelenti [Gruiz, 1994]. A talaj és szennyezett víz kezelése, kármentesítése, tisztítása, a szennyezőanyag és a terület függvényében in situ, vagy ex situ módon történhet.

2. fejezet - A bioremediáció

A bioremediáció olyan technológiai eljárás, mely biológiai rendszereket alkalmaz a környezeti kockázat redukálását végző technológiában: a szennyezőanyagok koncentrációjának és/vagy káros hatásának elfogadható szintre csökkentése céljából. Általában mikroorganizmusokat és/vagy növényeket használunk bioremediációs technológiák katalizátoraiként. A remediációs technológiák hatékonyságát a szennyezőanyag mennyiségén és minőségén kívül az ártalmatlanítást végző élőlény biológiai aktivitása és számos környezeti tényező befolyásolja (bővebben kifejthetjük az V. fejezetben).

A bioremediáció leggyakrabban előforduló formája a mikroorganizmusokkal történő biodegradáció (lebontás élő szervezetekkel). A mikroorganizmusok képesek a legtöbb anyagot lebontani energiaigényük fedezésére és/vagy bioszintetizáló folyamataikhoz szükséges molekulák előállítására. A biodegradációs folyamatok levegő jelenlétében vagy anélkül zajlanak. Előfordul, hogy azok a metabolikus utak, melyeket a mikroorganizmusok normális körülmények között energia termelésükhöz vagy szaporodásukhoz használnak, a szennyező vegyületek lebontására is alkalmasak. A mikroorganizmusok enzimrendszere elviheti a szennyezőanyagot a teljes mineralizációig – a szénhidrogéneket például széndioxidra és vízzé bontva –, de az is lehetséges, hogy egy-két bontási lépés után megáll a folyamat és bár részben elbomlott és ezzel szerencsés esetben ártalmatlanodott, de nem keletkezett energia a szennyezőanyagból. Ebben az esetben, melyet kometabolizmusnak hívunk, a mikroorganizmusoknak nincs közvetlen hasznuk a folyamatból, tehát a bontási folyamatnak nincs hajtóenergiája, ilyenkor többlet energiaforrásra van szükségük, melyet a remediáció során a technológus biztosít. Teljes a biodegradáció ha a méregtelenítés eredményeként CO₂, víz és ártalmatlan sók, valamint biomassza keletkezik. Ha nem teljes a biodegradáció olyan hasítási termékek keletkeznek, melyek az eredeti szennyezőanyagnál lehetnek kevésbé toxikusak, de sokkal toxikusabbak is (pl. tri-, tetra-klóretilén bontása során keletkezhethet vinilklorid, mely az eredeti vegyületnél toxikusabb és veszélyesebb karcinogén). Erre célzott technológiamonitoring alkalmazásával kell ügyelni.

A biodegradáció spontán is bekövetkezhet, ekkor “valódi- vagy természetből eredő bioremediáció” vagy “természetes csillapítás” kifejezéseket használjuk. Legtöbbször azonban a természetes körülmények nem biztosítanak megfelelően hatékony biodegradációt pl. tápanyag, oxigén, a vegyületekhez való hozzáférés vagy a megfelelő baktériumok hiányában. Az ilyen helyzetek javíthatóak a hiányzó feltételek biztosításával/pótlásával, például tápanyagpótlással. Az alaszakai partoknál az Exxon Valdez olajszállító hajó/tanker katasztrófa (1989.) során kiömlött olaj lebontását például nagymennyiségű tápanyag adagolásával gyorsították meg [Prince, 2003]. A bioremediációban a jövő irányzata, hogy először csak figyelik a segítség nélküli biodegradáció sebességét, és csak akkor avatkoznak be, ha a szennyezőanyag eltávolítás sebessége nem megfelelő, emiatt a környezeti kockázat elfogadhatatlanul nagy.

A remediációs technológiák közül legelőnyösebb a bioremediáció, mivel környezetbarát, nem terheli a környezetet veszélyes anyagokkal (pl. oldószerekkel, melyeket a kémiai eljárásokban bizonyos vegyületek extrakciójához használnak), és nem utolsó sorban olcsó. A biotechnológia alkalmazhatóságát a szennyezett terület és a szennyezőanyag ismeretében dönthetjük el, kémiai és biológiai vizsgálatok és technológiai kísérletek alapján.

3. fejezet - A bioremediáció növényeket alkalmazó fajtája a fitoremediáció

A talaj fitoremediációja néhány növényfaj azon különleges tulajdonságán alapszik, hogy a tápanyagokkal együtt felszív egyes talajszennyezőket, és anyagcseréjének megzavarása nélkül felhalmozza őket bizonyos szöveteiben, főként gyökereiben, szárában (törzsében) és kisebb mértékben leveleiben.

A fitoremediációt talajtisztításra először 1982-ben javasolták, abból a megfigyelésből kiindulva, hogy egyes növények megélnek és fejlődnek a szennyezett talajon [Salt, 1998; Lakatos, 1999; Simon, 1999; Simon, 2004]. Az első megfigyelés azonban kis növésű, lágyszárú fajokat érintett, melyekkel 20 évig is eltarthatna a kellő eredményű talaj-remediálás. Ezért erőteljes gyökérzetű és szárú, nagyobb termetű és gyors növésű fajokat kellett keresni, fejlődésüket pedig növény ökofiziológiai, talaj erőfokozó, mobilizáló stb. adalékokkal támogatni.

A fejlett technika alkalmazásával a növények száraz anyagra számítva közel 2% tömegnyi szennyező anyagot képesek felhalmozni, üvegházi körülmények között akár 4%-ot is. Ha a betakarított biomasszát elégetik, a hamu kb. 40% fémeket tartalmaz, amit érdemes hasznosítani, de lerakóhelyre szállítva is 85–98%-al kevesebb a deponálandó tömeg, mint a kiemelt talajé. Ezzel az eljárással ólom-, kadmium-, króm-, és radioaktív szennyezést lehet eltávolítani a talajból. Az arzén, cink és réz kivonására alkalmas módszerek a fejlesztés szakaszában vannak.

Az eljárás sikerének feltétele a helyszín gondos elemzése, a szennyezők minősége és mennyisége, a szennyezés mélysége, a talaj összetétele, majd a növény ennek megfelelő kiválasztása. Az ültetvényt szakszerű telepítés esetén táv-monitorozás és számítógépes adatfeldolgozás alkalmazásával ellenőrzik a fejlődés, akkumulálás, víz- és tápanyagfelvétel és egyéb fontos paraméterek vonatkozásában.

A fitoremediáció energiatakarékos, környezetkímélő, esztétikus és nem utolsó sorban olcsó megoldás. Időtartama viszont a legkorszerűbb eljárással is legalább több év, tehát nem használható akkor, ha a talaj gyors regenerálására van szükség [Lakatos, 2000b].

4. fejezet - A bioremediáció a szennyezőanyagok immobilizálását elősegítő formája a bioszorpció

Az ipari aktivitás növekedése a környezeti problémákat intenzifikálta, és az ökoszisztémák pusztulását idézte elő a szennyezőanyagok (fémek, szintetikus vegyületek, nukleáris hulladékok) akkumulálásával. Egyre nagyobb figyelem fordul például a nehézfémeket tartalmazó, potenciálisan a környezetet és egészséget veszélyeztető anyagok fele.

A szennyezőanyagok eltávolítására alkalmazható, gazdaságos és hatékony módszerek iránt megnőtt igény új elválasztási technológiák kifejlesztését eredményezte. Kicsapás, ioncsere, elektrokémiai és/vagy membrán folyamatok általánosan alkalmazott módszerek az ipari szennyvizek kezelésében, azonban ezen folyamatok alkalmazását gyakran korlátozzák technikai és gazdasági kényszer miatt. Az új technológiai eljárások fejlesztése céljából végzett kutatási eredmények a bioszorpció folyamatára fordították a figyelmet. Élő és elhalt alga-, baktérium-, gomba- és élesztősejtek potenciális szorbens anyagoknak bizonyulnak. A bioszorpció egy lehetséges eljárás a szerves és szervetlen szennyezőanyagok eltávolítására vizes közegből.

A mikrobiális biomassza kis sűrűségű, csekély mechanikai erősséggel és merevséggel rendelkező kicsiny részecskékből áll. A hagyományos operációs rendszerekben történő nagyterefogatú szennyvizek kezelése mikroorganizmusokkal nem praktikus, leginkább a szilárd/folyadék elválasztási problémáknak köszönhetően. A biomassza immobilizációja egy szilárd szerkezetben megfelelő méretű, mechanikai erősségű, merevségű és porózitású anyagot eredményez, amely oszlopba is tölthető. Az immobilizáció gyöngyöket vagy granulátumokat eredményez, amelyek reaktiválhatók és újrahasználhatók az aktív szén és gyanta ioncseréjéhez hasonló folyamatban. Az egymást követő adszorpció/deszorpció ciklusokban a bioszorbens anyag alkalmazhatóságának lehetősége lényegesen javítja az alkalmazások gazdaságosságát. A folyamat gazdaságossága még nagyobb mértékben javítható, ha a célirányosan tenyésztett biomassza helyett melléktermékeket használunk. Az adszorbeált szennyezőanyagok visszanyeréséhez olyan megfelelő elúciós oldat használható, amely hatékonyan leoldja a szennyezőanyagot a biomasszáról, s így egy koncentrált oldatot kapunk. Követelmény, hogy a lehető legkisebb károsodás érje a biomassza adszorpció tulajdonságait az elúció során, hogy újra használható legyen szorbens anyagként az egymást követő adszorpció/deszorpció ciklusokban.

A bioszorpció az integrált megközelítés egy fontos része a szennyezett vizek kezelésére vonatkozóan. Azonban szükség van olyan reális rendszerekben lejátszódó biofolyamatok kutatására és fejlesztésére is, amelyek költséghatékonyan, rugalmasan és megbízhatóan alkalmazhatók a vizek kezelésében.

1. Milyen szempontok alapján ítéltethető meg a remediációs beavatkozások sürgőssége?
2. Mi a bioremediáció jelentősége, előnye a kémiai vagy fizikai eljárásokkal szemben?
3. Mi a különbség a biodegradáció és a kometabolizmus között?
4. Hogyan jellemezné néhány szóban a bioremediációs megoldást?
5. Miért előnyös a bioszorpció?

II. rész - Környezetszennyezés

Tartalom

5. A környezet	9
6. A környezetszennyezés	10
7. Történeti visszatekintés	11
8. A környezetet terhelő szennyezőanyagok	12
1. A környezetszennyezés és következményei	15
9. Környezeti katasztrófák	16
1. A légkör szennyezettsége	16
1.1. Savas esők hatásai	16
1.2. Vegyi üzemekben történt balesetek és következményeik	17
2. Természetes vizeink elszennyezése	19

5. fejezet - A környezet

A természetes környezet a bennünket körülvevő élő és élettelen dolgok összessége, mely természetesen előfordul a Földön. A környezet kifejezés azonban a természetes dolgokon felül tartalmazza az ember által mesterségesen létrehozott elemeket is. Az egyes elemeket ért hatások, az elemek egymáshoz való viszonya, kapcsolata befolyásolja az egész környezetünket. Az ember környezetét saját kényelme érdekében átalakította, ez azonban súlyos következményeket vont maga után például, hogy tevékenysége során nagymértékben szennyezte/szennyezi környezetét.

6. fejezet - A környezetszennyezés

A környezet állapotának romlása a 20. században rendkívül felgyorsult, viszont még nem volt megfelelő szabályozás, ellenőrzés, így az ember tulajdonképpen saját magával szemben lépéshátrányba került.

7. fejezet - Történeti visszatekintés

Környezetszennyezés vajon csak azóta létezik, hogy az ember megjelent a Földön? Környezetszennyezőnek kell-e tekinteni a természetes folyamatok során keletkező anyagokat, mint pl. vulkánok működésbe lépése, erdőtüzek, egyéb környezeti katasztrófák során keletkező vegyületeket? Az élet szempontjából ezek pl. a kén-dioxid valóban káros szennyezőanyagok, de a természet – mivel hosszú időn keresztül hozzászokott – képes ezekkel a természetes kibocsátásokkal megbirkózni, idővel az adott környezetben visszaáll a természet egyensúlya.

Az ember megjelenése sem okozott sokáig problémát, amíg kevesen voltak, vándoroltak, halászó-vadászó életmódot folytattak, és tudták, hogy nem zsákmányolhatják ki a természet erőit, mert azzal saját jövőjüket, megélhetésüket veszélyeztetik.

Amióta az emberek abbahagyták a vándorlást, letelepedtek kisebb-nagyobb közösségeket létrehozva, azóta létezik az ember által okozott környezetszennyezés. A legegyszerűbb, és talán legrégebb szennyezőforrás az ürülék, mely akkor vált problémává, ha ivóvízforrás közelében került a természetbe, könnyen megfertőzhetette (bélbaktériumok) a vízkészletet keresztül az embert. Az őskorban a levegőszennyezésért a kőfejtők voltak felelősek, a kőfejtőkben dolgozó kőkorszaki „szakik” jelentős porszennyezéstől szenvedtek.

A magántulajdon kialakulásával, a letelepedéssel megjelent a többlettermelés, és a kereskedelem. Egyre nagyobb települések jöttek létre, de nem volt környezettudatos az építkezés, a terjeszkedés. Az urbanizáció nem vonta maga után a piszok eltávolítását (az esőre bízták a takarítást). Az első csatorna- és vízvezetékrendszert a Római Birodalomban építették i.e. VI. században. Azonban a legtöbb országban nem követték a rómaiak példáját, csak amikor elismert lett a tény, hogy összefüggés van a település kezeletlen szennyezése, hulladéka, valamint az ivóvizek elszennyezésén keresztül a betegségek, járványok kialakulása között. Ekkor vált fontossá a hulladékeltávolítás, csatornázás, de komolyan csak a XIX. században oldották meg. Az 1347-es európai pestis járvány például bizonyítottan az utcákon elhatalmasodó mocsoknak (és részben az éhínségnek) volt köszönhető [Markham, 1994].

Az ipari forradalom elsősorban a levegő- és a vízszennyezést növelte, később (napjainkban is) a mezőgazdasági termelésben alkalmazott vegyszerek növelték a környezeti kockázatot [Neuzil, 2013]. A mai ember növényvédőszerrel, műtrágyával jelentősen növelheti termés hozamát, de károsan hat a környezetre (felszíni vizek ökoszisztémájára és az emberre). Környezetünk átforgalmazása magával vonta a természet egyensúlyának felborulását.

8. fejezet - A környezetet terhelő szennyezőanyagok

Környezetünkben a kémiai elemek, vegyületek legváltozatosabb formáit találjuk, a legegyszerűbbtől a legbonyolultabb szerkezetűig [Goldstein, 1988]. Több mint 10 millió vegyi anyagot ismerünk

1. Szerves-, szervesetlen vegyi anyagok
2. Alifás, ciklikus, aromás, heterociklusos vegyületek (N, O, S, kevert)
3. Alkoholok, aldehidek, aminok, észterek, éterek, azo-, karboxil-, klór-, ciano-, epoxid-, nitro-, foszfo-vegyületek, szulfonátok, thiolok, stb. ást?

E vegyületek könnyen válhatnak környezetet szennyező anyagokká, ha nem megfelelő a gyártási technológiájuk és nem elővigyázatos a használatuk.

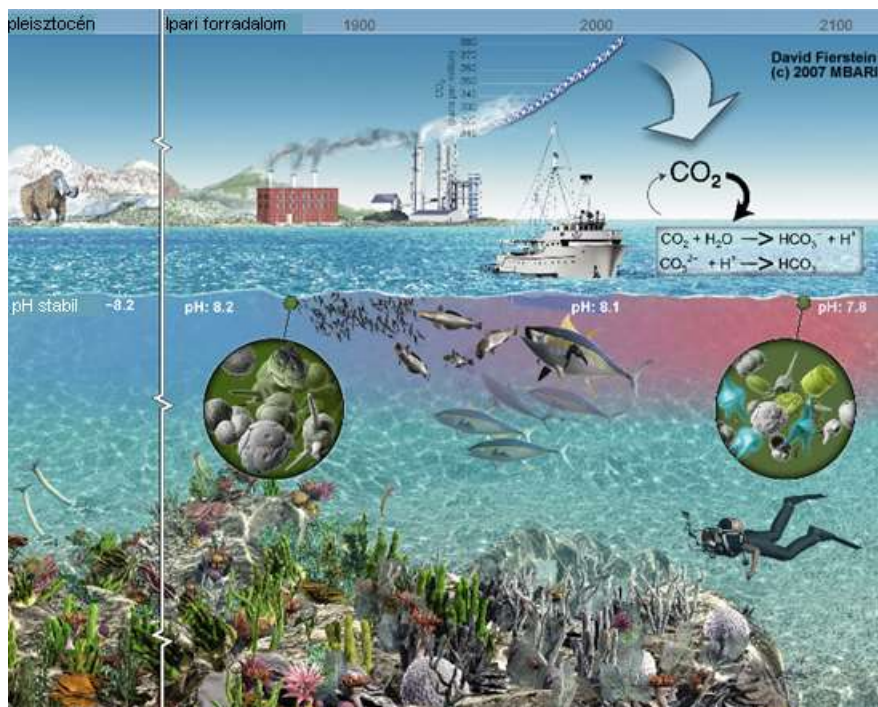
A szennyezettség származhat szervesetlen anyagoktól (pl. fémek, radioaktív anyagok, nitrát, nitrit, cianid, foszfát), szerves anyagoktól (petrolkémiai anyagok: gázolaj, benzin, Diesel, BTEX; szintetikus szerek: pl. peszticidek, PAH-ok, halogén tartalmú vegyületek; élelmiszeripari hulladékok: pl. cellulóz, zsír, fehérje, keratin), valamint lehet biológiai eredetű (patogén szervezetek, vírusok, baktériumok, gombák).

Halmazállapotuk szerint a szennyezőanyagok lehetnek gázneműek (illékonyak), oldott anyagok (vízoldékony vegyületek, vízzel elegyedő szerves oldószerek, melyek a talajvízbe jutva könnyen szétterjednek) vagy szilárd anyagok (vízben és levegőben lebegő részecskéként, üledékekben, talajban szilárd szemcsés anyagként).

Aszerint, hogy melyik környezeti elemet szennyezi a vegyi anyag, lehet talaj-, víz- vagy légszennyező anyag. A szennyezett levegőben nagy CO_2 , CO, SO_2 , NOX (II.1. ábra), illetve szénhidrogén koncentrációt találhatunk. A gáznemű anyagokon kívül füst, korom, hamu formájában is megjelenhet a finom szemcsés folyékony vagy szilárd (lebegő) szennyezőanyag.

A légszennyezettség következménye a savas eső vagy a szmog. Zsúfolt óriás városok, iparvárosok területén fokozottan jelentkezik.

8.1. ábra - Az ipar fejlődésével, terjedésével a levegő szennyezettsége, CO_2 tartalma folyamatosan emelkedik, így egyre több oldódik be a természetes vizekbe, melyek kémhatása emiatt csökken, és ez kihat az élővilágra is [MBARI, 2007]



A felmelegedés további következménye a sarkok jegének olvadása, mely meglepő következményekkel is jár. Metán szabadul fel a kiolvadó rétegekből (II.2.; II.3. ábrák), ami a széndioxidhoz hasonlóan üvegházhatású gáz. A jégből kiszabaduló metán növeli a koncentrációt a légkörben, s mint a „22-es csapdája” további felmelegedést generál.

8.2. ábra - Metán buborékok a Hakon-Mosby mélytengeri iszapvulkánból [AWI, 2012]]



8.3. ábra - >A sarkvidéki tavakból felszabaduló metán – globális katasztrófa küszöbén állunk? [Columbiatribune, 2012]



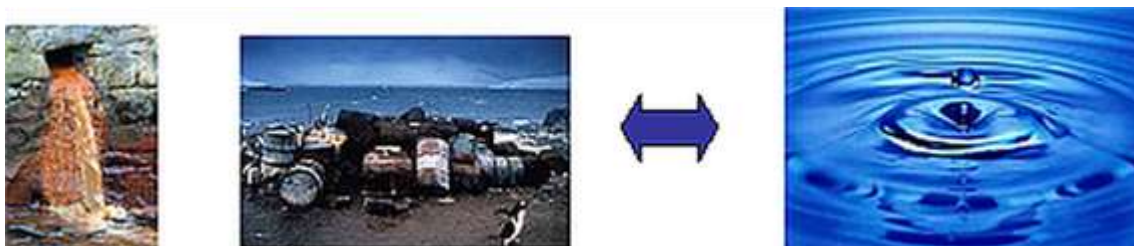
A talaj elszennyezésében a mezőgazdaság, a közlekedés, az ipar és a bányászat jár az élen. Mérgező vegyi anyagok, például növényvédőszer, vagy toxikus fémek jelennek meg a környezetünkben észrevétlenül, és halmozódnak fel idővel. Többségük lassan, vagy egyáltalán nem bomlik, így hosszútávú hatásukat érzékelhetjük, akár több generáción keresztül. A nemtörődöm hozzáállás következtében látványos szennyezések is csúfítják környezetünket (II.4. ábra), melyek nagy része megelőzhető lenne.

8.4. ábra - Illegálisan lerakott lakossági hulladék [Alternativenergia.hu, 2013]



A víz természetes körforgása a földi élet szempontjából létfontosságú („az esővíz, amely a háztetődre hullik, ugyanaz a víz, amely 70 millió évvel ezelőtt a dinoszauruszokra esett” [Markham, 1994]). Ma a természetes vizek nagy részét szennyezi az ember (II.5. ábra), sok-sok szennyvizet vezető csatorna kifolyója torkollik természetes vizekbe. Az óceánoknak nincs lefolyásuk, tehát ami abba ömlik, az ott marad, szerencsés esetben öntisztulás következtében megszűnik. Ha többet juttatunk ki vizeinkbe, mint amennyit az öntisztulási folyamat feldolgozni képes, ezzel saját ivóvíz tartalékainkat tesszük végérvényesen tönkre!

8.5. ábra - Szennyezett vízből költséges tiszta vizet előállítani



Beszélhetünk friss illetve öreg szennyezésről. Az ipari, mezőgazdasági és kommunális tevékenységek során folyamatosan keletkező hulladékok valamint a szállítás során bekövetkező balesetek következtében a környezetbe kerülő anyagok esetén friss szennyezésről beszélünk. Ekkor a gyors felismerés és cselekvés megkönnyítheti/felgyorsíthatja a károk megelőzését illetve csökkentését. Régen bezárt gyárak (vagy laktanyák) területén visszamaradt és/vagy fel nem fedezett szennyezések, mezőgazdasági termőterületeken felhalmozódó rovar- és gyomirtószer maradványok, be/lezárt raktárak ottfelajtott toxikus anyagokkal teli hordói az un. „öreg” szennyezések (legalább 10–20 évesek).

Környezeti problémát akkor jelentenek a környezetbe kikerült hulladékok, ha nincs, vagy nagyon lassú a természetes lebontási, átalakítási folyamatuk (perzisztens, lebontásnak ellenálló vegyületek). Kutatólaboratóriumokban nagy erőfeszítéseket tesznek a természetidegen vegyületek lebontási mechanizmusának megismerésére, de keveset hallunk azokról a vegyületekről, melyek a természetben előfordulnak, mégsem indul meg a lebontásuk természetes körülmények között. Manapság már a xenobiotikum (természet idegen) szó jelentését nem feltétlen hozzák összefüggésbe a nem bontható kifejezéssel, ugyanis számos példa bizonyítja, hogy ember alkotta vegyületek biológiai úton történő lebontása is megoldható mikrobák segítségével, csak a megfelelő körülményeket kell biztosítani. Ugyanakkor találunk több olyan természetes úton képződő vegyületet, melynek mikrobiális bontása nem ismert, vagy nagyon lassú, vagy részleges. A klórmétán ellenáll a biodegradációnak, pedig természetes úton kb. 5×10^9 kg/év mennyiségben keletkezik (szintetikus változata is ismert, ipari előállításból 2×10^7 kg/év keletkezik). A másik a ma ismert legtoxikusabbnak tartott vegyület a fluoracetát, melyet legalább 34 növényi faj termel (pl. *Gastrolobium*, *Xylobium* nemzetség tagjai). Ezek biológiai lebontásáról még igen kevés az információ [Rehm, 1999].

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy nem feltétlen csak azt kell figyelembe venni, hogy természetes eredetű vagy mesterséges vegyülettel állunk szemben. Sokkal fontosabb információ, ha tudjuk, pl. milyen funkciók csoportokat hordoz a molekula, és az sem mindegy, hogy hány-, és hányféle funkciók csoportot találunk egy molekulán.

A környezet szennyezettségének megszüntetésére többféle megoldás létezik; legtöbbször kombinált eljárások hozzák meg a várt eredményt. Nagyon nagy koncentrációban jelenlévő szennyezőanyagok esetén előfordulhat, hogy a bontandó anyag toxikus vagy gátolja a mikroorganizmusok működését, ilyenkor előkezelésre van szükség.

A szennyezőanyagokat ki is kell mutatni ahhoz, hogy jelenlétükről tudomásunk legyen, és eltávolításukra a megfelelő megoldást megtaláljuk. A szennyezőanyagok jelenlétének in situ monitorozására újszerű megoldás lehet a bioindikátorok, biomarkerek, bioszenzorok alkalmazása.

1. A környezetszennyezés és következményei

Jelenleg több mint 10 millió vegyi anyag létezik. A vegyi anyagok össztermelése az egész világon az 1930-as évi 1 millió tonnás értékről indulva napjainkra elérte az évi 400 millió tonnát.

A ma használt vegyi anyagok többségének veszélyességéről nincs megfelelő ismeret, hogy egészségünkre és környezetünkre gyakorolt potenciális káros hatásait, vagyis kockázatát felmérhessük. Számos vegyi anyagról ismert, hogy bejut az élő szervezetbe és ott fejti ki hatását.

Összegeyzethető-e a gazdasági növekedés az egészséges környezettel?

1. Környezetbarát működés vagy bezárás. Az előbbi költséges, az utóbbi emberek megélhetését teszi kérdésessé.
2. Veszélyes anyagokkal kell-e/lehet-e dolgozni, kiváltja-e környezetre kevésbé ártalmas anyaggal, vagy megfelelő védőfelszerelést biztosít a cég.
3. Meg kell találni a megfelelő megoldásokat. Az egészséges munkakörülményeknek elsődleges szempontok között kell lennie. Az ipari cégeket érdekeltté kell tenni a tiszta technológiák fejlesztésében, bevezetésében.

9. fejezet - Környezeti katasztrófák

Számos látványos környezeti katasztrófa kellett ahhoz, hogy végre komolyan kezdjen az ember a környezetével foglalkozni. Az 1980-as évek hemzsegttek a környezeti katasztrófáktól (pl. toxikus gázok felszabadulása egy peszticid gyárból 1984-ben Bophal / India, vagy a csernobili nukleáris baleset 1986-ban, az Exxon Valdez olajszállító hajó tartalmának kiömlése Kanada partjainál 1989-ben), ekkor végre a közvélemény is elfogadta, hogy a környezet védelme fontos, így a megelőzésre, a szennyezések csökkentésére is több anyagi támogatást biztosítottak a fejlett és fejlődő országok kormányai.

1. A légkör szennyezettsége

A levegőbe került por, füst, a közlekedésből és ipari tevékenységből származó gázok a felelősek az átlaghőmérséklet emelkedéséért. Noha a CO₂ igen kis mennyiségben van jelen a légkörben, mégis nagy hatással van az átlaghőmérsékletre, így koncentrációjának növekedése a légkörben mérhető felmelegedéshez vezet, mert üvegházhatást okoz (visszaveri a felfelé áramló hősugárzást). A CFC gázok (klór-fluor-karbon gázok vagy másnéven freonok) ózonréteg károsító hatásukkal hozzájárulnak a globális felmelegedéshez. A repülőgép forgalom fokozódásával a gépek által kibocsátott szennyezőanyagok pl. szénhidrogének égéstermékeinek mennyisége is jelentősen nő, ami szintén hozzájárul a levegőminőség romlásához.

2008-ban 31,5 milliárd tonna széndioxid került a levegőbe világszerte az egy évvel korábbi 30,9 milliárd után. A világon a kibocsátás 1990 óta 40 százalékkal növekedett, és az ezredforduló után tovább gyorsult. Mára Kína lett a világ legnagyobb légszennyezője (Kína a világ teljes széndioxid-kibocsátásának 22 százalékát adja, a gyorsan iparosodó ország 180 százalékkal több széndioxidot juttatott a levegőbe 2008-ban, mint 1990-ben), megelőzve az Egyesült Államokat, a harmadik helyen álló Oroszországot, illetve Indiát és Japánt [Inforadio, 2010].

1.1. Savas esők hatásai

A légszennyezettség miatt kialakuló savas esők a természetben mérhetetlen károkat okoznak, erdőpusztulások kísérik (II.6. ábra). Márványt és mészkövet évszázadokon át használtak építkezéseknél, mindkét építőanyag lényegében kalcium-karbonát, amelyet a savak feloldhatnak, károsítva az épületek és szobrok alapvető szerkezeti elemeit (II.7. ábra).

9.1. ábra - Savas eső pusztította erdő a nyugat karkonoszei területen (Szudéták)
[ESPERE, 2012]



9.2. ábra - Német épület-szobor az 1900-as évek elején és 60 évvel később (Herten kastély, Westphalia, Németország) [Kimball, 2012]



1.2. Vegyi üzemekben történt balesetek és következményeik

Seveso (Olaszország) 1976 A vegyipar fejlődésének szinte törvényszerű következménye ipari balesetek, katasztrófák. 1976. júl. 10-én Olaszországban Milánó közelében egy növényvédőszer gyártó üzemben robbanás történt (II.8. ábra). Mérgező gáz képződött, mely – mint később kiderült – 2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-p-dioxint is tartalmazott [KIP, 2012; Múlt kor, 2012].

9.3. ábra - Sevesoi katasztrófa képei [KIP, 2012; Múlt kor, 2012]



A katasztrófa következményei: mérgezéses tünetek az embereknél, és sok kisállat, növényzet/termény elpusztulása. Azonban e történetnek pozitív következménye is volt, nevezetesen a SEVESO irányelv elfogadása, mely az ipari balesetek országhatáron túli hatásairól szóló 1992-ben, Helsinkiben elfogadott ENSZ/EGB Egyezmény.

Bhopal (India) 1984 Bhopal Madhju Prades szövetségi állam fővárosa (kb. 800 000 lakossal) India középső részén. Az Union Carbide rovarirtószer gyártó cég leányvállalatának üzemében 1984. december 3-án üzemzavar miatt történt az eddigi legtöbb emberáldozattal járó katasztrófa – több ezer ember halt meg (fulladás, mérgezés) 30%-uk gyermek volt [KIP, 2012]. Metil-izocianát ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) gázfelhő terült szét a környéken az azt tároló tartály illetve vezetékeinek meghibásodása miatt (II.9. ábra).

9.4. ábra - Union Carbide rovarirtószer gyártó cég üze a katasztrófa után, és a vegyi üzemek hanyagsága valamint kártérítési per eredménye ellen tiltakozók 2011-ben [KIP, 2012; World News, 2012]



Toulouse (Franciaország) 2001 A fent említett események figyelmeztetései és a környezetvédelemért aktívan tevékenykedők munkája ellenére továbbra is előfordultak hanyagságból bekövetkező vegyi üzemi balesetek! Toulouse-ban a TotalFinaElf olajkonzern tulajdonában lévő, műtrágya-alapanyagot (ammónium-nitrát) előállító üzem (Grande Paroisse AZF= AZote Fertilizant) egy robbanás (nem az első eset volt) következtében megsemmisült (II.10. ábra). Harminc ember halt meg és több mint ezren megsérültek ennek következtében [Híradó.hu, 2012], a természeti károk érintették a közelben futó Garrone folyót is.

9.5. ábra - 2001. szeptember 21-én Toulouse (Franciaország) egy vegyi üzemében robbanás történt [Híradó.hu, 2012]



2. Természetes vizeink elszennyezése

Természetes vizeinket sújtó környezeti katasztrófák látványosak, és a média által felkapott események (pl Mexikói-öbölben történt katasztrófa, mely során nagy mennyiségű olaj terült szét a vízen és a parton; nagy figyelmet kapott).

Nem vagy nehezen bomló hulladék a Csendes-óceánban

A Csendes-óceán északi részén óriási (becslések szerint százmillió tonna) szeméthalom lebeg a víz felszínén (II.11. ábra); főleg műanyag hulladék halmozódott itt fel [Kostigen, 2013]. A „szemétfolt” legalább 700 ezer négyzetkilométer (ez hét Magyarországnak felel meg), de akad ennél sokkal durvább becslés, mely szerint akár 15 millió km² is lehet (ez Ausztrália duplája), mélysége nagyjából harminc méter. A foltot 1997-ben fedezték fel, bár már a nyolcvanas években megjósolták kialakulását. Évente több százezer tengeri állat és madár pusztul bele (II.12. ábra) abba, hogy a felhalmozódott hulladékból eszik, illetve annak következtében, hogy a az elzárja a valós táplálékától. A tengeri élőlényeket is veszélyezteti, hiszen elzárja őket a felszíntől és a kellő oxigénellátástól.

9.6. ábra - Valahol Kalifornia és Hawaii között [Index, 2013]



9.7. ábra - Egy albatrosz fióka és a „jövő kilátásai számára”. A jobboldali képen egy elpusztult albatroszról készült fotót láthatunk, melyen jól kivehető, hogy mi mindent „evett” halála előtt [Goettlich, 2013]



Prince William-szoros (Alaszka, 1989) Alaszka egyike a Föld szinte érintetlen tájainak, és olajban is gazdag vidék. A világ akkor döbbsen rá, mekkora katasztrófát okozhat a tengerbe ömlő olaj, amikor az Exxon Valdez olajszállító, egy 211 ezer tonnás óriás megfeneklett a Prince William-szorosnál (Alaszka) 1989. március 24-én [Scragg, 2005; EVOSTC, 2012]. Százegres nagyságrendben hullottak el állatok, és a környéken élő madarak költőhelyeit is tönkretette.

A katasztrófát követően késve kezdtek meg a kármentesítést a viharos idő miatt több akció sikertelen volt (diszperzit szétszórása, a olajfolt égetése). Fölözögepekkkel gyűjtötték össze a szétterülő olajat. A partszakasz forróvízes mosása (II.13. ábra) a planktonokat pusztította ki. Alkalmaztak biostimulációt (lipofil tulajdonságú N és P forrás adagolása a tengervízbe) és bioaugmentációt is. Azóta (pl Mexikói-öbölben történt baleset kapcsán) megállapították, hogy ezek a beavatkozások nem gyorsították jelentősen az olaj eltávolítását [EVOSTC, 2012].

Ezt a katasztrófát nagyon sokáig példaként említették, hogy a gyors fizikai és biológiai beavatkozás sikert hozott, azonban később átértékeltek a kármentesítés eredményét az azóta elvégzett ellenőrző mérések alapján. Azóta sok év eltelt, és a környéken évente ellenőrzik a szennyezettséget, ugyanis a mélyebb talajrétegekben még most is találunk szénhidrogéneket.

9.8. ábra - Forró vízzel mossák le az olajat a part menti kövekről a Prince William-szorosnál [EVOSTC, 2012]



Wheal Jane (Anglia) Wheal Jane egy ónbánya Angliában Nyugat Cornwall-ban, többször bezárták, majd újra megnyitották. Miután visszaesett az ónkereslet 1992-ben végleg felhagytak a bányászattal. A bányavíz kiszivattyúzását is abbahagyták, így hirtelen megemelkedett a vízszint, a szulfidos kőzet és mikrobiológiai oxidációjából keletkező savas bányavíz kioldotta az ércekből a fémeket és ón-, kadmium-, arzén-, cink- és vastartalmú szennyezett víz keveredett a környék felszíni és felszín alatti vizeihez (II.14. ábra). A víztisztítás több mint 20 millió fontba került [Whitehead, 2005].

9.9. ábra - Az ónbánya bezárását követően oxidált vas vegyületekkel szennyezett rendkívül savas bányavíz a Carnon folyóba ömlött [Mine Explorer, 2012]



Az Aral-tó apadása a környezet és az emberiség közös katasztrófája Az Aral-tó vízfelszínének drámai csökkenése elsősorban azzal magyarázható, hogy a tavat tápláló két fő folyó, a Pamír hegységben eredő

Szirdarja és Amudarja mentén az ötvenes években roppant vízigényes gyapotültetvényeket telepítettek. E beavatkozásnak köszönhetően 1988-ra a folyók eredeti vízmennyiségének csak a töredéke jutott a tóba, ettől zsugorodni kezdett (II.15. ábra), növényvédő szerekkel szennyezett sós pusztaságot hagyva maga után [National Geographic, 2010].

9.10. ábra - Az Aral-tóról készült légi fotók 1987-ben és 2009-ben [Index, 2013]



Vegyí baleset: Sandoz-gyár Bázeli (1986) Az a viszonylag kis tűz, amely a Bázeli közelében lévő vegyi üzemben történt, Európa egyik súlyosabb élővíz érintő természeti katasztrófájához vezetett. A mérge lefelé úszott a Rajna folyón, és végül összesen mintegy 250 kilométernyi folyószakaszt szennyezett el (II.16. ábra). A Rajna angolnapi populációja, mely Európában a legjelentősebb volt, majdnem teljesen kipusztult. Többek között szerves foszfát tartalmú rovarirtó és klórozott szerves vegyületek jutottak a környezetbe [KIP, 2012].

9.11. ábra - A Sandoz cég tüzesete és az utána kialakult környezeti katasztrófa a Rajnán [KIP, 2012]



Cián- és nehézfém-szennyezés a Tiszán (2000) A Nagybánya (Románia) térségében tevékenykedő AURUL Rt. meddőhányók maradék nemesfémének kinyerésével foglalkozott, melyet un. ciános kioldással végeztek [Origo, 2012]. Az eljárás nagy vízigénye miatt, tároló tavat alakítottak ki a használt víz tárolására (II.17. ábra). A tároló gátja szakadt át 2000. januárjában, és a cián és fém tartalmú szennyvíz a Szamosba ömlött, mely elhozta a toxikus anyagokat a Tiszáig. A Tisza élővilágát jelentősen megtizedelte a mérgezés (II.18. ábra). Ekkor a cianid koncentráció több, mint 1000-szerese (400 mg/l) volt a szokásos/megengedett értéknek. Az eseményeket súlyosbította, hogy a gátszakadást nem javították meg azonnal, és később is hanyagul jártak el a cég vezetői [Terra Allapítvány, 2010].

9.12. ábra - Zagyatározó az Erdélyi Érchegységben [Origo, 2012]



9.13. ábra - A cianidmérgezés következménye a Tiszán 2000 januárjában [Terra Allapítvány, 2010]



A fenti esetek mindegyike olyan környezeti katasztrófákat mutat be, melyek azonnal észrevehetőek voltak, így a kármentesítés rögtön megkezdődhetett. A szennyezettség feltárások kiderítették, hogy számos „csendes” katasztrófát is kezelnünk kell, ezek olyan környezeti károk, melyek nem voltak látványosak, és csak fokozatosan terjedtek szét az adott közeg(ek)ben, illetve okoztak pl. egészségi problémákat (pl. talajban felhalmozódó toxikus, karcinogén vegyületek, peszticid- és herbicidmaradványok, melyek szétterjedve eljutottak az ivóvízbázisokhoz, így okozva megbetegedéseket).

Garéi talaj- és talajvíz-szennyezés klórozott aromás vegyületekkel Garé falu és a Budapesti Vegyiművek összefonódó története sajnos szemléletes példája a rejtett, később felfedezett talaj- és talajvíz-szennyezettségnek. A gyomirtószer gyártás során keletkező melléktermékeket tartalmazó hordókat a Budapesti Vegyiművek jogelődje 1980–1987 között Garé falu határában kialakított hulladéktárolójában tartotta [Csanádi, 2008]. A hordók rozsdásodása miatt a veszélyes anyag elszivárgott a hordókból, és bejutott a talajba, a talajvízbe, mi több a mélységi vizekbe is. Az 1990-es években robbant ki botrány a nem megfelelően tárolt klórbenzol származékokat tartalmazó hordók miatt. A felmérések szerint a talajvíz 8 hektáron dioxinnal, 15 hektáron tetra- és pentaklór-benzollal szennyeződött, a talajban 50 hektáron volt kimutatható klór tartalmú benzolszármazékok jelenléte [Szabó, 2005]. A szennyezőanyag a talajvízzel a környék falvainak kútjaiba is eljutott. A szennyezés tovaterjedésének szomorú következménye, hogy az egyik faluban állatok pusztultak el, és kimutatták azok

szervezetéből a klórozott származékokat. A hordókat már elszállították (II.19. ábra), a talaj remediációját azonban még most sem fejezték be.

9.14. ábra - A klórozott vegyületekkel szennyezett hordók Garé határában, és elszállításuk [Tankönyvtár, 2012; Kisalföld.hu, 2012]



A környezetvédelem a bennünket körülölelő világ egyensúlyának megtartása, illetve annak visszaállítása. Azonban nemcsak a már meglévő problémák kezelésével kell foglalkoznia, hanem a megelőzés is céljai között szerepel. A tervszerű környezetfejlesztés (hova, hogyan, milyen üzemeket, létesítményeket lehet telepíteni), a hulladék kibocsátást csökkentő erőfeszítések, a újrahasznosítható anyagok előtérbe hozása, a hulladékhasznosító technológiák kidolgozása, komoly feladatot adnak a környezetvédelemmel foglalkozó szakembereknek.

Ne feledkezzünk meg arról, hogy a környezetvédelemnek is van világnapja 1972. óta, június 5-e [UNEP, 2012; Wikipedia, 2012], melynek célja felhívni a figyelmet a környezetszennyezés következményeire, valamint, hogy minden egyes ember felelős környezete alakításáért, tisztaságáért. Természetesen nem csak ekkor kell foglalkoznunk e problémákkal, hanem az év minden egyes napján tudatosan kell óvnunk közvetlen és tágabb környezetünket!

Önellenőrző feladatsor:

1. Mikor kezdett ugrásszerűen emelkedni a környezetszennyezés mértéke?
2. A savas esőnek milyen következményei lehetnek?
3. Miért apadt drámaian az Aral-tó vize?
4. Milyen következményei lehetnek, ha a veszélyes hulladékok tárolására nem megfelelően alakítjuk ki a tárolókat?
5. Mikor van a környezetvédelem világnapja?

III. rész - Talaj- és vízszennyező anyagok. Talaj- és vízszennyezés

Tartalom

10. A talaj és a víz tulajdonságai	28
1. Talaj és tulajdonságai	28
2. Vizek és jellemzésük	30
3. A nehézfémek, mint szennyezők	31
4. Szerves vegyületek, mint szennyezők	33
11. A talajt és a vizet érő hatások, terhelések	35
1. A talajt érő hatások, terhelések	35
2. A vizet érő hatások, terhelések	37

10. fejezet - A talaj és a víz tulajdonságai

1. Talaj és tulajdonságai

A Föld szárazulatainak legnagyobb részét igen vékony, laza szerkezetű heterogén természeti képződmény, a talaj borítja. A talajtakaró viszonylagos vékonysága ellenére nemcsak horizontálisan, de vertikálisan is tagolt. Felszíne rendszerint sötétebb színű, mint a mélyebb részeké. A felszíntől számított mélységgel együtt változó szín egyben változó anyagminőséget, fizikai és kémiai tulajdonságokat is jelent (Szalai és Jakab, 2012). Annak ellenére, hogy a talaj definíciószerű meghatározása egyszerűnek tűnik, mégis igen sokféle, egymástól jelentősen különböző megfogalmazással találkozunk. A meghatározások a fogalomalkotók „világításának”, szakmai háttérének függvényében változnak: „A talaj a Föld legkülső szilárd burka, amely a növények termőhelyéül szolgál” (Stefanovics et al., 1999). A környezetvédelemben az MSZ 21470–1:1988 szabványt tekintik irányadónak. E szerint: „A talaj a Föld mint környezeti elem felszíne és felszín közeli rétege.” Ez alapján a környezeti ipar a talajszennyezést leggyakrabban nem a talajtani értelemben vett közeg problémájaként kezeli. „A talaj háromfázisú (halmazállapotú) anyagi rendszer” (Bohn et al., 1979). „A talaj számos alrendszerből álló, összetett, nyílt rendszer” (Kilham, 1994). „A talaj bármely két önmagában is részrendszerek sokaságának hierarchiájából felépülő nagy alrendszer.” (Szabó, 1986). E megközelítésekhez képest a talajok a környezettudományi háttérrel rendelkező összefoglaló művekben már a különböző szférák egységeként kerülnek meghatározásra. „A talaj a föld szárazföldi felszínének legkülső töredezett és mállott rétege” (Coleman et al., 2004).

Tehát a talaj bonyolult, élő és élettelen összetevőkből álló poli-diszperz rendszer, a Föld (a kontinensek) felszínének termékeny takarója, mely fizikai, kémiai és biológiai mállás eredménye, és minden magasabb szárazföldi növényi élet gyakorlati feltétele. A szilárd földkéreg és az atmoszféra határfelületén jön létre.

A talajra a szerves anyagok, szerves anyagok, a talajvíztartalom és a talajlevegő jelenléte jellemző. Az arány lokális tényezőktől függ, hiszen anaerob körülmények között a lebontatlan növényi tömeg felhalmozódik, mint a tőzegetes talaj esetében, és a szerves anyag aránya 80–95%, míg az ún. szerves talaj mindössze 1–10%-nyi szerves anyag tartalmú.

A talaj szerves frakciójának részecskeméret-eloszlása nagyon fontos, mivel meg meghatározza az eltartható növényzetet és a mezőgazdasági értékét. A talajban a finom részecskék túlsúlya nagy nedvesség- és tápanyag-visszatartó kapacitást eredményez, ellentétben a durva szemcséjű talajjal, ami azonban vízelvezetés és felmelegedés szempontjából előnyösebb, mint a finomszemcséjű, míg a két szélső állapot kedvező adottságait ötvözi a köztes szemcseméretű talaj.

A talajrészecskéket méretük alapján osztályozzuk, tehát van a nagyon finom agyag, a középfinom iszap (közetliszt), majd a nagyobb méretű részecskékkel jellemezhető homok és kavics frakciókat. Kedvező a talajszerkezet, ha a megoszlás 20% agyag, 40% iszap, és 40% homok. A talaj szerves anyaga a részben lebomlott növényi és állati maradványok, ill. a mikroorganizmusok és az általuk termelt anyagok keveréke. Számos talaj esetében ez az elemi foszfor és kén forrása. A humusz szerves anyag, amely ellenáll a mikrobiális lebontásnak. A humusz nagy molekulájú (eléri a kolloid mérettartományt) szerves anyag; szerkezete, kémhatása korától és keletkezésének körülményeitől függően eltérhet. Jelentősége a növényi tápanyagok és a víz megkötésében, vagyis a talaj termelékenységének meghatározásában van (Coleman et al., 2004).

A talajprofil egy nyílt rendszerként foghatjuk fel. Ebbe a rendszerben anyagbejutás történhet csapadékból és levegőből, természetes szerves anyag bekerüléséből (pl. lombhullás), máshonnan erodálódott anyag ülepedéséből, oldalirányú vízátfolyásból, az alapkőzet mállásából, valamint az ember által bejuttatott tápanyagpótló anyagokból és növényvédő-szerekből. Anyagleadást eredményez a kioldódás, az oldal irányú átfolyás, az evapotranspiráció (fizikai párolgás különféle felületekről és a növényzet aktív párologtatása együtt), a növényi tápanyagfelvétel, az erózió és a gázok leadása a talaj levegőjéből.

A talajképződés fizikai, kémiai és biológiai folyamatait a környezeti tényezők befolyásolják és határozzák meg, mint

1. az alapkőzet

2. az éghajlat (klíma)
3. a növényzet
4. az égtáji kitettség
5. a talajvíz- és felszíni vízviszonyok
6. és az emberi tevékenység

A tényezők hatása időben változik. A talajban élő mikroorganizmusoknak köszönhetően a talajba kerülő szerves anyagok ásványosodnak (mineralizálódnak), így a növények számára felvehetőek lesznek. A talaj a tápanyagokat megfelelő időben és formában a növények rendelkezésére bocsátja. Ez a tulajdonság a talaj bonyolult fizikai-kémiai-biológiai folyamat-együttesének köszönhető, annak a szerves és szervetlen anyagokból álló összetett rendszernek, melyhez a tápanyagok és a víz a legkülönbözőbb erősségű fizikai vagy kémiai kötődésekkel kapcsolódhatnak és ahol a talaj-mikroorganizmusok különleges biofilmekben élnek a talajszemcsék felületén és a mikrokapillárisokban (Gruz et al., 2001; Coleman et al., 2004).

A talaj nagy adszorpciós képességű szerves és szervetlen kolloid anyagai az anyagásványok és a szerkezeti humuszanyagok, melyek a növényi növekedés szempontjából hasznos víz és tápanyagok megkötésében játszanak szerepet, képesek a környezetünkbe kerülő szerves és szervetlen szennyezők, környezetre káros, toxikus anyagok megkötésére és tárolására is. Az egyensúlyi viszonyoknak megfelelően a megkötött anyagokat a talaj elengedheti, szennyezve a talajvizet, illetve előidézve a toxikus anyagoknak (pl. nem esszenciális toxikus nehézfémek) a növényekbe jutását. Ily módon toxikus anyagoknak az ökoszisztémába való bejutását okozhatja a vízrendszer, vagy a táplálékláncon keresztül, veszélyeztetve az érzékenyebb fajokat és az embert (Gruiz et al., 2001).

A szennyezők immobilizálódhatnak is a talajban, ami azt jelenti, hogy a szennyező anyag fizikai vagy kémiai erővel kötődik a talaj szilárd részecskéihez. Ez a kötőerő a laza fizikai adszorpciótól a kovalens kémiai kötésekig sokféle lehet, a szennyező szinte beépülhet a talaj szerkezetét alkotó szerves vagy szervetlen mikroszemcsékbe, tehát pl. a növények számára felvehetetlen állapotba kerül (Kilham, 1994; Coleman et al., 2004).

A szennyező vegyi anyagok egy része fizikai, kémiai vagy biológiai hatásra elbomolhat, ártalmatlan végtermékek, például szén-dioxid és víz keletkezése közben. Egyensúly alakulhat ki, ha ez a bomlás azonos sebességű a talajba kerüléssel. De ha a szennyező perzisztens, vagyis ellenáll a bontásnak, vagy a talaj saját bontó aktivitása nem tud megbirkózni a talajba került szennyező mennyiségekkel, akkor a szennyezők felhalmozódnak, a talaj szennyezett lesz, melynek ártalmatlanításáról, remediálásáról gondoskodnunk kell (Gruiz et al. 1997; Simon et al., 1999; Stegmann et al., 2001; Gruiz et al., 2010).

1. A szennyezők a talajba a légkörből leülepedve kerülhetnek, vagy a felszíni vizekből annak üledékével juthatnak az öntésterületekre.
2. Az emberi tevékenységek közül a mezőgazdaság, az ipari és a bányászati tevékenység, valamint a közlekedés a fő szennyező forrás.
3. A szakszerűtlen vagy illegális hulladéklerakás szintén nagyban hozzájárul a talaj elszennyezéséhez és a vegyi anyagok globális kockázatához.

A talaj befogadója, raktározója a szennyező anyagoknak, szerencsés esetben a talaj fizikai, kémiai és főleg biológiai aktivitásának köszönhetően a szennyező anyagok egy része elbomlik és/vagy ártalmatlanná válik, de nagy részük a talajból tovaterjed. A talajból gáz- és por-emisszió a légkörbe juttatja a szennyező anyagokat magukban, vagy korpuszkuláris talajalkotókhoz kötötten (Vermes, 1994, Gruiz, 1999).

A talajból a szennyező anyagok a felszín alatti vizekbe mosódhatnak, gyakran a vízbázisokat veszélyeztetve. A talajból a növények (elsődleges termelők) a táplálékláncon keresztül eljuttatják az ökoszisztéma felsőbb trofikus szintjeire, a lánc végén veszélyeztetve az embert. A szennyezők tetemes része immobilizálódik, akkumulálódik a talajban (Gruiz, 1999).

Ez a kötődés megközelítheti az irreverzibilist, vagyis gyakorlatilag onnan kioldódni, továbbjutni, talajvízbe, vagy tápláléklánca jutni nem tud, legalábbis a talajra pillanatnyilag jellemző egyensúlyi állapotban, fejlődési szakaszban. Ez a látens kockázat a kémiai időzített bomba. Ha egészséges a talaj, egyensúlyban van, akkor is

bekövetkezhetnek drasztikus változások, földrengés, földcsuszamlás stb. esetén, mely alapvetően megváltoztatja a külső körülményeket, tehát a talajnak egy új egyensúlyi állapotot kell kialakítani. Ezen a ritka eseményeken kívül reális veszélyként számolnunk kell a talajok globális elsavanyodásával, mely a kémiai időzített bombát lassan, alattomosan hozza működésbe, egyre közelebb a robbanáshoz (Gruiz, 1998).

2. Vizek és jellemzésük

A Föld felszínén található vizek alkotják a hidroszférát. A földfelszín kb. 71 %-át borítja folyékony víz. A hidroszféra 97 %-a óceán, és 2 %-a jég, azaz hozzávetőleg 1 % marad, amely édesvíz. Ezek a számok meglehetősen állandóak, mert a víz kering a hidroszférában a párolgás, kicsapódás, és lefolyás folyamatai által. A víz általános jelenléte biztosítja, hogy minden környezeti jelenségben szerepet játszik. Nélkülözhetetlen például az éghajlat szabályozásában, a tápanyagok körforgásában, biokémiai reakciókban és az időjárásban. A víz környezeti jelentőségű tulajdonságai a következők:

1. a moláris tömeg alapján várhatóan magasabb olvadási- és forráspont, viszonylag magas gőznyomás mind szilárd, mind folyékony állapotban (ami lehetővé teszi, hogy a Földön mindhárom: folyékony, szilárd és gázfázisban is jelen legyen),
2. magas olvadási- és párolgáshő, magas specifikus hőkapacitás,
3. kisebb sűrűség szilárd, mint folyékony halmazállapotban (majdnem az összes más anyag sűrűbb lesz, ha megszilárdul),
4. kiváló oldószer, különösen egyszerűen töltött ionokból álló ionrácsokat és nitrogén-, illetve oxigénatomot tartalmazó szerves anyagokat old jól.

Megfigyelve a fizikai és kémiai tulajdonságokat, kijelenthetjük, hogy négy jellemzőnek van a legáltalánosabb hatása a vízi élőlényekre, és amelyek a fő különbséget okozzák a víz és az élet egy másik közege, a levegő között (Sebestyén, 1963).

A levegővel körülvett szervezetek – a közeg kis sűrűsége miatt – saját súlyukat megfelelően kifejlődött védő és támasztó struktúrák segítségével tartják meg. A vízi élőlényeknek nincs szükségük hasonlóra, így vázuk gyengén fejlett, vagy hiányzik. Másrészt a vízben a helyváltoztatás sokkal több energiát igényel, hiszen le kell győzni a víz sűrűségéből és viszkozitásából adódó hidrodinamikai ellenállást. Ezért az aktívan úszó állatoknak jól fejlett izomzatuk van. Szárazföldi körülmények között a növények rögzültek, míg az állatok képesek a helyüket változtatni. Mindkettőhöz valamilyen alzat szükséges. A vízi élőlények nagyobb része alzat nélkül a vízben lebeg. Mivel ezek a lények és a szilárd táplálékreszcsek hosszú ideig lebegnek a vízben és odasodródhatnak fogyasztóikhoz, sok vízi állat rögzült életmódot folytat.

A vízi szervezetek szövet- és sejtnevei sokkal töményebb elektrolit oldatokból állnak, mint a környező édesvíz, és az összetételük is eltér attól. Mivel a közeghez képest hipertóniásak, és ionösszetételük többé-kevésbé állandó, az édesvízben élő szervezetek élete nagyban függ az ozmoregulációtól, azaz a víz- és ionforgalom szabályozásától, a testnedvek ionösszetételének optimalizálásától. E folyamat miatt ezek a szervezetek ionszegény vizeletet ürítenek, mivel képesek sót visszatartani szekréciós szerveikkel. A víz beáramlását vízálló membránok kialakításával gátolják meg. A táplálékból felvett ionok mellett képesek bizonyos ionokat felvenni a környező vízből a koncentráció gradiens ellenében, energiafelhasználás árán (Sebestyén, 1963).

A víz e tulajdonságának köszönhetően a tápanyagok, kiválasztott anyagcsere termékek és az elpusztult szervezetek oldott részei elérhetőek maradnak a környezetben a fogyasztók számára. A víz, erős oldó hatásának eredményeképpen, a növények teljes testükön át felvehetik a tápanyagokat: a víz, mint az élet közege egyszersmind tápláló oldat is. Ez az oka, hogy a növényi és állati asszimiláció nem különül el olyan élesen, mint szárazföldi körülmények között. A vizekben a táplálék-tápanyag (szerves-szervetlen felépítés) kettőset tudatosan kell kettéválasztani, elsősorban bizonyos gyakorlati célok érdekében (Felföldy, 1981).

Közismert dolog, hogy a levegőben a biológiai folyamatok két legfontosabb gáza, az oxigén és a szén-dioxid, közvetlenül és elegendő mennyiségben van jelen. Az oldott oxigén- és szén-dioxid-tartalom nem tartozik eleve a vízhez, de tartalmazza ezeket a gázokat, mivel jó oldószer. Néha azonban túl sokat, vagy túl keveset, biológiai okok miatt. Ellentétben a szárazfölddel, az oldott oxigén jelenléte vagy hiánya, és mennyisége különösen nagy elméleti és gyakorlati jelentőségű a vízben, mert a vízi élőhelyek benépesülését gyakran meghatározza vagy megakadályozza az oxigénellátás, mint környezeti tényező. Az erős oldó hatásnak köszönhető az is, hogy a

vészjelző, csalogató, és más nagy távolságban is ható anyagok fontosak a vízi szervezetek kapcsolattartásában, életében (Felföldy, 1981).

A hidrosztatikai nyomás, hőmérséklet, fény és egyéb jellemzők függőleges gradiensei a mély tavak környezeti tényezőiben és életközösségeiben rétegek kialakulását eredményezik. Ezért a szervezetek mélységgel összefüggő eloszlása nem egyenletes, és mikor többé-kevésbé szabályosan változtatják a helyüket, ezt a mozgást vertikális vándorlásnak hívjuk. A folyók és más áramló vizek rétegződése ritka jelenség, míg a sekély vizekben, amelyek felkavarodhatnak, csak átmeneti (múlékony) rétegződés figyelhető meg (Sebestyén, 1963), kivéve a fénybehatolás szerinti rétegződést.

A víz egyedülálló tulajdonságai molekuláris struktúrájából adódnak. Az oxigénnek nagy az elektron-negativitása. A víz atomi részecskéiben a külső héjakon vegyértékelektronok és a hozzákapcsolódó két hidrogénatom található. A kovalens kémiai kötésben az elektronok aszimmetrikusan helyezkednek el az erősen negatív oxigénatom irányában. Ebből az következik, hogy csekély negatív töltés van az oxigénatomon, és csekély pozitív a hidrogénatomokon. A vízmolekulában lévő aszimmetrikus töltés lehetővé teszi az oxigénmolekula számára, hogy gyenge hidrogénkötéseket alakítson ki egy szomszédos molekula ellentétes töltésű hidrogénjével.

A valódi folyadékban a molekulák szabadon mozognak. Meglepő módon ez nem áll arra a vízre, amely véletlenszerűen kapcsolódott hidrogén-kötések folytonos hálózatából áll. Ez a víz kristályos állapotából adódik. A víz kristályos struktúrája teszi lehetővé egy folytonos hidrogénkötés kialakítását minden irányban a tó egész víztömegében. Ezért elméletileg a vízmolekulák a Balatonban egész Keszthelytől, több tíz kilométeren keresztül kapcsolatban állnak a Sió-csatornában lévőekkel (Felföldy, 1981).

A nagy folyók, folyamok, tengerek, óceánok és az álló vizek a környező szárazföldre jelentős hatást gyakorolnak. Mivel a víz nagy mennyiségű hőt tárol egységnyi térfogatra, a nagy térfogatú víz képes befolyásolni a klímát. Például az észak-amerikai Nagy-Tavak megvédik a környező gyümölcsöskerteket a tavaszi fagytól. A svéd Lappföldön az Északi sarkkörtől északra sokkal enyhébb klíma van, mint Alaszkában hasonló szélességi körön. Ennek oka a trópusi Golf-áramlat, amely melegíti a nyugati Brit és Skandináv partokat.

Összetétele alapján lényegi különbség van az esővíz, édesvíz (kontinentális) és tengervíz tulajdonságai között.

1. Az esővíz szinte sómentes, savanyú pH-jú, nátrium és klorid iont mérhetünk benne. Az esővíz tartalmazza az atmoszférából kimosott gázokat és szennyező anyagokat.
2. Az édesvizet feloszthatjuk áramló folyóvizekre, és a mélyedéseket kitöltő állóvizekre. A folyóvíz csapadék- vagy forrásvíz eredetű. A csapadék eléri a talajt, vagy átfolyik a kőzeten, az összetétele megváltozik, növekszik az oldott ion tartalma az alapkőzet függvényében, de általában kalcium-ion lesz a nátrium helyett a domináns kation. Az állóvizek minőségét nagyban meghatározza a tápláló folyó vize, és a mélységtől függően az évszakos rétegződés jellemezheti, általában a lebegőanyag-tartalma a vízfolyáshoz képest jelentősen lecsökken, ami kedvezőbb fényviszonyt eredményez az algák számára.
3. A tengervíz nagy koncentrációban oldott és lebegő anyagot is tartalmaz. Az átlagos sótartalom 35 g/l, amely változó a klíma, hely és évszak függvényében. Mennyiségileg és összetételében az állandóság jellemzi, azonban az emberi behatásra (szennyezésre) az élővilág összetétele változik. Az óceánok hőmérsékletének növekedése is említést érdemel, amit az El Niño jelenséggel is összekapcsolhatunk.

A víz három halmazállapotban fordul elő: gázként, folyadékként és szilárd anyagként. A víz a hidrológiai ciklusnak megfelelően kering, azaz az a mennyiség, amely az óceánokból és az édesvizekből elpárolog, csapadékként jut vissza. Az édesvizek kisebb hányadát mélyen fekvő, földalatti víztározókban találhatjuk, de ez egy olyan forrás, amelyet a modern fűró- és szivattyúzó felszerelések fejlődésével egyre szélesebb körben aknázhathatunk ki. Felszíni vizek formájában az édesvizeknek csak egy rendkívül alacsony hányada érhető el közvetlenül az emberi felhasználás számára. Megjegyezzük, hogy ezek világviszonylatban tekintett eloszlása is nagyon egyenetlen (Kozák és Lakatos, 1991).

3. A nehézfémek, mint szennyezők

Környezetünkben az ipari forradalom óta fokozódó mértékben kerülnek nehézfémek, amelyek szennyezik a termőtalajokat, a talajvizet és a felszíni vizeket, súlyos környezetkárosodást okozva és veszélyeztetve az élőhelyek egészségét.

Nehézfémeknek kémiai értelemben azokat a fémeket nevezzük, amelyek sűrűsége 5 g/cm³-nél, rendszáma 20-nál nagyobb. Napjainkban a nehézfém kifejezés a köznap szöhasználatban összekapcsolódott a toxikus elem fogalommal, így nehézfémek alatt olyan fémeket vagy félfémeket értünk, amelyek biológiai hatása bizonyos koncentrációtartományban illetve a fölött negatív. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a nehézfémek a talajban és a vízben természetes komponensként is jelen vannak (Alloway, 1990). Általánosságban elmondható azonban, hogy a talajok és a vizek nehézfém-tartalma antropogén hatás következtében emelkedik meg.

A nehézfémek legtöbbször a feltalajban és a vizek üledékében dúsulnak fel, ahol a talajkolloidokhoz kötődnek. A talaj egy bizonyos határig pufferként viselkedik, megkötö a nehézfémeket, és így tompítja hatásukat, de egy későbbi időpontban ön maga is szennyezővé válhat (Raskin and Ensley, 2000). A talajból a nehézfémek mobilizálódhatnak, bekerülhetnek a talajvízbe és a talajoldatba, ahonnan a mikroorganizmusok és a növények gyökerei felveszik őket, ezáltal bejutnak a táplálékláncba, komoly veszélyt jelentve az emberi és állati szervezetekre (Kádár, 1991; Gruiz et al., 1998; Simon, 1999; Odum, 2000; Lakatos et al., 2011).

A talajokban a cink általában Zn²⁺ ion formájában fordul elő, de más ionos és szerves vegyületei is ismertek (Simon, 1999). Leginkább alumínium- és vas-oxidhoz illetve agyagásványokhoz kötött. A növények elsősorban a víz-oldható és könnyen kicserélhető formáit tudják felvenni. Ez a talaj cink-tartalmának csak kis részét képezi, savanyú talajokban lényegesen nagyobb, mint semleges vagy lúgos talajok esetében.

A növények számára a cink esszenciális mikroelem: számos enzim alkotórésze és aktivátora, elősegíti az auxin-szintézist, szabályozza a szénhidrátok átalakulását és az oxidációs folyamatokat. A növények normális cink-tartalma 25–150 mg/kg. Toxicitási tünetek 400 mg/kg feletti cink-tartalom esetén lépnek fel. Levegőszennyezés esetén a cink főleg a hajtásban, talajszennyezés esetén a gyökérben akkumulálódik.

A szennyezett anyagok általában néhány száz vagy néhány ezer mg/kg-nyi cinket tartalmaznak, de egyes erősen szennyezett ipari körzetben néhány százaléknyi is lehet. A legtöbb országban a termőtalajok megengedhető cink-tartalma 300 mg/kg ezzel szemben hazánkban intézkedési határértéként 500–2000 mg/kg-os koncentráció szerepel. A cink a növények számára az egyik legkönnyebben felvehető nehézfém, így a táplálékláncba könnyen bekerülhet, ami miatt a legveszélyesebb hatású nehézfémek közé sorolható.

A kadmium a talajoldatban előfordulhat oldott formában, szervetlen és szerves kolloidokhoz kötve, talajásványokba zárva és oldhatatlan csapadék formájában is (Simon, 1998). Talajszennyeződés esetén jelentősen megnő a növények által könnyen felvehető kadmium-formák aránya.

A kadmium a lúgos pH-jú talajban nem mozgékony (nem mosódik ki), ezért a felső szántott rétegben, veszélyes mértékben feldúsulhat. A növények számára a kadmium a könnyen felvehető elemek közé tartozik, és a növényen belül is könnyen szállítódik, és sokszor látható mérgezési tünetek nélkül nagy mennyiségben halmozódik fel bennük. Így könnyen a táplálékláncba kerül veszélyeztetve ezzel az élőlényeket. Az előbbi felsorolt tulajdonságai és toxikus hatása miatt a kadmium az egyik legveszélyesebb nehézfém (Odum et al., 2000; Iskandar, 2001; Simon, 2004; Csatári et al., 2009).

Toxikus nehézfémekkel nem terhelt talajokon termesztett növényekben általában 0,3–0,5 mg/kg-nál kevesebb kadmium található. Toxicitási tüneteket 5–20 mg/kg Cd-tartalom okoz: gátolja a növekedést, károsítja a gyökereket, a levelek klorotikusakká (sárgás-fehéres színűvé) válnak, a levélszélek vagy levél-erek vörösesbarnára színeződnek, elhalnak, majd lehullanak.

A króm a talajokban elsősorban Cr³⁺ ion formájában fordul elő, amely 5,5-ös pH felett kicsapódik. A Cr⁶⁺ ion a talajokban nagyon instabil, könnyen Cr³⁺ ionná redukálódik, erősen lúgos vagy savas körülmények között mobilizálódik. Ez azért nagyon fontos, mert a Cr³⁺ forma jóval kevésbé toxikus, és a növények számára nehezebben felvehető, mint a Cr⁶⁺ (Proctor et al., 1997; Keresztúri et al., 2008).

A króm nem tartozik az esszenciális elemek közé, kis koncentrációban azonban biopozitív (stimulatív) hatású lehet. Szennyezett talajok növényeinek krómtartalma 0,02–0,20 mg/kg, a gyökérben jóval több található, mint a hajtásban. A növényekben mérgezési tüneteket 1–10 mg/kg króm okoz. Az élőlényekre karcinogén és mutagén hatású, az emlősnőknél teratogén (magzatkárosító) is lehet.

A mangánt nem tartják tipikus talajszennyező nehézfémnek. A magasabb rendű növények számára esszenciális mikroelem. Átlagos koncentrációja a növényekben 30–300 mg/kg. A legtöbb növény számára 500 mg/kg-nál nagyobb mennyiség már fitotoxikus hatású. Mangánmérgezés esetén a növények levelei a vasklorózishoz hasonló tüneteket mutatnak, a levelek ráncosodnak, a gyökerek megbarnulnak (Simon, 1999).

A réz a talaj szerves és szervetlen alkotórészeivel egyaránt kölcsönhatásba lép, és a felső rétegekben akkumulálódik. Általában a talaj 150–400 mg/kg-os réztartalma már fitotoxikus. A réz mobilitása a talaj kémhatásának emelkedésével csökken.

A réz a növények számára esszenciális mikroelem, számos élettani folyamatban játszik fontos szerepet, jó néhány enzim alkotórésze. A növények átlagosan (szennyezetlen talajokon) 5–20 mg/kg rezet tartalmaznak. Toxicitási tünetek 20–30 mg/kg-nál nagyobb mennyiség esetén lépnek fel: a gyökérzet károsodik, a levelekben klorózis alakul ki.

Az ólom a legnagyobb mennyiségben a bioszférába kerülő és a legismertebb toxikus hatású nehézfémek közé tartozik. A talajban erősen kötődik a talajkolloidokhoz és a szerves anyagokhoz, illetve oldhatatlan csapadékként van jelen. Elsősorban a talaj felső rétegeiben akkumulálódik, lefelé haladva koncentrációja fokozatosan csökken.

Az ólom a növények számára nem esszenciális, nagyon kis koncentrációban azonban stimuláló hatású lehet. A szennyezetlen talajokon fejlődő növényekben általában 0,1–10 mg/kg ólom található, az átlagérték 2 mg/kg. Talajból történő ólomfelvétel esetében a gyökerek jóval többet tartalmaznak, mint a föld feletti szervek. Az ólom a többi nehézfémhez képest mérsékeltén fitotoxikus. Toxicitási tüneteket 30–300 mg/kg-os koncentráció okoz: lassul a fejlődés, a fotoszintézis, a sejtosztódás és a vízfelvétel gátolt. A levelek sötétzöldek lesznek, az idősebb levelek elhervadnak, rövid barna gyökerek és satnya levelek alakulnak ki (Odum et al., 2000).

4. Szerves vegyületek, mint szennyezők

A vegyi anyagok relatív rákkeltő potenciáljának meghatározására amerikai kutatók által kidolgozott módszer biológiai vizsgálatok széles bázisából indul ki. A vegyületeket közös skálán hasonlítja össze, egy expozíció/reakció összefüggés tekintetében részletesen vizsgált, viszonyítási vegyületet véve alapul.

A relatív potenciál (relative potency, RP) módszerét eredetileg a klasszikus gyógyszerhatástan és a sugárbiológia számára dolgozták ki, 1974-ben, ill. 1968-ban. A relatív módszerek közös sajátossága, hogy függetlenek a biológiai mechanizmusoktól, tehát hasonló korlátok érvényesek rájuk, mint a "szubhumán" modellekből emberekre való extrapolálásokra.

A relatív rákkeltő potenciál meghatározásához választható viszonyítási vegyületek áttekintése. A benzol csontvelő-károsító, zavarja a vörös és fehér vérsejtek, valamint a vérlemezkék képződését. Állatkísérletben testtömegre számított 10–100 mg/kg benzoldózisoktól leukémia és limfómák kifejlődését tapasztalták. Ismert, hogy a benzollal szennyezett munkahelyeken koncentrációja a levegőben eléri a mg-os nagyságrendet, vagyis a környezeti légszennyezések kb. 1000-szeresét, rákkeltőkből (amelyekre elvben nincs "elfogadható" határérték) igen kis koncentráció is egészségkárosító lehet (Dura et al., 2001, Gruiz et al., 2001).

A vidéki és a sűrűn lakott, tehát erős közúti forgalmú területek, valamint dohányos és nemdohányzó háztartások benzolimmissziói között igen nagy a különbség. Ipari központokban lakó gyermekek vérében 50%-kal nagyobb benzolkoncentrációt mértek, mint a falusi kontrolcsoportban.

Többéves benzolhatásnak kitett munkások körében végzett vizsgálatokból az alábbi következtetéseket vonták le:

1. akut myelocytikus és monocytikus leukémia (AMML) kockázata csak hosszú távú átlagként mért kritikus expozíciós koncentráció fölött áll fenn,
2. a kritikus koncentráció nagysága három expozíció-meghatározás középértéke alapján 50–60, a legkisebb expozíció alapján 20–25 ppm;
3. a teljes leukémia kockázatot az AMML-é határozza meg, mivel a benzol ezt a formát idézi elő.

A levegő 2–4 µg/m³-es dízelkorom-koncentrációja patkányokon tüdőrákot váltott ki, mégpedig ugyanolyan gyakorisággal, mint a mesterséges "tisza" korom, amely tehát nem tartalmaz a dízelkoromban található rákkeltő többgyűrűs szénhidrogéneket (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH).

A tökéletlen égés kondenzált vagy adszorbeált szerves terméke (kátrány) tartalmazza azt a többgyűrűs szerves komplexumot (polycyclic organic matter, POM), amely állatokon daganatot, sejtekben mutációt idéz elő, epidemiológiai tanulmányokban pedig humán karcinogénnek bizonyult (Gruiz, 1993; Anton és Simon, 1999).

A POM gyűjtőnév

1. többgyűrűs aromás szénhidrogének (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH),
2. ezek helyettesített származékai (pl. nitrált PAH) és
3. heterociklusos aromás vegyületek több ezertagúra becsült csoportját jelöli.

Önellenőrző feladatok

1. Mit értünk a „kémiai időzített bomba” kifejezés alatt?
2. Melyek a víz fontosabb ökológiai-környezeti jelentőségű tulajdonságai?
3. Mit nevezünk nem esszenciális toxikus nehézfémnek?

11. fejezet - A talajt és a vizet érő hatások, terhelések

1. A talajt érő hatások, terhelések

A föld (talaj) nem csak "lábunk nyomát", régmúlt történelmünk titkait őrzi, de létünk alapja: otthonainkat építjük rá, vizet nyerünk belőle, rajta termesztjük a növényeket és tenyésztjük állatainkat. A talaj több mint egy halom homok és szerves anyag; olyan lenyűgöző rendszer, amelyben sokféle természetes folyamat zajlik, és amelyben az élőlények számos faja is megtalálható. Nem csak nyulak, pockok, vakondok számára szolgál otthonul, hanem millió apró élőlény, gomba, baktérium számára is. Egy hektár területen 4 tonna mikroorganizmus és több mint 50 ezer földigilisza él. Egy negyed köbméter talaj élőhelyet biztosít 100 milliárd baktériumnak, 10 milliárd sugárgombának, 1 milliárd gombának, 1 milliárd algának, stb. Ezek biztosítják a növényi és állati maradványok lebontását, ami a táplálékláncban más élőlények anyag- és energiaforrásává válik. Megszűri, tisztítja és tárolja a talajba jutott vizeket (Coleman et al., 2004).

A talaj egy több funkciót betöltő rendszer, amelynek minden funkciója meghatározó az élet fennmaradása és minősége szempontjából. A talajok multi-funkcionalitásának fenntartása közös érdekünk, még akkor is, ha adott időszakban, mint aktuális földhasználók csak egyik, vagy másik funkciójának kihasználásában vagyunk pillanatnyilag érdekeltek.

A talajok az emberi beavatkozás, az ember által előidézett környezeti változásoktól függetlenül is sokfélék, számos "talajképző" folyamat hatásának eredményeként alakultak ki. Az eredeti tulajdonságokat, a talajfejlődési folyamatokat, a talaj mennyiségét és minőségét azonban az ember gazdasági tevékenységével (ipar-, közlekedés-, város- és területfejlesztés, mezőgazdasági használat, hulladék elhelyezés, bányászat, kommunális eredetű szennyezőanyag, stb.) sokféleképpen befolyásolja (Gruiz, 1999b).

Magyarország közel 80%-án folyik mezőgazdasági termelés, az ország területének 19%-a erdő. Hazai talajaink számos folyamat hatásának eredményeként alakultak ki, sok helyen láthatók még a jégkorszak és korábbi időszakok jellegzetes képződményei. Így alakult ki az a rendkívül változatos talajborítottság, amely jellemzi az országot. Részben ennek is köszönhető Magyarország jellegzetes tájképi változatossága, gazdag élővilága, egyedi növény- és állattársulásai, páratlan életközösségei, és kitűnő minőségű mezőgazdasági termékei.

A magyarországi talajok védelmét a környezet védelmének általános szabályait rögzítő 1995. évi LIII. törvény a föld, mint környezeti elem védelméhez sorolja, és kimondja, hogy "a föld védelme magába foglalja a talaj termőképessége, szerkezete, víz- és levegőháztartása, valamint élővilága védelmét is." Magyarország a legtöbb európai országgal szemben sajátos helyzetben van, mivel földterületének 90%-a alkalmas a talaj termékenységén alapuló mezőgazdasági hasznosításra. A termőföldekre vonatkozó 1994. évi LV. törvény alkalmazásában termőföld "az a földrésztlet, amelyet a település külterületén az ingatlan nyilvántartásban szántó, szőlő, gyümölcsös, kert, gye, nádas és erdőművelési ágban, vagy halastóként tartanak nyilván", és a törvény tartalmazza mind a termőföld mennyiség védelmére ("földvédelem"), mind a minőségi védelmére ("talajvédelem") vonatkozó szabályokat.

A talaj természetes tisztuló, pufferoló, raktározó képességével jelentősen hozzájárul a környezetet érő terhelés csökkentéséhez, így a felszín alatti és felszíni vizek, valamint az élővilág védelméhez, a levegőből kiülepedő, kimosódó szennyező anyagok megkötéséhez, feldolgozásához (Anton és Simon, 1999).

A talajkárosodások egyrészt természetes eredetű degradációs folyamatok, másrészt az emberi tevékenység, vagy ezek együttes hatására alakulnak ki. A természetben ható degradációs folyamatok felerősödhetnek, felgyorsulhatnak, összegződhetnek, illetve kiegészülhetnek az emberi beavatkozás következtében (Gruiz, 1999; Simon, 1999).

Egy adott területen egy időben több degradációs folyamat észlelhető, és így a talaj anyagforgalmi folyamataira összetett módon fejtik ki kedvezőtlen hatásukat.

Talajdegradációs tényezők:

1. savanyodás: a talaj kémhatásának kedvezőtlen irányú változása, a pH csökkenése,

2. erózió, a víz és defláció, a szél által okozott talajpusztulás,
3. a talajszövetre jellemző durva frakció (homok) magas részaránya,
4. állandó vagy időszakos vízborítás,
5. tartós vízhiány, talajvízszint-süllyedés,
6. biológiai aktivitás csökkenése: talaj terméketlenség,
7. mérgező szerves és szerves vegyületek káros felhalmozódása,
8. a talajtömörödés és a talajok lefedése, valamilyen anyaggal való borítása

A talajszennyezés legfőbb oka a hulladékok és különösen a veszélyes hulladékok gondatlan kezelése (Gruiz és Horváth, 1997). A múltban a hulladékoktól való megszabadulás általános gyakorlata volt az elásás. A korai iparfejlesztés során gyakran a nyersanyagok tárolása, szállítása, felhasználása során veszélyes anyagok jutottak a talajba. Előfordult, hogy káros anyagokat is tartalmazó salakot, bányászati "meddőt", iszapot használtak árkok, gödrök feltöltésére, nem gondolva annak későbbi ártalmas hatásaira. A talajok minőségi állapota országos mérésének, megfigyelésének, a változások figyelemmel kísérésének, értékelésének, valamint az adatok nyilvántartásának feladatát jogszabályok rögzítik. Az állapotváltozás észlelésére megfigyelő rendszer került kiépítésre. A Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer (TIM) a Környezetvédelmi Információs és Monitoring Rendszer első működő alrendszerévé vált meg. A TIM koncepcióját és rendszertervét a Magyar Tudományos Akadémia Talajtani Kutatóintézete (MTA TAKI) irányításával szakértői bizottság dolgozta ki 1991-ben. A tényleges észlelés 1992-ben kezdődött.

A TIM az ország egész területére kiterjed, művelési ágak, tulajdonjog és egyéb szempontok szerinti korlátozások nélkül. A mérési pontokat kisebb természetföldrajzi egységek reprezentatív területein jelölték ki. A mérőhálózat 1236 ponton 3 típusú észlelést foglal magában:

1. országos törzs mérőhálózat ("I"-pontok),
2. speciális (degradálódott területek, ivóvízbázis védőterületek, fontosabb tavak és tározók vízgyűjtője, erősen szennyezett ipari körzetek, szennyvíziszap és hígtrágya kihelyezésre igénybevetett területek, erősen szennyezett agglomerációs körzetek, üdülőövezetek, hulladéklerakók, roncsolt és a közlekedés által érintett területek, katonai létesítmények, természetvédelmi területek, környezetvédelmi szempontból érzékeny területek) ("S"-pontok),
3. erdészeti mérőhelyek ("E"-pontok).

Az alapállapot felmérése, az eredmények értékelése megtörtént. 1998-ban a második ciklus vizsgálsorozata kezdődött meg, melynek eredményeképpen már óvatos összehasonlítások is tehetők. Az eredményekből a humán- és öko-toxikológiai szempontból fontos toxikus elemek eloszlása, valamint a mért koncentráció-tartományok ismerete jelentős az országos állapot értékeléséhez, de fontos adatbázist jelentenek a határértékek kidolgozásához is.

Alapvető fontosságú a termőtalajok tisztaságának megóvása a megfelelő minőségű és összetételű mezőgazdasági termékek és élelmiszerek előállításának érdekében.

A termőföldek minőségének állapota több talajtani paraméter (mechanikai összetétel, kötöttség, higroszkóposság, vízháztartás, pH, termőréteg vastagság, humusztartalom, adszorpciós kapacitás, felvehető növényi tápanyagtartalom, toxikus elem tartalom, biológiai aktivitás, stb.) megadásával jellemezhető. Ezek az értékek talajtípusonként jelentős eltérést mutatnak, mivel a magyarországi talajtakaró igen nagy változatosságot mutat.

Az utóbbi években jelentősen visszaesett a műtrágya-felhasználás, és csökkent a termőföldeken felhasznált peszticidek (gyomirtók, rovar-, atka- és rágcsálóirtó-, valamint gombaölő szerek, termésfokozó készítmények) mennyisége. A műtrágyák talajsavanyító, nitrát terhelést növelő hatásúak. A műtrágyák ballasztanyaga és a növényvédő szerek növelik a talajok nyomelem és toxikus elem tartalmát, mely hatásukat a vizsgálandó feladatok közé kell sorolni.

A termőtalajok kémhatása alapvetően meghatározza többek között a termesztendő növények körét, a talajbiológiai folyamatokat, a tápanyag szolgáltató képességet, a toxikus elemek oldhatóságát, ezért a savanyú talajok javítása fontos feladat a termőképesség megőrzése érdekében.

Egyes területeken a helytelen vízgazdálkodás, vagy a nem megfelelő öntözővíz használata következtében megnőtt a káros só felhalmozódás, amely másodlagos szikesedéshez vezet. A víz- és szélrózsió elleni védelem nagy területen jelent feladatot, de az utóbbi években az ország számos helyén a belvízzel borított területek erőteljes növekedése a legégetőbb probléma. Meg kell említeni, főleg a Tisza-völgyre jellemző hullámtéri mezőgazdasági területek gyakori árvíz okozta helyzetét, ami felveti e területek termelésből való kivonását.

2. A vizet érő hatások, terhelések

1. A víz a Föld legjellegzetesebb alkotóeleme, és ezáltal, a természeti környezet meghatározója.
2. A víz a létfontosságú természeti javak egyike, ezért ősidők óta fontos szerepe volt a földi élet, a termelés, a társadalmi-gazdasági fejlődés alakulásában.
3. A víz, mint biológiai tényező, az élet nélkülözhetetlen feltétele, és mint nyersanyag, segédanyag, a termelés fontos – általában mással nem helyettesíthető – eleme.
4. Mint energiahordozó, mint közlekedési, szállítási közeg, üdülési és gyógy-tényező is jelentős szerepet tölt be a társadalom életében.

Mindezek meggyőzően igazolják, milyen meghatározó szerepe van életünkben a jó minőségű víznek. Ezt juttatja kifejezésre Pindaros görög költő és filozófus véleménye is, aki két és félszer esztendővel ezelőtt a következő megállapítást tette: "a víz az összes javak legjobbjika". Ez a megállapítás napjainkra vonatkoztatva is érvényes, sőt jelentősége még fokozódott is.

Korunkban a társadalmi-gazdasági élet és a természeti környezet sokoldalú kapcsolatának jóformán minden vonatkozása összefügg a vízviszonyokkal. A műszaki, gazdasági és kulturális színvonal emelkedése következtében nőnek a víz iránti mennyiségi és minőségi igények és fokozódnak a védelmi követelmények a vizek káros hatásival szemben. A korszerű termeléssel és életkörülményekkel dinamikus növekvő vízigények folytán a víz a gazdasági növekedés egyik alapvető feltétele, ugyanakkor korlátozója is lehet olyan területeken, ahol hiányzik, vagy nem megfelelő minőségben, illetve károsan fölös mennyiségben fordul elő.

A fejlődés során a víz a természet korlátlan ajándékából korlátozottan rendelkezésre álló természeti kincsé vált, amely napjainkban, megfelelő mennyiségben és minőségben, kellő időben és térbeni megoszlásban csak jelentős és mindinkább növekvő társadalmi ráfordítással állítható a gazdaság szolgálatába.

A természeti adottságok és a társadalomnak a vízgazdálkodással szemben támasztott igénye közötti növekvő aránytalanságok tették szükségessé a társadalom céltudatos beavatkozását a víz természetes körforgásába, a vízzel kapcsolatos sokrétű, egymással bonyolult kölcsönhatásban levő, természeti és társadalmi folyamatok összehangolását: a vízgazdálkodás korszerű rendszerének kialakítását.

Magyarország földrajzi helyzetéből, természeti körülményeiből és gazdasági viszonyaiból következik, hogy hazánkban a vízgazdálkodásnak különösen nagy a társadalmi, gazdasági jelentősége.

Az ország területén különböző éghajlati, domborzati, talajtani övezetek találkoznak, sajátos hőmérsékleti és csapadékviszonyok alakulnak ki.

1. A csapadék évi átlaga 620 mm,
2. szélső értékei 300 és 1400 mm.
3. A párolgás évi átlagos mértéke 500–600 mm.
4. A csapadéknak csupán mintegy 10 százaléka táplálja a lefolyás útján a felszíni vízkészletet, és tárolódik a talajban,
5. 90 százaléka elpárolog.

A vízfolyások vízgyűjtő területének jelentős része az ország határain kívül fekszik, ezért a felszíni vízkészlet 96–99 százaléka a szomszédos államokból érkezik hazánkba. Ebből következik, hogy a felhasználható vízkészlet nagyságára és felszíni vizeink minőségére nagy hatással vannak a vízgyűjtők országhatáron túli részein történő beavatkozások (növekvő vízhasználat, tározás, vízátervezés, lefolyási viszonyok megváltoztatása, mint az erdők tarvágása, stb.) és a szennyvezetések.

A felszíni vízkészlet területi eloszlása kedvezőtlen. A vízrendszer három nagy folyója: a 417 km hosszúságban az ország területén átfolyó Duna, a 600 km hosszban az Alföldet átszelő Tisza és a 140 km hosszban nagyrészt Magyarország déli határát alkotó Dráva. A felszíni vízkészlet 90 százaléka e nagy folyók medrében összpontosul, árvízmentes időszakban nagyobb része a Duna és a Dráva, s mindössze 10 százaléka a Tisza vízrendszerében.

A nagy folyókhoz csatlakoznak a Dunántúl és Észak-Magyarországon eredő kis vízfolyások, a síksági területeken pedig a mesterséges csatornarendszerek. A vízfolyás-hálózat sűrűsége gyér, km²-enként mindössze 300 m; míg Ausztriában 1 km. A vízfolyások vízjárása szélsőséges. A legkisebb és legnagyobb vízhozamok aránya a Dunán 1:15, a Tiszán 1:80, a kisebb vízfolyásokban pedig több ezerszeres is lehet. Így a vízkészlet időbeli eloszlása is egyenlőtlen (Kozák és Lakatos, 1991).

A vízhasználatok és a vízkészletek területi megoszlása lényegében eltér egymástól. Emiatt egyes területeken – így a Tisza-völgyben, a Közép-Dunántúl térségében – az aszályosabb években jelentékeny vízhiányok lépnek fel. Az ország felszínének egynegyede a folyók árvíz-szintjénél mélyebben fekvő síkság, amelyet a környező hegyekből lefolyó árvizek és a belvizek előtései veszélyeztetnek. A vízföldtani viszonyok kedvezőek, ezért az ország jelentős felszín alatti vízkészlettel rendelkezik.

Magyarországon közel 60 ezer – a felszíni vizeket pontszerűen terhelő – szennyvízkibocsátó van. A környezetvédelmi felügyelőségek a legnagyobbakat ellenőrzik. Mindössze nyolcszáz kibocsátás adja a szennyvíz mennyiségének 60 %-át. A rendszeresen ellenőrzött kibocsátások 45 %-a települési. 1997-ben a felszíni vizekbe napi 1,9 millió m³ szennyvizet vezettek. Ezzel 412 tonna, a víz oldott oxigén tartalmát csökkentő szerves anyag került az élővizekbe. Kisebb vízhozamú befogadókban a nagy szervesanyag-terhelés vesztes oxigénhiányt idéz elő, ami halpusztulást okozhat, és fürdőzők egészségét is veszélyezteti.

Természetes állapotban a különböző víztározókban tárolt vizek jellemzőit geológiai, hidrogeológiai adottságok határozzák meg. A felszín alatti vizek természetes állapotát – hidraulikai és minőségi jellemzőit – az emberi tevékenység sokszor jelentős mértékben befolyásolja, megváltoztatja. A felszín alatti vizet nem csupán a felszínen és a felszín alatt elhelyezkedő szennyező forrásokból kijutó szennyező anyagok veszélyeztetik.

A talajvízszint csökkenésének elsődleges oka a csapadékhiányos időszak és a víztároló rétegek túlzott kitermelése. A talajvíz fokozott igénybevétele a vízszint tartós csökkenése miatt veszélyezteti a növényzet vízellátását, a vizes élőhelyek fennmaradását, befolyásolja a kisvízfolyások vízhozamát. Szintén a talajvízszint csökkenését okozhatja a magasabban fekvő területek sekély rétegvízének tartós túltermelése.

A réteg- és karsztvíz készletek mennyiségi és minőségi jellemzőire káros hatással van az utánpótlódást meghaladó tartós kitermelésük. A termelő kutak környezetében kialakult depressziók (vízszintsüllyedések) más vízáradók nyomás-viszonyaira is hatással vannak, és meggyorsíthatják a szennyező anyagok vízáradó rétegbe történő lejutását. Termál karsztvizeink hasznosításakor gyakran megtörtént, hogy a természetes előfordulások, források közelében kutakat fúrtak.

A túltermelés következtében a kutak kezdetben csak a források hozamát csökkentették, és helyi nyomáscsökkenést okoztak. Ha a források szivattyúzása és a kutakkal együttesen kitermelt vízhozam meghaladja az utánpótlás mértékét, ez tartós nyomáscsökkenést okoz. Ha a nyomáscsökkenés bekövetkezik, elkezdnek a körzetbe áramlani a hidegebb felszín alatti vizek, melyek a forrás lehűlését, elszennyeződését okozhatják.

Felszín alatti vizeink minőségét a szennyvízforrásokból kijutó, és a víz közvetítésével lejutó szennyező anyagok veszélyeztetik. Tényleges szennyezés akkor következik be, ha a szennyező anyag eljut a parti szűrőszű, talaj-, réteg-, vagy karsztvízig. Ez nem mindenhol és nem egyforma mértékben jelentkezik, mert a felszín alatti víz sérülékenysége függvényében bizonyos mértékű földtani védettséggel rendelkezik a szennyező anyagokkal szemben.

Szennyezésnek ill. szennyeződésnek leginkább a parti-szűrőszű víz, a felszín közeli talajvíz és a nyílt karsztos területek karsztvize van kitéve. Ezek a vízáradók gyakran semmiféle földtani védelemmel nem rendelkeznek. A

mélyebb rétegek vizei természetesen védettebbek, mint a felszín közeli vizek, de a szennyező anyag idővel ezekbe is lejuthat, ha a talajvízből lefelé irányuló vízmozgás alakul ki. Az elérési idő a vízréteg mélységétől és a felette lévő rétegsor vízvezető képességétől függően tág határok között változik. A víztermelés fokozódása a termelő kutak környezetében meggyorsítja a vízmozgást, így a szennyező anyagok terjedését is (Kozák és Lakatos, 1991).

A szennyezettséget okozó anyagok leggyakoribb forrásai:

1. Hazánkban a talajvizek területileg legkiterjedtebb elszennyezését a csatornázatlanságra visszavezethető nitrát-szennyezés okozta.
2. Hasonló jellegű szennyezést okoznak a nem megfelelően kialakított és működtetett hígtrágya-telepek.
3. Lokális jellegű, de számukat tekintve igen elterjedt szennyező források a nem megfelelően kialakított hulladéklerakók (kommunális, ipari, mezőgazdasági) és a régi iparterületeken tárolt, elsősorban magas nehézfém-tartalmú veszélyes anyagot tartalmazó hulladék depóniák, melyekből a szennyező anyag kijutva a víz közvetítésével lokális és regionális szennyezést idézhet elő.

A különféle eredetű szennyező anyagok, melyek gyakran veszélyes hulladékok, hulladéklerakókban történő elhelyezése esetében a felszín alatti vízbázisok veszélyeztetettségét növeli, hogy az adott területen elhelyezett szennyező anyagokról, a szennyezés mértékéről nincs ismeretünk, illetve gyakran a szennyező forrás meglétéről sincs tudomásunk. Gyakori a felszín alatt elhelyezett olajvezetékéből, tartályokból szivárgó különböző kőolajszármazékok szennyezése.

A felszíni (pl. kavicsbányák esetében a védőréteg megbontása miatt) és mélyművelésű bányászat és a hozzá kapcsolódó tevékenységek során, illetve a termelés befejezése után hátrahagyott szennyező források gyakran nagyobb régiókra kiterjedő szennyezést okoznak (pl. Gyöngyösi térségében).

Önellenőrző feladatok

1. Melyek a legfontosabb talaj-degradációs tényezők?
2. Milyen tényezők veszélyeztetik leginkább a felszín alatti vizek használatát hazánkban?

Felhasznált irodalom Alloway, B.J. (ed.), 1990. Heavy metals in soils. Blackie and Son, London. Anton A., Simon L. 1999. A talaj szennyeződése szerves anyagokkal. p. 33-54. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMG-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Bohn, H.L., McNeal, B., O'Connor, G.A. 1985. Talajkémia, Mezőgazdasági Kiadó – Gondolat Kiadó, Budapest. Coleman, D.C., Crossley, D.A.Jr., Hendrix, P.F. 2004. Fundamentals of soil ecology. Elsevier Academic press, london. Csátri, I., Keresztúri, P., Tóth, A., Lakatos, G., 2009. Accumulation of heavy metals in different parts of plants species. Trace elements in the food chain, Volume 3: 292-296. Dura, Gy., Gruiz, K., László, E. Vadász, Zs. 2001. Szennyezett területek részletes mennyiségi kockázatfelmérése. Kármentesítési kézikönyv, 3. Kármentesítési program, Környezetvédelmi Minisztérium, Budapest. Felföldy L., 1981. A vizek környezettana. Általános hidrobiológiai. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest. Gruiz K. 1997. Vegyi anyagok a környezetben. PhD értekezés, Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest. Gruiz K. 1998. A környezeti kockázat mérése. p. 201-258. In: Kozák K. (szerk.), Veszélyes anyagok és készítmények. Környezetvédelmi Kiskönyvtár 6., Közgazdasági és Jogi kiadó, Budapest. Gruiz, K. 1998b. Principles of environmental risk assessment. p. 191-199. In: Filep, Gy. (ed.), Soil pollution. International Seminar (TEMPUS JEP 9240) Debrecen, 1997. Agricultural University of Debrecen, Debrecen. Gruiz K. 1999. A vegyi anyagok környezeti kockázatának felmérése. p. 104-124. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMG-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Gruiz K. 1999b. Szennyezett talajok remediálása. p.145-164. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMG-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Gruiz K., Horváth B., Molnár M. 2001. Környezettoxicológia, Vegyi anyagok hatása az ökoszisztémára, Műegyetemi Kiadó, Budapest. Gruiz K., Horváth B., 1997. Környezeti kockázat felmérése vagy becslése I-II. Gazdaság és Gazdálkodás, XXXIV 12: 26-34. Iskandar, I.K. (ed.), 2001. Environmental restoration of metals-contaminated soils. Lewis Publishers, London, 304. pp. Kádár I., 1991. A talajok és növények nehézfém-tartalmának vizsgálata. Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium, MTA TAKI, Budapest. p. 1-104. Keresztúri, P., Csátri, I., Serra-Páka, Sz., Lakatos, G., 2008. Strategies of heavy metal uptake by different plant functional groups. Cereal Research Communications, 36: 1323-1326. Kilham, K. 1994. Soil Ecology, Cambridge University Press, Cambridge. Kozák M., Lakatos Gy.,

1991. Víz Környezetvédelem. Általános hidrológiai és vízügyi alapismeretek. KLTE Kiadó, Debrecen. p. 1-179. Lakatos, G., Csatári, I., Igaz, T., Gyulai, I., Mészáros, I. 2011. Studies on phytoremediation in a chromium contaminated area in Hungary. *Int. Rev. Appl. Sci. Eng.* 2: 111-116. Odum, H.T. (ed.), 2000. Heavy metals in the environment. Using wetlands for their removal. Lewis Publishers, London, 326. pp. Proctor, D.M., Finley, B.L., Harris, M.A., Paustenbach, D.J., Rabbe, D., 1997. Chromium in soil: perspectives, chemistry, health, and environmental regulation. CRC Lewis Publishers, New York, *Journal of Soil Contamination*. 6: 557-797. Ross, S. 1989. Soil processes: a systematic approach. Routledge, London. Sebestyén O., 1963. Bevezetés a limnológiába. A belvizek életéről. Akadémiai Kiadó, Budapest. Simon L. 1999. A talaj szennyeződése szervetlen anyagokkal. p.3-32. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMGT-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Simon, L., Anton, A., Dura, Gy., Gruiz, K., Horváth, A., Kádár, I., Kiss, E., Nagy, G., Szabó, P., 1999. Talajszennyeződés, talajtisztítás. Környezetügyi Műszaki Gazdasági Tájékoztató. KMGT-5: 1-219. Simon L. 2004. Fitoremediáció. Környezetvédelmi Füzetek, BME OMIKK Műszaki-Gazdasági Kiadványok Osztálya, Budapest. 60. pp. Stefanovits P., Filep Gy., Füleky Gy. 1999. Talajtan, Mezőgazda Kiadó, Budapest. Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W., Matz, G. (eds.), 2001. Treatment of contaminated soil. Fundamentals, analysis, applications. Springer-Verlag Berlin. Szabó I.M. 1996. A bioszféra mikrobiológiája II., Akadémiai Kiadó, Budapest. Szalai Z., Jakab G. 2012. Bevezetés a talajtanba környezet-tudatosoknak. E-jegyzet, ELTE Typotex Kiadó, Budapest. Vermes L. 1994. A talajszennyezés néhány kérdése. *Talajvédelem*. 2: 86-93.

IV. rész - Remediációs módszerek általános áttekintése

A remediálási módszereket több szempont szerint csoportosíthatjuk: A remediálás helyszíne szerint ex situ vagy in situ módszerek ismertek, aszerint, hogy a talaj eltávolításával, vagy eltávolítás nélkül, helyben végezhető-e el? Az alkalmazott kezelés típusa szerint a remediáció lehet fizikai, kémiai, termikus, vagy biológiai.

A kezelendő környezeti elemek szerint szárazföldi ökoszisztémák esetében talaj, felszín alatti víz, vagy a kettő együttes remediálása lehet szükséges, vízi ökoszisztémák esetén a felszíni vízé és/vagy az üledéké. Két alapvető megoldás vezethet a kockázatos szennyezők hatástalanításához: a szennyezőanyag mobilizálása (kivonás, bontás) és az immobilizáció (hozzáférhetetlenné tétel).

A szennyezőanyag fizikai, kémiai, biológiai tulajdonságai, halmazállapota, stb. szerint. Aszerint, hogy egyetlen technológiát alkalmazunk-e, vagy több technológia kombinációját (Gruiz, et al., 2001).

12. fejezet - Az in situ és ex situ remediációs eljárások

Az in situ remediálás azt jelenti, hogy a talajt kiásás és eltávolítás nélkül, helyben kezelik.

Nagyobb területeket érintő szennyeződések esetén lehet előnyös, főleg a kevésbé költséges biológiai módszerekkel. Olyankor is célszerű alkalmazni, ha a talaj, vagy vízi üledék mélyebb rétegeiben kisebb szennyezett zárványok vannak. Az in situ technológiák egy további előnye lehet, hogy a terület felszíne a mélyebb rétegek kezelése során zavartalanul használható.

Összehasonlítva az ex situ módszerekkel, az in situ módszerek egy része kevésbé költséges, hiszen megtakaríthatjuk a talaj kiemelésének és elszállításának költségeit, viszont hosszabb időt vesznek igénybe, és az inhomogenitás, valamint a visszamaradt szennyeződés nagyobb veszélyt jelenthet, mint ex situ technológiák esetében.

Szinte minden fizikai, kémiai vagy biológiai remediálási módszer alkalmazható in situ is, az alkalmazhatóságot a szennyezett talaj mennyisége és a technológia költsége limitálja. Könnyen illó komponensek esetén a talajszellőztetés, víz-oldható szennyezők esetén a talaj, vizes mosása lehet az in situ megoldás, a talaj belsejének hőmérsékletemelése is elérhető a legkülönbébb, általában energiaigényes melegítési módszerekkel, de az in situ remediáció leggyakrabban a biológiai talajtisztítási módszerre alapoz, mely a mikroorganizmusok szinte mindenre kiterjedő bontóképességét használja ki (Gruiz, 1999; Szabó, 1999; Lakatos és Tóth, 2001).

A biológiai kezelés történhet a talaj saját mikrobiológiai aktivitásának kihasználásával, vagy megfelelő bontóképességű mikroorganizmusok talajba juttatásával (Gruiz és Horváth, 1995; Bíró, 2003; Coleman et al., 2004; Gruiz, 2009).

A remediáció elkezdése előtt el kell dönteni, hogy in situ vagy ex situ technológiát válasszunk-e. A döntés segítségére a következő ismereteket kell beszerezniünk és átgondolnunk:

1. a szennyezőanyag tovaterjedésével összefüggő kockázat a helyi ökoszisztémára és az emberre,
2. a terület hidrogeológiai adottságai,
3. a szennyezett talaj mennyisége,
4. a talaj inhomogenitása, kötöttsége,
5. a jövőbeni területhasználat és az ezzel összefüggő célok,
6. a remediálásra rendelkezésre álló idő,
7. a remediálásra rendelkezésre álló összeg, illetve a jövőbeni használatból adódó haszon.

A talajt a helyszínről eltávolítás után (ex situ), vagy a szennyezés helyéhez közel (on site), vagy talajtisztító telepre szállítva (off site) kezelik. Az ex situ technológiák kis területekre kiterjedő és a vízbázisokat is veszélyeztető balesetek nyomán keletkező talajszennyeződés esetén prioritást élveznek.

A szennyezés helyéről eltávolított, kiásott talaj mobilizálható szennyezőknek ártalmatlanítása leggyakrabban a következő alaptechnológiákkal, vagy ezek kombinációjával oldható meg:

1. extrakcióval összekötött osztályozással, vizes extraháló szer alkalmazásával,
2. hőkezeléssel, mely alacsony vagy magas hőfokú deszorpciót, ill. égetést jelenthet, vagy
3. biológiai kezeléssel, mely agrotechnikai (szétterítve, vagy prizmákba rakva), vagy bioreaktoros (levegőztetett betontartály, töltött oszlop, stb.) eljárás.

A vizes extrakcióval kombinált osztályozást gyakran alkalmazzák ex situ talaj- és üledék-remediáció esetében előkezelésként, mert a frakcionálás során különválasztható a szennyezők nagy részét tartalmazó kolloid méretű szerves és/vagy szervetlen szemcseméret frakció. Ezzel a lépéssel dúsítható a szennyező és lecsökkenthető a

további kezelést igénylő talaj- vagy üledékmennyiség (Dobolyi, 1996; Gruiz et al., 1996, Takács és Vermes., 1997; Simon, 1999;

A szennyezőanyag immobilizálását leggyakrabban a toxikus fémek és perzisztens szerves szennyezők esetében alkalmazzák. Az immobilizálás történhet (Gruiz, 1998).

1. fizikai-kémiai stabilizálással: beton, gipsz, bentonit segítségével szilárd termékbe ágyazással, oxidáló-, vagy redukáló-szerek alkalmazásával, meszezéssel oldhatatlanná tétellel,
2. termikus módszerekkel: kerámiába ágyazással vagy vitrifikációval (üvegesítés).

13. fejezet - Talajvíz ex situ tisztításával kapcsolatos bioremediáció

In situ talajbioremediációt kombinálhatjuk a szennyezett felszín alatti víz folyamatos felszínre szivattyúzásával és a felszínen történő kezelésével . A felszínen kezelt vizet (fizikai, kémiai vagy biológiai módszerrel) minőségétől függően felszíni vízbe vagy közcatornába engedhetjük, vagy felhasználhatjuk a remediációs technológiában.

Amennyiben vízzoldható talajszennyezőnk van, akkor a talaj in situ mosására, más esetekben a talaj nedvességtartalmának pótlására és az adalékanyagok bejuttatására is használhatjuk.

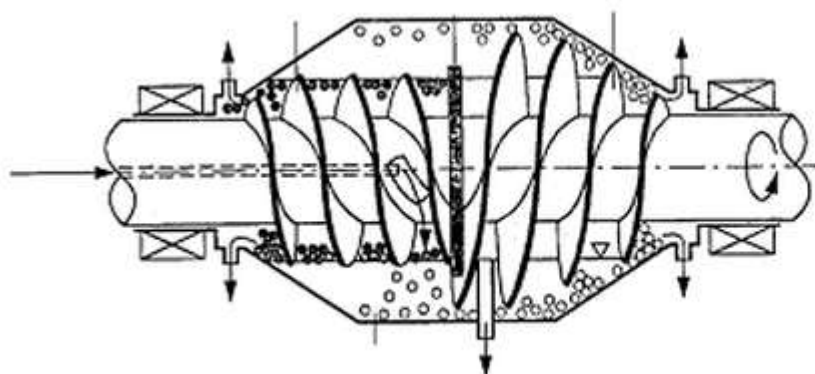
14. fejezet - Talaj- és üledék remediálási technológiáinak áttekintése

A remediálási technológiák nagy része nem csak talajra, de vízi üledékekre is alkalmazható. A csoportosításnál külön tárgyaljuk az in situ és ex situ technológiákat, ezeken belül pedig a fizikai, kémiai, termikus és biológiai módszereket. A talajok remediálása során gyakran összetett, több egymást követő lépésből álló technológia együttesét alkalmazzuk, tehát a felsorolásban szereplő technológiák legtöbbje elő- vagy utókezelésként is alkalmazható (Simon, 1999; Tamás és Kovács, 2002; Boros T.-né, 2005).

1. Ex situ fizikai-kémiai eljárások

Az eljárás során a szennyezett talajt frakcionálják sűrűség és szemcseméret alapján (IV.1. ábra). A módszer elvi alapja, hogy a szennyezők nagy része a finom frakciókban (több, mint 63 mikrométer) koncentrálódik, míg a nagyobb szemcseméretű frakciókban a szennyezőanyag koncentrációja nem jelentős. Először a durva kődarabokat és törmelékeket távolítják el a talajból szitálással. Ezt követően sűrű szuszpenzióvá alakítják a talajt, ami ezután egy mosó rendszerbe kerül (IV.2. ábra).

14.1. ábra - Talaj frakcionáló berendezés sematikus rajza



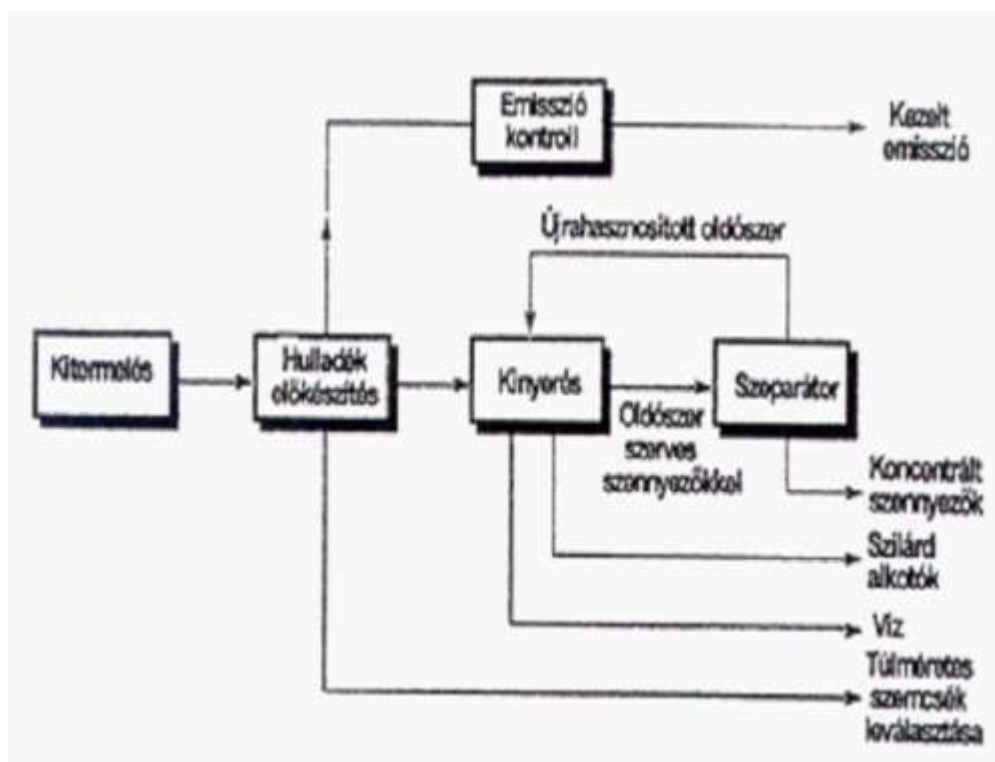
A technológia magja általában a többfokozatú mosás, közbeni osztályozással. Az osztályozás történhet üleptéssel, hidrociklonok segítségével, vagy flotációval. A folyamat adalékanyagokkal segíthető. A tiszta frakciók eltávolítása után a szennyezett finom frakció (agyag, iszap) különböző technológiákkal kezelhető (termikus, deszorpció, deklórozás, oldószeres extrakció, égetés, stabilizáció, biológiai kezelés stb.). A mosóvíz kezelésére alkalmas technológiát is be kell állítani. A frakcionálást leggyakrabban előkezelésként alkalmazzuk.

14.2. ábra - Talajmosó rendszer sematikus rajza

Keverős reaktorban (extraktorban) (IV.3. ábra) keverik össze a szennyezett talajt és az oldószert (IV.4. ábra), vagy oszlopreaktorba töltött talajon engedik át az oldószert, így a szennyezőanyag átkerül (oldódik) az oldószerek fázisába. Szeparálás után az oldószernel átitatott talajt egy következő lépésben remediálják, az oldószert pedig regenerálják.

A large green industrial machine, likely a steam engine or boiler, with large pipes and a flywheel. The machine is painted a dark green color and features a large, circular flywheel on the left side. It is connected to a network of large, silver-colored metal pipes. The machine is situated in an industrial setting with a concrete floor and a white wall in the background.

Created by XMLmind XSL-FO Converter.



A fémextrakciós eljárások során leggyakrabban vagy savas mosást alkalmaznak, vagy szerves felületaktív anyagok segítségével deszorbeálják a fémeket a talajrészecskékről. A savas extrakció történhet ásványi vagy szerves savakkal. Az utóbbi kevésbé károsítja a talajt. A savas oldatban levő fémek kinyerésére a meszezéssel történő kicsapolástól az ioncserén keresztül az elektrokémiai módszerekig több eljárásból választhatunk.

A szennyezőanyag immobilizálására épülő eljárások A szennyezőanyagot vagy fizikai kötés által stabilizáló anyaggal rögzítik, vagy kémiai reakció megy végbe szennyező anyag és a kémiai ágens között, így csökken a szennyezőanyag mozgékonyasága és hozzáférhetősége. Leggyakoribb stabilizáló anyagok a mész, a gipsz (IV.5. ábra) és a cement, de bitumen vagy polimerek is alkalmazhatóak. A oxidáción vagy redukción és a termikus behatáson alapuló kémiai módszereket külön tárgyaljuk. Létezik biológiai stabilizáció is.

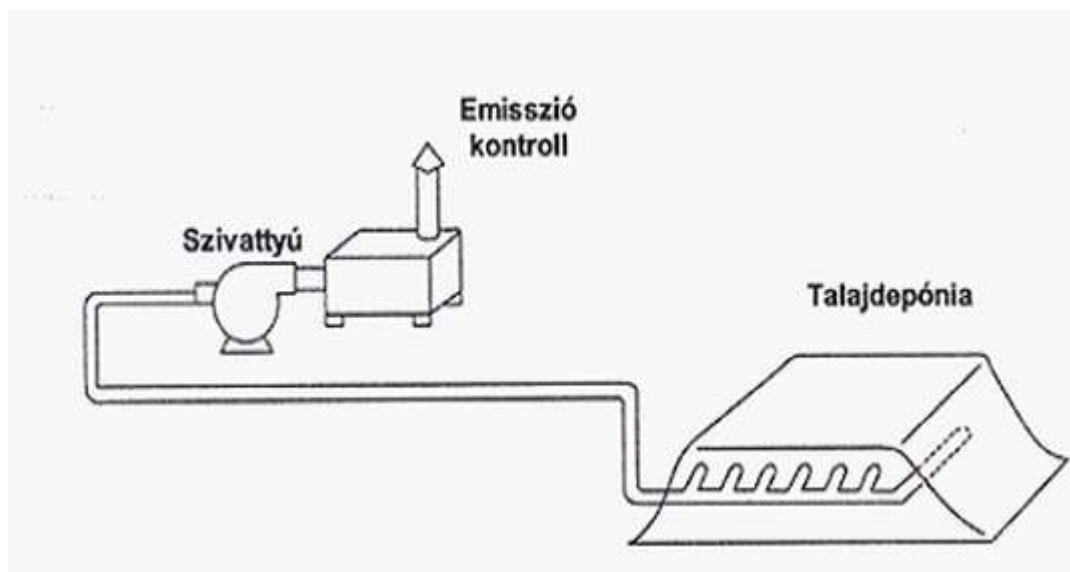
14.5. ábra - Szennyezőanyagok stabilizálására gyakran gipszet használnak

Toxicitást csökkentő vagy megszüntető, mozgékonytágot csökkentő reakciókat alkalmazunk, melyek ózonnal, peroxiddal, klórral, klór-dioxiddal stb. kivitelezhetők. A kockázatos talajszennyező típusától függően választható a kémiai reakció.

Klórozott szénhidrogénekkel szennyezett talaj kezelése Halogénezett aromás vegyületek dehalogénezésére alkáli-polietilén-glikolátot alkalmaznak szakaszos reaktorokban. Leggyakrabban KPEG-t, azaz kálium-polietilén-glikolátot kevernek a szennyezett talajhoz, fűtött reaktorban. PCB-k, peszticidek halogén atomja kicserélődik polietilén-glikolra, így a toxicitás csökken.

Illó szennyezők esetén a kitermelt talajt alácsövezik, majd vákuummal szívják, megnövelve az eltávolítás sebességét (IV.6. ábra). Az elszívott gázt kezelik, adszorpcióval vagy égetéssel, esetleg bioszűrőkkel távolítják el a gőzfázisú szennyezőt (Gruiz, Monostory, 2000).

14.6. ábra - Illó szennyezők eltávolítására használt megoldás a kitermelt talaj alácsövezése és vákuum szivattyú használata



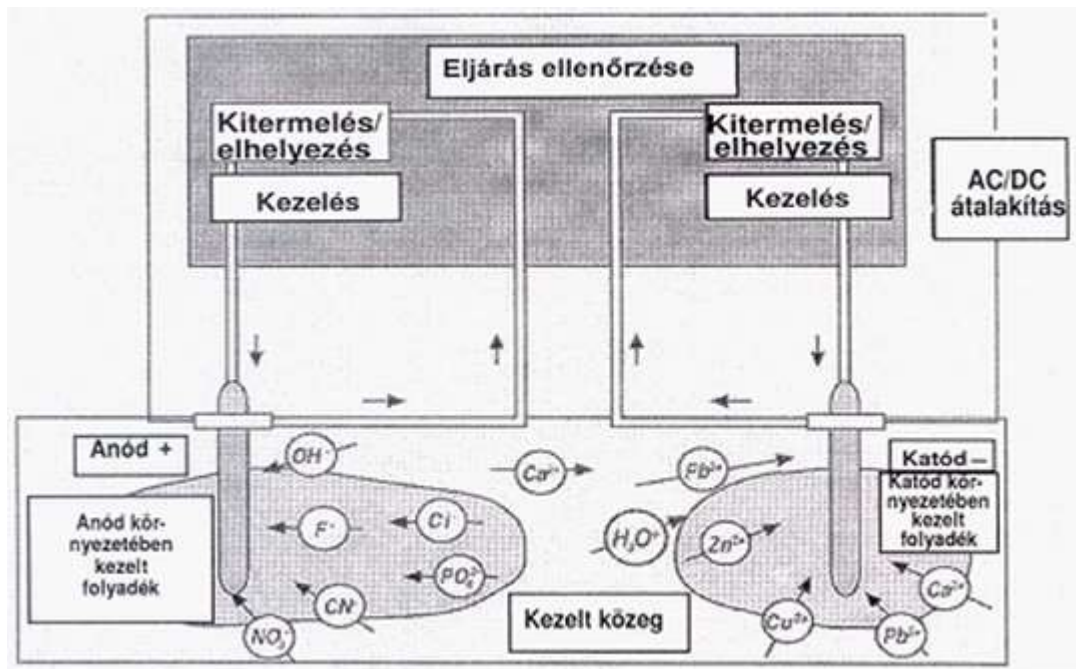
A toxikus nehézfém és más szennyezők elektrokinetikus folyamatok révén (elektroozmózis, elektroforézis, elektrolízis) a talajból és a talajvízből eltávolíthatók. Az eljárásoknál a talajba vezetett elektródok állandó elektromos erőteret hoznak létre.

2. Ex situ termikus eljárások

Termikus deszorpció 100–300 °C-on történik a víz és az illékony szerves szennyezők elpárolgatása. A vivőgáz vagy a vákuum rendszer továbbítja az elszívott gőzöket a kezelő rendszerbe, itt a szerves szennyezőanyag leválasztására ciklonokat, aktív szén vagy más töltetű adszorbereket, szűrőket alkalmaznak, elégethetik, vagy biológiailag bonthatják a deszorbeálódott szerves szennyezőanyagot. 300–540 °C-on történik a víz és a magasabb hőfokon illó szerves szennyezők elpárolgatása. A vivőgáz vagy a vákuum rendszer továbbítja az elszívott gőzöket a kezelő rendszerbe.

Vitrifikáció A szennyezett talajt (talajmosás és frakcionálás utáni agyagfrakciót) magas hőmérsékleten megolvasztják, hogy belőle üvegszerű amorf vagy kristályos szilárd anyag keletkezzék (IV.7. ábra). A vitrifikáció akkor eredményes, ha a szerves szennyezők a magas hőfokon deszorbeálódnak és/vagy elégnak, a toxikus fémek pedig teljesen immobilisakká válnak. Megfelelő előkezeléssel és adalékanyagokkal értékes építőanyag (kerámia, díszkavics, stb) állítható elő. Az esetleg mobilis fémeket utólagos kioldással kell eltávolítani. 870–1200 °C-on történik a szerves alkotók elpárolgatása és égetése oxigén jelenlétében. A gőzök és a füstgázok kezeléséről megfelelő technológiával gondoskodni kell.

14.7. ábra - Elektrokinetikai eljárás



Szerves szennyezők lebontása magas hőfokon oxigén jelenléte nélkül történik meg, akkor pirolízisről beszélünk.

3. Ex situ biológiai eljárások

A szennyezett talajt bizonyos arányban egyéb talajfelületre hordják, forgatják, szántják, boronálják, hogy levegőzzön. Ez csak akkor engedhető meg, ha természetes vízzáró réteg biztosítja a szennyezett talaj izolációját. Gyakoribb, hogy vízzáró (agyag, beton, geofólia) rétegre hordják a kezelendő talajt (IV.8. ábra), majd mezőgazdasági gépekkel lazítják, nedvesítik és adalékanyagokkal látják el, hogy a bontást végző mikroorganizmusok számára optimális körülményeket biztosítsanak (Gruiz, 1994).

14.8. ábra - Vízzáró rétegre hordják a kezelendő talajt



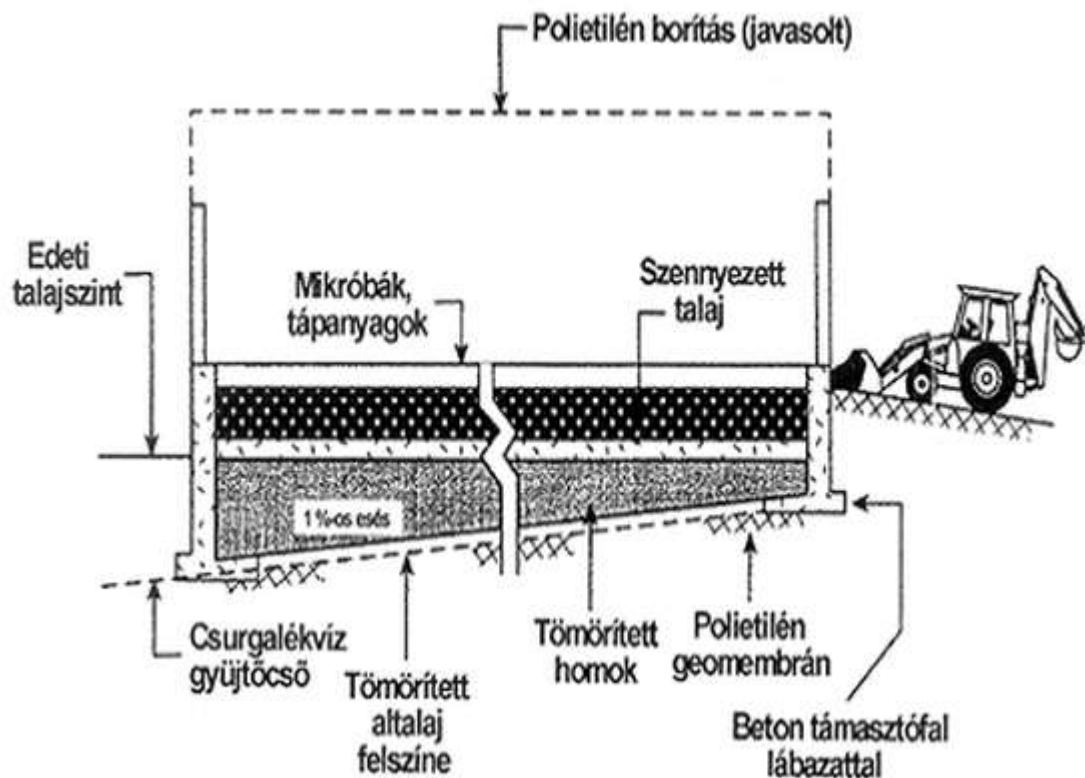
A kiásott szennyezett talajt csurgalék elvezető rendszerrel ellátott szilárd felületre hordják (IV.9. ábra). A technológia lehet

1. bioágyas (IV.10. ábra)
2. cellás,
3. prizmás vagy
4. komposztprizmás.,

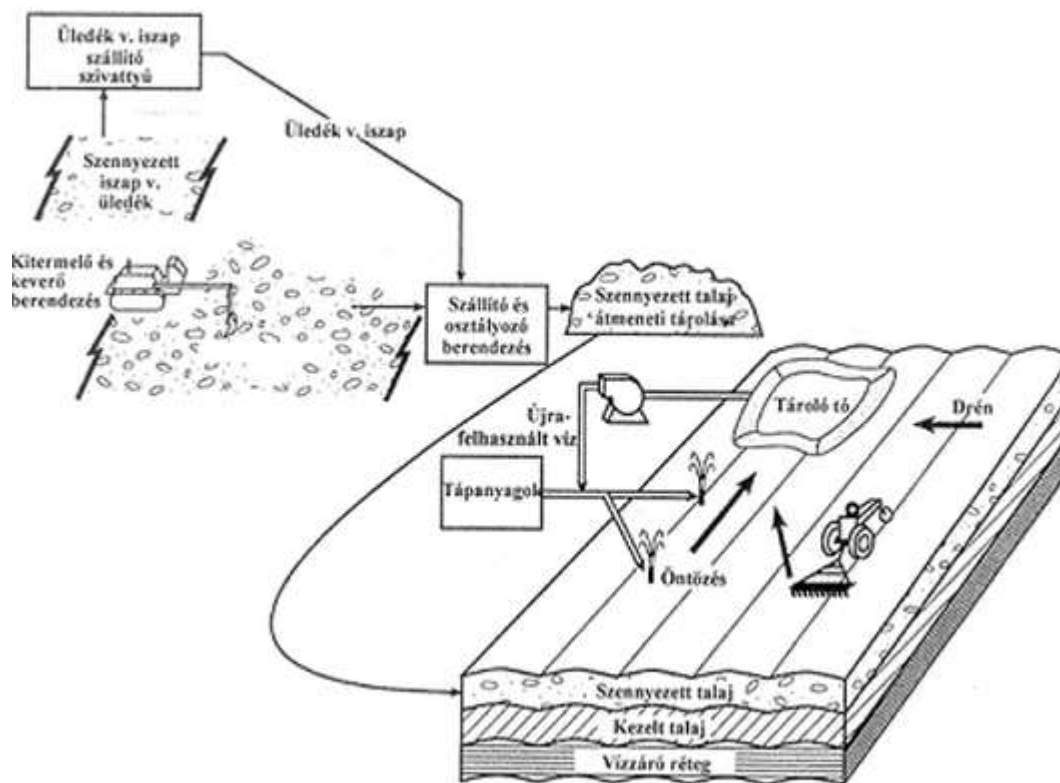
A nedvességtartalmat, pH-t, hőmérsékletet, tápanyagellátást és az oxigénellátást kontrollálni kell, hogy az a mikroorganizmusok optimális, aerob működését biztosítsa. A homogenitást és az oxigénellátást vagy a prizmák átmozgatását, vagy statikus prizmák esetén az elvesztésre és injektálásra is alkalmas drén-rendszer és szellőztető rendszer biztosítja.

A talajt vízzel és adalékkal keverik, a mikroorganizmusok számára a tápanyagot, oxigént, pH-t, stb. a bioreaktor biztosítja. A reaktor lehet egyszerű földmedence vagy számítógép vezérelt automatizált acélreaktor. A biológiai bontás után a fázisokat szétválasztják, a kezelt talajt víztelenítik és elhelyezik. A vizet újra felhasználják a szennyezett talaj szuszpendálására.

14.9. ábra - Agrotechnikai eljárás sematikus ábrázolásban



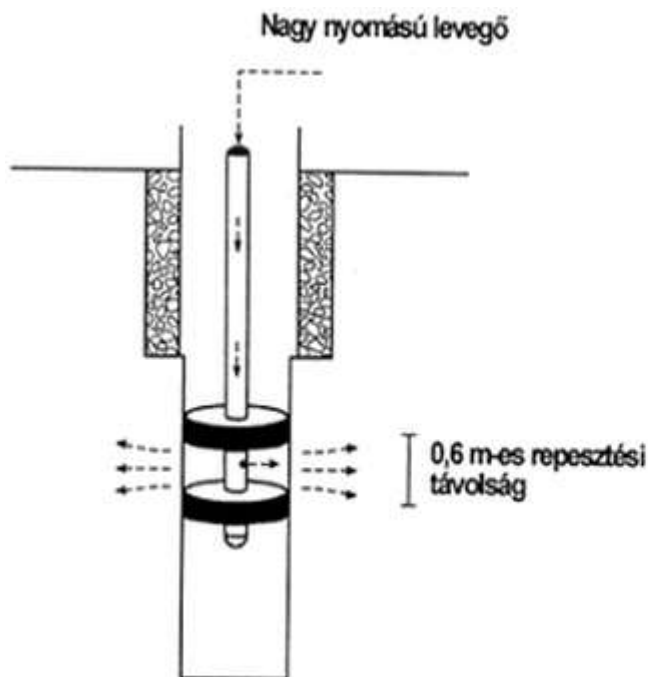
14.10. ábra - Ellenőrzött, szilárd fázisú bioágyas kezelés



4. In situ fizikai-kémiai eljárások

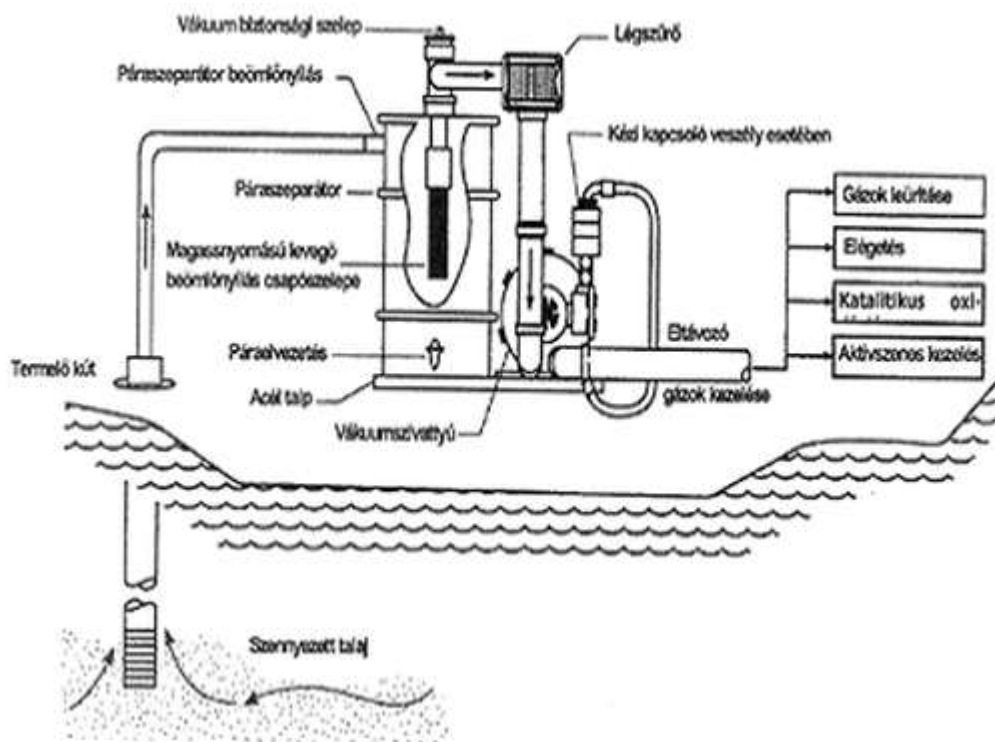
Előkezelés talajlazítással Nagynyomású levegőt juttatnak a talaj rosszul áteresztő alsóbb rétegeibe, cementálódott üledékekbe, üledékes talajokba (IV.11. ábra). In situ eljárásoknál előkezelésként alkalmazzák, hogy a főtechnológia hatékonyságát megnöveljék.

14.11. ábra - Pneumatikus fellazítás



Gőzelszívás Furatokban elhelyezett perforált csöveken keresztül vákuummal szívják el az illó szennyezőket, tartalmazó talajgázt (IV.12. ábra). Az elszívott talajlevegőt a szennyezőanyag gőzeitől, vagy a gáznemű szennyezőanyagtól a felszínen tisztítják meg. Ez történhet vizes gázmosással, adszorpcióval, égetéssel, vagy biológiai szűréssel.

14.12. ábra - In situ talajpára kitermelés és kezelés

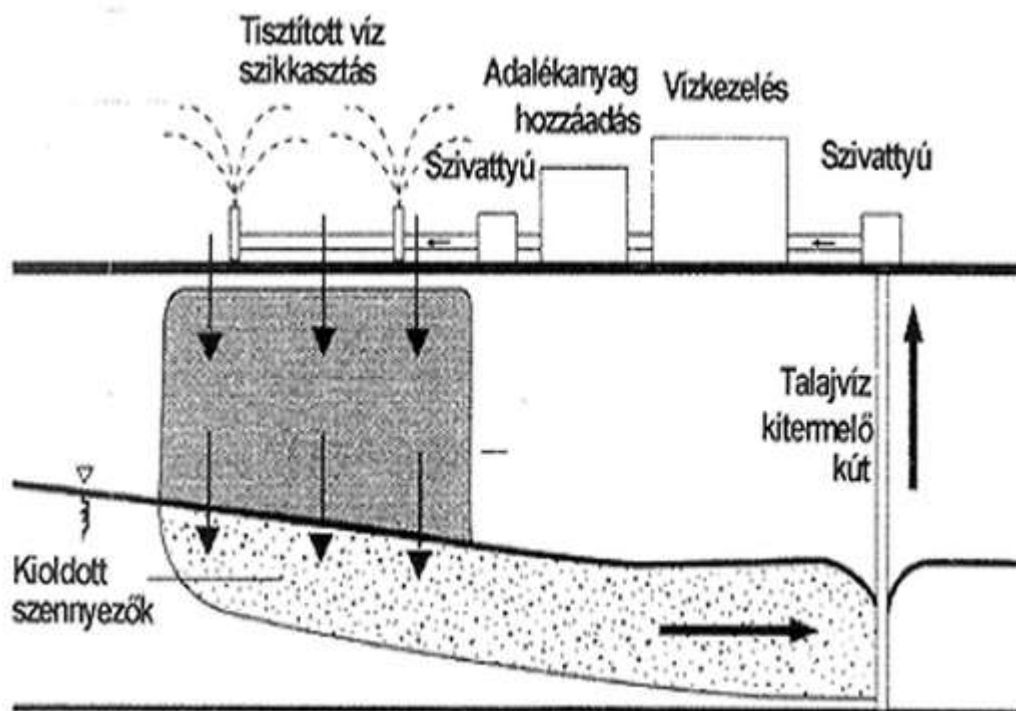


A szennyezőanyagott vízzel, vagy vízben oldott adalékokkal tulajdonképpen bemossuk a talajvízbe, melyet kiszivattyúzva a felszínen kezelünk (IV.13. ábra). Csak akkor szabad alkalmazni, ha

1. a talajvíz már eleve szennyezett, tehát a talaj remediálást a talajvíz kiszivattyúzásával és a felszínen történő tisztításával kombinálja,
2. vagy ha a terület talajvizét részfalazással vagy egyéb módszerrel izoláljuk a környező, nem szennyezett talajrészekről,
3. vagy a talajvíz kinyerésére létesített kútban olyan mérvű depressziót biztosítunk, mely megakadályozza a talajvíz más irányba áramlását.

Az in situ vizes mosás, szikesedést és tápanyag-kimosódást eredményezhet a talajban.

14.13. ábra - Talajvizes mosása



Stabilizálás A szennyezőanyagot vagy fizikai kötés által stabilizáló anyaggal rögzítik, vagy kémiai reakció történik a szennyező anyag és a kémiai ágens között, így csökken a szennyező anyag mozgékonyasága és hozzáférhetősége.

Fémek kémiai stabilizálására leggyakrabban mész-, vagy mészkőadagolást alkalmaznak. Talaj mélyebb rétegeiben és víz alatt is alkalmazható módszer, ilyenkor a szükséges adalékokat injektálással juttatják a mélyebb rétegekbe.

Az illó szennyezők távozását, a nem illóak deszorpcióját gyorsítja a gőzelszívás. A vizes mosás, vagy a biológiai bontás hatékonyságát növeli a forró levegő vagy gőz befúvatása vagy beinjektálása, esetleg a talaj fűtése elektromosan vagy rádióhullámokkal. Szennyezett talajlevegő, vagy a talajvíz megtisztítása a szennyező-anyagtól a felszínen történik.

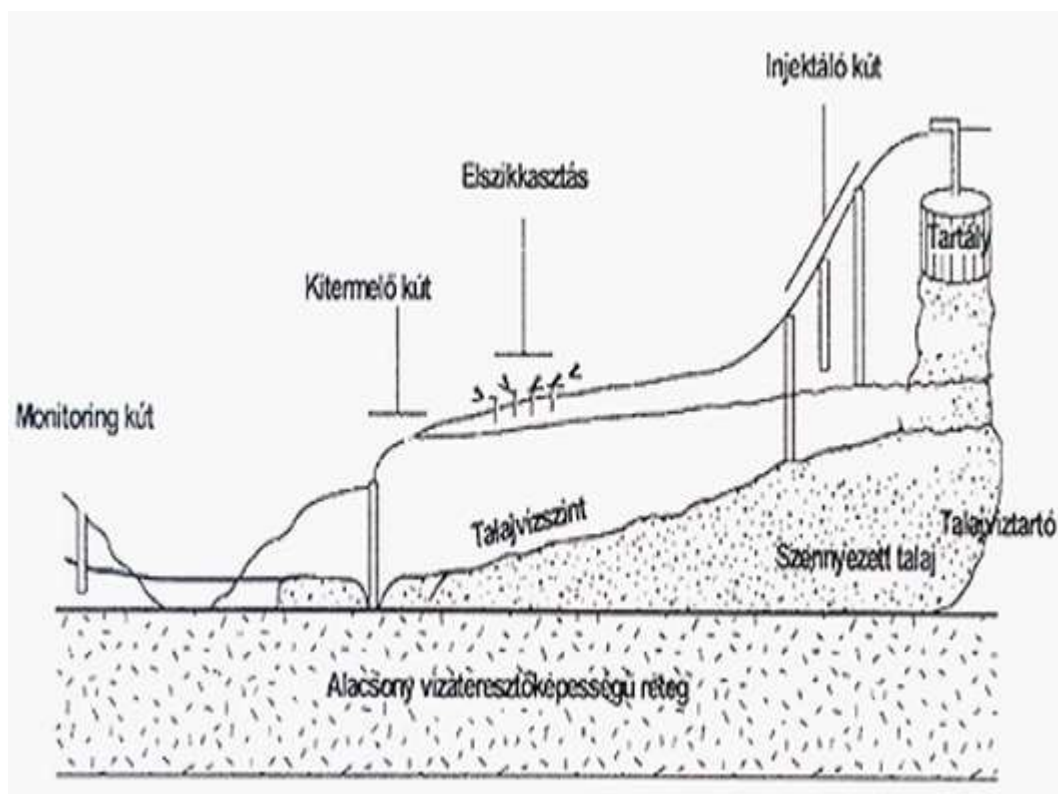
Elektrodákat helyeznek a talajba, s elektromos áram segítségével megolvasztják a talaj szilikátjait. Főleg toxikus fémek esetén alkalmazzák az in situ változatot. Az üvegszerű tömbben immobilizálódnak a szennyezőanyagok (Gruiz, 1999; Iskandar, 2001).

5. In situ biológiai eljárások

Biodegradálható szennyezőanyag és a talajban spontán megindult bakteriális bontás esetében ellenőrző mérések és folyamatos megfigyelés mellett arra várunk, hogy a természet extenzív módon, a mikroorganizmusok, a talajlakó állatok és növények rizoszférájának együttes működése révén megoldja a bio-remediálást. A létesített figyelő kutak biztosítják annak ellenőrzését, hogy a lokalizált kezelési területről történik-e tovaterjedés, amit ha szükséges az alkalmazandó technológiai blokkolás akadályoz meg.

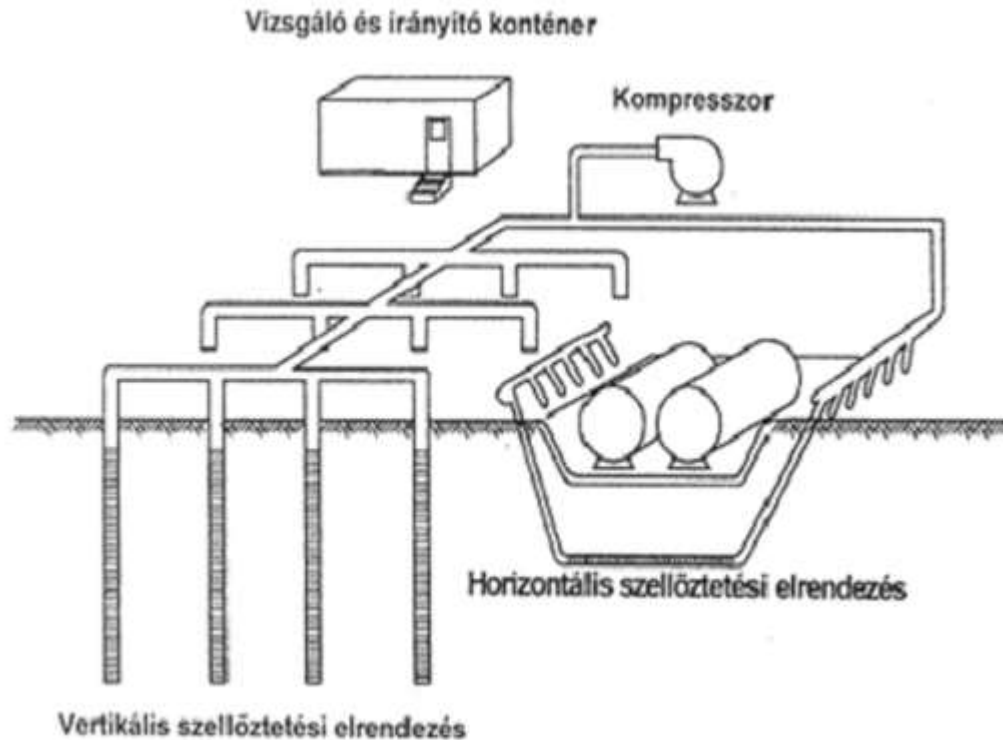
A természetesen jelenlévő mikroflóra működésének optimalizálására, aktivitásának növelésére vízben oldott tápanyagokat és oxigént juttathatunk a talajba, ez az intenzív kezelés (IV.14. ábra). Az adalékok lehetnek tápanyagok, tápanyag kiegészítők, amelyek a biodegradációt, ill. bioeliminációt segítik és fokozzák, továbbá lehetnek felületaktív anyagok, kelátképzők, stb., melyek a szennyezőanyag biológiai hozzáférhetőséget növelik. Mikrobiális talajoltóanyag alkalmazása is gyakori, ha a talaj saját mikroflórája sérült, mérgezett, vagy nem képes a szennyezőanyag bontására. Az oxigénellátást vízben oldható, vagy rosszul oldódó peroxo-vegyületek, vízben oldott levegő vagy oxigén biztosíthatja. A bejuttatás víz recirkuláltatással, vagy talajvízbe injektálással oldható meg (Gruiz, et al., 1996).

14.14. ábra - IV.14. ábra Természetes biodegradáció intenzifikálása



Talajszellőztetés Talajszellőztetés olyan eljárás, amelyben biodegradációhoz szükséges oxigénellátást a talajlevegő gyakori cseréjével oldjuk meg (IV.15. ábra). A mikroflóra biodegradációjának stimulálása elsősorban a telítetlen talajzóna esetében ajánlatos, vagy a talajvíz megtisztítását követő talajtisztítás esetén. A talaj ventillátoros átszellőztetésének a talaj hézagterefogatában akkora oxigénkoncentrációt kell biztosítani, mely a biofilmbe diffúzióval történő oxigénbejutás hajtóerejeként működőképes és ezáltal, aerobikus körülményt teremt. A kiszívott talajgázt a felszínen össze kell gyűjteni és kezelni. Ezért is előnyösebb a szívás a nyomással szemben.

14.15. ábra - IV.15. ábra Bioventilláció



6. Az in situ és ex situ bioremediáció összehasonlító elemzése

A fizikai és kémiai eljárásokhoz hasonlóan a biológiai ártalmatlanítási módszerek között is megkülönböztetjük az in situ és az ex situ eljárásokat. Ha a tisztítást a szennyezett, de zavartalan helyszínen végzik, a szennyezett talaj kitermelése nélkül, akkor „in situ” módszerről beszélünk (Gruiz és Kriston, 1995).

Az in situ biológiai módszerek előnyei:

1. lehetővé teszik a talaj kezelését kitermelés és elszállítás nélkül, ezért csökken a környezeti és egészségügyi kár kockázata;
2. nincs külön kezelési terület és tárolótér igény;
3. a megtisztított talaj az eredeti helyen marad és mindez költségmegtakarítást jelent;
4. kis fajlagos költségek lehetnek – ez eljárásfüggő (IV.1. táblázat);
5. messzemenően környezetkímélő (nincs hulladék a szennyezőanyag mineralizálásakor);
6. a szanálási intézkedések a szennyező anyagot a saját terjedési nyomvonalán tudják követni;
7. a mélyen fekvő szennyezők a felső réteg használata közben is kezelhetők, a kitermelés elmaradása miatt a felső, tiszta réteg megbolygatása kisebb mértékű;
8. ha a talajvíz is szennyeződött, akkor az ártalmatlanítási idő az in situ kezeléssel jóval rövidebb lehet, mint az eltávolítás és kiszivattyúzás után végzett beavatkozás esetében

Az in situ biológiai módszerek hátrányai:

1. nagyobb lehet a veszélye a kezelésből kimaradt szennyezőknek;

2. általában hosszabb időt vesz igénybe;
3. előfordulhat: alacsony bontási százalék, elhúzódó lebomlás, hiányos bontási spektrum (pl. bioszellőztetés), ezért nehezebben bontható, vagy toxikus komponensek (pl. PAH vegyületek) feldúsulhatnak;
4. kis áteresztőképességű talajok esetében kevésbé vagy egyáltalán nem hatásos;
5. a túladagolt tápanyagoknak mellékhatása lehet (pl. felszíni vizek eutrofizálódása);
6. a mikrobiális anyagcseretermékeknek mellékhatása lehet (íz- és szagrontó anyagok);
7. közegészségügyi kockázat (pathogén vagy fakultatív pathogén mikrobák dúsulása);
8. heterogén talajmátrixban a folyamatok és a körülmények szabályozása nehezebb, mint pl. egy fermentorban, bioreaktorban;
9. célba juttatás nehézségekkel terhelt: mikroba eljutása a szennyezőanyagokhoz, O₂, és tápanyagok biztosítása a mikroorganizmusok számára;
10. nem adható meg egy általános, egységes kezelési terv, mert különbségek adódhatnak a talaj tulajdonságainak megfelelően az egyes esetek között;
11. a folyamatok nyomon követése és a hatékonyság igazolása bonyolultabb, mint az ex situ kezelés esetében.

A talaj kitermelésével együtt járó eljárások az „ex situ” módszerek. Ha a kitermelt talajt a helyszínen, vagy ahhoz közel ártalmatlanítják, akkor „on site” módszerről beszélünk. Ha a talajt elszállítják a kár vagy dekontamináció helyszínéről, és más helyen kezelik, akkor az „off site” módszer (Gruiz, 1999; Lakatos és Tóth, 2001).

Az ex situ biológiai módszerek előnyei:

1. lehetőség van a talaj homogenizálására és fellazítására, ezért ezek a módszerek kevésbé függenek a helyi talajszerkezeti és hidrogeológiai adottságoktól;
2. viszonylag kicsi az energiaigény a kezelés során (pl. a levegőztetés megoldható a talaj átforgatásával oxigén besajtolása helyett);
3. rövidebb kezelési idő szükséges.

Az ex situ biológiai módszerek hátrányai:

1. nagy a feldolgozási időigény (kitermelés, előkészítés, stb.);
2. viszonylag kis szennyező anyag koncentrációk mellett használhatóak (egyéb ex situ módszerekhez képest);
3. nagy kezelőterületet igényelnek;
4. nagy térfogat növekedéssel járhat a talaj adalékolása (ez a talaj szerkezete vagy a szennyeződés minősége miatt lehet szükséges) (Raskin and Ensley, 2000).

14.1. táblázat - Egyes in situ eljárások költségei

Kezelési típus	Költségek nagyságrendje \$/t
Fitoremediáció	10-35
In situ bioremediáció	50–150
Talajlevegőztetés	20-220
Indirekt termikus	120-300
Talajmosás	80-200

Kezelési típus	Költségek nagyságrendje \$/t
Stabilizáció	240–340
Oldószeres extrakció	360-440
Égetés	200-1500

Önellenőrző feladatok

1. Milyen információk beszerzése és rendszerezése alapján dönthető el, hogy in situ vagy ex situ remediálási technológiát válasszunk?
2. Hasonlítsa össze az ex situ termikus eljárások közé tartozó vitrifikáció, égetés és pirolízis technikákat!
3. Milyen esetekben folyamodunk in situ biológiai eljárásokhoz?
4. Hogyan tehető intenzívebbé az in situ biológiai remediáció?

Felhasznált irodalom Bíró B. 2003. A növény-talaj-mikróba kölcsönhatások szerepe az elemfelvétel alakulásában. In: Simon L., Szilágyi M. (szerk.): Mikroelemek a táplálékláncban, Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza. p. 1-11. Boros T.-né., (szerk.), 2005. Nehézfém-szennyeződések megszüntetése kémiai stabilizációs eljárással. Környezetvédelmi Füzetek, 2004/9: 1-24. Coleman, D.C., Crossley, D.A.Jr., Hendrix, P.F. 2004. Fundamentals of soil ecology. Elsevier Academic press, london. Dobolyi E. 1996. Biológiai talajtisztítási eljárások (bioremediáció) technikai méreteiben. In: Schönviszkyné Gáldi A. (szerk.), Környezetvédelmi Füzetek, 1996/14., OMIKK, Budapest. Gruiz K. 1994. Bioassay to assess contaminated soil. p. 231-233. In: Proceedings of the Second International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in central and Eastern Europe, Budapest. Gruiz K., Kriston E. 1995. In situ bioremediation of hydrocarbon in soil. J. Soil Contam. 4: 163-173. Gruiz K., Horváth B. 1995. Talajtisztítási technológiák. Környezetvédelem, 33: 21-26. Gruiz K., Fenyvesi, É., Kriston, É., Molnár, M., Horváth, B. 1996. Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 25. 233-236. Gruiz K. 1998b. Principles of environmental risk assessment. p. 191-199. In: Filep, Gy. (ed.), Soil pollution. International Seminar (TEMPUS JEP 9240) Debrecen, 1997. Agricultural University of Debrecen, Debrecen. Gruiz K. 1999. A vegyi anyagok környezeti kockázatának felmérése. p. 104-124. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMGT-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Gruiz K., Horváth B., Molnár M. 2001. Környezettoxikológia, Vegyi anyagok hatása az ökoszisztémára, Műegyetemi Kiadó, Budapest. Gruiz K. 2009. Bioremediáció Kislexikon. p. 1-62. Iskandar, I.K. (ed.), 2001. Environmental restoration of metals-contaminated soils. Lewis Publishers, London, 304. pp. Lakatos, Gy., Tóth, A., 2001. Bioremediáció. Debreceni Egyetem, Környezettudományi Központ. 343. sz. PHARE projekt, 15. Modul. Civis Copy Kft. Debrecen, 96. pp. Simon L. 1999. A talaj szennyeződése szerves anyagokkal. p.3-32. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMGT-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), 2000. Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment. John Wiley and Sons, INC., New York, 364. pp. Szabó P. 1999: Talajremediációs technológiák alkalmazásának hazai tapasztalatai. p. 186-193. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMGT-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Takács M., Vermes L. 1997. A nehézfémekkel szennyezett talajok vizsgálata és bioremediációja. Biokémia, 21: 68-78. Tamás J., Kovács E. 2002. Talajremediáció. Debreceni Egyetem Agrártudományi centrum, Debrecen.

V. rész - Bioremediáció

A remediációs technológiák között válogatva a biológiai megoldásokat felhasználó bioremediáció környezetbarát és sok esetben a leggazdaságosabb is. E technológiákban növényeket, élő sejteket (melyeket gyakran a szennyezett környezetből szelektálnak), ritkábban mesterségesen előállított enzimeket használnak.

Ebben a fejezetben a környezeti és mikrobiális tényezők fontosságát hangsúlyozzuk, melyek hatással vannak a biológiai átalakító folyamatokra.

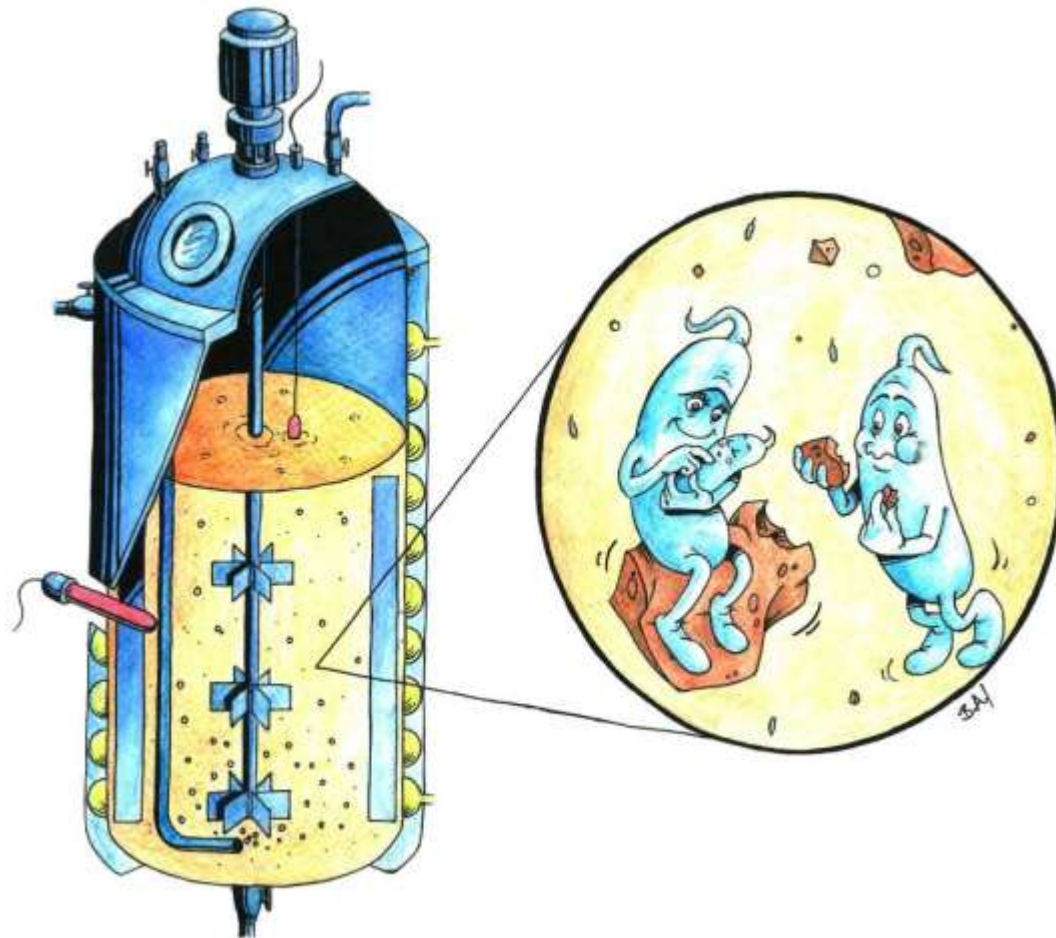
A szennyezett terület spontán biodegradáción alapuló öntisztulása nem mindig hatékony, ezért a talajmikrobák számára optimális körülményeket kell teremtenünk, hogy a biodegradáció hatékonysága megnöjön. In situ bioremediációs eljárásokban, a talajban jelenlévő, a körülményekhez adaptálódott mikroorganizmusok szennyezőanyag bontó hatékonysága növelhető, ha a bontáshoz szükséges optimális feltételek folyamatosan biztosítottak. Ilyen feltételek a megfelelő nedvességtartalom, hőmérséklet, kémhatás, a kiegyensúlyozott tápanyagellátás, és a megfelelő redoxpotenciál a talajban. A mikrobák számára nitrogénnel, foszforral, kénnel, magnéziummal, kalciummal, stb. és nyomelemekkel dúsított tápoldatot készítenek, mely elősegíti azok szaporodását, szennyezőanyag-bontó anyagcsere folyamatait a talajban (V.1. ábra).

A mikroorganizmusok mennyiségét és összetételét is befolyásolhatjuk, de ezekhez már mélyebb talajmikrobiológiai ismeretekre van szükség. Különösen a mennyiség megnövelésével kell óvatosan bánnunk, mert ha felborítjuk a bennszülött mikroorganizmus fajok kiegyensúlyozott együttműködését, azt nehéz visszaállítani. Amennyiben a szennyezőanyagot bontó közösség mennyiségét akarjuk megnövelni a szennyezett talajból szelektált mikroorganizmusokat laboratóriumi körülmények között fermentorban felszaporítjuk (V.2. ábra), majd visszajuttatjuk a szennyezett talajba. Mikrobaközösségek használatával az a probléma, hogy a kevés egyeddel jelenlévő és lassabban szaporodó fajait a szelektálás és a szaporítás során elveszítjük.

35. ábra - V.1. ábra Tápanyagok adagolásával segítjük a mikroorganizmusokat a szennyezettség bontásában (Bodor, 2012)



36. ábra - V.2. ábra A bioremediációhoz szükséges mikroorganizmusokat bioreaktorokban szaporítjuk. A reaktorban biztosítjuk a sejtek számára szükséges feltételeket (pH, hőmérséklet, keverés a tápanyagok egyenletes eloszlására) (Bodor, 2012)



15. fejezet - A bioremediációt befolyásoló környezeti tényezők

1. A redoxpotenciál

Az élő szervezetek szempontjából az egyik legfontosabb környezeti tényező az oxigén. Jelenléte, illetve hiánya alapvetően meghatározza a bioremediációs lehetőségeket. A talajvízben, a talaj mélyebb rétegeiben, üledékekben az oxigén mennyisége erősen limitált, un. anoxikus vagy anaerob körülmények uralkodnak.

A mikroorganizmusok az életfunkcióikhoz szükséges energiát oxidációs és redukációs reakciók sorozatából nyerik (respiráció), mely során az elektronok egy elektrondonor molekuláról (biológiai elektrondozó sorozatán keresztül) egy elektronakceptorra vándorolnak. A folyamat eredményeként kémiai energia keletkezik, mely adenozin trifoszfát (ATP) molekulákban tárolódik a sejtekben. A mikroorganizmusok környezetében jelenlévő elektronakceptor típusa meghatározza az anyagcsere módját (aerob/anaerob) és jelenléte-hiánya befolyásolja, hogy a specifikus reakció végbemehet-e vagy sem. Energetikai szempontból a sejtek számára az aerob anyagcsere a legelőnyösebb elektronfogadó rendszer a szervesanyagok oxidációjához. A molekuláris oxigén (O₂) használata azért előnyösebb az anaerob anyagcsere során használt elektronakceptorokkal szemben, mert a sejtek több energiát nyernek e folyamatból, és a szennyező anyag gyorsabb oxidációját is eredményezi. Bizonyos esetekben, pl. szénhidrogén szennyeződés, a talaj oxigénellátottsága jelentősen csökken, ami az aerob lebontó folyamatok lezajlását korlátozza. Molekuláris oxigén hiányában anaerob mikroorganizmusok alternatív elektronakceptorokat felhasználva oxidálják a környezetükben feldúsuló szervesanyagokat: a denitrifikáló mikroorganizmusok nitrátot, nitritet, a fémredukálók mangán- vagy vas-oxidokat (MnO₂, Fe(OH)₃, FeOO-), a szulfát-redukálók szulfátot és a metanogének széndioxidot használnak elektronakceptorként. A szennyeződés forrásának közelében nagy lesz az elektronakceptor igény, így a vegyi anyag oxidálásához szükséges hozzáférhető molekuláris oxigén gyorsan elfogy a környezetből, anaerob körülmény alakul ki, melyben az alternatív elektronakceptorok hasznosítása redoxpotenciáljuk alapján történik (O₂ – NO₃⁻ - Mn⁴⁺ - Fe³⁺ - SO₄²⁻ - CO₂ sorrendben) (Alvarez, 2006). Azok a heterotróf mikroorganizmusok válnak dominánssá a szennyezett közegben, melyek respirációjához szükséges specifikus elektronakceptor jelen van, és a lehető legtöbb energiát képesek nyerni a szervesanyag oxidációjából. A dominancia addig marad fenn, amíg a folyamathoz szükséges elektronakceptor el nem fogy. Ennek fényében érthető, hogy pl. benzín vagy fűtőolaj szennyezett talaj esetén miért találunk a szennyezőforrás közvetlen közelében anaerob, metanogenezisre (aktív metántermelő mikroorganizmusok jelenléte) utaló körülményeket, míg attól távolodva különböző elektronakceptor zónákat. A szennyeződés csóva szélén, ahol a szennyezőanyag koncentráció kicsi, az oldott oxigén mennyisége folyamatosan biztosított (V.3. ábra).

Bizonyos szervesanyagok, melyekben a szén oxidációs állapota nagy pl. halogén vagy nitrát tartalmú vegyületek, nem szolgálnak elektrondonorként. Ezeket a molekulákat inkább elektronakceptorként hasznosítják anaerob anyagcserét folytató mikroorganizmusok, ha a környezetükben jelen van oxidálható szervesanyag is. Klór tartalmú szennyezőanyagokat anaerob mikroorganizmusok (pl. Dehalococcoides fajok) elektronakceptorként használva klórmentesítik (Adrian, 2009), ennek eredményeképpen nem vagy kevésbé toxikus termékek keletkeznek, melyek a környezetre kisebb kockázatot jelentenek, és gyakran más mikroorganizmusok számára szerves szén- és/vagy energiaforrásként hasznosíthatók. Oxigénhiányos környezetben a jelenlévő vagy alkalmazni kívánt mikroorganizmusok igényeinek és a költségek figyelembe vételével, a hatékony bioremediációhoz megfelelő redoxpotenciált biztosíthatjuk fizikai (friss levegő talajba, talajvízbe, felszíni vízbe, üledékbe juttatása), kémiai (oxigén kibocsátó adalékok, pl. H₂O₂, MgO₂, vagy alternatív elektron akceptorok pl. nitrát, szulfát, Fe(III), Mn(IV)) illetve biológiai (elektronakceptort vagy energiaforrást biztosító mikroorganizmusok) úton.

A talaj levegő ellátottsága térben és időben nagyon változó (befolyásolja a talaj porozitása, vízáteresztő képessége, mennyire laza vagy kötött a talaj), ezért a szervesanyagok biodegradációjában szerepet játszó mikroorganizmusok között a fakultatív anaerobok különösen nagy jelentőségűek, mivel ezek mind az oxigént, mind a nitrátot képesek hasznosítani. A fakultatív anaerob baktériumok tipikusan az átmeneti redox zónában fordulnak elő, vagyis a talaj azon rétegeiben, ahol időszakosan kisebb-nagyobb mértékben oxigénhiányos állapotok jellemzőek (pl. időszakos elárasztás, kiszáradás-benedvedés, stb.). Ezek a baktériumok molekuláris oxigén jelenlétében aerob lebontási útvonalakat használva metabolizálják a bontható szervesanyagot. Amikor az oxigén mennyisége csökken, a baktériumok nitrát légzésre kapcsolnak át (Wilson, 1997). A kritikus oxigénszint felett a denitrifikáció nem működik, mivel a gazdaságosabban használható oxigén kompetitív gátlója annak.

A talajvizekben általában kicsi a szulfát koncentráció, ezért a szulfát-redukáló baktériumok szerepe kisebb, a nitrát jelenlétére sem lehet mindig számítani. A nitrát és a szulfát jól oldódnak vízben, ezért ha szükséges az anoxikus bioremediáció kivitelezéséhez, könnyen és gyorsan lehet elegendő szulfátot, vagy nitrátot biztosítani.

A környezetünkben élő mikroorganizmusok többsége mezofil hőmérséklet tartományban (általában 18–25°C), 20–80% nedvességtartalom és közel semleges kémhatás mellett (pH=6,0–8,0) él a talajban.

2. A hőmérséklet

A hőmérséklet a biodegradációt nem csak a mikroorganizmusok aktivitására, valamint a mikrobiális közösség összetételére gyakorolt hatása által befolyásolja, hanem azzal is, hogy például hatással van a kőolaj fizikai természetére (Atlas, 1981). A hőmérséklet csökkenésével az olaj viszkozitása megnő, a rövid szénláncú alkánok párolgása csökken, vízdékonyságuk pedig megnő, ennek következtében a biodegradáció lassul. A bontás sebessége általában a hőmérséklet csökkenésével egyenesen arányosan csökken, amit elsősorban az enzimek aktivitásának csökkenése okoz.

3. A pH

A legtöbb vízi környezettel ellentétben a talaj pH-ja tág határok között mozog; a beomlott bányákban mért pH=2,5-től az alkalikus sivatagi talajokban megtalálható pH=11,0 értékig. A legtöbb heterotróf baktérium és gomba a közel semleges pH-t kedveli, utóbbiak jobban tűrik a savas körülményeket. Az extrém savasság/lúgosság a biodegradációs aktivitást rontja, de adalékanyagokkal a pH eltolható (pl. mész adagolásával, ha savas a környezet pH-ja). Az adott közeg kémhatása befolyásolja az elbontandó anyag kémiai formáját és hozzáférhetőségét is.

16. fejezet - A Biodegradációt befolyásoló biológiai tényezők

Az antropogén és természetes forrásokból származó szénhidrogének bontására képes mikroorganizmusok aktivitását jelentősen befolyásolja, hogy előzetesen találkoztak-e, és mennyi ideig a bontandó vegyülettel, vegyületekkel. Az adaptáció vagy hozzászokás hatására a mikroorganizmusok szaporodása gyorsabban indul meg, ha megjelenik a szennyezőanyag a környezetükben, így szinte azonnal megindulhat a biodegradáció. Három egymással összefüggő mechanizmust emelünk ki, melyek az adaptáció során léphetnek fel:

1. speciális enzimek indukciója
2. olyan genetikai változások, melyek új metabolikus képességeket eredményeznek,
3. a szennyezőanyagok átalakítására képes szervezetek szelektív feldúsulása (Leahy, 1990)

Számos tanulmányban megállapították, hogy a szénhidrogén-hasznosító mikroorganizmusok mennyisége általában a környezetben előforduló szennyeződés mértékével arányosan nő. A mikrobiális közösségek szénhidrogénekhez való adaptációjának számos példáját leírták tanulmányokban. Walker és Colwell (1975) vegyes szénhidrogén hatékonyabb bontását figyelték meg olajszennyezett öbölből származó üledék baktériumaival, mint egy viszonylag szennyezetlen környezetből származó konzorcium esetén. (14C)hexadekán segítségével igazolták, hogy ennek felvétele és mineralizációja nagyobb mértékű volt, szennyezett területről származó planktonikus baktériumok esetén.

A mikrobiális közösség illetve egyes tagjainak adaptációja háttérben összetett genetikai mechanizmus állhat (pl. az adott vegyület metabolizmusához szükséges gének átadása vagy mutációja). Az adaptáció lényegének alaposabb megismerése a DNS-technikák kifejlesztésével vált lehetővé, melyek specifikusak a szénhidrogén-biodegradációs útvonalak enzimeit kódoló génekre (részletesebb kifejtése a VII. fejezetben található).

A biodegradáció során kulcsfontosságú szerepe van a bontandó molekulák viselkedésének, tulajdonságainak. Hiába van meg egy mikroorganizmusnak a biodegradációhoz szükséges összes feltétele, ha nem fér hozzá az adott vegyülethez. Ezért külön foglalkozunk a biológiai hozzáférhetőséggel a következőkben.

17. fejezet - Biológiai hozzáférhetőség

A bioremediáció során a biodegradáció sebessége eltérő lehet, esetleg. nem következik be. Egy vegyi anyagnak kapcsolatba kell lépnie a biológiai rendszerrel ahhoz, hogy valamilyen hatás indukálódjon abban, tehát a környezetben megjelenő szennyezőanyagot akkor tudjuk biológiai úton eltávolítani, ha hozzáférhető, azaz fel tudják venni, vagy extracelluláris enzimeikkel át tudják alakítani a mikroorganizmusok. Idővel a szennyezőanyag fizikai, kémiai kapcsolatba kerülhet talajjal, üledékkel, így bizonyos tulajdonságai megváltoznak. Más komponensekkel kapcsolatba lépve, komplexet képezve válhat hozzáférhetetlenné, néha még erőteljes szerves oldószeres extrakcióval is alig nyerhető ki.

Fizikai-, kémiai paraméterek, melyek befolyásolják a hozzáférhetőséget:

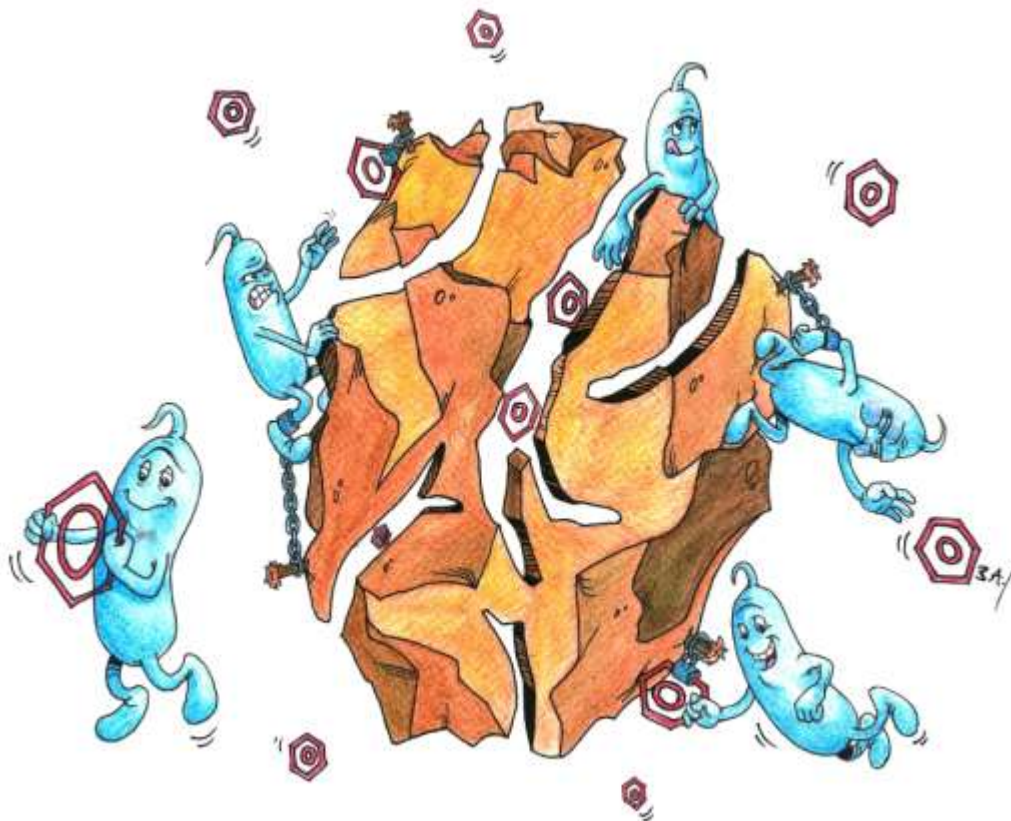
1. Vízoldhatóság
2. Illékonyság
3. Viszkozitás
4. Funkciós csoportok száma a vegyületen pl. klórozottsági fok
5. Szorpció – deszorpció a talaj komponensekhez
6. környezeti tényezők (hőmérséklet, pH, nedvességtartalom)

Biológiai hozzáférhetőség kérdése a vizes fázisban Mivel a mikroorganizmusok a vízben oldott tápanyagokat képesek felvenni, így a víz az egyik legfontosabb tényező a biológiai hozzáférhetőség szempontjából. A jelenlévő, tápanyagként hasznosuló szennyezőanyagok abszolút mennyisége kevésbé hat a hozzáférhetőségre, viszont az oldódási sebessége igen (hidrofób molekulák). A vízoldékonyságnak kisebb a jelentősége azon szennyezőanyagok esetén, melyeket extracelluláris enzimek támadnak. A nem vizes fázisú folyadékok esetén a hozzáférés nagymértékben függ a felülettől (minél jobban szétterül a vizes fázison, annál nagyobb felületen képes érintkezni azzal a vizes fázisban aktív mikroorganizmus). Egyes mikroorganizmusok (pl Rhodococcus fajok) képesek a hidrofób komponensek közvetlen felvételére, de a mikroorganizmusok ebben az esetben is a vizes fázisban vannak és a határfelületen kapcsolódnak a hidrofób komponensekhez.

Biológiai hozzáférhetőség kérdése a talajban A talajban élő mikroorganizmusok egy része nem mozgékony, ami akadályozhatja őket a tápanyagok elérésében. A mikroorganizmusok nehezen férnek hozzá a szorbeált vagy pórusokba zárt vegyi anyagokhoz (V.5. ábra). A szennyezőanyag sorsa talajban:

1. Mikro- (5-30 μ m) vagy nanopórusokba (~5 nm) zártan távol kerülnek a mikroorganizmustól (néhány μ m) illetve enzimeiktől, mivel a pórusokba méretüknél fogva a mikroorganizmusok nem jutnak be
2. A kérdéses vegyület diffúzióval kijut a pórusokból, ám a pórusok tekervényessége miatt a kijutás lassú
3. Huminanyagokkal vagy más anyagokkal komplexet képezve megváltozik egy vegyület hozzáférhetősége
4. A szorpció-deszorpció sebessége is hat a hozzáférhetőségre

17.1. ábra - V.3. ábra A mikroorganizmusok hozzáférése a szennyezőanyaghoz gátolt, ha azok pórusokba zártak, ha a mikroorganizmus nem mozgékony és a vegyület szorbeálódott (Bodor, 2012)



A környezeti faktorok szerepe a biológiai hozzáférhetőségben

1. pH

1. Egyes szervesanyagoknak (pl. savak) a talaj pH-jától függően ionizált formája kialakulhat, ami befolyásolja annak hozzáférhetőségét

2. Nedvességtartalom

1. Kis nedvességtartalom közvetlen gátolja az anyagáramlást a talajban és a sejtekbe
2. Túl sok víz a talaj pórusaiban a sejtek oxigénhez jutását akadályozza

3. Huminanyagokkal vagy más anyagokkal komplexet képezve megváltozik egy vegyület hozzáférhetősége

4. A szorpció-deszorpció sebessége is hat a hozzáférhetőségre

Előfordul, hogy egy vegyi anyag szorpcióját közvetetten elősegítik mikrobák: pl. a trinitro-toluol (TNT) nitrocsoportjait aminosoporttá alakítják, melynek nagy az affinitása a talaj humin anyagaihoz, és a szorpció irreverzibilissé válik, ha az összes nitrocsoport átalakul.

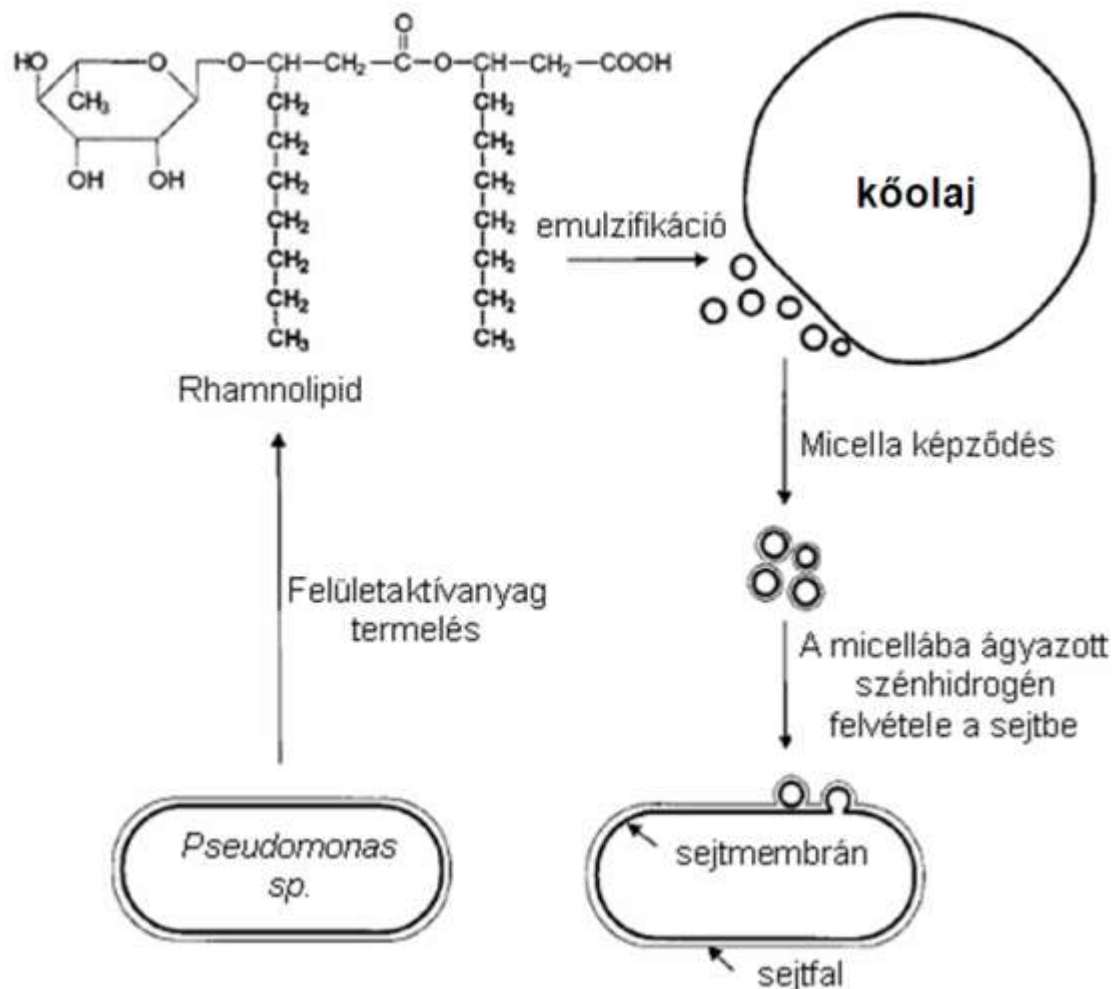
Egyes mikroorganizmusok képesek megváltoztatni egy vegyi anyag hozzáférhetőségét az általuk termelt felületaktív anyagok segítségével.

18. fejezet - Felületaktív anyagok szerepe a biológiai hozzáférésben és a bioremediációban

A felületaktív anyagok (tenzidek) kőolajjal és minden más hidrofób szennyezőanyaggal szennyezett talaj remediációjában betöltött szerepe alapvető fontosságú. A kőolaj és származékainak bontására számos mikroorganizmus képes, melyek a szénhidrogéneket energia- és szénforrásként hasznosítják. Ezek a mikróbák a természetben általánosan előfordulnak és a különböző típusú szénhidrogén molekulák bontására képesek (rövid és hosszú szénláncúak, aromások, policiklusos aromások). Mivel ezek a komponensek nem vízzoldékonyak, a bontásukhoz pedig legtöbbször membránköthető oxigenáz enzimek szükségesek, a baktériumoknak szükségszerűen közvetlen kapcsolatba kell kerülniük a tápanyagként hasznosuló szénhidrogénnel.

Kőolajjal szennyezett talajok kezelése során az egyik limitáló tényező a sokkomponensű kőolaj különböző frakcióinak eltérő hozzáférhetősége. A szénhidrogénbontó mikroorganizmusok annak érdekében termelnek felületaktív anyagokat, hogy hozzáférjenek a hidrofób vegyületekhez, így azt fel tudják venni. A felületaktív anyagok hidrofíl (poláros) és hidrofób (apoláros) résszel rendelkeznek, így amfipatikus molekuláknak tekinthetők, és az adott folyadékok polaritásának megfelelően tudnak elrendeződni azok határfelületén. A talajremediációs technológiák alkalmazása során felületaktív anyagok adagolása elősegíti a szennyeződés nagyobb felületeken történő szétoszlását, így könnyebben hozzáférnek az azt bontani képes mikróbák. A felületaktív anyagok a mikroorganizmus és szubsztrátjuk (pl. szénhidrogén) közötti kapcsolat elősegítésével, az olajcsepp felületének növelésével, a felületi feszültség csökkentésével biztosítják a szénhidrogén felvételt (V.6. ábra). A felületaktív anyagok tehát a hidrofób szennyezőanyagokat "előkészítik" a bioremediációs folyamatok, a lebontás számára. Bioremediációs eljárások keretében nemcsak felületaktív anyagok adagolása lehetséges, hanem a felületaktív anyagot termelő mikroorganizmusoké, akár felületaktív anyagokat intenzíven termelő, genetikailag módosított törzsek alkalmazása is.

18.1. ábra - V.4. ábra A felületaktívanyagok elősegítik a mikróbák számára a szubsztráthoz való hozzáférést (Rehm, 1999)



Számos szénhidrogénbontó mikroorganizmus képes felületaktív anyag termelésére pl. baktériumok *Pseudomonas aeruginosa* (ramnolipidek), *Bacillus subtilis* (szurfaktin), *Acinetobacter calcoaceticus* (emulzán), *Acinetobacter radioresistens* (alazán), *Arthrobacter* sp. (glikolipidek, lipopeptidek, heteropoliszacharidok), *Nocardia* sp. és *Rhodococcus* sp. (glikolipidek, neutrális lipidek és zsírsavak, trehalóz dimikolátok és dikorinomikolátok, poliszacharidok), *Corynebacterium* sp. (foszfolipidek, zsírsavak), illetve a legismertebb gomba biotenzidek a *Candida lipolytica* lipozánja, a *Torulopsis* (*Candida*) spp. szoforolipidjei, *Saccharomyces cerevisiae* mannoproteinjei.

Bioremediációs eljárásokban néha alkalmaznak szintetikus felületaktív anyagokat is a szénhidrogének hozzáférhetővé tétele érdekében. Ezzel azonban óvatosan kell eljárni, mert a tenzid nagyobb koncentrációban toxikus lehet a sejtek számára. A biológiai eredetű felületaktív anyagok előnye a szintetikusakkal szemben kis toxicitásuk, biológiai lebonthatóságuk, továbbá csak kis mennyiségben szükségesek. Bioreaktorban mikrobiális szintézisük megoldott, de tisztításuk és kinyerésük jelenleg még költséges.

19. fejezet - A bioremediációs eljárásokban sikeresen alkalmazott mikroorganizmusok

A jelenlegi bizonyítékok arra utalnak, hogy a vízi és a szárazföldi környezetekben a mikroorganizmusok a főszereplők a környezetre ártalmas molekulák biodegradációjában (Alexander, 1982). A szénhidrogénbontó baktériumok és gombák széles körben népesítik be a tengeri, vízi és szárazföldi élőhelyeket. A mikroorganizmusok egyetlen képviselője sem képes teljes mértékben lebontani a kőolajat (Colwell and Walker, 1977). Mind a nyersolaj, mind a finomított olaj lebontásában mikroorganizmusok közösségei vesznek részt, ugyanis a kevert mikrobiális közösségekben sokkal hatékonyabb biodegradatív potenciál rejlik, mert a szennyezett területeken előforduló szerves vegyületek komplex keverékének lebontásához egynél több szervezet genetikai információja szükséges. Az olajbontásért felelős legismertebb baktériumok a *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Rhodococcus*, *Bacillus* nemzetségekbe tartoznak (Atlas, 1981; Bossert, 1984; Atlas, 1992; Sarkhoh, 1990).

A mikroorganizmusok a különböző olajfrakciókban a közepes hosszúságú n-alkánokat (C10-C20) részesítik szubsztrátként előnyben, és ezek tűnnek a legkönnyebben bonthatóknak (Singer, 1984), míg a rövidebb szénláncú vegyületek toxikusabbak (Klug, 1971). A hosszabb szénláncú alkánok (C20-C40) hidrofóbak, kevésbé vízzoldékonyak és nehezen bonthatóak (Bartha, 1986); az elágazó láncú alkánok is sokkal lassabban bomlanak mikrobiálisan, mint a megfelelő n-alkánok (Singer, 1984).

Önellenőrző feladatok:

1. Milyen környezeti tényezők befolyásolják a bioremediációt?
2. A környezet redoxpotenciálja hogyan befolyásolja a bioremediációt?
3. Milyen biológiai tényezőket kell figyelembe a bioremediáció tervezésénél?
4. A felületaktív anyagok milyen szerepet játszanak a bioremediációban?
5. Tudna-e példákat említeni, mely mikroorganizmus nemzetségek tagjait használták sikeresen szénhidrogének biodegradációjára?

Felhasznált irodalom Adrian, L., Dudková, V., Demnerová, K., Bedard, D. L. (2009) "Dehalococcoides" sp. Strain CBDB1 Extensively Dechlorinates the Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixture Aroclor 1260 Appl. Environ. Microbiol. 75(13): 4516–4524 Alexander S.K.; Schropp S.J.; Schwarz J.R. (1982), Spatial and seasonal distribution of hydrocarbon-utilizing bacteria of sediment from the northwestern Gulf of Mexico, Contrib. Mar. Sci. 25: 13–19 Alvarez, P.J.J. and Vogel, T.M. (1995) Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing conditions. Water Science and Technology; 31:15–28 Atlas R.M. (1981), Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective, Microbiol. Rev. 45: 180–209 Atlas, R.M. and Bartha R. (1992), Hydrocarbon biodegradation and oil-spill bioremediation. Adv. in Microbial Ecology, vol. 12 Plenum Press, New York p: 287–338 Bartha R. (1986), Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation, Microbiol. Ecol. 12: 155–172 Bossert I. and Bartha R. (1984), The fate of petroleum in soil ecosystems. Petroleum Microbiology, Macmillan Inc., New York, p: 435–473 Colwell R.E. and Walker J.D. (1977), Ecological aspects of microbial degradation of petroleum in the marine environment, Crit. Rev. Microbiol. 5: 423–445 Gruiz K. Biodegradáció alapuló bioremediáció. <http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/mezgaz/kornybio/elm/biodegradacio.doc> (2006. február) Gruiz K. Vegyi anyagok környezeti kockázata. <http://simba.ara.bme.hu/oktatas/letolt/gruizk3.doc> (2006. június) Gruiz K. Szennyezett talajok remediálása. www.kornyeztunk.hu/belso/t31.html (2006. december) Hutchins, S.R. (1991) Optimizing btx biodegradation under denitrifying conditions. Environmental Toxicology and Chemistry; 10 (11): 1437–48 Klug M.J. and Markovetz K. (1971), Utilization of aliphatic hydrocarbons by microorganisms, Adv. Microbial Physiol 5: 1–39 Leahy J.G. and Colwell R.R. (1990), Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment, Microb. Rev., p.305–315 Lovley, D.R.; Woodward, J.C.; Chapelle, F.H. (1994) Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. Nature 370: 128–131 Margesin R. and Schinner F. (1999), Biodegradation of diesel oil by cold-adapted microorganisms in presence of sodium-dodecyl-sulfate, Chemosphere, 38(15):3463–347 Margesin R. and Schinner F. (2001), Bioremediation (Natural

Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil-Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area, Appl. and Env. Microbiol. 67: 3127–3133 Rehm H.-J., Reed G., Pühler A., Stadler P. (2000), Biotechnology, Vol. 11b Environmental Processes II, WILEY-VCH VerlagGmbH Sarkhoh N.A.; Ghannoum M.A.; Ibrahim A.S.; Stretton R.J.; Radwan S.S. (1990), Crude oil and hydrocarbon degrading strains of Rhodococcus: Rhodococcus strains isolated from soil and marine environments in Kuwait, Environ. Pollut 65: 1–18 Singer, M.E. and Finnerty W.R. (1984), Microbial metabolism of straight-chain and branched alkanes petroleum, in Petroleum Microbiology, Ed.: Atlas, Ronald M.; Publ.: Macmillan ISBN-0029490006. p: 1–59 Su, J.J. and Kafkewitz, D. (1994) Utilization of toluene and xylenes by a nitrate-reducing strain of Pseudomonas maltophilia under low oxygen and anoxic conditions. FEMS Microbiol. Ecol. 15: 249–258. Walker, J.D. and Colwell, R.R. (1975) Some effects of petroleum on estuarine and marine microorganisms. Can. J. Microbiol. 21(3): 305–13. Wilson, L.P. and Bouwer, E.J. (1997) Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: a review. J. Ind. Microbiol. Biotechnol.;18(2–3):116–30. A V.3, V.4, V.5. ábrák rajzait Bodor Attila okleveles környezettudós készítette (2012 november)

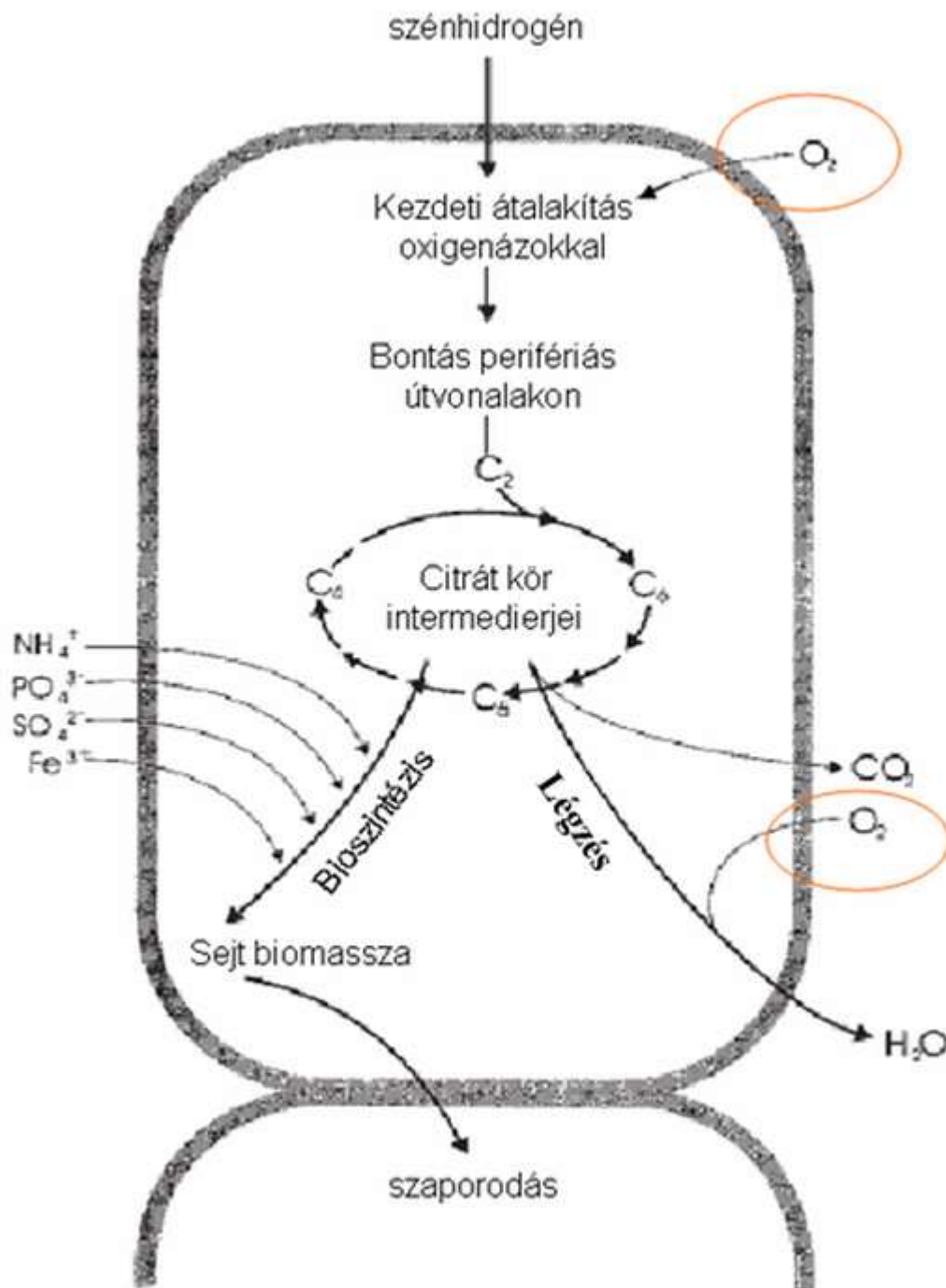
VI. rész - Biodegradáció

Ahhoz, hogy megértsük a szennyezőanyagok mikroorganizmusokban zajló biokémiai lebontási útvonalait, szükséges a mikroorganizmusok alapvető tulajdonságaik ismerete (mikrobiológiai ismeretek).

Az anyagszere biokémiai reakciókkal leírható folyamatok együttese, mely során a sejtek energiát és kémiai építőelemeket nyernek (biokémiai ismeretek). Egy kemoorganotróf sejt környezetéből felveszi, megfelelő enzimeivel átalakítja a szervesanyagokat (VI.1. ábra). Minden élőlény számára vannak specifikus tápanyagok (szubsztrátok), melyeket elsődlegesen hasznosít, míg más komponenseket csak tápanyaghiány esetén hasznosít, és olyanok is vannak, melyeket képtelen átalakítani, anyagszere folyamataiba beépíteni. A környezetben aktív baktérium-, gomba- és protozoa-közösségeket találunk elképesztő biokémiai és fiziológiai változatossággal. Ez a nagyfokú változatosság teszi lehetővé, hogy a környezetben keresgélve leljünk olyan mikrobiális törzseket, melyek a környezetet szennyező szervesanyagot átalakítani egyszerűbb vegyületté, vagy teljesen elbontani. E folyamat során a sejtek számukra előnyös reakciókat katalizálnak, melyekből energiát nyernek.

A biodegradáció vegyületek komplexitásának biológiai úton történő csökkentése. Ha a biodegradáció teljes, akkor mineralizációról beszélünk, ekkor a biokonverzió eredményeképpen szerves anyagok keletkeznek (miközben a lebontásból a sejtek energiát nyernek). Biodegradáció során a sejtek szaporodnak, ami arra utal, hogy a bontandó szervesanyagot szénforrásként is hasznosítják. Bármely környezetben (talaj, víz, üledék...) nagy valószínűséggel képesek a mikrobák a természetes szerves anyagokat komplexitásuktól függetlenül elbontani.

39. ábra - VI.1. ábra Szénhidrogének (szaporodással kapcsolt) aerob lebontásának elve (Rehm, 1999)



Előfordul azonban olyan eset is, hogy a sejtek nem nyernek közvetlenül energiát egy szerves vegyület bontásából/átalakításából. Ez esetben kometabolikus folyamatokról van szó, amikor egy energiaforrásként nem elfogadott, de a sejtek környezetében jelenlévő szervesanyagot is átalakítanak bontó enzimeik segítségével. Ez a szervesanyag azonban nem indukálja e specifikus enzimek szintézisét, ezért szükséges olyan szerves vegyületet is biztosítani, mely jelenlétében beindul a szükséges átalakító enzimek szintézise a sejtben. A mikroorganizmusok e képességüket annak köszönhetik, hogy enzimeik egy része nem szigorúan egy szubsztrátra specifikus, hanem képesek több, sokszor igen sok vegyület átalakítását is katalizálni (pl. egyes oxigenázok). Mivel a kometabolikus folyamatban a bontandó vegyi anyag átalakítása a sejtek számára energianyeréssel nem jár, a biomassa mennyiségét az által tudjuk növelni, illetve az enzimszintézist fenntartani, ha szén- és energiaforrást biztosító szervesanyagot juttatunk a sejtek környezetébe, így az energiaforrásként el nem fogadott szervesanyag átalakítását is folyamatosan biztosítani tudjuk.

Vannak olyan vegyületek, melyek elektron elszívó funkciós csoportokat tartalmaznak pl. halo-, nitro-, azocsoportok, viszonylag nagy redoxpotenciállal bírnak, így kevésbé hatásos ellenük az oxidatív támadás. Ezekben az esetekben redukzív reakcióval, vagy nukleofil szubsztitúcióval jobb eredményt érhetünk el ártalmatlanításuk céljából. E reakciók hatékonysága elektrondonorok adagolásával fokozható.

A xenobiotikumok közül a legproblémásabb vegyületek az aromás, valamint halogén atom tartalmú vegyületek, lebontásukra többek között az oxigenáz, dehalogenáz enzimeket szintetizáló mikroorganizmusok alkalmasak. Számos aerob (*Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Alcaligenes*, *Rhodococcus* fajok) és anaerob (pl. nitrátredukálók, szulfátredukálók) mikroorganizmus képes az aromás vegyületek bontására pl.

Ha megfigyeljük a természetben a szennyezőanyagok bomlását azt látjuk, hogy mikroorganizmus közösségek alakulnak ki, és összehangolt munkával távolítják el a toxikus vegyületeket a környezetből. Az egyes fajok képességei összehangolódnak, és egy egységes rendszerben hatékonyan fejeződnek ki.

A környezetszennyező anyagok eltávolítására használhatunk aerob vagy anaerob biodegradációt. A technológia kiválasztásánál figyelembe kell venni a környezeti paramétereket, a szennyezőanyagok kémiai tulajdonságait, az egyes technológiák költségeit, és a rendelkezésre álló időt.

20. fejezet - Aerob biodegradáció

Oxigén jelenlétében zajló lebontó folyamat. Az aerob szervezetek energiatermelő folyamataiban 2 helyen is szükségük van oxigénre (Rehm, 1999):

1. A szubsztrát kezdeti „támadásánál”
2. A légzési lánc végén (mint végső elektron-akceptor)

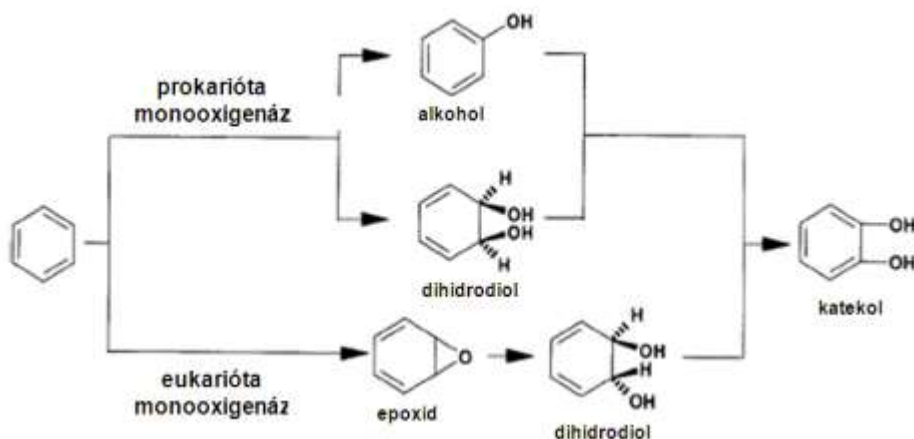
Ennek ismeretében könnyen belátható miért fontos az aerob folyamatokat preferáló bioremediációs eljárásokban a levegőztetés.

Az aerob biodegradációban az oxigenáz enzimek kulcsfontosságú szerepet játszanak a bontandó vegyületek oxidációját katalizálják.

1. Oxigenázok szerepe az aerob biodegradációban

Az oxigenázok központi szerepet játszanak a szervesanyagok oxidációjában mind prokariótákban, mind eukariótákban (VI.2. ábra). Alkánok és más, többek között aromás vegyületek oxidációját katalizálják alkoholok, aldehidek, epoxidok, karboxilasavak képződése közben (Wackett, 2001). Alaposan tanulmányozták működésüket, szerepüket, többek között ennek köszönhető, hogy egyre nagyobb a jelentőségük a környezeti és ipari biotechnológiákban. A mikrobiális oxigenázok mellett meg kell említenünk az emlősök oxigenázait is, melyeknek komoly szerepe van a szteroidok hidroxilációjában, neurotranszmitterek szintézisében, a mérgező vegyületek méregtelenítésében.

20.1. ábra - VI.2. ábra Aromás gyűrű lebontási útvonalában a prokarióta és eukarióta oxigenázok katalizálta reakciók (Wackett, 2001)



Az oxigenázok működésükhöz molekuláris oxigénre, illetve kofaktorokra is szükség van. A különböző oxigenázok eltérnek szerkezetükben, működésükben és kofaktor igényükben (Harayama, 1992). Kétféle oxigenázt ismerünk, 1. a monooxygenáz, az oxigén molekula egyik oxigénjét a szubsztrátba építi be, a másik vízzé redukálódik egy NAD(P)H oxidációja által 2. dioxigenáz, mely az oxigén molekula mindkét atomját a szubsztrátba (esetleg szubsztrátokba) építi.

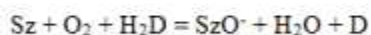
Az oxigenázok általában több alegységeseek, egy kofaktor, egy átmeneti fém (vas ritkán előfordul mangán vagy réz), illetve flavin vagy pteridin szintén részét képezi az enzimkomplexnek. Az átmeneti fémek és/vagy a flavin/pteridin szerepe az oxigén molekula aktiválása, mely alapállapotban nem reaktív. Az általuk katalizált reakció energianyerő, de a reakcióban felszabaduló energiát nem tárolják ATP formájában, hanem a szubsztrát szerkezetét destabilizálják (Mason, 1992).

1.1. Monooxygenázok

Azokat az oxigenázokat, melyek az O₂ egy atomjának beépülését katalizálják a szubsztrátba (Sz), monooxigenázoknak nevezzük (Harayama, 1992). A másik oxigénatom vízzé redukálódik, melyhez elektrondonorként NADH-t, NADPH-t (D), vagy magát a szubsztrátot használja:



("belső"-monooxigenáz, a szubsztrátból (Sz) származik az elektron)



("külső"-monooxigenáz, egy külső molekula biztosítja az elektront)

Az eltérő lánc hosszúságú alkánok oxidációjához különböző enzim rendszer szükséges, a rövid C1-4 alkánokat pl. a metán monooxigenázok, a C5-16 alkánokat leggyakrabban citokróm P450 monooxigenázok oxidálják. A hosszú láncú alkánok oxidálására többféle oxigenáz enzimet ismerünk, de nem sorolhatóak egy jellemző csoportba (van Beilen, 2007).

1.2. Dioxigenázok

Azok az oxigenázok, melyek az oxigénmolekula mindkét atomját a szubsztrát(ok)ba építik a dioxigenázok (VI.3. ábra). A reakcióban az aromás gyűrűn hidroxil csoportokként épül be az oxigénmolekula két atomja.

Dioxigenázok csoportosítása:

1. Az aromás gyűrűre oxigént/hidroxil csoportot építő dioxigenázok (Butler, 1997) Funkcionálisan két részre oszthatóak:

1. hidroxiláz komponensek- egy vagy két különböző, szorosan kapcsolódó alegységekből (alfa, béta) felépülő oligomerek, melyeknek két kofaktora az alfa alegységéhez kapcsoltn, egy vas-kén (2Fe-2S) centrum és egy mononukleáris nem-hem vas.

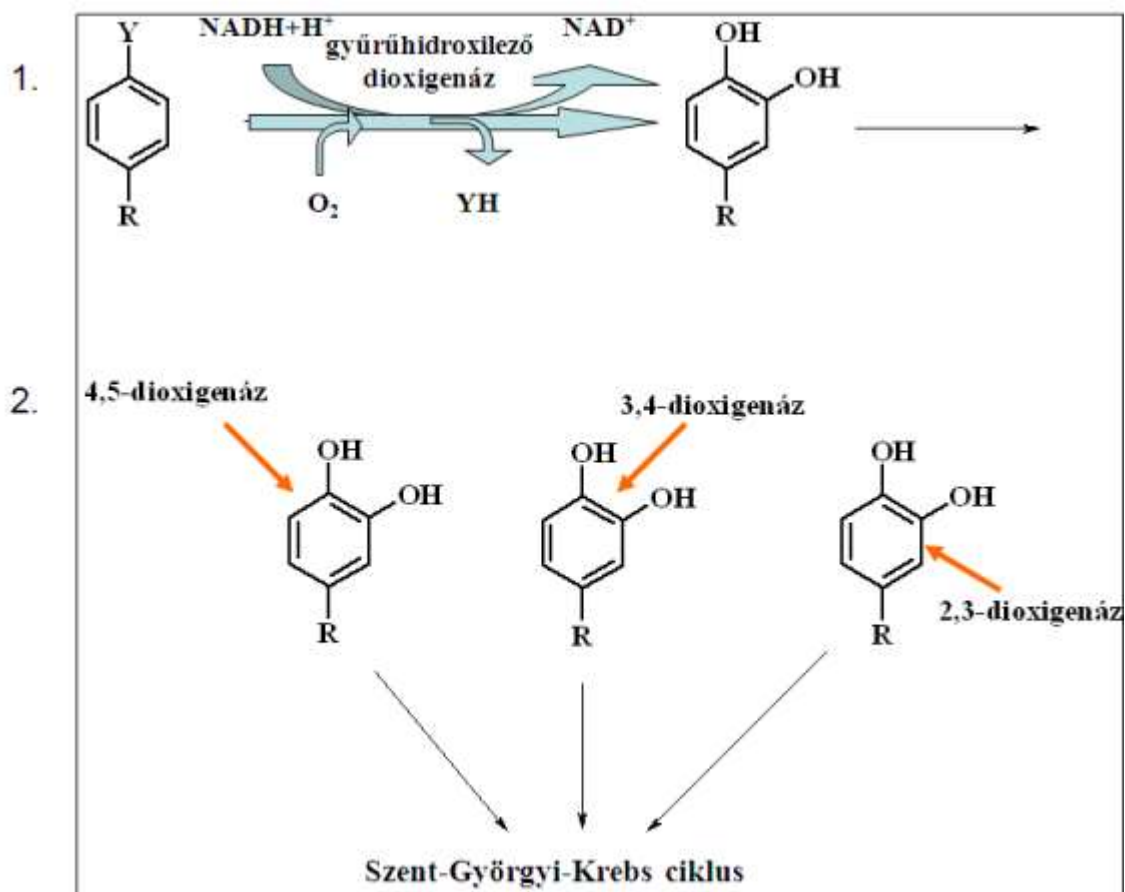
2. elektron szállító komponensek.

A reakcióhoz ez esetben is szükség van NAD(P)H-ra. Az enzimreakció során a NAD(P)H-t az enzimen levő FAD oxidálja (miközben maga redukálódik), a FADH₂ kofaktorhoz kapcsolódik az O₂, és egy reaktív hidroperoxiflavin tartalmú fehérje képződik. Ez az átmeneti komplex reaktív, melyen keresztül hidroxilezi az aromás gyűrűt.

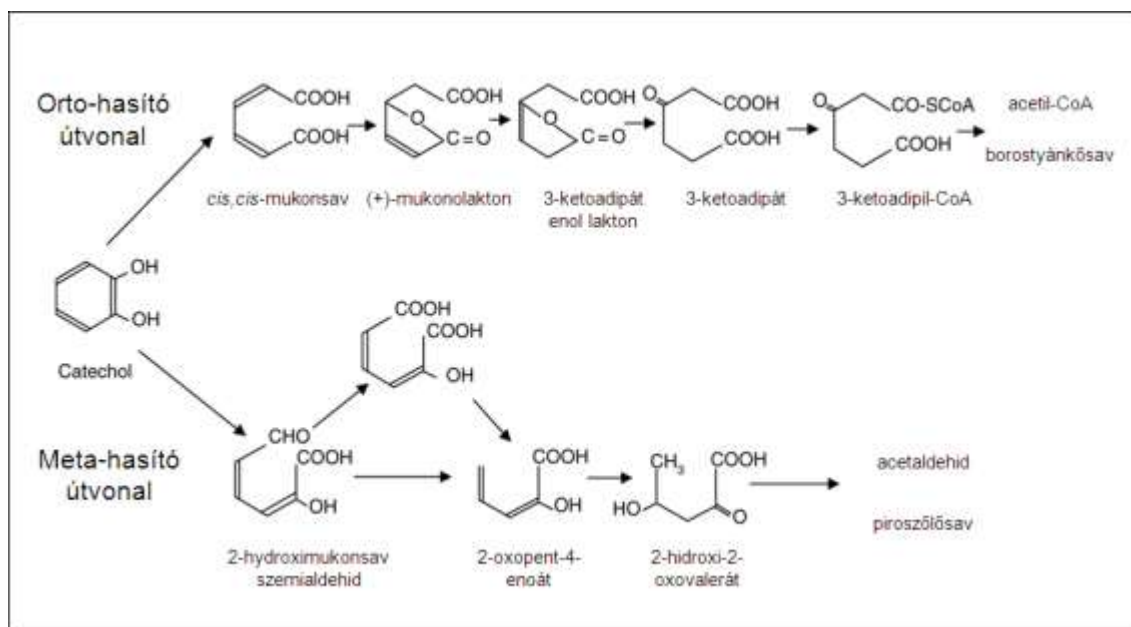
2. Az aromás gyűrű hasításában résztvevő dioxigenázok (Harwood, 1996) A gyűrűt hasító dioxigenázok szubsztrátjai a kettő vagy több hidroxil csoportot tartalmazó aromás gyűrűk. A gyűrű felnyitásához külső elektrondonorra nincs szükségük. Amennyiben a két hidroxil csoport egymáshoz viszonyítva orto helyzetben van a dioxigenázok több pozícióban is hasíthatják (VI.4. ábra) az aromás gyűrűt (béta- ketoadipát lebontási útvonalként is ismert az alábbi két mechanizmusból kiinduló gyűrűbontás):

1. orto-hasító (intradiol) dioxigenázok a két hidroxil csoport között nyitják a gyűrűt (3,4-dioxigenázok). A hasítási termék mukonát, amely több lépcsőn keresztül végül szukcinátként lép a Szent-Györgyi-Krebs ciklusba.
2. meta-hasító (extradiol) dioxigenázok a két hidroxil csoport mellett hasítanak egyik vagy másik oldalon (2,3-dioxigenázok illetve 4,5-dioxigenázok). A hasítási termék hidroxi-mukonsav-szemialdehid, amely több lépcsőn keresztül végül piruvátként lép a Szent-Györgyi-Krebs ciklusba.

20.2. ábra - VI.3. ábra Hatásmechanizmusuk szerint a dioxigenázok lehetnek: a, gyűrű hidroxiláló dioxigenázok b,gyűrű hasító dioxigenázok



20.3. ábra - VI.4. ábra A hasító helytől függően eltérő köztitermékek keletkeznek a lebontás során (Rehm, 1999)



Az oxigenáz enzimek sokféleségére példa, hogy a *Pseudomonas putida* alkán-hidroxiláza és xilol-monooxigenáza szerkezetileg hasonló, funkciójukban mégis eltérnek. Bár mindkét enzim ugyanazt a típusú reakciót katalizálja, de nincs közös szubsztrátjuk, melyet mindkét enzim bontana.

Megfigyelték, hogy gyakran összefüggés van a szubsztrát spektrum nagysága és a hatékonyság között. Sok szubsztrátot elfogadó enzimek hatékonysága gyakran gyengébb, mint a szűk spektrumú enzimeké.

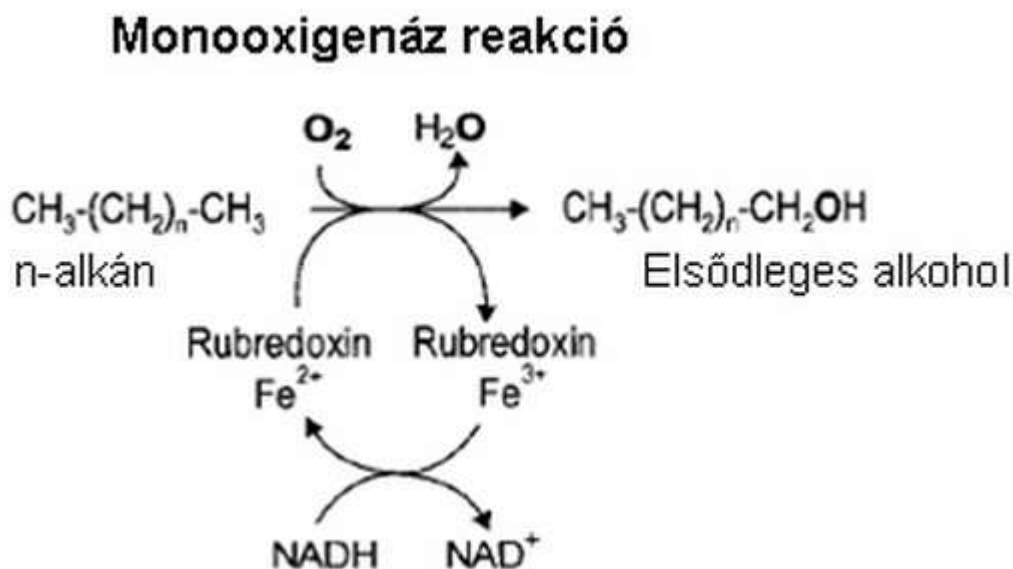
A környezetvédelmi-bioremediációs eljárásokban, illetve ipari biotechnológiai célokra molekuláris biológiai módszereket bevetve módosítják az oxigenázokat a jobb hatékonyság és nagyobb szubsztrát spektrum elérése érdekében.

Összefoglalóan elmondhatjuk, hogy az oxigenázok egymástól eltérő szervezetekből származnak, szerkezetükben, reakciómechanizmusukban mégis számos közös tulajdonságot fedezhetünk fel. Az oxigenázokat kódoló gének szerkezetének tanulmányozása során megállapították, hogy a NAD(P)H, és FAD kötő régiók, valamint a vas-kén centrumok konzervált szekvenciák (Mason, 1992).

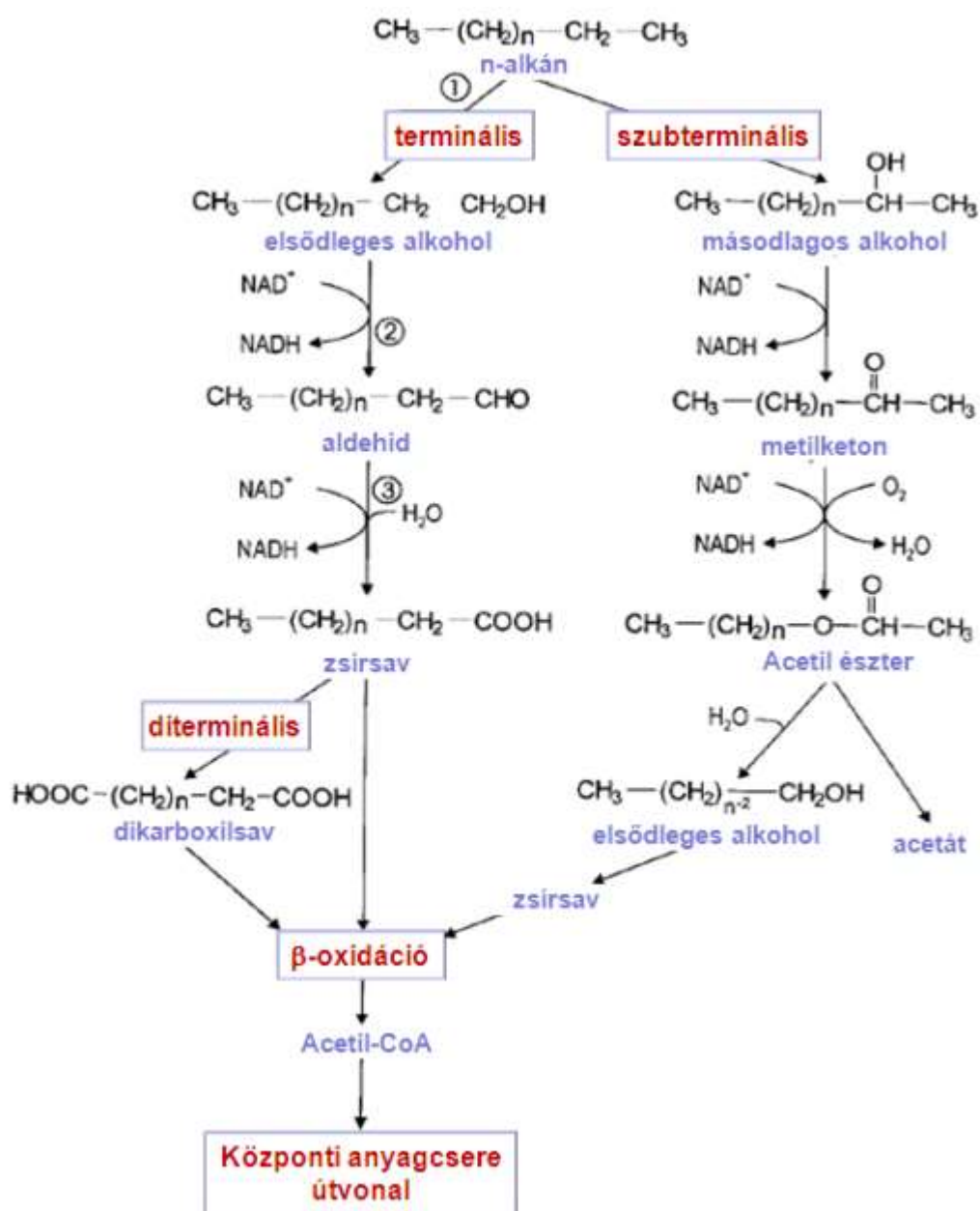
2. Alifás szénhidrogének aerob lebontása

Az alifás vegyületek lebontásában a kezdeti, oxidációs lépéshez O_2 -re van szükség (VI.5. ábra). Oxidációjuk monoterminális vagy diterminális lehet, a fő útvonal általában monoterminális (Rehm, 1999). A szubsztrát természetétől és a mikroorganizmus enzimmérszletétől függ, hogy milyen enzimreakció megy végbe. (VI.6. ábra, VI.7. ábra). A folyamatban monooxigenáz enzim a molekula terminális szénatomjának oxidációját katalizálja, először alkohol keletkezik, majd további enzimek (pl. dehidrogenázok) katalizálta reakcióban aldehid majd zsírsav keletkezik. A keletkező zsírsavak közvetlenül be is épülhetnek a membránlipidekbe, de többségük béta-oxidáció után a trikarbonsav-ciklusba kerül energianyerés céljából. A zsírsavak β -oxidációja során acetyl-CoA képződik, mint központi intermedier. Szubterminális oxidáció (VI.6. ábra) rövidebb (C3–6) illetve hosszabb alkánok esetén fordul elő, ekkor másodlagos alkohol, majd keton keletkezik, de a további lépések már a főútvonalnak megfelelően alakulnak.

20.4. ábra - VI.5. ábra Alkán oxidáció első lépése (Rehm, 1999) Monooxigenáz katalizálta reakcióhoz szükséges a molekuláris oxigén jelenléte. Alkánok terminális oxidációjának eredménye elsődleges alkohol. A folyamatban elektrondonor (NADH) és elektrontranszfer komponens (rubredoxin) is részt vesz

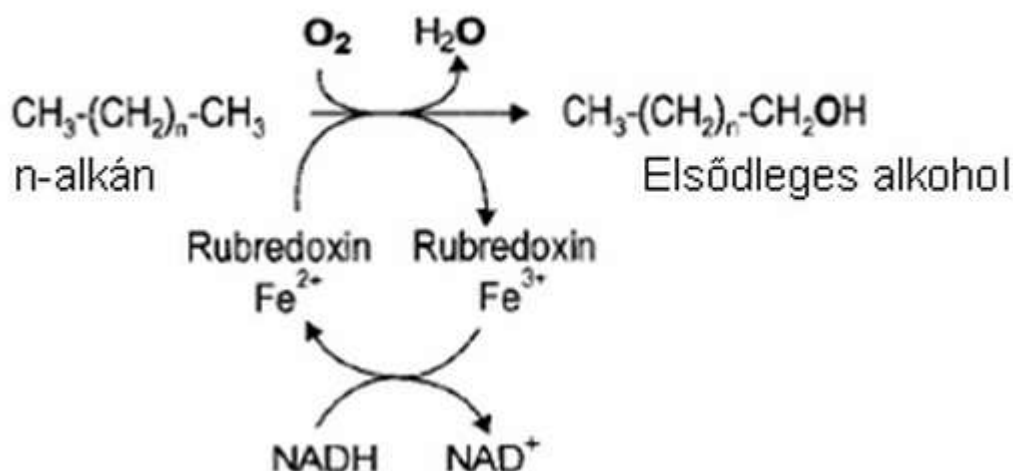


20.5. ábra - VI.6. ábra Alkánok oxidációja (Rehm, 1999) A támadás monooxigenáz katalizálta reakcióval indul (1), mely lehet terminális vagy szubterminális. A keletkező alkoholt alkohol dehidrogenáz enzim alakítja aldehiddé (2), mely egy aldehid dehidrogenáz katalizálta reakcióban (3) zsírsavvá alakul. Egyes mikroorganizmusok esetén diterminális oxidációt is megfigyeltek, melynek során a vegyület mindkét terminális szene oxidálódik. A perifériás lebontási útvonalban keletkező központi intermedier az acetyl-CoA a központi anyagcsere útvonalon keresztül hasznosul.



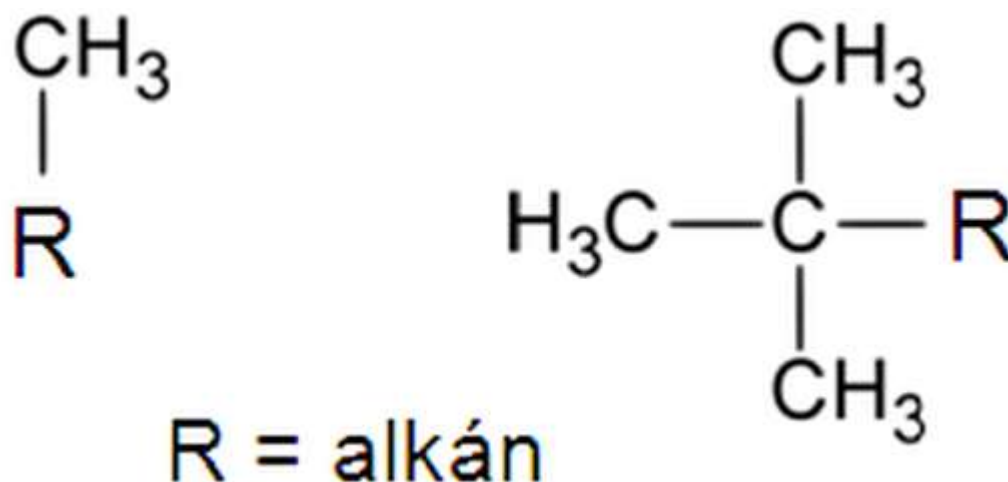
20.6. ábra - VI.7. ábra Az n-alkánok bontását katalizáló enzimek és a katalizált reakciók (TU Delft iGEM team, 2012) Az oxigenázok gyakran membrán-kötött enzimek (alkB2, ladA), melyek rögtön átalakítják alkohollá az alkánokat, így lép be a szervesanyag a sejtbe. Az alkoholokból alkohol dehidrogenáz (ADH) katalizálta reakcióban aldehid keletkezik, majd azt egy aldehid dehidrogenáz (ALDH) zsírsavvá módosítja. A zsírsavak a béta-oxidációs útvonalon keresztül energiatermelésre hasznosulnak.

Monooxygenáz reakció



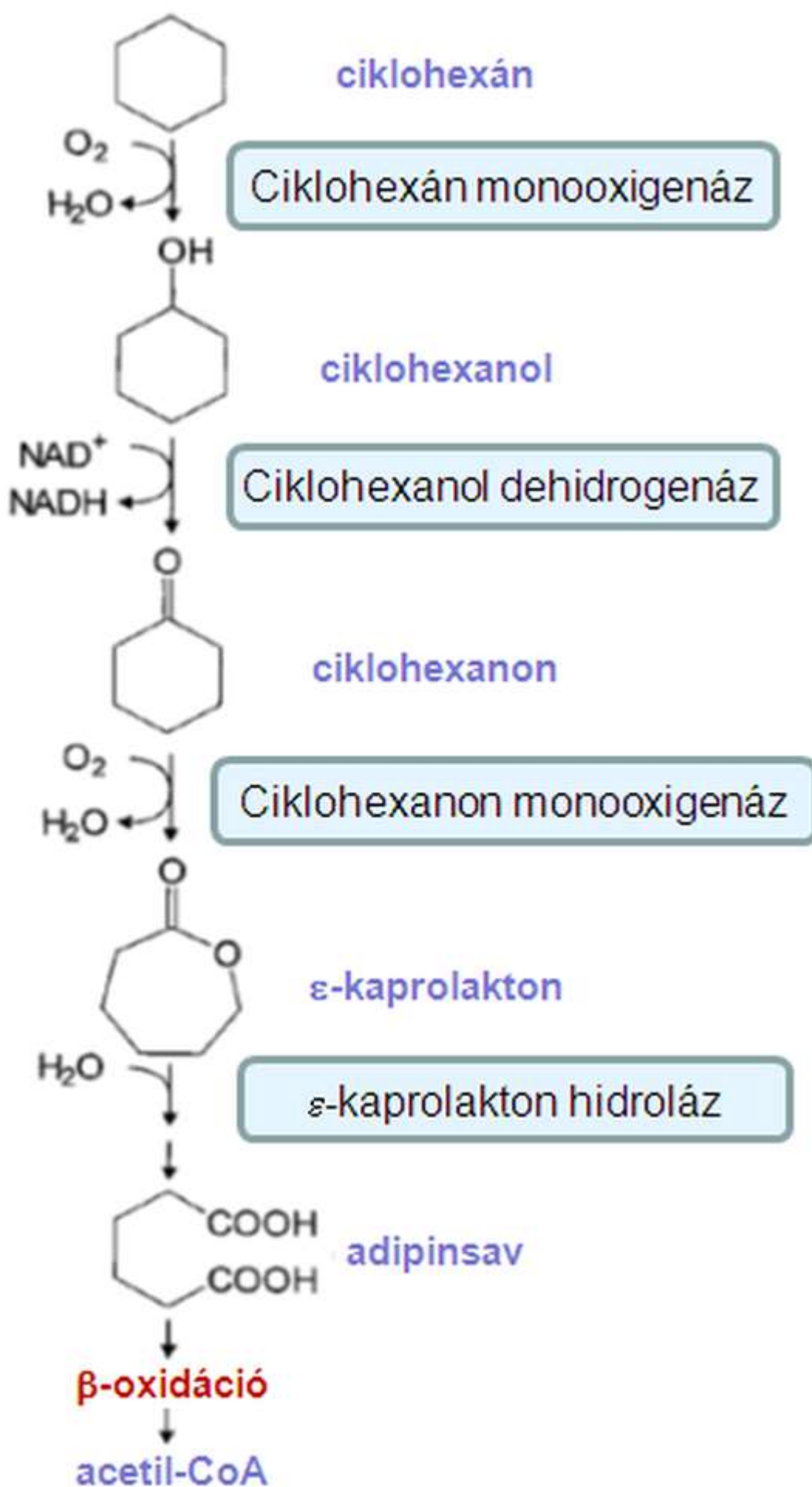
A telítetlen 1-alkének a lánc telített végén oxidálódnak. Egy kevésbé jellemző útvonal során az oxidáció epoxidon keresztül megy végbe, amely zsírsavvá alakul. Egy molekula elágazásai általánosságban csökkentik a biodegradáció mértékét. Egy metil-csoport még nem okoz komoly aktivitás csökkenést az enzim működésében, viszont egy komplexebb pl. tercier butil-csoport (meg)gátolja a bontó enzimek működését (VI.8. ábra).

20.7. ábra - VI.8. ábra Egy molekula elágazásai csökkentik annak bonthatóságát



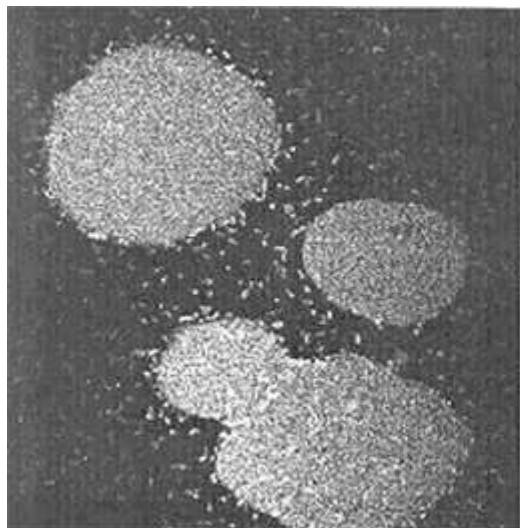
A cikloalkánok a kőolaj komponensek kisebb hányadát képezik, és általában ellenállnak a mikrobiális bontásnak. Néhány mikroorganizmus faj azonban képes ciklohexánt hasznosítani egyedüli szénforrásként, de gyakoribb a cikloalkánok kevert kultúrákkal történő kometabolikus bontása. A ciklohexán lebontási mechanizmusa a VI.9. ábrán látható. A cikloalkánok alkil- oldalláncai megkönnyítik a gyűrű lebontását.

20.8. ábra - VI.9. ábra Ciklohexán enzimatis bontása során acetyl CoA keletkezik (Rehm, 1999)



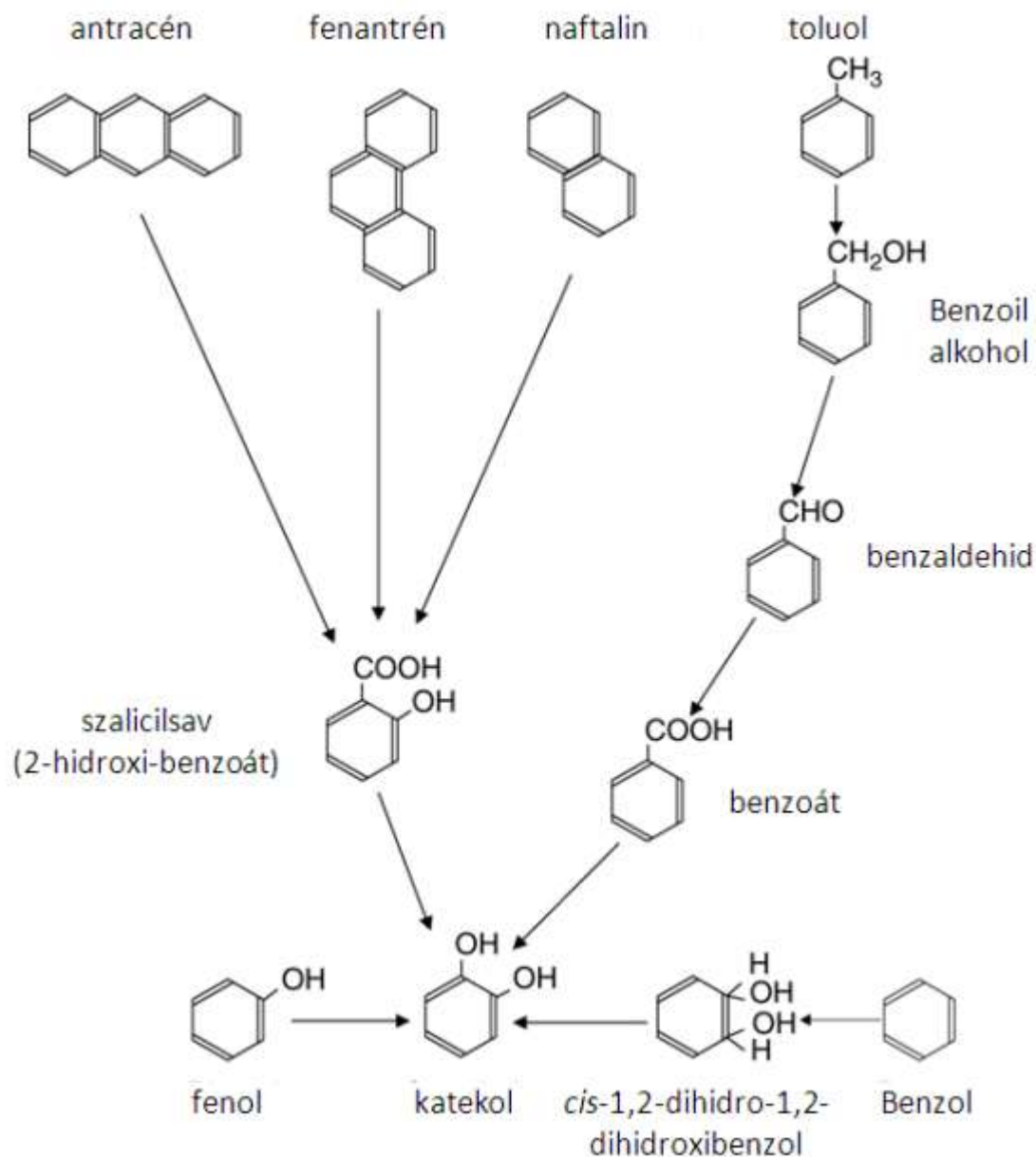
Az alifás szénhidrogének vízdékonysága csökken a lánc hosszúság növekedésével (C12-nél hosszabb láncúak gyakorlatilag vízben oldhatatlanok). Az ilyen lipofil szubsztrátok felvételére két mechanizmus létezik: a mikrobiális sejtek olajcseppekhez kötődése (VI.10. ábra) és a mikroorganizmusok biotenzid (felületaktív anyagok) termelése. A sejtek kötődési mechanizmusa még mindig tisztázatlan, a biológiai eredetű felületaktív anyagok viszont igen jól tanulmányozott területet képviselnek (lásd V.2.1 fejezet). A szénhidrogénbontó baktériumok fontos képviselői a Gram-pozitív, aerob *Rhodococcus* nemzetség nagy és változatos metabolikus aktivitásuk mellett képesek felületaktív anyagok termelésére, így módon megkönnyítve a szénhidrogénhez való hozzáférést (Rehm, 1999).

20.9. ábra - VI.10. ábra A képen jól látható, ahogy a sejtek az olajcseppek köré csoportosulnak, rátapadnak azokra (Dorobantu, 2004)

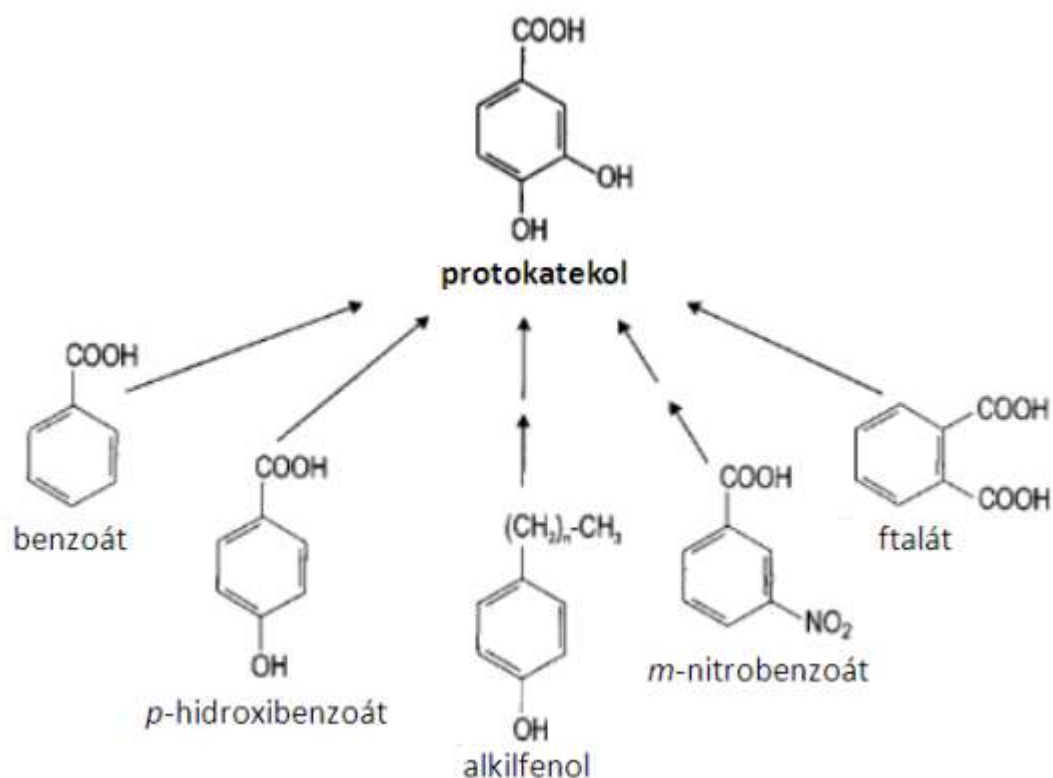


Az aromás vegyületek oxidációja során katekol (VI.11. ábra), protokatekol (VI.12. ábra) (illetve ezek származékai) keletkeznek, mint központi intermedierek, majd a gyűrű hasító dioxigenáz enzimek aktivitásának köszönhetően felhasad az aromás gyűrű, és a hasítási helytől függően szukcinát vagy piruvát köztitermék keletkezik, melyek a Szent-Györgyi – Krebs ciklus elemei.

20.10. ábra - VI.11. ábra Mono- és policiklikus aromás szénhidrogének lebontása katekol központi intermediereken keresztül aerob körülmények között (Rehm, 1999)

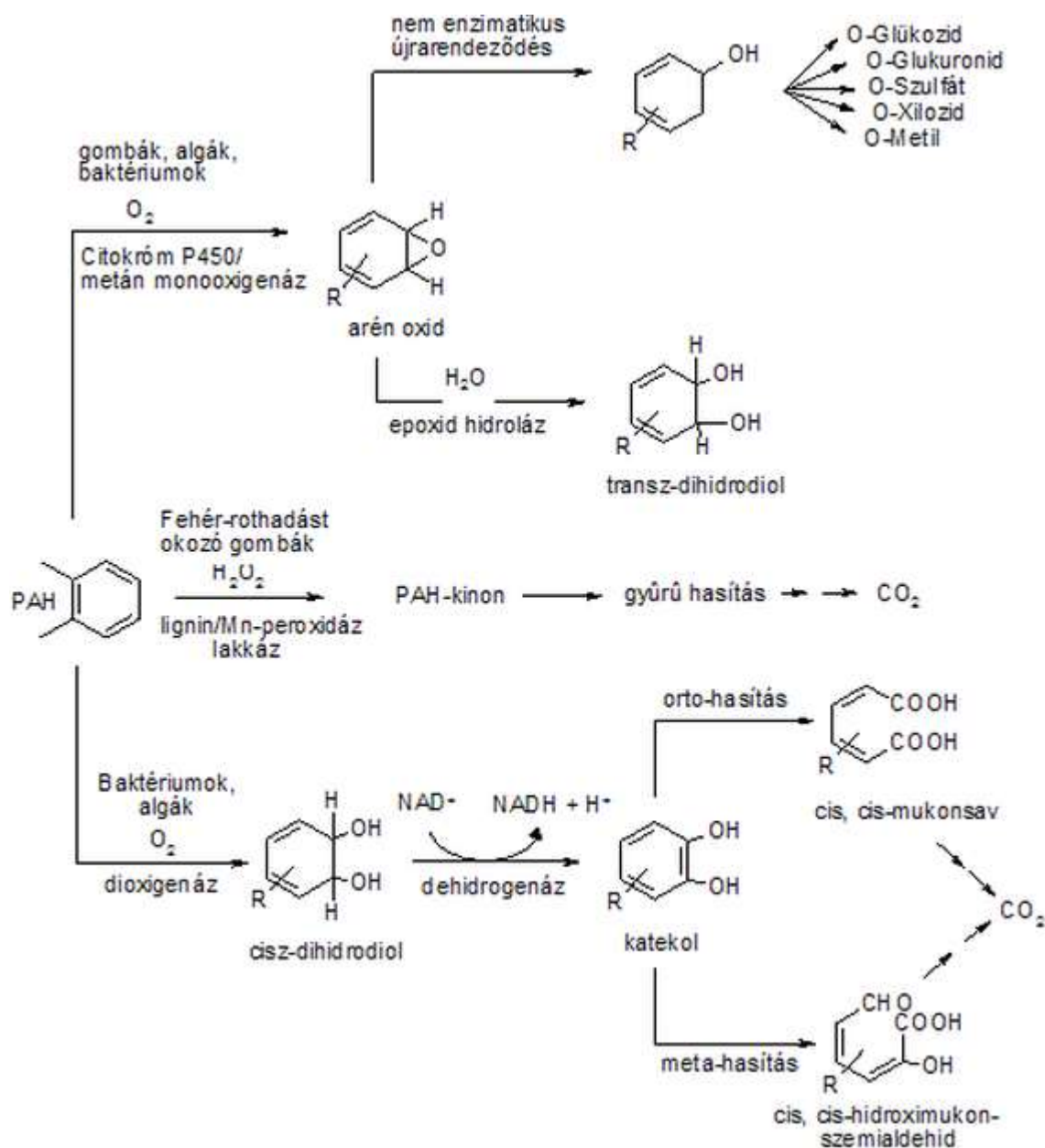


20.11. ábra - VI.12. ábra Aromás szénhidrogének lebontása protokatekol központi intermediéren keresztül aerob körülmények között (Rehm, 1999)



A policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) nagy molekulatömegű (2–7 benzolgyűrűs) vegyületek. Vízoldékonyságuk csekély, ami a molekulatömeg növekedésével tovább csökken. Mikrobiális lebontásuk gátolt gyenge hozzáférhetőségük miatt, ami elsősorban hidrofób jellegüknek tulajdonítható. Ennek ellenére több mikroorganizmus csoport is mutat PAH biodegradációs, biotranszformációs aktivitást (VI.13. ábra). a *Pseudomonas* nemzetségnek számos képviselője képes aromás vegyületeket, többek között PAH vegyületeket is bontani pl.: *P. putida*, *P. fluorescens*, *P. cepacia*, de találunk bontó szervezeteket az *Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter* nemzetségekben is.

20.12. ábra - VI.13. ábra A PAH-ok mikrobiális lebontásának kezdeti oxidációs lépései (Haritash, 2009)(összefoglaló ábra)



3. Gombák szervesanyag bontó képessége

A gombák széles körben elterjedtek környezetünkben élő szervezetekben, édes-, tengervízben, talajban, hulladékban, avarban, állati-, növényi maradványokon, trágyában. Szaprofita lebontó, szimbióta illetve parazita életmódot folytatnak. nagy bontókapacitással és különleges bontóképességekkel rendelkeznek, pl a veszélyes anyagok elbontásában is szerepet játszanak. Megkülönböztetünk mikroméretű gombákat: élesztőgombák, fonalas gombák (a köznyelv gyakran penészgombák vagy penészek néven nevezi), illetve makroszkópikus gombákat: basidiomós gombák, melyek szintén fontos szerepet játszanak a természetes szervesanyagok elbontásában.

3.1. Mikrogombák jelentősége a környezetvédelemben

A mikrogombák csoportját az élesztő- és penészgombák alkotják. Képesek szervesanyagokat lebontani, és azokat szén és energia forrásként hasznosítani pl. alifás szénhidrogének, aromás vegyületek. Legjobban a C10-20 szénhidrogéneket kedvelik, de egyesek oxidálják a hosszabb szénláncokat is, viszont a rövidebb (C5-9) láncúak toxikusak számukra. Tipikus alkánbontók az élesztők közül például a *Candida lipolytica* vagy a *Rhodotorula rubra*; a fonalas gombák közül a *Cunninghamella blakesleeana*, *Aspergillus niger*, *Penicillium frequentans*, stb.

Mivel leginkább hidrofób vegyületek bontását végzik, azok hozzáférését elősegítendő e gombák képesek felületaktív anyagot termelni. Gombákban a lebontási folyamat általában monooxygenáz enzimkomplex (citokróm P450 és NAD(P)H citokróm P450 reduktáz) katalizálta terminális oxidációval indul, mely során alkohol keletkezik:



A további bontásban dehidrogenázok vesznek részt (aldehid majd zsírsav keletkezik). A zsírsavoxidációért felelős enzimek (béta-oxidáció), oxidázok, katalázok fejezik be a folyamatot. Képesek hasznosítani az alkéneket is, de az elágazó láncú alkánokat, cikloalkánokat enzimeik nem képesek támadni.

Az aromás vegyületeket a gombák főleg kometabolizmussal alakítják át, de egyes mikrogombák hasznosítják szén- és energiaforrásként. Ekkor a gyűrűt orto-hasító útvonalon oxidálják, amihez szükséges először két -OH csoportot orto helyzetben a gyűrűre kapcsolni, amit hidroxiláz enzimek segítségével végez (ezek NADPH függő monooxygenázok., orto vagy para helyzetben is tudnak hidroxilezni). A dioxigenáz katalizálta reakcióban felhasadt vegyület továbbalakul és belép a Szent-Györgyi-Krebs ciklusba, így biomassza, CO₂ és víz keletkezik. Az elbontandó vegyület felvételét (mivel a lebontó folyamat a sejten belül zajlik) specifikus energia-függő felvételi rendszerrel biztosítja, és ezáltal jut a vegyület a membránkapcsolt átalakító enzim(rendszer)hez. A gyűrűhidroxiláló és gyűrűhasító enzimeik előnye, hogy kevészsírsav-specifikusak, így többféle vegyületet is képesek bontani pl. halo-, nitroaromásokat.

A gombák kometabolikus reakcióban számos vegyületet képesek átalakítani, pl PAH-okat, bifenileket, dibenzofuránokat.

Bontóképességük miatt a mikrogombák jelentősek a szén-ciklusban, a talajban zajló mineralizációban és komoly szerepet vállalnak a talaj öntisztító képességében.

3.2. A bazídiumos gombák jelentősége a környezetvédelemben

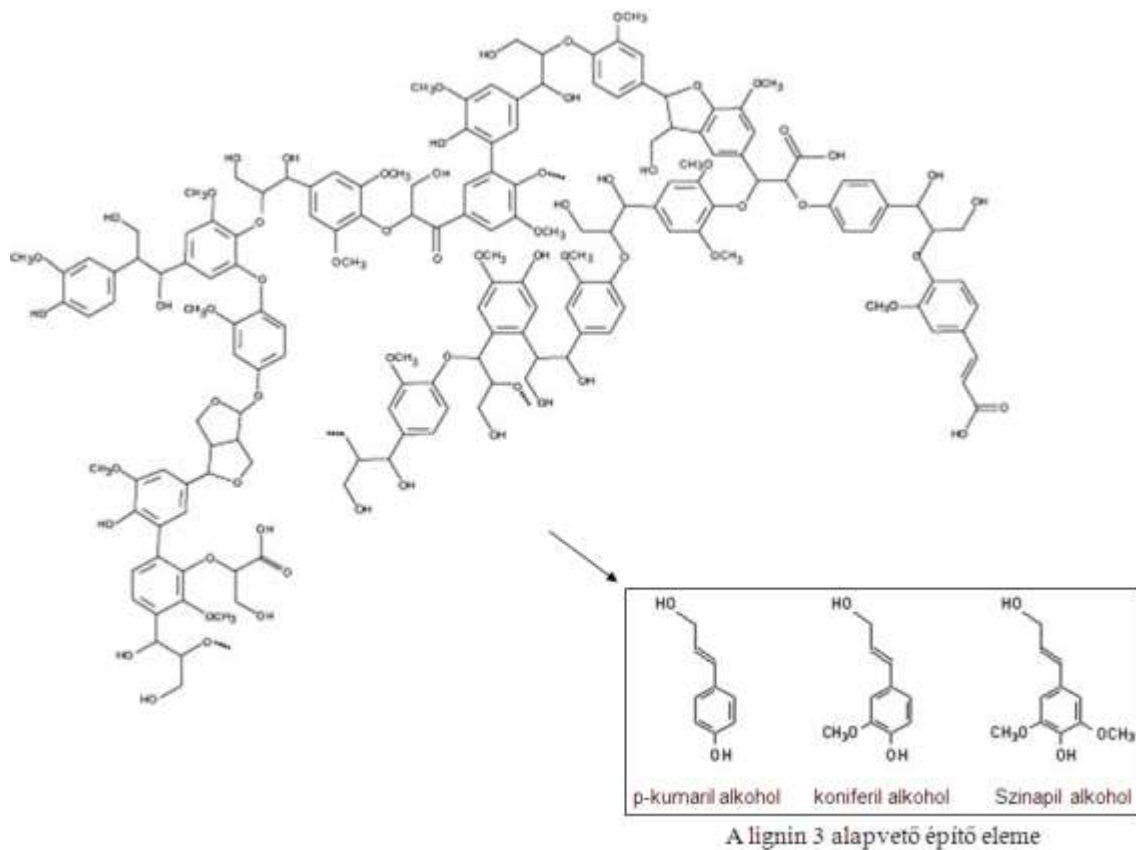
A Basidiomycota törzsbe tartozó makroszkópikus méretű gombák főleg az avarban, a talaj felső rétegében, erdőkben, legelőkön és lignocellulóz tartalmú anyagokon élnek (VI.14. ábra). A cellulózt védő lignin elbontásában óriási szerepük van, ezáltal a szén-körforgásban fontosak.

20.13. ábra - VI.14. ábra Fehér korhadást okozó gomba (Mikrobewiki, 2013) A lignint bontja miközben a cellulózt nem támadja enzimatikusan (a cellulóz fehér rétege jól látszik a képen)



A bazidiumos gombák ligninolitikus enzimrendszere A lignin a cellulóz mellett a növények fő építőanyaga, a növény támasztórendszerét erősíti, merevíti. Gátat jelent a mikroorganizmusokkal szemben, megvédi a bontható poliszaharidokat (cellulóz, hemicellulózok). Heterogén polimer, fenilpropán egységekből épül fel (Hatakeyama, 2010), melyek kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz (VI.15. ábra). A kötések típusa és heterogenitása miatt hidrolitikusan nem bontható.

20.14. ábra - VI.15. ábra A lignin szerkezete (Sigma-Aldrich, 2013)



A kötések sokfélesége miatt igen meglepő, hogy az evolúció során egyes fajok, pl. bazidiumos gombák képessé váltak a polimer bontására. A lignint szelektíven bontják, a cellulózt (a képen fehér rostokként látszanak) nem hasznosítják, ezért fehér rothasztó gombáknak is nevezzük őket (VI.14. ábra):

1. Fákat támadók: *Trametes versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*
2. Avar rothasztók: *Stropharia rugosoannulata*, *Mycena galopus*, *Agrocibe praecox*

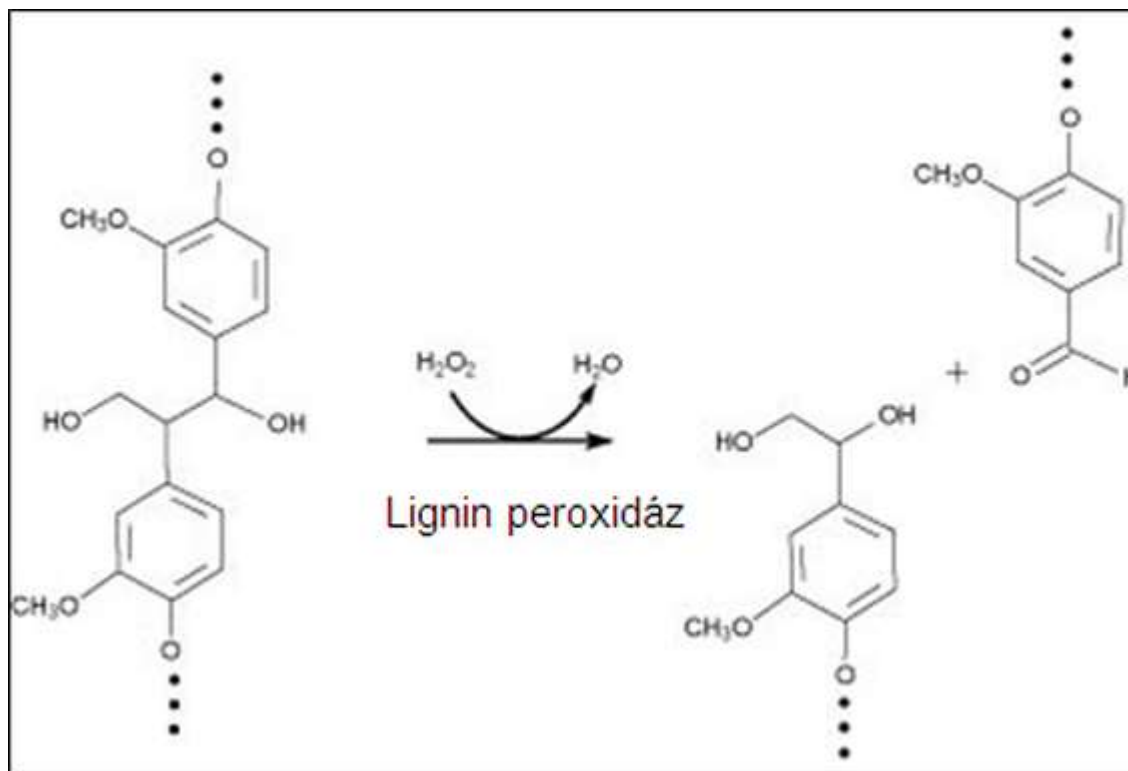
Noha a lignin bontható (nem specifikus reakciókban), a gombák szaporodásukhoz elsősorban a hemicellulózokat hasznosítják (melyek a lignocellulóz alkotóelemei a lignin és cellulóz mellett), és nem a lignin bomlástermékét. A lignin bontásában több enzim kooperál: mangán peroxidáz (MnP) (EC 1.11.1.3), lignin peroxidáz (LiP) (EC 1.11.1.4), lakkáz (EC 1.10.3.2) – nem specifikus reakciók révén (Piontek, 2001; Hofrichter, 2002; Praveen, 2011). A peroxidázok működéséhez peroxidra szükség van, a lakkáz enzim O_2 -t igényel elektronakceptorként.

A lakkáz (VI.16. ábra) és a LiP (VI.17. ábra) az aromás vegyületet közvetlen oxidációval támadja szabad gyököt képezve, mely spontán reakcióban oxigén (O^-) beépülést eredményez, ami során a molekula lánc hasad.

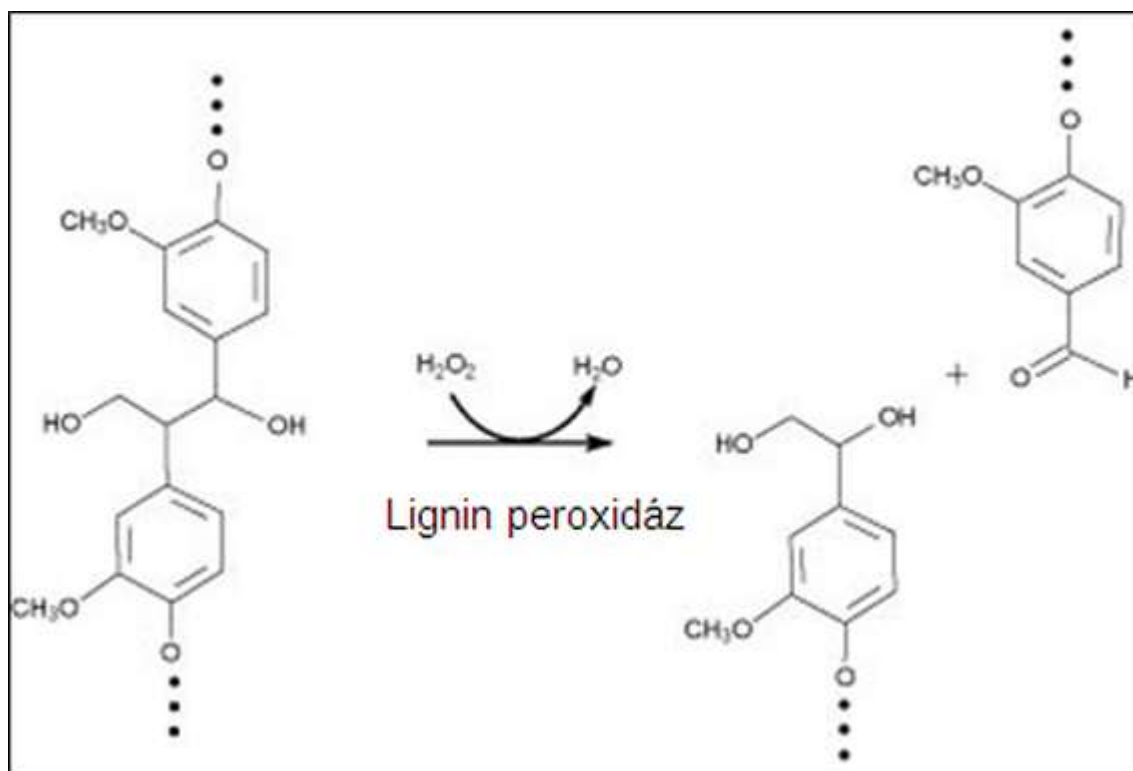
20.15. ábra - VI.16. ábra Lakkáz katalizálta reakció (Kunamneni, 2008) A folyamathoz molekuláris oxigénre van szükség, mely segítségével több lépcsőben oxidálódik a szubsztrát molekula



20.16. ábra - VI.17. ábra Lignin peroxidáz katalizálta reakció (Sigma-Aldrich, 2013) A folyamathoz az enzim H_2O_2 -ot igényel

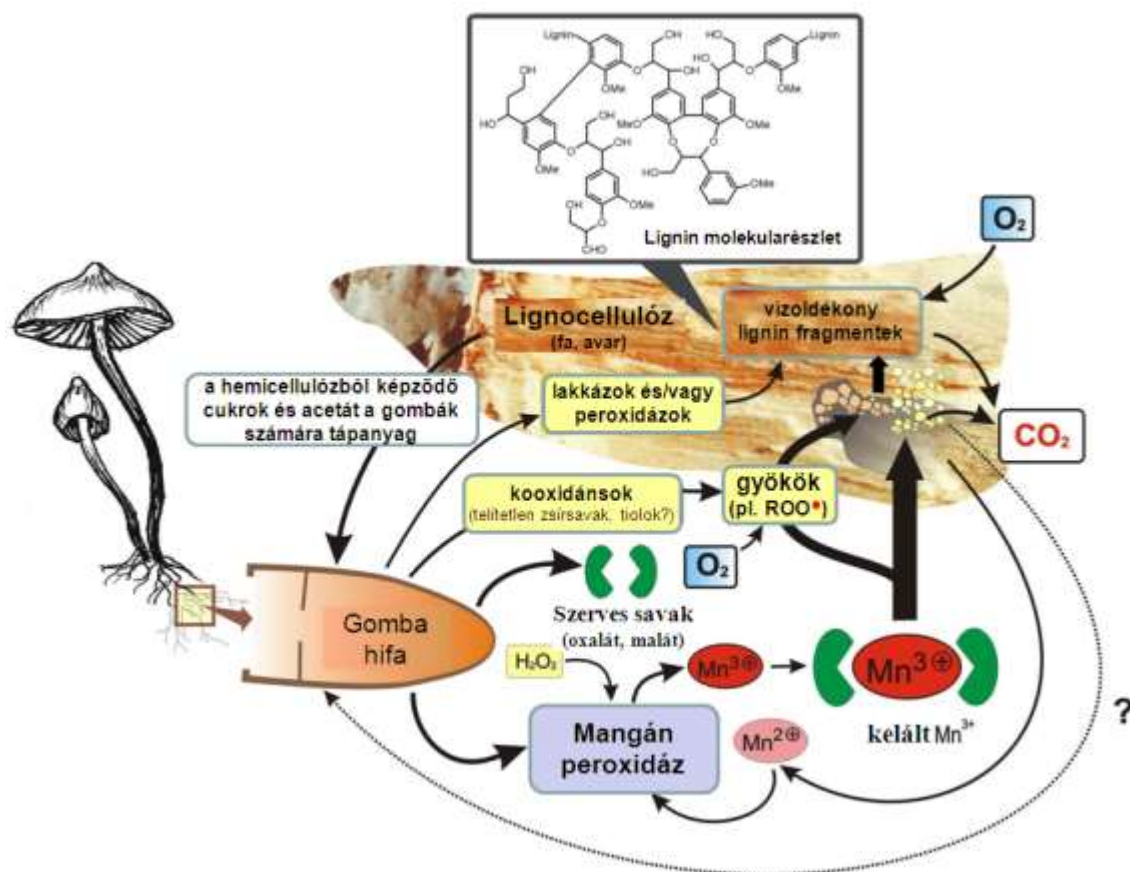


A mangán peroxidáz H_2O_2 jelenlétében közvetve hat egy kelált Mn^{3+} ionon keresztül (kis molekulatömegű redox mediátor). Az enzim Mn^{2+} -ből, ami a szubsztrátja az enzimnek, Mn^{3+} -at képez, amely nagyon reaktív:



A MnP-nak szüksége van mangán-keláló ágensre pl. oxalát, malát, melyet a gomba szintetizál, és a környezetébe bocsát. A kelát formájú mangán komplex elég kicsi molekula ahhoz, hogy bejusson a lignocellulóz hálóba, és ott reagáljon a fenolokkal. A folyamat eredménye vízdékony lignin fragmentek, melyek továbbalakulnak a lignolitikus enzimek segítségével (a lakkázok a fenolos komponenseket oxidálják, míg a lignin peroxidázok főleg a nem-fenolos lignin részeket hasítják) A VI.18. ábrán összefoglaltuk bazidiumos gombákra jellemző különböző lignolitikus folyamatokat.

20.17. ábra - VI.18. ábra Gombák lignin-bontása különféle enzimekkel, közvetlen és közvetett reakciók révén (Barlund, 2013)



A bazidiumos gombák lignolitikus enzimszere az erős reaktív szabadgyökökkel történő depolimerizációs mechanizmusuk alapján alkalmasak szerves szennyezőanyagok biodegradációjára. Az extracelluláris, nem specifikus, nem-sztereoselektív tulajdonságuk miatt enzimeik számos toxikus, bontásnak ellenálló vegyület támadására képesek.

Amiért mégsem ezek a legjelentősebb rendszerek a természetben a biodegradáció során, azért van, mert kompetíciós képességük kicsi. A korhadást okozó gombák a talajban csak rövid ideig képesek túlélni (a fás környezetet kedvelik). Ennek ellenére bizonyos esetekben csak ezek vehetők be a bioremediációs eljárásokban megfelelő körülményeket biztosítva.

Az oxidálható szervesanyagok bontásának részletezése után szót kell ejtenünk azokról a szennyező szervesanyagokról is, melyek redukált formában vannak jelen a környezetben. Egy vegyületen a funkciócsoportok (pl. halo-, nitro-, szulfo-) számának növekedésével arányosan egyre hosszabb ideig lesznek jelen a környezetben (PCB-k, klórozott dioxinok, egyes peszticidek – DDT, stb.). Minél inkább elektrofil egy molekula, annál kevésbé alakítható át elektrofil támadással pl. oxigenázokkal. Halogén atom tartalmú vegyületek esetén, anaerob mikroorganizmusok redukatív támadása jellemző a természetben, legtöbb esetben konzorciumok végzik, de így is ritka a teljes elbontása az adott vegyületnek. A keletkező termék, vagy köztermék az aerobok számára a legtöbb esetben már elfogadható, így továbbalakul, vagy mineralizálódik ezek segítségével.

21. fejezet - Anaerob biodegradáció

Bizonyos xenobiotikumok biodegradációja során nem jöhet szóba aerob bontás, pl. sok halogéncsoportot tartalmazó-, erősen elektronszívó tulajdonságú funkciócsoporthoz tartozó vegyületek. Ezek esetében az oxidáció valószínűsége kicsi, így redukciós átalakításokkal kell a molekulát „gyengíteni”, hogy a mikroorganizmusok számára hasznosítható terméké alakítani.

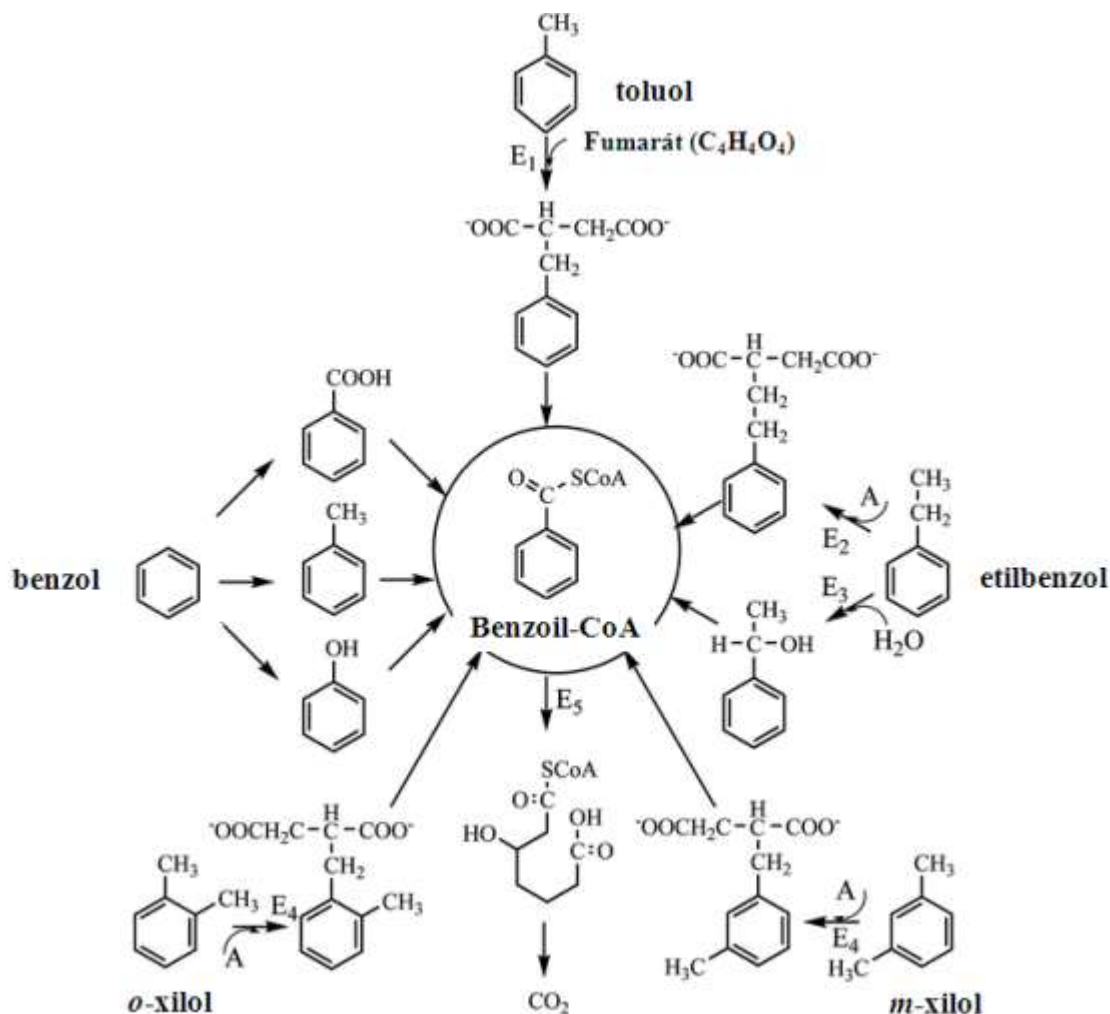
Anoxikus körülmények között (talajvíz, a talaj mélyebb rétegei, üledék) a levegőztetés segítené az aerob lebontást, de megdrágítja az eljárást, így, ha van az aerob biodegradációra alternatív anaerob megoldás, célszerű azt alkalmazni annak figyelembe vételével, hogy az anaerob lebontás lassú folyamat.

Egy környezetből vett mintából számos xenobiotikumokat bontani képes anaerob mikroorganizmus nyerhető. Legtöbb esetben konzorciumokat találunk, melyek tagjai együttes erővel bontják az adott vegyületet. A konzorcium tagjait szelektálva sokszor találhatunk olyan törzseket, melyek önállóan képesek a toxikus vegyületet úgy átalakítani, hogy toxicitása elgondolható mértékűre csökkenjen, vagy akár teljesen megszűnjön. Szulfátredukáló, vagy metanogén körülmények között azonosítottak szigorúan anaerob mikroorganizmusokat, például *Clostridium*, *Desulfobacterium*, *Desulfovibrio* (szulfátredukálók), *Methanococcus*, *Methanosarcina* (metanogének), és néhány éve fedeztek fel *Dehalococcoides* fajokat, melyek a halogén-tartalmú vegyületek halogén-mentesítésében játszanak szerepet, azáltal, hogy a klórt használják elektronakceptornak alternatív légzésükben (Zhang, 2005). Anoxikus környezetben nitrát jelenlétében a denitrifikáló mikroorganizmusok képesek a szerves vegyületek oxidálására és energianyerésre, pl. *Flavobacterium*, *Klebsiella*, *Pseudomonas* törzsek.

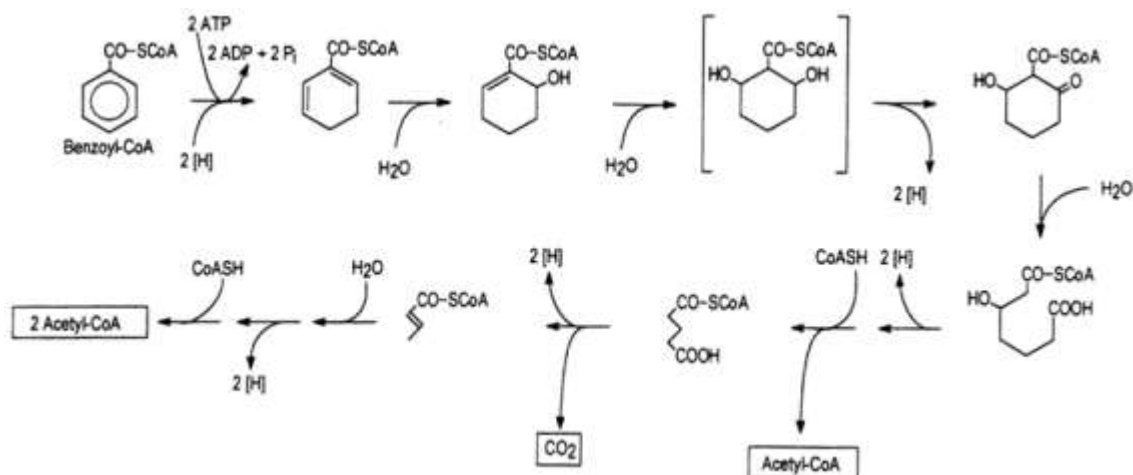
Az anaerob biodegradáció során meglepő kezdeti enzimreakciót figyeltek meg: a mikroorganizmusok először építéssel kezdik az adott vegyület átalakítását, ehhez pl. egyes fajok fumarátot használtak (Wilkes, 2002), mások karboxilációt katalizáló lépéssel támadnak, és csak utána egyszerűsítik a vegyületet további enzimatis lépésekkel (So, 2003).

Anaerob metabolizmus során keletkező un. központi intermedier a benzoil koenzimA (VI.19. ábra), mely továbbalakul, és acetyl koenzimA-n keresztül hasznosul a sejtekben (VI.20. ábra) (Zhang, 2005).

21.1. ábra - VI.19. ábra Aromás szénhidrogének lebontása benzoil-CoA központi intermedieren keresztül anaerob körülmények között (Zhang, 2005) (A=fumarát, E1-5= a lebontásban résztvevő enzimek, nem részletezzük)



21.2. ábra - VI.20. ábra Benzoyl-CoA enzimatikus átalakítása acetyl-CoA-vá anaerob mikroorganizmusokban (Rehm, 1999)



1. Alifás szénhidrogének anaerob lebontása

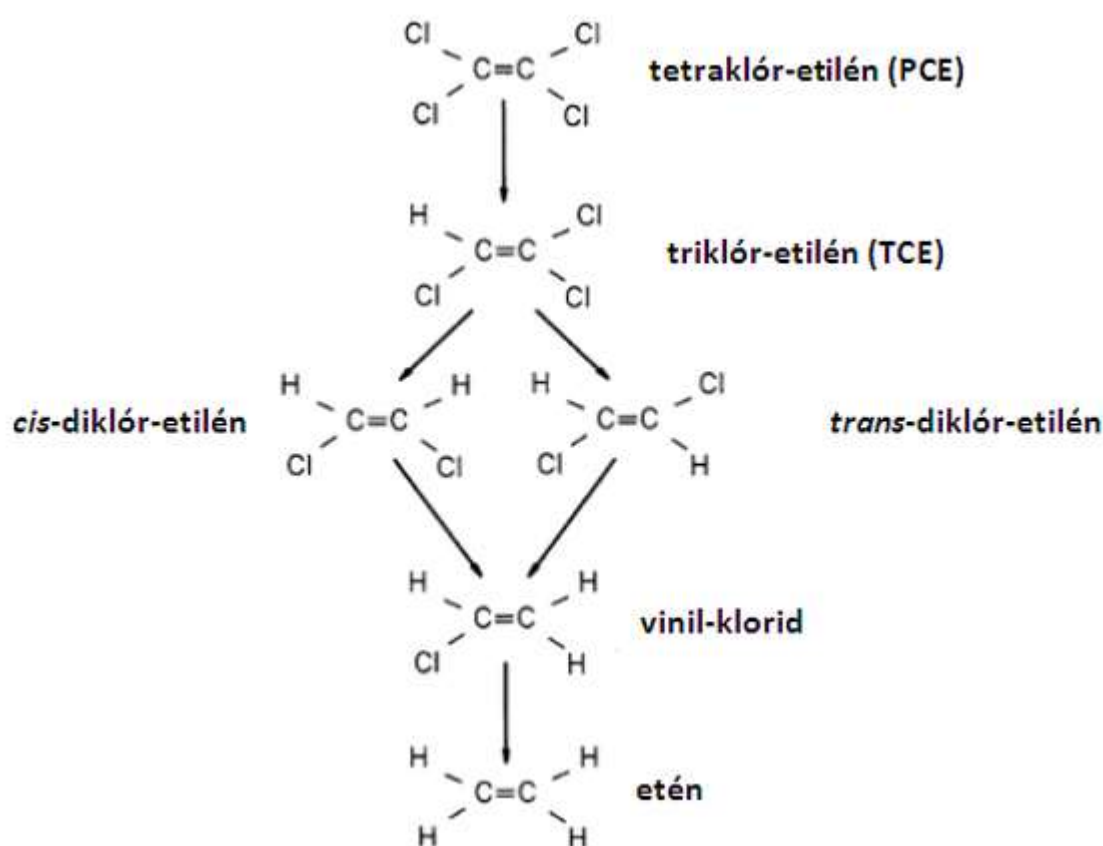
A telített alifás szénhidrogének oxigén hiányában is bonthatóak, de a folyamat lassabb, mint aerob körülmények között. Az első bizonyítékot alifások anaerob bontására szulfátredukáló baktériumok jelenlétében találtak (Aeckersberg, 1991), laboratóriumi vizsgálatokban. Hexadekánon a kultúra szaporodása nagyon lassú volt, megkészszerződési ideje optimális körülmények között több mint egy hetet vett igénybe.

Később számos alkánbontó anaerob mikroorganizmust izoláltak (Aeckersberg, 1998; Rueter, 1994), amelyek vagy hosszú- (C12–20) vagy közepes szénláncú (C6–16) alkánokra specializálódtak, elektronakceptorként pedig szulfátot vagy nitrátot használtak. Rövid szénláncú alkánok (kisebb, mint C6) anaerob bontására alig van példa, főleg *Pseudomonas* fajok képesek erre nitrátredukáló körülmények között.

A szénhidrogének anaerob lebontása lassú folyamat, ezért aerob körülmények között jól bomló szennyezőanyagok (pl. kőolajjal szennyezett területek) biológiai kezelésére kevésbé alkalmazzák.

A klórozott alifások bontásában, pontosabban klórmentesítésében azonban számottevő sikert értek el anaerob biodegradációval. Az egyik legtöbb problémát okozó szennyezőanyag a tetraklór-etilén bontását szemlélteti a VI.21. ábra. Reduktív dehalogenáz és reduktív dehidrogenáz enzimek katalizálta reakció során sósav (a közeg pH-jától függően a klorid sója keletkezik) szabadul fel, és teljes klóreltávolítás történik egy Dehalococcoides etnogenes faj közreműködésével (Mohn, 1992; Magnuson, 2000).

21.3. ábra - VI.21. ábra A tetraklór-etilén (PCE) redukciója dehalogenáz enzim katalizálta reakcióban (Mohn, 1992)

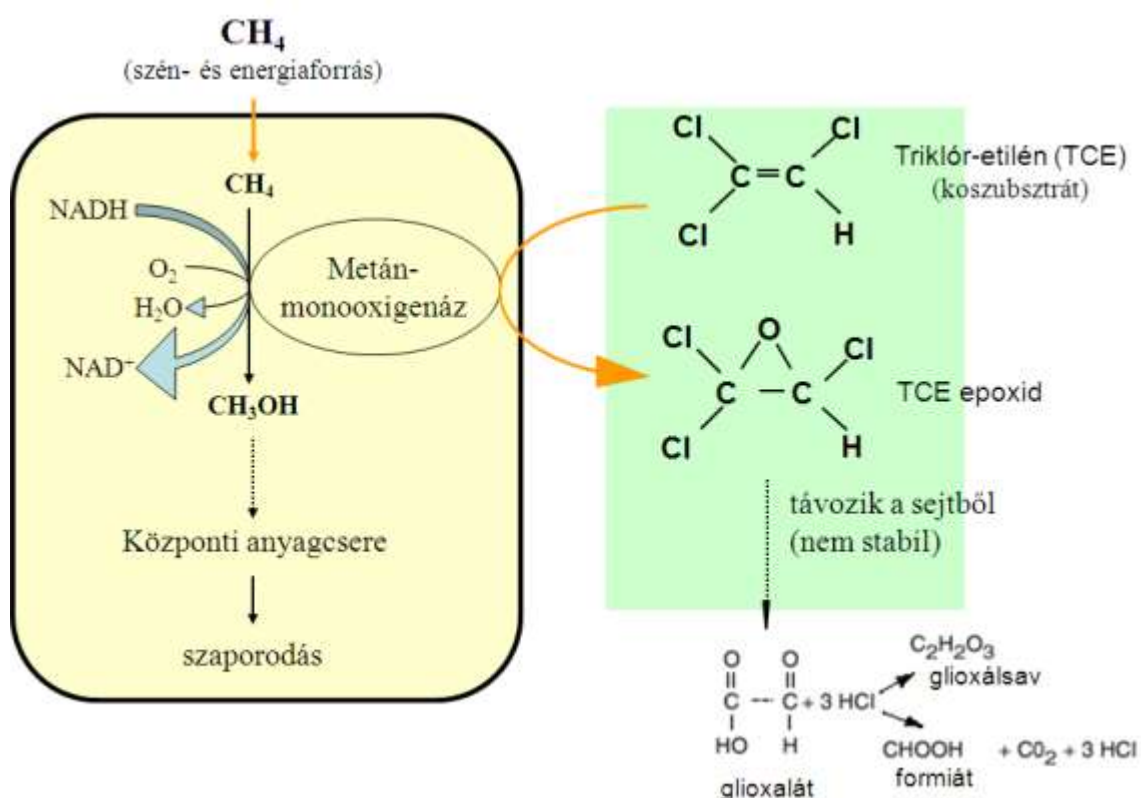


22. fejezet - Kometabolizmus

Megfigyelték, hogy sok esetben a kiindulási anyag nem szolgál tápanyagként a sejtek számára, bár képesek azt átalakítani (pl. egy *Pseudomonas* faj szaporodik monoklór-acetáton, és képes a triklór-acetátot halogénmentesíteni, de ez utóbbi nem szolgál energiaforrásként). Egy szerves vegyület (mikrobiális átalakítása során) ha nem hasznosul energiaforrásként kometabolizmusról beszélünk. A kometabolizmus során a heterotróf szervezeteknek a 'kometabolizálandó' anyag mellett energiaforrásra van szüksége, olyan szerves anyagra (kemoorganotrófok), vagy szervetlen anyagra (kemolitotrófok), mely végigmegy az energiatermelés minden lépésén és végül belőle ATP keletkezik.

A xenobiotikumok egy része (pl. klórozott alifások, mint a triklóretilén, aromások közül pl. a klórfehol) csak kometabolizmussal bomlik a környezetben. A folyamatban egy, néha több enzim vesz részt. A végtermék szervesanyag, mely mikrobiálisan nem bomlik tovább. (6.22. ábra).

22.1. ábra - VI.22. ábra Triklóretilén kometabolizmusa egy metanotróf mikroorganizmusban metán, mint energiaforrás jelenlétében



A ko- előtag azt jelenti, hogy valamit kapcsoltan, együtt teszünk, ez esetben azt jelenti, hogy a vegyület átalakítása során a sejt átalakító munkájához szükséges egy energiaforrásul szolgáló anyag is.

Kooxidációnak nevezzük, amikor egy energiaforrásként nem elfogadott vegyület oxidációja megtörténik egy energiaforrás jelenlétében.

Mivel magyarázható, hogy egy vegyületet, bár nem energiaforrás, a sejt átalakítja, és a termék felhalmozódik?

1. A kezdeti lépést katalizáló enzim(ek) átalakítják a szervesanyagot, azonban az nem alakul tovább más enzimek segítségével (mert pl. nincs megfelelő enzim, vagy a következő lépést katalizáló enzim jóval lassabb)
2. A kiindulási vegyület olyan termékké alakul, mely gátolja a további enzimek működését, vagy a sejtek szaporodását
3. A szervezetnek szüksége van a reakcióhoz például egy elektrondonorra

4. Az enzimek szubsztrátspecifitása eltérő, vannak enzimek, melyek képesek több, szerkezetileg hasonló vegyület átalakítását katalizálni, noha az adott vegyület nem indukálja az enzim termelődését. Ennek köszönhetően megtörténhet egy átalakítási lépés, de az első lépést követő további lépésekhez szükséges enzimrendszert nem tartalmazza a sejt, így a keletkező termék felhalmozódik

Milyen indikátorok (jelek) alapján valószínűsíthető a környezetben a kometabolizmus?

1. Az átalakításban résztvevő sejtek koncentrációja kicsi, és mivel a folyamatból nem nyer energiát – a sejtek nem szaporodnak, így a transzformáció lassú, és nem gyorsul az idővel. (amikor energiaforrás átalakítása történik, akkor általában a sejtek akadálytalanul szaporodnak is, melynek eredményeképpen több sejt több vegyületet bont, így a bontás gyorsul).
2. A környezetben megjelennek és átmenetileg vagy végleg felhalmozódnak a biotranszformáció termékei. A természetben nem mindig egyértelmű indikátor a biokémiai reakció terméke, mert egyéb jelenlévő mikrobák a keletkező terméket továbbalakíthatják.

Mivel a kometabolizmus folyamata lassú, a kutatás/fejlesztési projektek arra irányulnak, hogy a kometabolikus biotranszformációt felgyorsítsák a paraméterek optimalizálásával. Az eredmények helyszínspecifikusak, nem lehet általánosítani az egyes esetekből. Gyakori megoldás, hogy az ártalmatlanítandó szennyezőanyaghoz hasonló szerkezetű, mikrobiálisan bontható vegyületet juttatunk a talajba energiaforrásként a bontó mikroflóra számára.

23. fejezet - A kémiai szerkezet hatása a biodegradációra

Az újonnan fejlesztett szintetikus ipari vegyi anyagok esetében már az engedélyeztetéshez is követelmény a környezetben történő lebonthatóság vizsgálata. Egységes és szabványos tesztekkel mérik a vegyi anyag perzisztenciáját (megmaradását) a környezetben. Ha a szennyező anyag mikrobiálisan bontható, akkor meg kell határozni, hogy milyen termék keletkezik. A vegyület kémiai szerkezete, funkciós csoportjai meghatározzák a biodegradáció lejártszódásának esélyeit. A bonthatóság kémiai szerkezet alapján történő előrejelzése azonban nem jelenti azt, hogy az adott környezetben le is bomlik a vegyület, ezért ezt is meg kell(ene) vizsgálni, vagyis validálni kell a modell alapján kapott eredményeket. A modelltől való eltérés akár pozitív, akár negatív irányban, a környezeti faktorok, elsősorban a mikroflóra összetétele és adaptálódása határozzák meg.

Ha meghatározták egy vegyi anyag környezetben történő bontásának mértékét, akkor azt nem lehet általánosítani, mert a helyi környezeti paraméterek nagy befolyást gyakorolnak a biodegradáció lefolyására. Néhány összefüggést megadunk szabályként eddigi ismereteink alapján:

1. Minél nagyobb a szerkezeti eltérés a természetesen előforduló szerves anyagokétól, minél kevésbé általános a természetben az adott funkciós csoport, annál kisebb a valószínűsége gyors biodegradációnak.
2. Egy vegyület hordozhat olyan funkciós csoportot, melynek hatására a biodegradáció nagy valószínűséggel nem következik be. Az ilyen csoportokat xenofór-oknak nevezzük (pl. klorid, bromid, nitrit, szulfonát, cianid). Lehetséges, hogy a metil-, amino-, és hidroxil-csoportok az egyik molekulán xenofórként hatnak, míg a másikon pl. a hidroxil-, vagy karboxil-csoport elősegíti a lebontást, mert a funkciós csoportok elhelyezkedése olyan, hogy elősegíti a molekula bontását.
3. Ha több xenofórt hordoz egy molekula, jelentősen csökkenti annak bonthatóságát.
4. Az eredeti molekula lebontható, de a környezetben könnyen szorbeálódik, így a hozzáférése gátolt.
5. A különböző közegekben és eltérő környezetben a mikroorganizmusok összetétele eltér egymástól, emiatt ugyanaz a vegyi anyag egyik helyen bontható, a másik helyen nem.
6. Ami az aerob környezetben általánosan igaz, az nem biztos, hogy alkalmazható anaerob környezetre is (pl. magasabb klórozottsági fokú aromás vegyület átalakítása anaerob módon megtörténik, míg az egy vagy két klóratomot hordozók bontása inkább aerob környezetben várható).

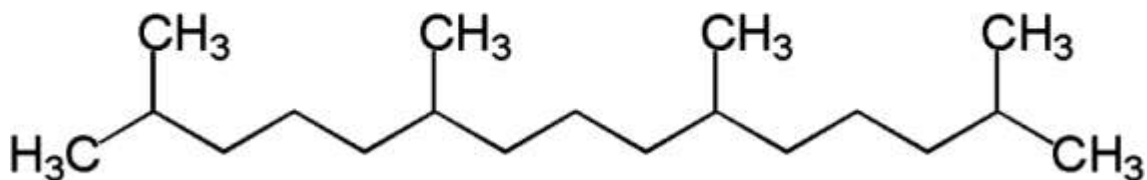
A specifikus bontó szervezet(ek) megtalálása, metabolikus útjaik és az abban kulcsszerepet játszó enzimek feltérképezése időigényes (főleg, ha a klasszikus szelekciós vizsgálatokkal végezzük: szaporítás alapú szelekció, majd adaptáció). Sikeres szelekció után megvizsgálható a kiválasztott törzsek enzimeinek specifikusa az adott szennyezőanyagra.

A lebonthatóságot jelentősen befolyásolja a molekula szerkezete, amiről ebben a fejezetben már tettünk említést a szénhidrogének biodegradációja kapcsán (VI.2.2. alfejezet). Ha összehasonlítjuk a dekán és a prisztán szerkezetét (VI.23. ábra), azt látjuk, hogy a prisztán alapvázához több metilcsoport elágazás kapcsolódik, ami a kísérletek eredményei szerint rontja a vegyület bonthatóságát.

23.1. ábra - VI.23. ábra A dekán és a prisztán szerkezete Az elágazásmentes dekán biodegradációja könnyen végbemegy, míg az elágazásokkal terhelt prisztán bontása nehezebb, ugyanis az elágazások miatt nehezebben tudja az enzim "támadni"



Dekán



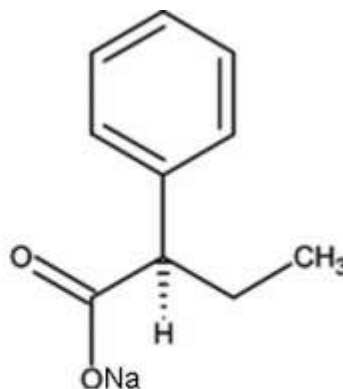
Prisztán

Egy vegyület elágazó csoportja általában rontja annak bonthatóságát, és az sem mindegy, hogy az elágazás hogyan befolyásolja a molekula méretét (hossz, térbeli szerkezet) (VI.24. és VI.25. ábra).

23.2. ábra - VI.24. ábra A két molekula összegképlete megegyezik ($C_{10}H_{11}NaO_2$), hosszuk, térbeli formájuk mégis eltérő

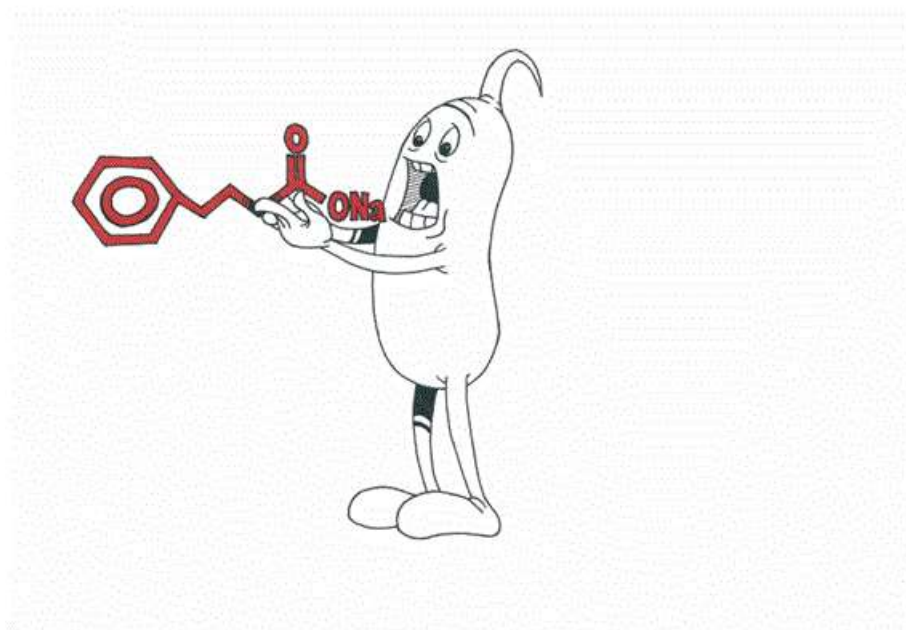


4-fenilbutirát (mikrobiálisan bontható)

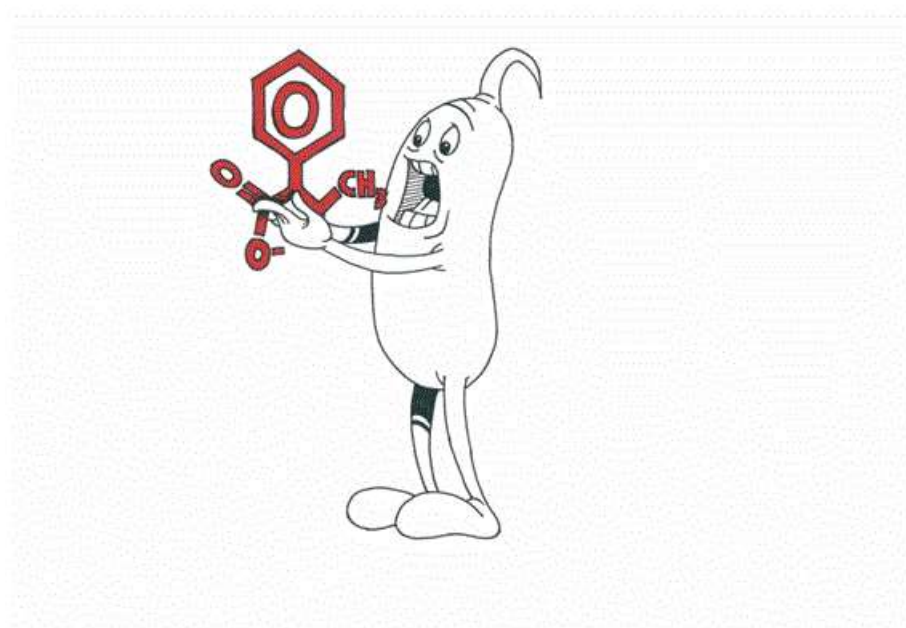


2-fenilbutirát (ellenáll a bontásnak)

23.3. ábra - VI.25. ábra A mikroorganizmus számára a hosszabb elágazás elősegíti a könnyebb hozzáférést (A,)



23.4. ábra - a kisebb kiterjedésű molekula bontása nehézkes (B) (Bodor, 2012)



A xenobiotikumok olyan szerkezeti elemeket tartalmaz(hat)nak (lásd fentebb), melyek természetes módon nem jönnek létre, így a mikroorganizmusok az evolúció során nem alakítottak ki megfelelő enzimrendszert bontásukra, nem hasznosítják ezen anyagokat energiaforrásként. Bár pl. a metilcsoport jól ismert természetes vegyületekben, bizonyos szerkezeti összetételben idegen szerkezetté “álltak össze”, ezáltal biológiai lebonthatóságuk korlátozott. Ezért tágabb értelemben azok a szintetikus vegyületek számítanak xenobiotikumnak, melyek bizonyos csoportok számában és orientációjában eltérnek a természetesen előforduló anyagoktól.

Az 1960-as évek elején felfedezték, hogy számos talajlakó mikroorganizmus képes a xenobiotikumok bontására. Mivel a mikroorganizmusok biodegradációs potenciálja rendkívüli, ezért ez a felfedezés nem is olyan meglepő. Számos tanulmány bizonyítja, hogy a mikroorganizmusok alkalmazkodó képessége egy-egy xenobiotikus, vagy toxikus anyaghoz nagyon gyors, ami annak köszönhető, hogy generációs idejük rövid, változékonyságuk pedig nagy, így gyorsan tudnak adaptálódni a megváltozott körülményekhez.

A fentiek ismeretében a xenobiotikumok főleg azért jelentenek veszélyt, mert nem ismerjük kellőképpen hatásukat a környezetre, és ha egy új vegyületről van szó, kicsi az esély arra, hogy biodegradációja rövid időn belül (napok, hetek) megindul. A problémát tovább nehezíti, hogy egyféle komponensből álló szennyezettség ritkán fordul elő, általában összetett szennyezettséggel találkozunk, így sokféle enzim, illetve mikroorganizmus szükséges a lebontásukhoz. A szennyezett közegben sokszor nem tapasztalunk változást még hónapok vagy, akár évek múlva sem, így azt gondolhatjuk, hogy nem is él abban a környezetben olyan szervezet, mely képes egyik vagy másik szennyező komponenst bontani. A szennyezett területről begyűjtött minta alaposabb vizsgálatával azonban, néha sikerül kitenyésztenünk olyan mikroorganizmusokat, melyek valamelyik jelenlévő vegyület bontására képesek, de pl. egy másik alkotó gátló hatású a lebontási folyamatra.

Önellenőrző feladatok:

1. Mi a biodegradáció, és mikor beszélünk mineralizációról?
2. Mi a kometabolizmus jelentősége?
3. Mi a szerepe az oxigenázoknak a környezetszennyező anyagok bontásában?
4. Hogyan csoportosítjuk az oxigenázokat, milyen faktorok szükségesek az enzimek működéséhez?
5. Részletezze az alifás szénhidrogének fő mikrobiális lebontási útvonalát!
6. Mi befolyásolhatja egy vegyi anyag enzimátikus bontását?
7. Mely gombák jelentősek a bioremediációban és miért?
8. Miért hatékony a lignolitikus enzimrendszer a lignin és egyéb bontásnak ellenálló szervesanyag bontásában?
9. Oxigénhiányos környezetben hogyan bonthatók mikrobiálisan a szervesanyagok, milyen mikroorganizmus csoportokat említhetünk meg bontásukra?
10. Anaerob biodegradáció során milyen meglepő enzimátikus reakcióval indul a bontandó vegyületek átalakítása?
11. Milyen központi intermedier molekulákon keresztül történik az aromás vegyületek aerob illetve anaerob lebontása?
12. Egy bontandó szervesanyag kémiai szerkezete hogyan befolyásolja bonthatóságát?
13. Mik azok a xenofórok?

Felhasznált irodalom Aeckersberg, F.; Rainey, F.A.; Widdel, F. (1998) Growth, natural relationships, cellular fatty acids and metabolic adaptation of sulfate-reducing bacteria that utilize long-chain alkanes under anoxic conditions. *Arch. Microbiol.*, 170: 361–369 Barlund, I; Research activity homepage <http://www.kolumbus.fi/ilona.barlund/ilona.barlund/MartinsProjects.html> letöltve: 2013. február van Beilen, J. B., Funhoff E. G. (2007) Alkane hydroxylases involved in microbial alkane degradation. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 74:13–21 Butler, C.S. and Mason, J.R. (1997) Structure-function analysis of the bacterial aromatic ring-hydroxylating dioxygenases. *Adv Microb Physiol.* 38: 47–84 Dorobantu, L.S.; Yeung, A.K.C.; Foght, J.M.; Gray M.R. (2004) Stabilization of Oil-Water Emulsions by Hydrophobic Bacteria. *Appl Environ Microbiol.* 70(10): 6333–6336 Harayama S., Kok M. (1992): Functional and evolutionary relationships among diverse oxygenases. *Annu. Rev. Microbiol.*, 46, 565–601 Harwood C. S., Parales R. E. (1996): The $\square$ -ketoadipate pathway and the biology of self-identity. *Annu. Rev. Microbiol.*, 50, 553–90 Haritash, A.K., Kaushik, C.P. (2009) Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mat.* 169: 1–15 Hatakeyama, H. and Hatakeyama T. (2010) Lignin Structure, Properties, and Applications. *Biopolymers: Adv Polym Sci.*, 232: 1–63 Hofrichter, M. (2002) Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme and Microbial Technology*, 30: 454–466 Kunamneni, A.; Camarero, S.; García-Burgos, C.; Plou, F.J.; Ballesteros, A.; Alcalde M. (2008) Engineering and Applications of fungal laccases for organic synthesis *Microbial Cell Factories*, 7: 32–49 Maciel, M.J.; Silva, A.C. and Ribeiro, H.C.T. (2010). Industrial and biotechnological applications of ligninolytic enzymes of the basidiomycota: A review. *Electronic Journal of Biotechnology*, 13: 6. <http://dx.doi.org/10.2225/vol13-issue6-fulltext-2> letöltve: 2013. február Magnuson, J.K.; Romine, M.F.; Burris, D.R.; Kingsley, M.T. (2000) Trichloroethene reductive dehalogenase from *Dehalococcoides ethenogenes*: sequence of tceA and substrate range characterization. *Appl. Environ.*

Microbiol., 66(12): 5141–5147 Mason, J.R. and Cammack, R. (1992) The electron-transport proteins of hydroxylating bacterial dioxygenases. Annu Rev Microbiol., 46: 277–305 Microbewiki: Phanerochaete_chrysosporium http://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Phanerochaete_chrysosporium letöltve: 2013. február Mohn, W.W. and Tiedje, J.M. (1992) Microbial Reductive Dehalogenation. Microbiol. Rev., 56(3): 482–507 Piontek, K.; Smith, A. T.; Blodig, W. (2001) Lignin peroxidase structure and function. Biochem. Soc. Trans., 29(2): 111–116 Praveen, K.; Viswanath, B.; Usha, K. Y.; Pallavi, H.; Venkata Subba Reddy, G.; Naveen, M.; Rajasekhar Reddy, B. (2011) Lignolytic Enzymes of a Mushroom Stereum ostrea Isolated from Wood Logs (SAGE-Hindawi Access to Research) Enzyme Research, 2011, Article ID 749518, 6 pages Rehm, H.-J. and Reed G. (1999) Biotechnology 11b (Environmental Processes) Wiley-VCH. ISBN 3-527-28323-4 Rueter, P.; Rabus, R.; Wilkes, H.; Aeckersberg, F.; Rainey, F.A.; Jannasch H.W.; Widdel, F. (1994) Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new types of sulphatereducing bacteria. Nature (London), 372: 455–458 Sigma-Aldrich: Enzymes for Alternative Energy Research, Lignin Related Enzymes. http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/analytical-enzymes/enzymes-for-aer.html#lignin_related_enzymes letöltve: 2013. február TU Delft Team: Alkane degradation http://2010.igem.org/Team:TU_Delft#page=Project/alkane-degradation/parts letöltve: 2013. február Zhang, C. and Bennett, G. N. (2005) Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. Appl. Microbiol. Biotechnol., 67: 600–618 Wackett, L.P. and Hershberger, C.D. (2001) Biocatalysis and Biodegradation (Microbial transformation of organic compounds) ASM Press, ISBN 1-55581-179-5 Wilkes, H.; Rabus, R.; Fischer, T.; Armstroff, A.; Behrends, A.; Widdel, F. (2002) Anaerobic degradation of n-hexane in a denitrifying bacterium: Further degradation of the initial intermediate (1-methylpentyl)succinate via C-skeleton rearrangement. Arch. Microbiol., 177: 235–243 A VI.26. ábra rajzait Bodor Attila okleveles környezettudós készítette (2012 november)

További javasolt irodalom: Scragg, A. (2005) Environmental Biotechnology. Oxford University Press. ISBN 0-19-926867-3 Spiro, T.G.; Purvis-Roberts, K.L.; Stigliani, W.M. (2012) Chemistry of the Environment. University Science Books. ISBN 978-1-891389-70-2 Raven, P.H.; Berg L.R. (2006) Environment. Wiley. ISBN 0-471-70438-5 Botkin, D.B.; Keller, E.A. (2010) Environmental Science. Wiley. ISBN 978-0-470-41438-5

VII. rész - Genetikailag módosított mikroorganizmusok felhasználása a bioremediációban

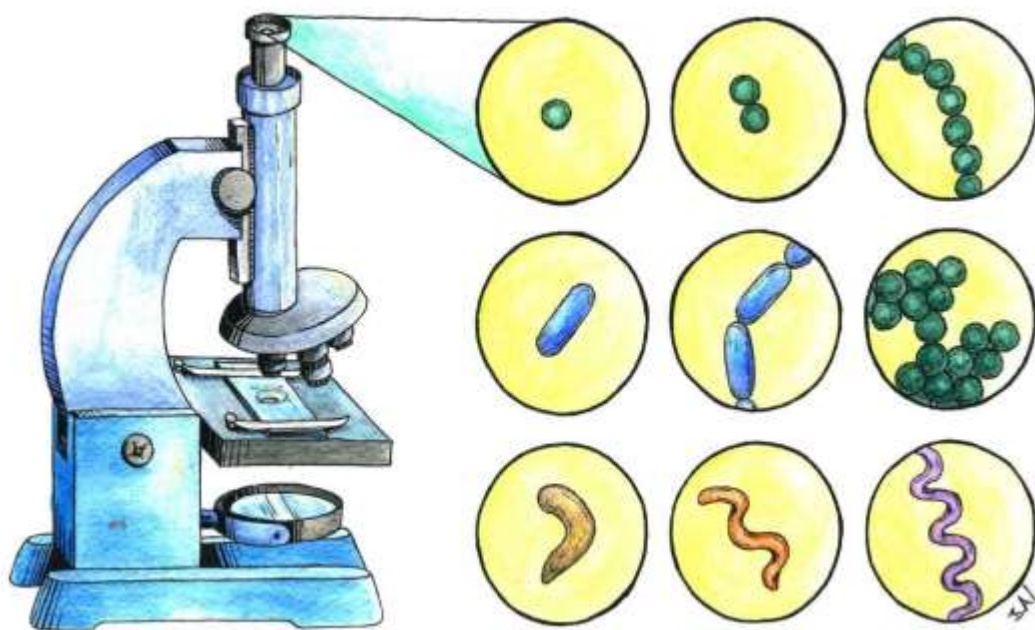
Az előző fejezetekben bemuttatuk, hogy a környezetünkben élő mikroorganizmusok képesek a szennyezőanyagokat bontani. Említettük, hogy egyes vegyi anyagok bontása lassú vagy nem következik be. Ha egy szennyezőanyag lebontására vagy átalakítására szükséges a biotechnológiai módszerek alkalmazása, de nem találunk olyan mikroorganizmust vagy mikroorganizmus közösséget, mely a bontást hatékonyan végezné, akkor a környezettől elszigetelten, szigorúan ellenőrzött körülmények között genetikailag módosított mikroorganizmusokat is alkalmazhatunk.

A következőkben bemutatjuk, hogy környezetünkben nagyon változatos a mikrobiális világ, melynek csak elenyésző részét ismerjük. Az élő mikroorganizmusok kinyerése a környezeti mintából nehézkes, ezért molekuláris biológiai módszerek segítségével oldották meg a mikrobiális világ genomjának kinyerését, mely lehetővé tette számunkra annak jobb megismerését. Ennek felhasználásával eddig ismeretlen fajokot írtak le. A mikroorganizmusok biokémiai tulajdonságainak, lebontó enzimeiknek megismerése lehetőséget nyújt arra, hogy molekuláris biológiai módszerek segítségével a nem vagy nehezen szaporítható mikroorganizmusok specifikus enzimeit kódoló géneket szaporítható mikroorganizmusokba juttassuk, és így felhasználjuk biodegradációs célokra.

24. fejezet - Mikrobiális diverzitás

Bár a mikrobák központi szerepet játszanak a biotikus folyamatokban, nagyon keveset tudunk valós sokféleségükről. A mikrobák sokféleségét már az 1800-as években vizsgálták tenyésztés alapú technikák segítségével, melyben Beijerinck és Winogradsky munkásságát kell hangsúlyozni. E vizsgálatok eredményességének komoly korlátja, hogy környezetünkben rengeteg olyan mikroorganizmus él, melyek laboratóriumi körülmények között nem szaporíthatóak, vagy a tenyésztési technikák során alkalmazott módszerek szelektív volta miatt elvesznek. A kutatók megfigyelték (Handelsman, 2004), hogy a mikroszkópos vizsgálataik során a látómezőben (VII.1. ábra) sokkal többféle formát látnak, mint ahányféle mikroorganizmust képesek szaporítani a különböző összetételű tápközegekben (VII.2. ábra).

24.1. ábra - VII.1. ábra A mikroszkóp látómezőjében felfedezhető formai sokféleség egy környezeti minta vizsgálata során (Bodor, 2012)



24.2. ábra - VII.2. ábra A különböző élőhelyek mikroorganizmusainak sokasága rejtve marad a hagyományos módszereket alkalmazó vizsgálatokban (Amann, 1995).

A szaporítható mikroorganizmusok aránya a mikroszkópiusan detektálható fajokból	
élőhely	% szaporítható
talaj	0,3
üledék	0,25
édesvíz	0,1-0,5
óceán	<0,1
eleveniszap	3-15

Miért fontos, hogy megismerjük a lehető legtöbb mikroorganizmus fajt?

1. A mikroorganizmusok alapvető szerepet játszottak a bioszféra kialakulásában
2. Meglepően nagy biokémiai, fiziológiai, változatosságot mutatnak
3. Képesek extrém körülmények között élni
4. Tanulmányok arra világítanak rá, hogy a prokarióták száma jelentősen meghaladja az eukarióta sejtszámot; egyes becslések szerint a prokarióta összbiomassza is meghaladja az eukarióta összbiomassza tömegét
5. A fentiek ellenére kevés ismerettel rendelkezünk, mivel az össz-prokarióta féleségnek csak kis százalékát tudjuk laboratóriumi körülmények között szaporítani, így nem is lehet hagyományos módszerekkel elegendő információt szerezni a fajok többségéről

Jelenleg közel 5000 prokarióta fajt ismerünk, de becsült számuk több, mint 1 000 000 (VII.3. ábra) (Márialigeti, 2008). A molekuláris technikák fejlődésével új lehetőségek nyíltak meg előttünk, melyek segítségével az eddig felderítetlen fajokat is módunkban áll megismerni. Ezeknek a laboratóriumban nem szaporítható prokariótáknak hatalmas genetikai és biotechnológiai jelentőségük van.

24.3. ábra - VII.3. ábra A táblázat összefoglalja, hogy az ismert fajok száma elmarad a becsült számoktól. Az ismert és becsült fajok közötti eltérés a mikroorganizmusok esetén a legnagyobb. A prokariótáknak mindössze 0,5%-át ismerjük (Márialigeti, 2008)

A Földön előforduló fajok becsült száma			
Élőlény-csoport	Ismert, leírt fajok száma (x1000)	Becsült fajok száma (x1000)	Ismert fajok (%)
Mikroorganizmusok			
Prokarióták	5	>1000	<0,5
Gombák	75	1500	5
Protozoák	40	200	20
Algák	40	400	10
Növények	270	320	84
Állatok			
Fonalférgek	25	400	6
Puhatestűek	70	200	35
Ízeltlábúak	1065	9000	12
Gerincesek	45	50	90

A különböző élőhelyek genetikai sokféleségét akkor tudjuk analizálni, ha a teljes genetikai anyagot (metagenom) kinyerjük a vizsgálandó élőhelyről gyűjtött mintából. A vizsgálatok során a legtöbb információt a talajmintáktól várjuk. A talaj olyan összetett élőhely, ahol a kialakuló mikrokörnyezetek jelentősen befolyásolják a mikrobiális diverzitást, a sejtek szaporodását, aktivitását. A mikrobiális heterogenitás a talajban felülmúl minden más környezetet, kimutatták, hogy 1 g talaj több ezer faj akár 10 milliárd egyedet is tartalmazhatja (Márialigeti, 2008)! Jogos tehát a várakozás, hogy a talaj metagenomjának összetettsége, a közösség genetikai sokfélesége még tartogat meglepetéseket, és gazdag forrása lehet ipari jelentőségű enzimek, biológiailag aktív anyagok felfedezésének.

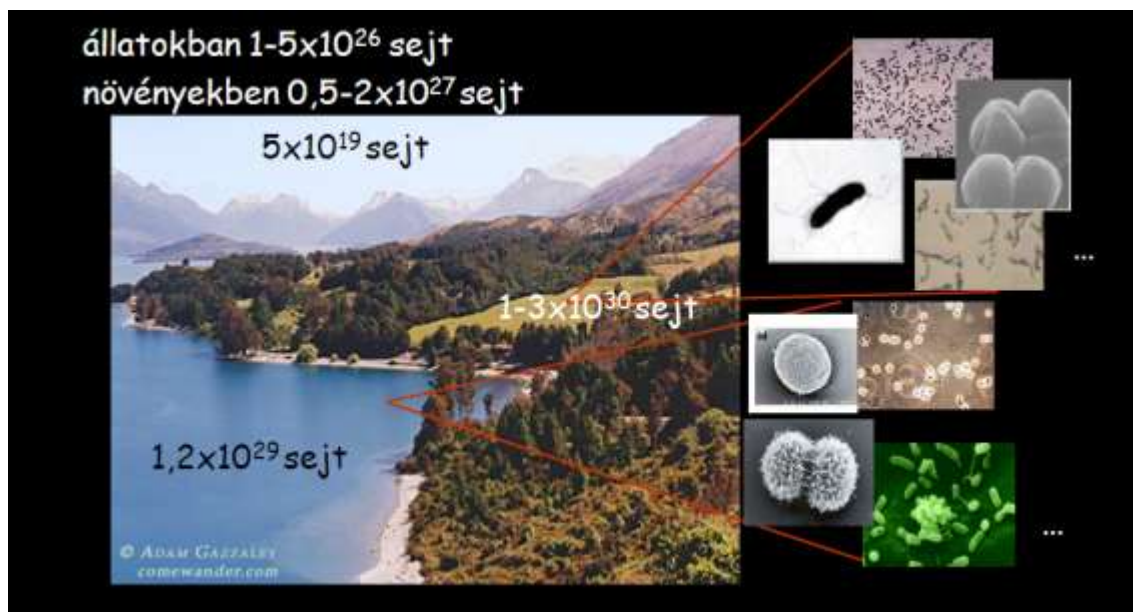
25. fejezet - Metagenomika

A metagenomika egy új tudományterület, mely egy adott (mikro)környezetben élő közösség teljes genetikai anyagát dolgozza fel. A genomika egy szervezet teljes genetikai állományát határozza meg (pl. Human Genome Project, 2013). A környezetben együttműködő közösségek teljes génállománya, fajtól és egyedszámtól függetlenül a metagenom, míg egyetlen szervezeté vagy fajé a genom.

Legalaposabban a tengeri környezetet (Global Ocean Sampling Expedition, 2013) vizsgálták. Ugyanakkor a talaj metagenom diverzitása a legváltozatosabb, itt találjuk a legnagyobb egyedszámot is (VII.4. ábra).

Egy környezeti minta mikroorganizmusainak hagyományos vizsgálata laboratóriumban szaporított, tiszta kultúrákra alapo. környezetben élő mikroorganizmusok nagy része vagy nem szaporítható, vagy az izolálás során, mint minor komponens elvész, ami gátat szab a teljes(ebb) megismerésnek. A metagenomika elsősorban a közösség funkcionális (elsősorban lebontó) potenciáljára vonatkozóan szolgáltat információt.

25.1. ábra - VII.4. ábra A különböző élőhelyek becsült össz-egyedszáma



26. fejezet - Nukleinsavak kinyerése környezeti mintából

Molekuláris ökológiai tanulmányok szerint (Handelsman, 2004) a hagyományos szaporítási technikákkal a mikrobiális sokféleségnek legfeljebb 1%-át nyerhetjük vissza, noha pl. talajban akár több, mint 10 000 különböző faj is jelen lehet (Torsvik, 1996). Pace és munkatársai (Pace, 1980) úttörő szerepet játszottak a metagenom környezeti mintákból történő kinyerésének kifejlesztésében. A módszer lényege, hogy különböző (a közegtől függő) extrakciós módszerrel kinyert nukleinsavak egyvelegét enzimatikusan hasították, a keletkező fragmenteket egyenként vektorba beépítették, majd *Escherichia coli* törzsben klónozták, ami azt jelenti, hogy a rekombináns *E. coli* sejteket szaporítása során a sejtekbe bejuttatott fragmentekről megtörtént a transzkripció (a DNS-en kódolt információ átírása riboszómális RNS-ekre). A nagy mennyiségben klónozott rRNS-eket molekuláris biológiai eszközökkel vizsgálni tudták, ennek segítségével meghatározták a fragmentek nukleinsavsorrendjét és ebből igyekeztek azonosítani a kódolt információt. Ennek az új módszernek abban van óriási jelentősége, hogy a mintából kinyert nukleinsavak között olyan mikroorganizmusok genetikai anyaga is megtalálható, melyeket eddig a szaporíthatóság korlátai miatt nem ismertünk (Head, 1998). Ugyanakkor továbbra is fennáll a minor komponensek genomjának kihigulásának és elvesztésének kockázata. A közösség megismerésén túl gyakorlati haszna lehet nukleinsav fragmentjeik vizsgálatának, ugyanis olyan enzimeket kódolhatnak, melyek biotechnológiai hasznosítására igény lehet (pl. lebontó enzimek).

A nukleinsavak kinyerésére mátrix gazdag (talaj, üledék) környezeti mintából kétféle extrakciós módszert dolgoztak ki:

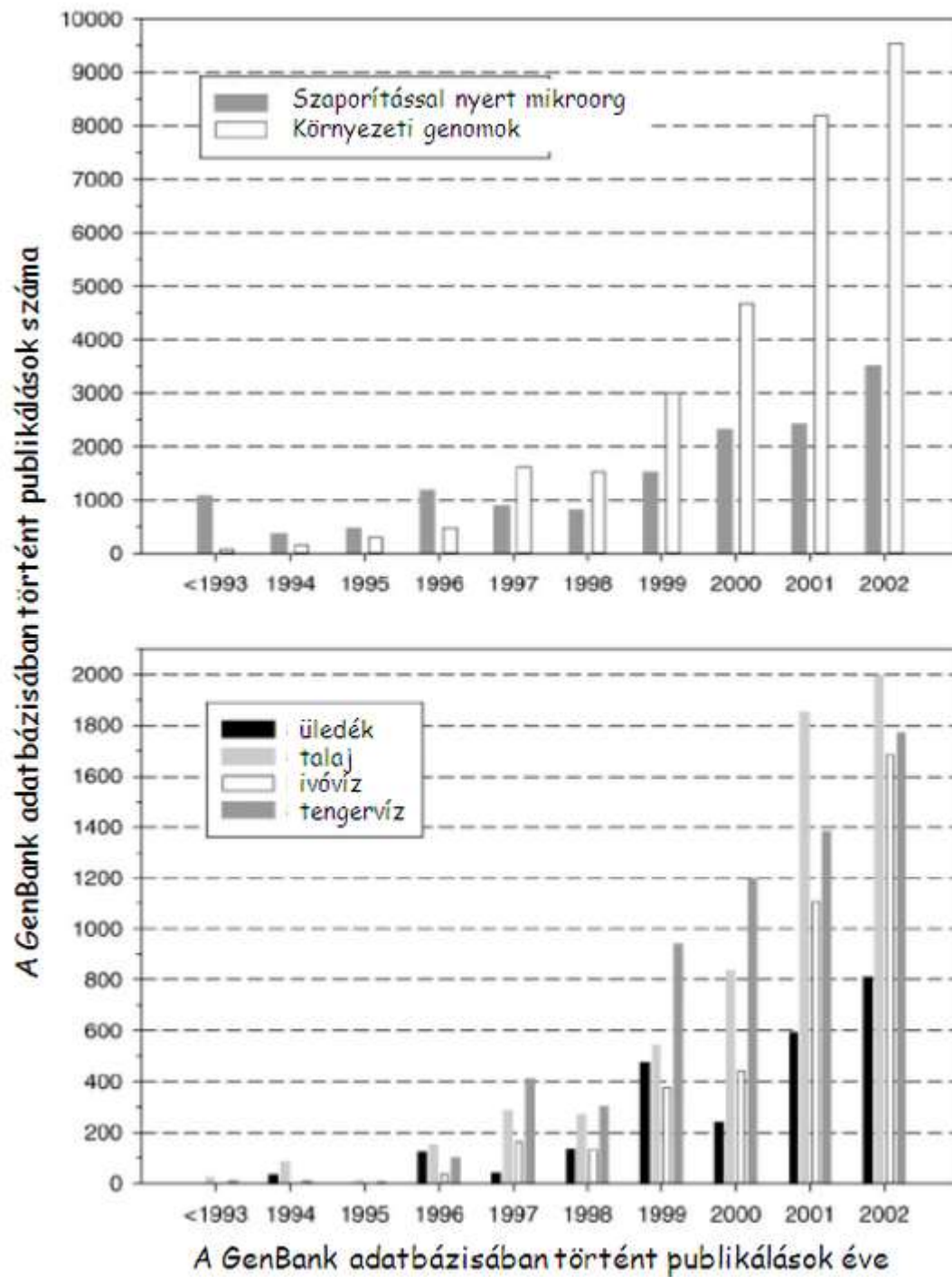
1. Közvetlen módszer: a nukleinsavakat közvetlen extraháljuk a környezeti mintából, nincs egyéb előzetes kezelés. Magas hőmérsékletet, erős detergenst, mechanikai törést vagy fagyasztás-olvasztás módszert alkalmazhatunk, hogy a mintában lévő sejtek membránjának integritását megbontsuk (sejtfeltárás). Ezt a DNS többlépcsős tisztítása követi. Ezzel a módszerrel sok rövid DNS darabot nyerünk. Jobban reprezentálja a minta valós mikrobiális sokféleségét, mint a közvetett módszer.
2. Közvetett módszer: először az ép sejteket elválasztjuk kíméletesen (hogy életben maradjanak!) a közegtől, utána legtöbbször felszaporítjuk a sejteket megfelelő tápközegben (ha szaporítható). A felszaporított sejtekből extraháljuk a nukleinsavakat (a sejtek felszaporításának abban van jelentősége, hogy kellő mennyiségű nukleinsav legyen a további vizsgálatokhoz, ugyanakkor a szaporításhoz használt tápközegek szelektivitása fajok elvesztéséhez vezethet). Tiszta, nagyon jó integritású (hosszú) nukleinsav fragmentek nyerhetők.

Attól függően, hogy mi a vizsgálatunk célja használjuk a két módszer egyikét, pl. egy egyedi enzimet kódoló gén kinyeréséhez alkalmazható az első megoldás, míg katabolikus utak enzimeit kódoló géncsoportok izolálásához célszerű a közvetett módszert használni.

A talaj, noha tudományos szempontból megfelelő közeg a mikrobiális sokféleség vizsgálatára, komoly hátránya, hogy a nukleinsavak közvetlen módszerrel történő kinyerése során huminsavak is extrahálódnak, melyek gátolják a DNS sokszorosításában szerepet játszó polimeráz enzimek aktivitását.

Az 1990-es években jelenetek meg a nem szaporítás alapon kinyert környezeti genomok a NIH GenBank (National Institutes of Health, USA, évszám) adatbázisában (Rappé, 2003). Számuk a genom kinyerési technológiák fejlődésével az 1990-es évek végére ugrásszerűen megnőtt (VII.5. ábra).

26.1. ábra - VII.5. ábra A környezeti mintákból szelektált mikroorganizmusok publikálása a NIH GenBank adatbázisában 1994 után ugrásszerűen megnőtt. A változás oka, hogy egyre korszerűbb módszerekkel egyre több és többféle mikroorganizmus azonosítására nyílt lehetőség (Rappé, 2003)



27. fejezet - Metagenom analízis

A genetikai anyag önmagában nem elegendő a mikrobiális környezet megismeréséhez, azt is meg kell vizsgálni, hogy milyen hasznos tulajdonságot hordoznak, milyen funkcionális fehérjék, egyéb bioaktív molekulák vannak, és e fehérjékhez, egyéb sejt által termelt anyagokhoz hogyan juthatunk hozzá.

Az a felismerés, hogy a környezetben élő mikroorganizmusok többsége nem szaporítható hagyományos módszerekkel, ösztönzőleg hatott a metagenomika fejlődésére.

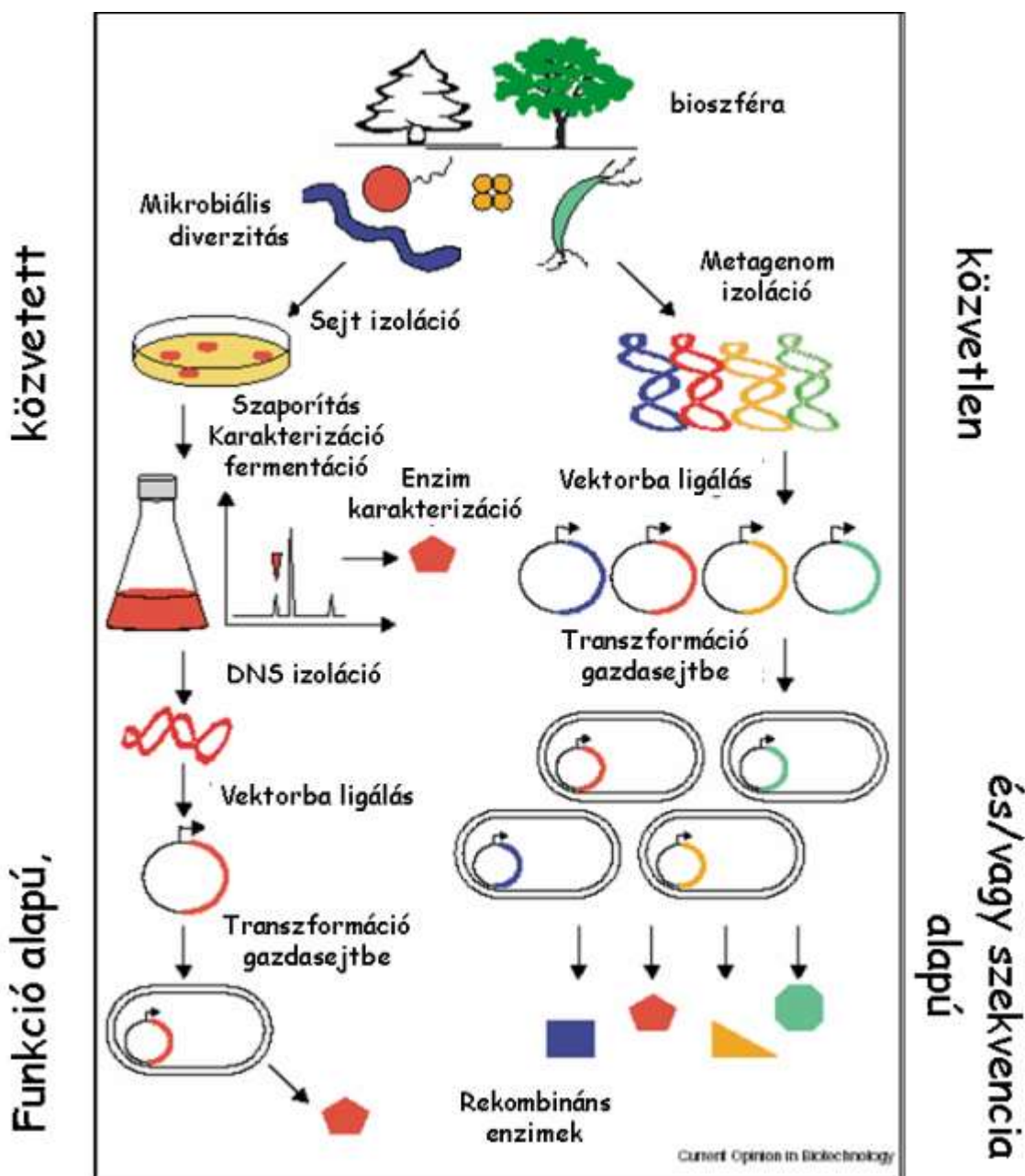
A környezeti mintából (a mikroorganizmusok szaporítása nélkül) kinyert genom funkcionális megismerésére kétféle módszert fejlesztettek (VII.6. ábra):

1. Funkció alapú analízis, melynek segítségével a kifejeződő tulajdonságokat keressük, vizsgáljuk. Szelektív a teljes hosszúságú génekre és a funkcionális géntermékekre. Hátránya, hogy erősen függ a gének kifejeződése a gazda sejt tulajdonságaitól, enzimmészletétől és a körülményektől is.
2. Szekvencia alapú analízis, melyben a génkönyvtárat egyedi szekvenciák keresésével hozzák létre. Előnye, hogy nem gazdasejt függő. Hátránya, hogy nem szelektív a teljes (ép) génekre.

Mind a funkció alapú, mind a szekvencia alapú analízisnek vannak előnyei és hátrányai (Lorenz, 2002). A metagenom kinyerése a vizsgált mintából rengeteg hosszabb/rövidebb nukleinsav láncot eredményez, melyek egy részéről sikerül információt nyernünk (milyen enzimet, egyéb fehérjét kódol az adott szakasz), másokról nem derül ki mi a feladatuk.

A mikrobiális diverzitás felméréséhez, a mikrobák azonosításához gyakran használnak egy, a mikroorganizmusokban elterjedten előforduló riboszómális RNS-t kódoló gént (prokariótákban a 16S rRNS), melynek szekvenciája nagyrészt konzervált. Az egyes fajok között néhány nukleotid eltérés van csupán, de ez fajmeghatározó bélyeg, és ez teszi lehetővé, hogy azonosítsuk a fajokat (ám hiába van tiszta, azonosított szekvenciánk, ha az adatbázisban (génbank) nem találunk azzal statisztikailag azonos ismert mikroorganizmushoz tartozó szekvenciát. (Ezek a vizsgálati eredmények világítottak először rá, hogy valóban sokkal több faj létezik, mint amennyit szaporítani tudunk).

27.1. ábra - VII.6. ábra Metagenom közvetett és közvetlen kinyerése környezeti mintából. A kinyert nukleinsavakból nyert fragmentek funkcionális illetve szekvencia alapú vizsgálata (Lorenz, 2002)



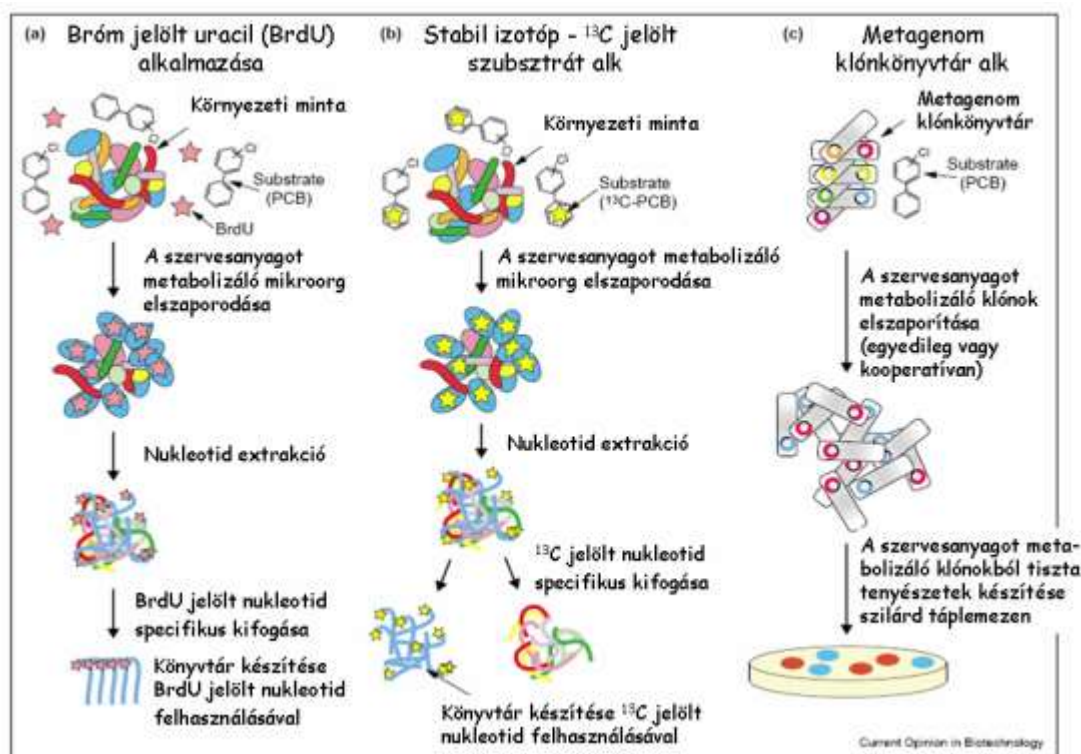
Enzimaktivitás kimutatása környezeti mintában Az előző fejezetben leírtuk, hogy a környezetben egyedül mikrobák, vagy közösségek, képesek / felelősek a szennyezőanyag bontásáért, de ezeket a sejteket nem mindig sikerül környezetből vett mintából kinyerni. Amikor egy környezeti mintában kifejezetten egy bizonyos funkciót szeretnénk megtalálni, egy bizonyos enzim aktivitását kimutatni több megközelítés lehetséges (Schloss, 2003), melyek közül csak néhányat említünk (VII.7. ábra):

1. A vizsgálati közegbe a lebontandó anyag mellett brómmal jelölt uracilt juttatunk, mely a metabolikusan aktív sejtek által szintetizált RNS-be épül be, ezek közül is azokban lesz legnagyobb mennyiségben kimutatható, melyek a legintenzívebb anyagcserét folytatják (a bróm jelölés segítségével a jelölt uracilt tartalmazó RNS-k szelektíven kifoghatóak a többi nukleinsav szál közül).
2. Izotóp (^{13}C) jelölt szubsztrátot alkalmazunk a vizsgálandó közegben, melyet a metabolikusan aktív sejtek hasznosítanak, és így (szaporodásuk során) saját szervesanyagaikba beépítenek. Az izotóp jelenléte a sejtekben megfelelő mérési módszerrel kimutatható.

A környezeti mintából közvetlen módszerrel DNS fragmenteket nyerünk, melyeket vektorokba építve, majd pl. *E. coli* sejtekbe juttatva, a keresett enzim szubsztrátját tartalmazó szelektív táptalajon azok a sejtek fognak szaporodni, melyek azt a vektort hordozzák, melybe a szubsztrát bontásáért felelős géneket építettük be. Ennek

a DNS alapú módszerek hátránya, hogy nem tesz különbséget élő és holt szervezetek nukleinsavai között, így ha csak a metabolikusan aktív sejt DNS-ét akarjuk kihalászni, akkor ez a megoldás hibát okozhat. A mRNA jelenlét csak élő, és aktív anyageserét folytató sejtekre jellemző, így ennek kihalászása a szennyezőanyagot bontó faj(ok) megtalálásához előnyösebb.

27.2. ábra - VII.7. ábra Egy bizonyos vegyi anyag átalakításáért felelős enzim(ek), illetve az azokat kódoló gének szelektálása környezeti mintából (Schloss, 2003)



Miért kellene új megoldások a környezetben előforduló mikrobiális potenciál hasznosításához?

Számos xenobiotikumokat bontani képes természetben előforduló mikroorganizmussal találkozhatunk, ezek biotechnológiai alkalmazása mégis csak lassan halad. Ennek okai:

1. Nincs olyan egyedi mikroorganizmus, mely képes minden vegyi anyagot bontani
2. Gyakran lassú a biodegradáció
3. Összetett szennyezettség esetén, hiába képes bontani egy vagy akár többféle komponenst az adott mikroorganizmus vagy közösségük, ha olyan vegyület van jelen, mely gátolja a sejtek aktivitását
4. A nem poláros komponensek szorbeálódnak a talaj vagy üledék részecskéihez, és ezáltal nem lesznek hozzáférhetőek a biológiai rendszer számára
5. Nagy koncentrációban a szennyezőanyag gátolhatja a sejtek metabolikus aktivitását.

28. fejezet - Baktériumok tervezése bioremediációs célokra

A fent említett problémák kiküszöbölésére alkalmazhatunk fizikai vagy kémiai módszereket; pl. felületaktív anyagok adagolásával javítható a biológiai hozzáférhetőség, a közeg „hígítása” nem szennyezett közeggel csökkentheti az egységnyi térfogatra jutó vegyi anyag koncentrációt. Abban az esetben, ha a szennyezőanyag bontása nagyon lassú vagy nem történik meg az adott környezetben, megoldást jelenthet, ha genetikailag módosított törzseket hozunk létre és alkalmazunk az adott feladatra (pl. horizontális géntranszfer plazmidok segítségével; génmódosítással jobb metabolikus tulajdonságokkal bíró törzsek létrehozása). Az ilyen törzseket csak szigorúan ellenőrzött körülmények között alkalmazhatjuk a biodegradációhoz, (Timmis, 1999).

Lehetőségek a biodegradáció javítására:

1. Az adott lebontó enzimek szubsztrát spektrumának bővítése;
2. A lebontásban részvevő törzsek genetikai stabilitásának és lebontó aktivitásának növelése;
3. A lebontásban résztvevő enzimek működésének összehangolása, hogy ne halmozódjon fel közti termék;
4. Az olyan nem produktív utak elkerülése/kiiktatása, melyekben toxikus vagy nagyon reaktív melléktermék keletkezik;
5. Új metabolikus út létrehozása;
6. Hidrofób szennyezőanyagokhoz való hozzáférés javítása

A biodegradáció javítására alkalmazható géntechnikák

1. megoldás (melyhez nem szükséges génmódosítás) lehet, amikor a hiányosan működő konzorciumhoz hozzáadunk egy új tagot, melynek kulcsfontosságú szerepe lesz a teljes elbontásban. Ennek feltétele, hogy a meglévő konzorcium befogadja az új tagot, és az új mikroba be tudjon illeszkedni;
2. Adaptáció során a természetes géntranszfer kihasználása (in vivo megoldás). Ez a lehetőség azért működik, mert számos lebontási útvonal enzime plazmidon kódolt, ami képes egyik mikrobából a másikba átjutni külső (emberi) beavatkozás nélkül is (ez azonban nem mindig működik, széles gazdaspektrumú plazmid szükséges hozzá, de nem mindig marad fenn stabilan az új gazdában az átjutott plazmid)
3. Irányított géntranszfer, amihez használhatunk természetes vagy mesterséges plazmidokat mint vektort. A szükséges információt hordozó újonnan beépített gének stabil fennmaradása, kifejeződése érdekében azokat a recipiens (új tulajdonságot/funkciót kapó) sejt kromoszómájába is beépíthetjük.

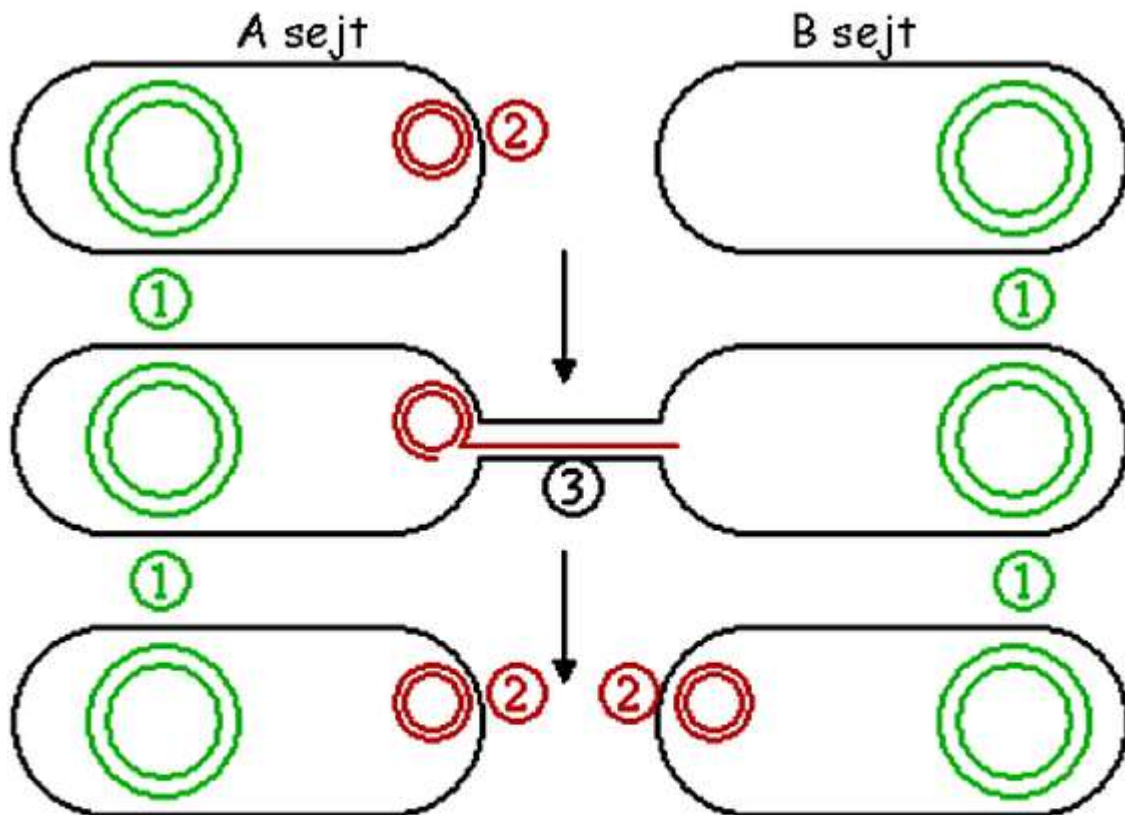
1. Géntranszfer plazmid segítségével

Baktériumoknál megfigyelhető, hogy genetikai információt képesek átadni egymásnak, és ez akár nem rokon fajok között is megtörténik. A genetikai információ gyakran plazmidok segítségével jut át egyik sejtől a másikba (VII.8. ábra). Ez a folyamat természetes körülmények között gyakori a mikroorganizmusok körében. A kutatók ezt felismerve kezdtek plazmidokat felhasználni genetikai információ sejtekbe juttatására.

Előfordul, hogy egy sejt lebontó aktivitását egyetlen enzim biztosításával javítani lehet, ekkor felhasználható a plazmid közvetítette géntranszfer. Egy plazmidba (mely transzformációval, esetleg konjugációval juttatható be a módosítani kívánt sejtbe) beépítjük az adott enzimet kódoló gént, majd transzformáció vagy konjugáció útján juttatjuk a sejtbe (VII.8. ábra). A sejtbe jutott információ ezután a sejtben fennmarad és kifejeződik, azaz megtörténik az enzimszintézis, amivel az adott sejt lebontó aktivitása nő.

28.1. ábra - VII.8. ábra Genetikai információ átvitele egyik sejtől a másikba konjugáció útján; a két sejt közötti közvetlen kapcsolat révén jut át az információ a, Két, saját kromoszómális DNS-sel rendelkező baktériumsejt (A és B) a konjugáció előtt. Az A sejtnek van egy specifikus tulajdonságokkal bíró plazmidja is. b, A konjugáció

alatt, egy plazmahídon (piluson) keresztül az A-ban átíródó lineáris plazmid másolat átjut a fogadó (recipiens) B sejtbe. c, A két baktérium sejt között a konjugáció után a pilus kapcsolat megszűnik. A B sejt újonnan szerzett plazmidja is felveszi aktív formáját

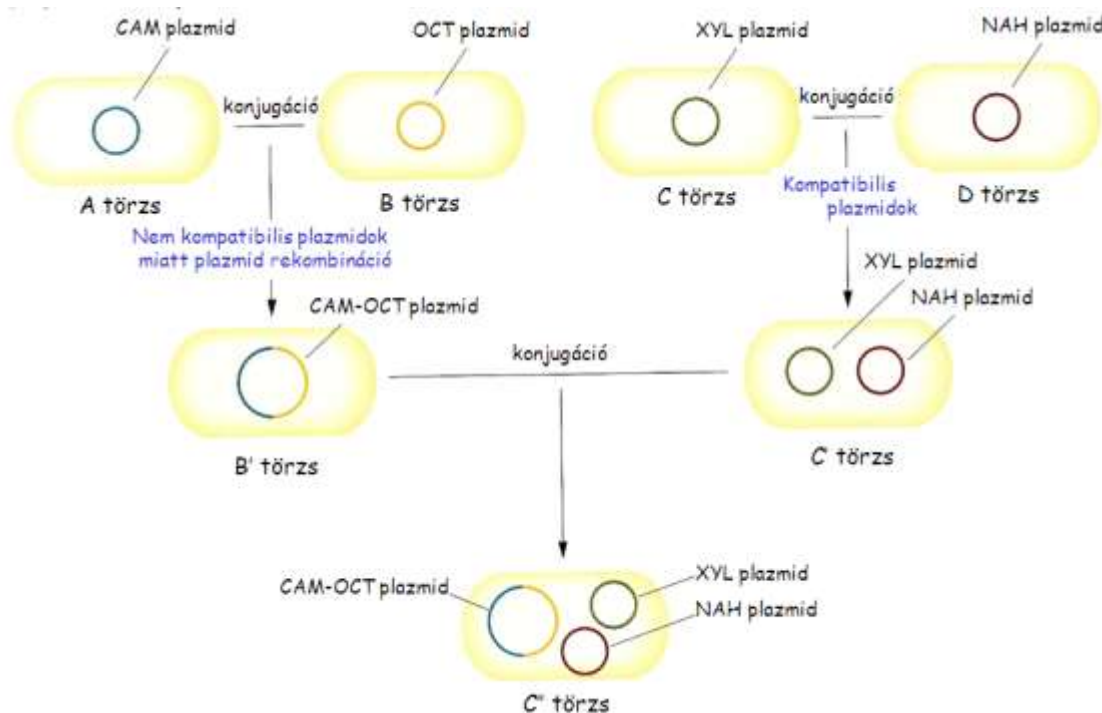


1. Kromoszóma
2. Plazmid
3. Pilus

Az első sikeresen működő „szuperbacit” japánok alkották meg az 1970-es években (Chakrabarty, 1976). Chakrabarty és munkatársai egy szénhidrogénnel szennyezett terület kezelésére módosítottak sejteket, a genetikai információt a fent említett konjugációval juttatták át egyik sejtől a másikba (VII.9. ábra). Összesen 4 féle komponens lebontására tették képessé szuperbaktériumukat, melyhez 4 anyagszállítási útvonalat kellett végül egy baktérium törzsbe csoportosítani. Először 4 különböző plazmidot próbáltak egy sejtbe beépíteni és szinkronban működtetni, de ez nem sikerült, mert bizonyos plazmidok egymással nem kompatibilisek, így együtt nem képesek egy sejtben fennmaradni. Ennek kiküszöbölésére megoldható több plazmid egy nagy plazmiddá történő „összeragasztása” funkcióvesztés nélkül. Később rájöttek, hogy mely plazmidok kompatibilisek, és egymás mellett is fennmaradnak a sejtekben, így már megoldható volt több lebontó enzimrendszer bejuttatása egy törzsbe. Ha egyféle sejttel tudunk dolgozni annak további előnye, hogy a környezeti paramétereket csak egyféle sejthez kell igazítani, könnyebb tehát optimális feltételeket biztosítani a biodegradációhoz.

28.2. ábra - VII.9. ábra Szuperbaktérium létrehozása konjugációval (Chakrabarty, 1976) Négyféle plazmid hordoz egy-egy katabolikus lebontási útvonalakban résztvevő enzimrendszert négyféle baktérium törzsben. Az egymással nem kompatibilis plazmidok egyberagasztásával fennmaradnak a kódolt információk egy nagy plazmidot

létrehozva. A kompatibilis plazmidok egyszerű konjugációval bejuttathatók és együtt is aktívan fennmaradnak egy baktérium törzsben



2. Új baktérium törzsek létrehozása génmódosítással

Egyes lebontási útvonalakon az átalakítási lépéseket katalizáló enzimek sebessége eltérő lehet, ami a biodegradáció lassulásához, leállásához vezet.

Kometabolizmus esetén a bontandó vegyi anyag nem indítja el az kapcsolódó energiatermeléshez szükséges enzimek szintézisét, aminek az az eredménye, hogy a kometabolikus bontás leáll. A gyakorlatban úgy oldják meg ezt a problémát (pl. metanotrófok monooxygenáz enzimének kihasználása céljából metánt adagolnak), hogy a sejtek számára energiaforrást biztosítanak (VI. fejezet). Ha a lebontásban szerepet játszó mikroorganizmust genetikailag úgy módosítjuk, hogy a bontandó vegyi anyagot energiaforrásként elfogadja, akkor nem kell a bioremediációhoz energiaforrást biztosítani, és felgyorsul a biodegradáció.

A triklór-etilén (TCE) széles körben használt oldószer. Perzisztens talaj és talajvíz szennyező anyag. Potenciális karcinogén. Gyakran még toxikusabb vegyületté vinil-kloriddá alakul anaerob talajbaktériumok aktivitásának köszönhetően (enzimatisz redukív dehalogénezés). A természetben előforduló bizonytalan kimenetelű bontási reakciók helyett alkalmazhatunk olyan génmódosított baktériumokat, melyek segítségével a TCE teljes bontását biztosíthatjuk. A génmódosításhoz egy megfelelő jelölt az aromás vegyületeket bontó *Pseudomonas putida*, mely képes a TCE-t is bontani. A TCE átalakításáért felelős enzim a toluol dioxigenáz (eredeti funkciója a toluol oxidációja) szintéziséért 4 gén felelős (Glick, 2010). A *Pseudomonas putida* érzékeny a TCE-re, így könnyen inaktiválódik, vagy elpusztul. A toluol dioxigenázt kódoló 4 gént kivágták a *P. putida* kromoszómájából, és *Escherichia coli* kromoszómájába vitték át. TCE jelenlétében ezek a gének kifejeződtek *E. coli*-ban is, tehát az enzim szintézise megtörtént, és ártalmatlan anyaggá alakította a TCE-t (VII.10. ábra). Kezdeti hatékonysága elmaradt a *P. putida*-étól, de sokkal hosszabb ideig aktív maradt, mert ellentétben a *P. putida*-val, az *E. coli* nem érzékeny TCE-re.

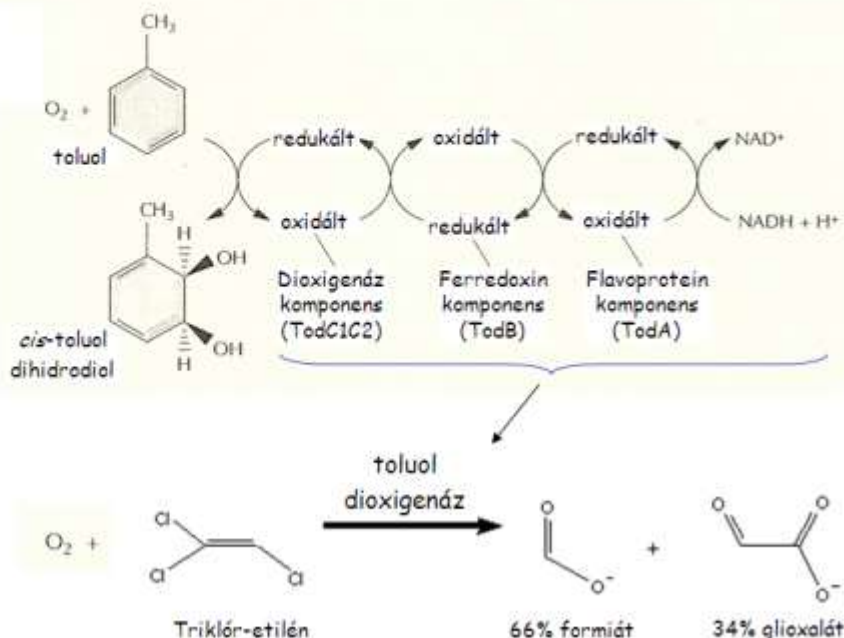
A TCE bontás másik megoldásaként említhetjük azt az esetet, amikor a toluol dioxigenázzal rendelkező *P. putida* törzsbe bifénil dioxigenáz enzimét kódoló gént juttattak be. Az így létrehozott törzs ellenállóbb volt a TCE-vel szemben, sőt sokkal több szubsztlátot volt képes átalakítani a két dioxigenáz segítségével.

28.3. ábra - VII.10. ábra A toluol bontásáért felelős toluol-dioxigenáz enzim képes a TCE oxidációját is katalizálni A toluol-dioxigenáz enzimkomplex szintéziséért felelős 4 gént *E. coli*-ba építették be (Glick, 2010)

E. coli-ban egy erős promóter mögé építették a toluol dioxigenáz enzim szintéziséért felelős géneket (*todC1*, *todC2*, *todB*, *todA*):



*P. putidá*ban a toluol oxidálásért felelős enzimkomplex:



Mikroorganizmusok genetikai módosítására sokféle lehetőség áll rendelkezésünkre (ebből mutattunk be néhányat). Az új tulajdonságok bevitelénél fontos, hogy ne borítsuk fel a mikroorganizmus alapvető életfunkcióit. Két (esetleg több) alternatív lebontási útvonal is aktív lehet egy törzsben, de pl. egyszerre orto-hasítási és meta-hasítási (dioxigenázok) útvonal nem működőképes, mert „összeakad” a két lebontási útvonal, és a sejt számára bonthatatlan köztitermékkel be is fejeződik a lebontás, és a sejtek anyagcseréje leáll, el is pusztulhatnak. A génmódosított törzseket természetesen nem lehet kijuttatni a természetbe, használatuk kizárólag ellenőrzött körülmények között, bioreaktorokban lehetséges.

Önellenőrző feladatok:

1. Ismerjük-e a környezetünkben élő összes mikroorganizmus fajt?
2. Mennyi a jelenleg ismert és a becsült baktérium fajok száma a Földön?
3. Miért fontos, hogy minél több, a környezetünkben rejtőzködő mikroorganizmust megismerjünk?
4. Hogyan nyerhető ki mikroorganizmus, vagy annak DNS-e egy környezeti mintából?
5. Mivel foglalkozik a metagenomika?
6. Specifikus enzim illetve aktivitása hogyan mutatható ki környezeti mintából?
7. A biodegradáció elősegítésére milyen megoldások lehetségesek?
8. Milyen géntechnológiai eszközök segíthetik új baktérium törzsek létrehozását?

Felhasznált irodalom Amann, R.I.; Ludwig, W.; Schleifer, K.-H. (1995) Phylogenetic identification and in-situ detection of individual microbial cells without cultivation. Microbiol. Rev., 59, 143–169 Chakrabarty A.M. (1976) Plasmids in Pseudomonas. Ann. Rev. Genet. 10: 7–30 Glick, B. R.; Pasternak, J. J.; Patten, C. L. (2010) Molecular biotechnology : principles and applications of recombinant DNA 4th ed. Washington, DC, ASM

Press Global Ocean Sampling Expedition <http://www.jcvi.org/cms/research/projects/gos> letöltés: 2013. április 25. Handelsman, J. (2004) Metagenomics: Application of Genomics to Uncultured Microorganisms. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 68(4): 669–685 Head, I.M.; Saunders, J.R.; Pickup, R.W. (1998) Microbial Evolution, Diversity, and Ecology: A Decade of Ribosomal RNA Analysis of Uncultivated Microorganisms. *Microbiol. Ecol.* 35:1–21 Hugenholtz, P. and Tyson, G.W. (2008) Metagenomics. 455: 481–483 Human Genom Project <http://www.genome.gov/> letöltés: 2013. április 25. Lorenz, P.; Liebeton, K.; Niehaus, F.; Eck, J. (2002) Screening for novel enzymes for biocatalytic processes: accessing the metagenome as a resource of novel functional sequence space. *Curr. Op. Biotechnol.* 13: 572–577 Márialigeti K. (2008) A nemtenyésztéses diverzitáselemző molekuláris eljárások haszna a környezeti bakteriológiában. MTA Doktori értekezés. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Biológiai Intézet, Mikrobiológiai Tanszék, Budapest Pace, N.R.; Olsen, G. J.; Woese C. R. (1986) Ribosomal RNA phylogeny and the primary lines of evolutionary descent. *Cell* 45(3): 325–326 Rappé, M.S. and Giovannoni S.J. (2003) The uncultured microbial majority. *Annu. Rev. Microbiol.* 57: 369–94 Schloss, P.D. and Handelsman, J. (2003) Biotechnological prospects from metagenomics. *Curr. Op. Biotechnol.* 14: 303–310 Timmis, K.N. and Pieper D.H. (1999) Bacteria designed for bioremediation. *Trends in Biotechnol.* 17(5): 201–204 Torsvik, V., (1996) Total bacterial diversity in soil and sediment communities - a review. *J. Ind. Microbiol.* 17: 170–178 Whitman, W.B.; Coleman, D.C.; Wiebe, W.J. (1998) Prokaryotes: The unseen majority. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95: 6578–6583

VIII. rész - Fitoremediáció

Tartalom

29. Fitoremediáció környezetvédelmi alkalmazása	117
30. A fitoextrakció alkalmazása	119
31. Fitoremediációs eljárás	122

29. fejezet - Fitoremediáció környezetvédelmi alkalmazása

Régi felismerés, hogy a növények képesek toxikus anyagokat (fémeket káros hatású szerves vegyületeket) felvenni a vizekből és a talajból. A remediációs technológiákkal az előző fejezetekben már foglalkoztunk, és ott említésre került a növényekkel történő bioremediálás lehetősége is, azonban részletesebben ez a fejezet foglalkozik ezzel a kérdéssel (Baker et al, 1994; Dushenkov et al., 1997; Raskin és Ensley, 2000; Simon, 2004).

A felismerést és technológiákban történő felhasználás lehetőségét azoknak a növényeknek köszönhetjük, amelyek a szennyezett területeken nemhogy elpusztulnának, hanem bizonyos adaptációs idő után képesek szaporodni, valamint a toxikus fémek és szerves szennyezők mennyiségét mérhetően és bizonyíthatóan csökkenteni. Az utóbbi években elvégzett vizsgálatok és az alkalmazott technológiák egyértelműen bizonyítják, hogy a talaj ill. a szennyvíz szennyezőanyag tartalma csökkenthető a növények életműködésének eredményeképpen.

A fitoremediáció során a természetben előforduló vagy génsebészeti úton módosított növények segítségével csökkentjük a talaj, ill. a szennyvíz szennyezőanyag tartalmát. A fitoremedáción belül megkülönböztetünk fitodegradációt, a fitostabilizációt, a fitofiltrációt, fitoextrakciót és fitovolatilizációt (Gruiz, 1999; Simon, 1999; Lakatos, 2000; Berti és Cunningham, 2000; Lakatos et al. 2008, Feigl et al., 2010). A természetes növények közül kiszelektált alkalmas fajokon kívül géntechnikákkal módosított növényekkel is próbálkoznak kutatási szinten (Guerinot, 2000).

A fitodegradáció során a növények egyes fajai, és a növények gyökerének rizoflóráját alkotó mikroorganizmusok képesek enzimatisz folyamatokban a veszélyes szerves szennyezőanyagokat átalakítani és a szerves szennyező anyagokat ártalmatlan molekulákká (pl. vízzé, szén-dioxiddá) lebontani, például,

1. a cukorrépa a nitroglicerint,
2. a nyárfa gyökérzete a triklór-etilén bontására képes.
3. A higany-rezisztens transzgénikus (genetikailag módosított) *Arabidopsis thaliana* (lúdfű) növény a higanyt a talajból a légkörbe párologtatja el, lassan csökkentve ezzel a talaj higany szennyezettségét.

A fitostabilizáció során toxikus fémekkel szemben toleráns növények segítségével lehet megakadályozni, hogy a szennyezett talajból a fémek a talajvízbe vagy a levegőbe jussanak. Kedvező jelenség továbbá a kémiai átalakulások (oxidáció ill. redukció, stb.) révén történő fitotoxicitás csökkentés a talaj redoxpotenciál változásának és a mikroorganizmusok működése következtében (Berti és Cunningham, 1994, 2000; Lakatos et al., 2000; Molnár et al., 2005).

A fitostabilizáció során a toxikus fémek talajban történő mozgását, vándorlását növénytakaróval gátoljuk meg. Egyes fém-toleráns növények (pl. fűfélék) segítségével a talajba került fémek mobilitása csökkenthető, ezáltal megakadályozható azok talajvízbe vagy felszíni vízbe való oldódása, illetve légkörbe jutása. A fitostabilizációt gyakran kémiai stabilizációval kombinálva alkalmazzák, ezzel jobb lehetőséget biztosítanak a biológiai stabilizációt végző növények növekedése számára (Gruiz, 1999b; Feigl et al., 2010).

A fitofiltráció során a növények a víz alatti szárukon (vízi növények) megtelepedett élőbevonat ill. a gyökereik (mind vízi, mind szárazföldi növények) és a gyökereiken megtelepedett mikroflóra segítségével kötik meg és halmozzák fel, vagy csapják ki a szennyezett vizekből a szerves szennyezőket és nehézfémeket (Dushenkov és Kapulnik, 2000, Lakatos et al., 2011). Ebben a biofiltrációs folyamatban a növény víz alatti szára is aktív működéssel jellemezhető, de a főszerepet a mikroorganizmusok (az algák, a gombák és a baktériumok) játsszák. A vízi jácint (*Eichhornia crassipes*), a békalencse (*Lemna minor*) és a kolokán (*Statice aloides*) többféle vízben oldott fém-ion eltávolítására képes.

A fitofiltráció egyik formája a rizofiltráció, amikor csak a növény gyökerének vagy a rajta megtelepedett mikroorganizmusoknak van szerepe a remediálásban. A szarepta mustár (*Brassica juncea*) és a napraforgó (*Helianthus annuus*) (VIII.1. kép) gyökerével képes lényeges mértékben lecsökkenteni a szennyvizek és a talaj Cr⁶⁺-, mangán-, kadmium-, nikkell- és réz-tartalmát.

29.1. ábra - VIII.1. ábra a. Szarepta mustár (*Brassica juncea*) b. Napraforgó (*Helianthus annuus*)



Fitoeextrakció során különleges, a fémek hiperakkumulációjára képes növényeket alkalmazunk a nehézfémekkel szennyezett talajok és szennyvizek kezelésére. Ebben az esetben fém-akkumuláló növényekkel vonjuk ki a nehézfémeket a talajból és a szennyvízből. Lényeges, hogy a talajban ill. a szennyvízben levő nehézfém a növény könnyen betakarítható föld vagy víz feletti szerveibe, illetve gyökerébe helyeződjön át és dúsuljon fel, hogy az eltávolítható és további kezelésnek alávethető legyen (Simon et al., 1998; Simon, 1999; Blaylock és Huang, 2000; Csátrai et al. 2009).

30. fejezet - A fitoextrakció alkalmazása

Az alapötlet, hogy fémakkumuláló növényeket alkalmazni lehet a szennyezett talajok és szennyvizek tisztításra, már az 1960-as évek elején ismert volt, de a fitoextrakciós kutatások Európában csak az elmúlt évtizedekben kerültek ismét előtérbe és váltak intenzívvé. Érdekes azonban az éveket visszapörgetni és rövid áttekintést adni a fontosabb kutatási eseményekről (Raskin Ensley, 2000, Lakatos és Tóth 2001).

1. 1885-ben Baumann 1% (10000 mikrog/g) cinket mért a *Viola calaminaria* és a tarsóka (*Thlaspi calaminare*) növényekben Achenben (Németországban).
2. Prat fedezte fel 1934-ben egy rézbánya közelében, hogy a vörös mécsvirág (*Melandrium rubrum*) növények nagy mennyiségű réz tolerálására és felvételére képesek.
3. Az 1930-as években Beath és munkatársai az USA nyugati területén leírták, hogy a csüdfű (*Astragalus*) fajok nikkal hiperakkumulációjára képesek.
4. 1984-ben Gambi és Minguzzi felfedezik, hogy egy ternye faj, az *Alyssum bertolonii* nagy mennyiségű nikkal felvételére képes a toszkánai serpentin talajból.
5. 1977-ben Brooks és munkatársai közleményükben először használták a „hiperakkumuláció” fogalmat (Brooks et al., 1977).

Elsősorban érclelőhelyek közelében, nehézfémekben gazdag ún. metallifer vagy serpentin talajokon találhatók olyan „öshonos” növényfajok, melyek igen nagy mennyiségben képesek cinket, nikkelt, kadmiumot, ólmot, mangánt, rezt és kobaltot felhalmozni föld feletti szerveikben (Brooks, 1998).

Hiperakkumulációról akkor beszélhetünk, ha a növény adott szervében a fémkoncentráció meghaladja az 1000 mg/kg növényi szárazanyag tömegre számított értékét, a növény tehát jóval nagyobb mennyiségben veszi fel az adott elemet, mint az annak talajbéli koncentrációjából következne (Reeves, 1992). A hiperakkumuláció kritériuma nehézfémeként változik, a fémakkumuláció pedig fajspecifikus, mint azt a következő táblázat (VIII.1. táblázat) szemlélteti:

VIII.1. táblázat. A fém hiperakkumuláció koncentráció kritériumai hiperakkumulációra képes növényfajokban (Baker et al., 1994, valamint Brooks, 1998 nyomán)

Toxikus fém	Koncentráció kritérium (% a levél szárazanyag tömegében)	Növényfajok száma	Család
Kadmium (Cd)	>0,01	1	<i>Brassicaceae</i>
Kobalt (Co)	>0,1	26	<i>Scrophulariaceae</i>
Réz (Cu)	>0,1	24	<i>Cyperaceae, Lamiaceae, Poaceae, Scrophulariaceae</i>
Mangán (Mn)	>1,0	11	<i>Apocynaceae, Cunoniaceae, Proteaceae</i>
Nikkel (Ni)	>0,1	290	<i>Brassicaceae, Cunoniaceae, Euphorbiaceae, Flacowrtiaceae, Violaceae</i>
Szelén (Se)	>0,1	19	<i>Fabaceae</i>
Cink (Zn)	>1,0	16	<i>Brassicaceae, Violaceae</i>

A mérsékelt égövben a hiperakkumulátor növények elsősorban a keresztesvirágúak (*Brassicaceae*), a trópusokon a kutyatejfélék (*Euphorbiaceae*) családjába tartoznak. Lágyszárú növényként, cserjeként és faként fordulnak elő. A felfedezett hiperakkumulátor növényfajok száma folyamatosan nő.

A toxikus fémeket tartalmazó növényi biomasszát összegyűjtik és ellenőrzött körülmények között feldolgozzák. A fém hiperakkumulációra képes vadon előforduló növényfajok nemzetségei (pl. *Thlaspi*, *Alyssum*, *Sebertia*) hajtásukban >0,01% Cd; >0,1% Co, Cu, Pb, Ni, valamint >1% Mn-t és Zn-et halmoznak fel. Mezőgazdasági haszonnövények (pl. kukorica, bab) hajtásukban 1% Pb akkumulációjára képesek a szennyezett talajból, a talaj EDTA-val történő kezelése után. (Reeves, 1988; Baker és Brooks, 1989, Baker et al., 1994).

Egyes tarsóka (*Thlaspi*) fajok például cinkben, kadmiumban, ólomban gazdag talajokból 3% (30 000 mg/kg) cinket, 0,1% (1000 mg/kg) kadmiumot és (8000 mg/kg) ólmot is képesek felvenni és akkumulálni hajtásukban. Hasonlóképpen egy ternye (*Alyssum*) faj nikkelben, krómban gazdag szerpentin talajokon Dél-Európában 2% (20000 mg/kg) nikkel akkumulációjára képes. A probléma viszont az, hogy ezek a növények nagyon lassan fejlődnek, sekélyen gyökereznek, kis biomasszát képeznek, leveleik a talaj közelében találhatók, így nehezen takaríthatók be. Toxikus fémekkel erősen szennyezett talajokon több évtizedig, illetve évszázadig kellene hiperakkumulátor vagy akkumulátor növényfajokat termesztetni ahhoz, hogy a talajt teljesen megtisztítsuk (Gruiz et al., 1998; Gruiz, 1999b).

A fitoextrakció során is alapkérdés, hogy

1. a termőtalajok milyen mértékben szennyezettek toxikus fémekkel,
2. milyen nehézfémeket kell eltávolítani, és
3. a fémek milyen kötési formában találhatók a talajokban.

A fitoextrakció elsősorban a mérsékelt (pl. rendszeres szennyvíziszap-kijuttatással) elszennyezett talajok kockázatának csökkentése céljából lehet eredményes, amikor nem törekszünk a talaj teljes megtisztítására, hanem az adott nehézfém koncentrációját csak a mezőgazdasági talajokra vagy más területhasználatokra (pl. ipari) kiszámított célérték eléréséig kívánjuk csökkenteni.

A növények fémakkumulációja a talajba juttatott kelátképző szerekkel elősegíthető és fokozható. Ezek a szerek a nehézfémek kötési formáit megváltoztatják és azokat mozgékonyabbá és könnyebben felvehetővé alakítják. A

legújabb kutatások eredményei alapján pl. az EDTA igen jelentős mértékben megnövelte a szennyezett talajon termesztett kukorica és borsó ólomfelvételét, és elősegítette az ólomnak a gyökerekből a hajtásba történő szállítását.

Hasonló jelenséget figyeltünk meg a krómmal mesterségesen elszennyezett talajon nevelt tesztnövényünk, a Brassicaceae (káposztafélék vagy keresztesvirágúak) családba tartozó komatsuna krómfelvétele esetén (Simon et al., 1998). A növény által akkumulált króm koncentrációja több nagyságrenddel megnőtt abban az esetben, ha a krómot szerves kelát (króm-pikolinát) formájában juttattuk a talajba.

A fitoextrakció során ki kell küszöbölni a fémakkumuláló növények növekedését gátló tényezőket: a talajt műtrágyázni, meszezni, öntözni, növényvédő-szerekkel kezelni kell, mert csak így érhetünk el nagy hozamot. Ez azonban további problémákat okozhat. A foszfátműtrágyák például oldhatatlan vegyületekké alakítják az ólmot, a meszezés a legtöbb nehézfém növénybeli felvételét csökkenti, az öntözéssel a toxikus fémek a talajvízbe mosódhatnak. A fitoextrakció hatékony kivitelezésében fontos szerepű a hiperakkumuláció a nagy hozam illetve a biomassza mellett.

Cinkkel szennyezett talajban például egy átlagos egynyári takarmánynövény hajtásának maximális hozama 25 t/ha. Egy nem hiperakkumulátor és nem fémtoleráns növény a hajtásában mindössze 500 mg/kg cinket képes felhalmozni, a fenti hozammal számolva tehát 12,5 kg/ha/év cink eltávolítására képes a talajból. Ezzel szemben egy hiperakkumulátor növény kis hozama (5 t/ha) ellenére 20000 mg/kg cinkfelvétel esetén már 100 t/ha/év cinket képes eltávolítani. Ez már lehetővé teszi a talaj hatékony és viszonylag gyors megtisztítását. A hiperakkumulátor növények alkalmazása mellett szól az a tény is, hogy a felvett nehézfémek kisebb növényi biomasszában koncentrálnak, mely könnyebben kezelhető (Simon, 1999).

A legkomolyabb megoldandó probléma ugyanis az, hogy a fitoextrakció során nagy tömegű, fémekkel enyhén szennyezett biomassza keletkezik, mely takarmányként nem hasznosítható. A fémeket tartalmazó biomassza tömegét égetéssel lehet csökkenteni. Az alacsony hőmérsékleten történő égetés után a hamuban 10–20%-ban jelenlévő fémeket kohósítás után már gazdaságosan ki lehet nyerni.

Termesztett növényeink között is találunk fémakkumuláló növényfajokat (hiperakkumulációról itt nem beszélhetünk), melyek főként a keresztesvirágúak (káposztafélék) és a fészkes virágúak közé tartoznak. Kimagasló pl. a szarepta mustár (*Brassica juncea*) egyes fajtáinak Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu akkumulációja. Simon (1999) kísérletei során a szarepta mustár, fehér mustár, takarmányretek, tarlórépa, kender, repce és amaránt galvániszappal szennyezett talajból a nehézfém elsősorban a keresztesvirágúak családjába tartozó növények föld feletti szerveiben (szár, levél, termés) koncentráldott.

1. A fitoremediációs eljárások előnye a fizikai-kémiai talajtisztítási eljárásokkal szemben, hogy nagy területen alkalmazhatók, a talaj biológiai aktivitása nem károsodik és nem szűnik meg.
2. A talaj, vagy üledék fizikai szerkezete nem károsodik, termékenysége megmarad, és a fitoremediáció környezeti kockázata egyrészt kisebb, mint a fizikai-kémiai módszereké, mert kisebb másodlagos szennyeződést okoz, ugyanakkor a növényekben nagy koncentrációban felhalmozott toxikus fém veszélyezteti az ökoszisztémát (rovarok, madarak). Csak pontos kockázatfelméréssel és elemzéssel dönthető el, hogy szabad-e fitoremediációt választani és

A legújabb kutatások arra irányulnak, hogy a hiperakkumulátor növények fémtoleranciáért felelős génjeit gyorsan növekvő, nagy biomasszát képező, mélyen gyökerező mezőgazdasági növényekbe ültessék át. Jelenlegi genetikai ismereteink alapján a fentieket két évtizeden belül még nem lehet megvalósítani, de az elért eredmények és a kutatási irány máris ígéretes.

31. fejezet - Fitoremediációs eljárás

Az általunk vizsgált fitoremediáció az in situ talajkezelési technológiák közé, ezen belül is a biológiai eljárások közé tartozik. Az in situ remediálás azt jelenti, hogy a talajt kitermelés és eltávolítás nélkül, eredeti helyén kezelik. Általában nagyobb területeket érintő szennyezések esetén előnyös. Összehasonlítva az ex situ módszerekkel az in situ eljárások egy része kevésbé költséges, hiszen megtakaríthatjuk a talaj kiemelésének és elszállításának költségeit, viszont hátrányuk, hogy hosszabb időt vesznek igénybe valamint a talaj és a szennyezettség heterogenitása és a visszamaradt szennyezők nagyobb veszélyt jelenthetnek.

Nikkel és a cink akkumuláló növényeink például mérési adatok alapján 5%-ban is tartalmazhatnak toxikus fémeket a vegetációs periódus végén szárazanyagtartalmukra vonatkoztatva. Az olyan növényeket, amelyek a vegetációs periódus végén ezt az 5%-os értéket, azaz 50.000 mg/kg koncentrációt eléri vagy meghaladják, fitoextraktor növényeknek nevezzük (Reeves és Baker, 2000).

A nagy toxikus fémtartalmú növényi biomasszát, a mezőgazdasági és az egészségkockázatok kizárása mellett, az adott területről elszállítjuk. A biomassza betakarítása után elvileg több megoldás lehetséges:

- (1) Az egyik az, hogy a betakarított növényekből visszanyerjük a fémeket, melyeket azután a vegyiparban, fémiparban, esetleg a könnyűiparban is felhasználhatnak.
- (2) Egy másik lehetséges és szükséges megoldásként szóba jöhet a biomassza mennyiségének csökkentésére, ezek olyan eljárások, amelyek során a fémeket nem nyerhetjük vissza, tehát veszélyes hulladék kezelésére alkalmas eljárásokról kell gondoskodni, például megfelelő veszélyes hulladék tárolót kell keresni, biztosítani kell a szállítást és ehhez szükséges szállítóeszközöket, stb.

A fitoextrakció és a növények földfeletti szerveibe történő fémakkumuláció lehetővé teszi, hogy a növény a talajkezelési technológia főszereplője legyen és ez a fitoremediációs eljárás természetes kezelési eljárás, mivel zöldborítást, széndioxid megkötést és oxigéntermelést biztosít (Lakatos et al., 2011). Három fontos tényező befolyásolja és határozza meg fitoremediáció hatékonyságát:

1. a kezelendő szennyezett ill. mérgezett talaj és üledék;
2. a toxikus fémek kémiai formája és biológiai hozzáférhetősége;
3. a választott növény ill. növényfajok fémakkumulációs képessége.

A környezet kármentesítésének (remediációjának) kritériumrendszere – a beavatkozás szükségessége mellett – választ ad arra is, hogy mikor érdemes fitoremediációt alkalmazni. A remediációs eljárások célja elsősorban a gyorsaság és hatékonyság, ill. a probléma végleges megoldása az említett követelmények és feltételek között. A toxikus fémekre felállított anyagszint és az elérendő remediációs célérték együtt teszik lehetővé a tervezést.

Önellenőrző feladatok

1. Melyek a fitoremediáció modern eljárásai?
2. Milyen érdekes ellentmondás fogalmazható meg a hiperakkumulációs növények fitoextrakciós alkalmazásával kapcsolatban?
3. Hogyan kezelendő a fitoextrakció során nyert biomassza?

Felhasznált irodalom Baker, A.J.M. et al., 1994. Heavy metal accumulation and tolerance in British population of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. and C. Presl (Brassicaceae). *New Phyt.*, 127: 61-68. Baker, A.J.M., Brooks, R.R. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81-126. Berti, W.R., Cunningham, S. 2000. Phytostabilization of metals. p. 71-88. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York. Berti, W.R., Cunningham, S. 1994. Remediating soil with green plants p. 43-51. In: Cothorn, D.R. (ed.), *Trace substances, Environment and Health. Science Reviews*, Northwood, UK. Blaylock, M.J., Huang, J.W. Phytoextraction of metals. p. 53-70. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York. Brooks, R.R. 1977. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *J. Geochem. Explor.*, 7: 49-57. Brooks, R.R. (ed.), 1998. *Plants that*

hyperaccumulate heavy metals. CAB International, University Press, Cambridge. 384. pp. Csátári, I., Keresztúri, P., Tóth, A., Lakatos, G., 2009. Accumulation of heavy metals in different parts of plants species. Trace elements in the food chain, Volume 3: 292-296. Dushenkov, S. et al., 1997. Phytoremediation: A novel approach to an old problem. In: Wise, D.I. (ed.), Global Environmental Biotechnology. Elsevier Science B.V., Amsterdam, p. 563-572. Dushenkov, S., Kapulnik, Y. 2000. Phytofiltration of metals. p. 89-106. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment. John Wiley and Sons, Inc., New York. Feigl, V., Gruiz, K., Anton, A. 2010. Remediation of metal ore mine waste using combined chemical- and phytostabilisation. Periodica Polytechnica-Chemical Engineering, 54: 71-80. Gruiz, K. Murányi, A., Molnár, M., Horváth, M. 1998. Risk assessment of heavy metal contamination in Danube sediment from Hungary. Journal of Water Science Technology, 37: 273-281. Gruiz K. 1999b. Szennyezett talajok remediálása. p.145-164. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMGT-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest. Guerinot, M.L. 2000. Molecular mechanisms of ion transport in plant cells. p. 271-285. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment. John Wiley and Sons, Inc., New York. Lakatos, Gy., 2000. Phytoremediation: theory and practice. Proceedings of International Environmental School. Impact of hazardous compounds on water resources. Risk assessment and remediation strategies. DAAD and Prague Institute of Technology, Prague. 2000. p. 1-25. Lakatos, G., Csátári, I., Igaz, T., Gyulai, I., Mészáros, I. 2011. Studies on phytoremediation in a chromium contaminated area in Hungary. Int. Rev. Appl. Sci. Eng. 2: 111-116. Molnár, M., Leitgib, L., Gruiz, K., Fenyvesi, É., Szaniszló, N., Szejtli, J., Fava, F. 2005. Enhanced biodegradation of transformer oil in soils with cyclodextrin –from the laboratory to the field. Biodegradation, 16: 159–168. Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), 2000. Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment. John Wiley and Sons, Inc., New York, 364. pp. Reeves, R.D. 1992. Hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. p. 253-277. In: Proctor, J. et al., (eds.), The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. Intercept Ltd., Andover, UK. Reeves, R.D. 1988. Nickel and zinc accumulation by species of *Thlaspi* L., *Cochlearia* L., and other genera of the Brassicaceae. Taxon, 37: 309-318. Reeves, R.D., Baker, A.J.M. 2000. Metal-accumulating plants. p. 193-229. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment. John Wiley and Sons, Inc., New York. Simon, L., Prokisch, J., Kovács, B., Győri Z. 1998. Phytoextraction of heavy metals from galvanic and contaminated soil. p. 274-286. In: Filep, Gy. (ed.), Soil Pollution. International Seminar (TEMPUS JEP 9240) Debrecen, 1997. Agricultural University of Debrecen, Debrecen. Simon L. 1999. Néhány talajremediációs eljárás részletes ismertetése. p. 165-193. In: Simon L. (szerk.), Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMGT-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest.

IX. rész - Nemzetközi esettanulmányok tapasztalatai

Tartalom

32. Toxikus fémekkel szennyezett talajok remediációjának lehetőségei –esettanulmányok alapján 126

32. fejezet - Toxikus fémekkel szennyezett talajok remediációjának lehetőségei –esettanulmányok alapján

A korábbi fejezetekre utalva induljunk ki abból, hogy a szennyezett talajok kockázatának csökkentését szolgáló környezetvédelmi intézkedéseknek és beavatkozásoknak három szintje különíthető el:

1. szelíd (in situ remediáció);
2. durva (talajhasználat-korlátozás);
3. durva, destruktív (a talajt elpusztító, megsemmisítő) megoldások.

A "durva" beavatkozásokra általában "hard", ill. "hard-impact" kifejezéssel utalnak a nemzetközi szakirodalomban. A "szelíd" módszerek célja a talaj rehabilitációja, eredeti funkciójának (pl. mezőgazdasági talajoknál a termőképesség) visszaállítása vagy más eredetűtől eltérő értékes használatokra alkalmassá tétel. A végeredmény a biztonságos (kis kockázatú) használatát.

Egyre gyakoribb probléma a fémekkel mérsékelten szennyezett talajok rehabilitációja. Ebben központi szerepet kaphatnak a szelíd (lágy) beavatkozások, különösen a költségkímélő és környezetbarát fitoremediáció (Raskin és Ensley, 2000; Simon, 2004). Alkalmazás szempontjából a fitostabilizáció (Berti és Cunningham, 2000) és a fitoextrakció (Blaylock Huang, 2000).

Hogyan válasszuk ki a fitoextrakció szempontjából ígéretes növényt? A fémek növénybeli koncentrációját belső (genetikai) és külső (környezeti) tényezők határozzák meg (Kumar et al., 1995; Brooks et al., 1977; Huang et al., 1997). A növényfajok kölcsönhatása a fémekkel növényfaj és fémfüggő. A növények a környezetükben lévő nagy fémkoncentrációkkal szemben háromféle stratégiát követnek:

1. kizárás;
2. kiválasztás;
3. felhalmozás (akkumuláció).

Az utóbbinál a fémek a növény számára nem toxikus formában halmozódnak fel a növény föld feletti hajtásrészeiben. Az akkumuláló növényekben a levél:gyökér koncentrációrány >1 , míg a "kizáró" fajoknál kisebb, mint 1. Az előbbi azt jelenti, hogy a fémek transzlokációja a gyökérből a hajtásba számottevő, míg a kizáró fajok korlátozzák a gyökérből a toxikus fém továbbkerülését a föld feletti részekbe. Vannak olyan növények is, melyeknél a hajtásbeli koncentráció a talajbeli értéket követi (Baker és Brooks, 1989, Baker et al., 1994). Ezeket indikátor növényekként is lehet használni a talaj szennyezettségének kimutatására. Az hogy a növény számára nem toxikus a felhalmozott és tárolt szennyezőanyag, az nem jelenti azt, hogy a táplálékláncban felettük álló fajok számára ez ne jelentene nagy kockázatot. Minél inkább hiperakkumulál egy faj, annál nagyobb kockázatot jelenthet, mivel elérhető az ökoszisztéma herbivor tagjai számára.

Az ismert hiperakkumuláló növények (Salt és Krämer, 2000) között sok a kétéves vagy rövid élettartamú évelő, ill. cserje és kis fa. Egyetlen kadmium hiperakkumuláló faj ismert, míg tízes nagyságrendű a kobaltot, rezet, ólmot, mangánt és cinket hiperakkumuláló fajok száma. Még egy nagyságrenddel több (pontosan 317) nikkelt-hiperakkumulációs fajról van tudomásunk. Az ólom és a króm általában nem halmozódik fel a növény föld feletti részeiben.

Az eddig azonosított cink-hiperakkumuláló növények a káposztafélék közé tartozó tarsóka és dercevirág nemzetségek fajai. A *Thlaspi caerulescens*, a talán legismertebb és legkutatottabb hiperakkumuláló növény előfordulása Nagy-Britanniában és Belgiumban ólom/cink bányák, valamint fémkohók közelére korlátozódik (Baker és Brooks, 1989, Baker et al., 1994; Kumar et al., 1995).

1. Az ólom, mint toxikus nem esszenciális nehézfém ritkán hiperakkumulálódik. Új felfedezésként említhető meg a pázsitfűvek közé tartozó franciaperje kiemelkedő ólomakkumuláló képessége (Kumar et al., 1995; Huang és Cunningham, 1996).
2. A talajba juttatott komplexképző (EDTA) révén még kevésbé toleráns fajokban is jelentős ólomkoncentráció alakulhat ki. Így a kukorica és a borsó esetében 1% ólomkoncentrációt is sikerült elérni (Huang et al, 1997). Ezt a növények általában nem élik túl, azaz hosszabb-rövidebb időn belül elpusztulnak.

A fitoremediációs technológiák sikerének első számú feltétele a növények számára hozzáférhető fémkoncentráció. Ez mindenekelőtt a fém kémiai formájától függ, amit viszont a talaj redoxpotenciálja és pH-értéke határoz meg. Döntően befolyásolhatja még az oldható fémkomplexek képződése természetes komplexképzők (kelátorok, pl. szerves savak, huminanyagok) révén (Gruiz, 1999b).

A növények általi elemfelvétel serkenthető szintetikus kelátorok hozzáadásával: ezek többsége kémiai szempontból poliamino-polikarbonsav (EDTA: etilén-diamino-tetraacetát; NTA: nitrilo-triacetát, DPTA: dietilén-trinitrilo-pentaacetát, CDTA: transz-1, 2-ciklohexilén-dinitrilo-tetraacetát, stb., de ilyen hatású a citromsav is).

Célul tűzhető ki, hogy a fémek talajból történő kioldására felhasznált haszonnövény, mint mezőgazdasági termény kellő haszon mellett értékesíthető legyen (Lakatos et al., 2011). Ez piacgazdasági viszonyok között önmagában garantálhatja a rendszer sikerét. Természetesen nem élelmisznövényekre kell itt gondolnunk, hanem elsősorban ipari növényekre és égethető biomasszára.

- Taiwan-on például kadmiummal szennyezett talajra ültetve vágott virágot termesztettek. A virág értékesíthető és nem veszélyezteti a vásárlót (ti. nem fogyasztják). A vizsgált fajok némelyikében a Cd koncentrációja nagyon magas, >70 mg/kg szá. szintet ért el, de az évente eltávolított elem mennyiség mégsem volt elég a gazdaságilag versenyképes talajremediációhoz.

- A kadmium-szennyezettség olajnövények (a sekélyen gyökerező len vagy a mélyre hatoló gyökerzetű napraforgó) termesztésével is csökkenthető. A magokban nem akkumulálódik a kadmium. A kinyert lenmagolaj értékesíthető, az olajpogácsa elégethető (ún. biofuel) és így nem jelent kockázatot a fogyasztóra. A hamu, fém tartalmától függően veszélyes hulladék lehet. A sikeres beavatkozás további lényeges feltétele a megfelelő mezőgazdasági technológia.

Sajnos a tipikus haszonnövények nem tudnak elég fémeket akkumulálni ahhoz, hogy a fitoremediáció fenntartható és rövid távon gazdaságilag versenyképes legyen (Reeves és Baker, 2000). Talaj cink szennyezettsége esetén például a 750 mg/kg szintről 150 mg/kg-ra, vagyis határérték alá és az eredeti koncentráció ötödére való csökkentés kukorica és/vagy dohány növényekkel időbe telhet. Nagy termőképességű fajtákkal (dohány: 16 t/ha, kukorica: 20 t/ha) a beavatkozás ideje 250, ill. 200 évet igényelhet. Optimált termés (+25 %) mellett ez az idő 200, ill. 160 évre csökkenhet. Sokkal lényegesebb azonban a módszer intenzifikálása akár a talajban felhalmozódott nehézfémek mobilizálásával, akár fokozott elemfelvételen (genetikai manipulálás) keresztül: ekkor 46, ill. 32 év elegendő lehet.

A Zn fitoextrakciója a hiperakkumuláló indiai mustár mellett, zab és árpa felhasználásával is történhet. 22 vizsgált pázsitfű közül a zab és az árpa nagy talajbeli Cu, Cd, és Zn koncentrációt képes elviselni. Az árpa a >2 mg Zn/növény egyed értékkel az indiai mustárral azonos (vagy jobb) fitoremediációs képességű. Az előbbi ugyan közepes hiperakkumuláló, de nagy biomassza-termőképességű; az árpa azonban ennél is jóval produktívabb.

A cinkkel szennyezett talajok fitoremediációjában jelentős szerepet kaphatnak az energianövények. A Cseh Köztársaságban végzett vizsgálatok 1000–4000 mg/kg koncentrációjú, nagyrészt mobilis formában lévő cinket tartalmazó talajok kezelésére irányultak. Nagy biomassza-termelő képességű fajokat, fajtákat próbáltak ki, mint pl. a kender, a napraforgó, és több kukorica fajta.

Ezeknél a növényeknél viszonylag kis elem-felhalmozódást találtak az ismert hiperakkumuláló fajokhoz képest. Bizonyos esetekben azonban a kisebb nehézfém-koncentrációt ellensúlyozhatja a nagy termőképesség! Kísérleti körülmények között – vízkultúrában nevelve – a Zea mays cv. major átlagosan 2913 mg/kg cinket akkumulált. Ez megerősíti, hogy a kukorica elég jó ártalmatlanító potenciállal rendelkezik cinkkel szennyezett talaj esetében.

Az ólomtartalmú talajok fitoremediációjánál különösen fontos a nehézfémeket akkumuláló, speciális növényfajok kiválasztása. Ilyen a keresztesvirágúak (káposztafélék) családjába tartozó indiai mustár. A sikeres

fitoextrakció feltétele ugyanis a gyors és nagy mértékű fémakkumuláció, valamint a nagy biomassza-termelő képesség.

Feigl és munkatársai (2007) tanulmányukban bemutatják a Gyöngyösorsziban folytatott szabadföldi kémiai kombinált fitostabilizációs kísérleteik eredményeit. A kísérleteket két helyszínen, kétféle, fémekkel szennyezett anyaggal indították 2007 elején. Az u.n. bányaudvaron három aládréncsövezett kísérleti parcellán vizsgálták a bányabérci meddőanyag stabilizációját pernye+mész kombinációjával és csak pernyével. Növényként fűkeveréket, cirkot és szudáni fűvet vetettek. Az eredmények alapján a pernye+meszes stabilizálás kitűnő hatásfokú, a mobilis fémek víz-oldható mennyiségét kevesebb, mint 99%-kal csökkentette és a növények fémfelvétele is kisebb volt, mint a csak pernyével kezelt parcellán.

A másik területen, az un. Kató földi parcellán, a nagy fémtartalmú pataküledékkel szennyezett talajt tatabányai pernyével kezelték és négyféle növényt vetettek rá: fűkeveréket, szudáni fűvet, kukoricát és cirkot. A víz-oldható fémmennyiség 56–94%-kal lecsökkent a kezelés hatására, a növények fémfelvétele pedig 20–78%-kal csökkent. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a kémiai kombinált fitostabilizáció ígéretes remediációs módszer a gyöngyösorszi bányászati hulladékok kezelésére, mivel minden tarnszept utvonalon csökkenti a fémek terjedését, és egészséges növényzet kialakulását teszi lehetővé (Feigl és munkatársai, 2007).

A fitoextrakció a jövő technológiájaként ígéretes, de napjainkban a szennyező- és toxikus anyagok immobilizációjával összekötött fitostabilizáció, - mint az előző példa is bizonyítja, - már alkalmazható eljárás, ezért a talajban, ill. üledékben lévő fémek immobilizációjával érhetjük el, hogy a növények életfolyamatait a mobilis és a növény által felvehető toxikus fémek ne gátolják (Gruiz, 2013. – írásbeli közlés).

Tekintsük át az in situ immobilizáció lehetőségeit! Ezek alapja a szennyezőanyag kémiai formáinak, biológiai hozzáférhetőségeinek csökkentése. A biológiai felvétel, illetve annak gátolt jellege összefüggésben áll a talaj fizikai-kémiai jellemzőivel, a redoxpotenciállal, a pH értékkel és a talaj szorpció tulajdonságaival. A talajban és üledékben fennálló körülmények befolyásolására alkalmazható adalékok az immobilizáció érdekében (Feigl et al., 2007; Gruiz et al., 1998):

1. Mn- és Fe-oxidok;
2. aluminoszilikátok (agyagásványok, beringit, zeolitok, salak);
3. alkalikus anyagok (elsősorban mész, kalcium-karbonát).

Az adalékok mennyisége általában 0,5–5,0% a talaj száraztömegére vonatkoztatva.

A következőkben foglalkozunk a toxikusfém-többletnek a mezőgazdaságilag művelt területekre való kijutási lehetőségeivel.

A szennyvíziszapok mezőgazdasági alkalmazásából származó cink felvétele és transzlokációja (gyökérhajtás) szabadföldön nevelt kukoricánál jól ismert folyamat (Alloway, 1995). A Bordeaux (Franciaország) közelében, savanyú homokos talajon végzett hosszú távú vizsgálatok szerint akár 500 mg/kg szárazanyagot meghaladó érték is tapasztalható a fiatal növény alsó szárreszében. Silóérett állapotban átlagosan 300–500 mg Zn/kg szá. értékeket mértek. A cink tárolási helyének a felső levelek és szárreszek bizonyultak. A termésben 50 mg/kg körüli, kis koncentrációkat mutattak ki. Az eredmények arra utaltak, hogy a kukorica főleg a silózáson keresztül jelenthet veszélyforrást az állatállomány, azon keresztül pedig az ember részére.

Ugyanakkor az EU határt értékek (Wang et al., 2010) szennyvíziszappal kezelt termőföldeken (mg/kg szá.): Cd: 3; Cu: 140; Pb: 300 és Zn 300. Szőlők talajának bordói-lé alkalmazásából származó réztartalma 38–250 mg/kg lehet, míg a kontrollként választott erdőtalaj a geokémiai háttér szintet (20–26 mg/kg) mutatta.

Komposztált települési hulladékkal javított talajban, hat éves kezelés nyomán a cink, réz, ólom és a króm koncentrációja emelkedett meg a kukoricában. A kezelt talajon termesztett kukoricában kb. háromszorosára nőtt az ólom, és kb. kétszeresére a többi nehézfém szintje a kontroll talajban nevelt kultúrához képest. A króm és az ólom a gyökér szöveteiben akkumulálódott. Biztosra vehető, hogy a vizsgálatban szereplő nagy (14%) CaCO₃ tartalmú talajon a komposzt alkalmazása nem feltétlenül jelent humán-, növény- vagy állategészségi kockázatot, legalábbis középtávon.

A Tisza hazai szakaszán a hullámterére jutó vízmennyiséggel, elsősorban az áradások idején jellemző, növekedett mennyiségű szilárd lebegőanyaghoz kötött formában érkező nehézfémek a kadmium, a cink, a réz és az ólom (Fleit és Lakatos, 2003).

A Meuse folyó (Belgium) 1993–1994 telén bekövetkezett áradásával összefüggő talaj nehézfém-szennyezés emberi egészségre való potenciális hatását az érintett területről gyűjtött talaj- és üledékminták, valamint termesztett növények fémtartalma alapján mérték fel. Az ártér számottevően szennyezettnek bizonyult, főleg a kadmium és a cink tekintetében. Ennek ellenére a vizsgált kultúrnövények nehézfém-tartalma a háttértartományokon belül maradt. Esetenként, a búzánál a Cd koncentrációja meghaladta a hatályos egészségügyi határértéket! Többirányú kitettségi (expozíciós) modell alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az ólom és a kadmium a folyóparti lakosságra nézve egészségkockázatot jelent, két évente egy árvíz átlagos gyakoriság mellett.

Hasonló eredményre jutottak a csehországi Labe folyó menti ártéri öntéstalajok vizsgálata alapján. A kutatást három térszínen végezték: (1) közvetlenül a folyómeder menti rendszeresen elöntött-átítatott (inundációs) zónában, (2) az alacsony és a magasabb folyóterazon és (3) a szomszédos zonális talajok előfordulási szintjén. A legnagyobb Cd, Hg, Zn, Cu, Pb és Cr koncentrációkat a mederhez legközelebbi inundációs zónában találták. Néha a határértéket is meghaladta a higany és a kadmium szintje, de helyenként a cink, króm és réz is.

A vizsgált ártéri talajok általában szennyezettnek tekinthetők, mivel a nehézfém-koncentrációk meghaladták a háttértartományok felső értékét. Még a magasabb térszíntelen mért értékek is nagyobbak voltak a környező zonális talajokra kapott koncentrációkhoz képest, és időnként a szennyezettségi határértéket is meghaladták a következő sorrendben: Cd (Zn) > Cu (As) > Pb (Cr). Hasonló helyzetet tártak fel a szerves xenobiotikumok esetében is, de a felső ártéri szintek és a "kontroll" zonális talajok között kevésbé volt kifejezett az eltérés. A mintaterületek elhelyezkedése az ipari városokhoz képest szintén fontos tényezőnek bizonyult: a legnagyobb koncentrációkat közvetlenül a városok alatt, folyásirányban mérték.

Önellenőrző feladatok

1. Mitől függ a növények számára hozzáférhető fémkoncentráció a talajban?
2. Milyen probléma lehetséges a városi szennyvíziszapok talajra történő kihelyezése esetében?
3. A hazai Tisza hullámterére magas vízállásnál kijutó nehézfémek?

Felhasznált irodalom Alloway, B.J. (ed.), 1990: Heavy metals in soils. Blackie and Son, London, 371. pp. Baker, A.J.M. et al., 1994. Heavy metal accumulation and tolerance in British population of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. and C. Presl (Brassicaceae). *New Phyt.*, 127: 61-68. Baker, A.J.M., Brooks, R.R. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81-126. Berti, W.R., Cunningham, S. 2000. Phytostabilization of metals. p. 71-88. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York. Blaylock, M.J., Huang, J.W. Phytoextraction of metals. p. 53-70. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York. Feigl V., Klebercz O., Pásztor M. 2007. Kémiával kombinált fitosztabilizációs szabadföldi kísérletek eredményeinek integrált értékelése. KPI Tanulmány, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 23. pp. Feigl, V., Anton, A., Uzigner, N., Gruiz, K. 2011. Red mud as a chemical stabilizer for soil contaminated with toxic metals. *Water, Air and Soil Pollution*, p. 1-11. Fleit, E., Lakatos, Gy. 2003. Accumulative heavy metal patterns in the sediment and biotic compartments of the Tisza watershed. *Toxicology Letters*, 140-141: 323-332. Gruiz, K. Murányi, A., Molnár, M., Horváth, M. 1998. Risk assessment of heavy metal contamination in Danube sediment from Hungary. *Journal of Water Science Technology*, 37: 273-281. Gruiz K. 1999b. Szennyezett talajok remediálása. p.145-164. In: Simon L. (szerk.), *Talajszennyeződés, talajtisztítás. KMG-5, Környezetgazdálkodási Intézet, Környezet- és Természetvédelmi Szakkönyvtár és Információs Központ, Budapest.* (Gruiz, 2013. – írásbeli közlés) Huang, J.W. et al. 1997. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 800-805. Huang, J.W., Cunningham, S.D. 1996. Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation. *New Phytol.*, 134: 75-84. Kumar, N.P.B.A. et al. 1995. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soil. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1232-1238. Lakatos, G., Csátori, I., Igaz, T., Gyulai, I., Mészáros, I. 2011. Studies on phytoremediation in a chromium contaminated area in Hungary. *Int. Rev. Appl. Sci. Eng.* 2: 111-116. Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), 2000. *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 364. pp. Salt, D.E., Krämer, U. 2000. Mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. p. 231-246. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (eds.), *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, Inc., New York. Simon L. 2004. *Fitoremediáció. Környezetvédelmi Füzetek, BME OMIKK Műszaki-Gazdasági Kiadványok Osztálya, Budapest.* 60. pp. Wang, L.K.; Tay, J.-H.; Tay, S.T.L.;

Hung, Y.-T. (eds.) 2010. Environmental Bioengineering. Handbook of Environmental Engineering. Vol. 11. XXVIII, 867 p. 232 illus. Humana Press.

X. rész - A bioszorpció folyamata

Tartalom

33. Fémek bioszorpciója	133
1. Bioszorpciós mechanizmusok	133
2. Szabad sejtek bioszorpciója	136
3. Immobilizált sejtek bioszorpciója	141
34. Szerves szennyezőanyagok bioszorpciója	143
1. A szerves festékanyagok bioszorpciója	143
2. A fenolok bioszorpciója	144
3. A peszticidek bioszorpciója	145

33. fejezet - Fémek bioszorpciója

A szennyezett vizekből fémek eltávolítására hagyományosan a következő módszereket alkalmazzák: kicsapás, flotálás, ioncsere, membrán- és elektrokémiai technológiai és biológiai technológia. Ezen hagyományos eljárások nehézségei között említést érdemelnek a következők: nagyon kis fémkoncentráció esetén kicsi a hatékonyság, néhány eljárásban a drága kemikáliák alkalmazása szükséges, valamint a társuló eltávolítási problémák. Egyszerűség és hatékonyság tekintetében, még kis fémkoncentráció esetén is, az adszorpciót tekinthetjük a legjobb technológiai eljárásnak (Deng, 2007; Dursun, 2006; Febrianto, 2009; Hanif, 2007; Preetha és Viruthagiri, 2007; Satapathy és Natarajan, 2006; Vijayaraghavan, 2006; Wang 2006b).

Az aktív szén egy jól ismert adszorbens, és beigazolódott, hogy alkalmas nehézfémek eltávolítására. Azonban az aktív szén nem alkalmazható a szennyvizek kezelésre drágasága és költséges regenerálása miatt. Állandó pótlásra van szükség, mivel nagymértékű veszteség keletkezik a kivitelezési folyamatban (Febrianto, 2009; Park, 2006). Az adszorbensek alkalmazása során felmerült nehézségek következtében a kisköltségű és hatékony alternatív anyagok fele fordult a kutatók figyelmébe. Azonban a kisköltségű adszorbensek általában kis adszorpciós kapacitással bírnak, így nagyobb mennyiségben kell azokat alkalmazni. Alternatívaként, az ún. bioszorpciós folyamat, vagyis a szennyezőanyagok vizes közegből való passzív felvétele élő és elhalt mikroorganizmusok felhasználásával jöhet számításba. A bioszorpció lehetővé teszi a szennyezőanyagok elfogadható eltávolítását és visszanyerését, így környezeti technológiákban történő alkalmazása megfontolásra érdemes.

A nehézfémek eltávolítására mezőgazdasági hulladékok és ipari melléktermékek szorbens anyagként való alkalmazását már intenzíven vizsgálták, mivel mezőgazdasági eredetű anyagok nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, és kisköltségűek (Al-Rub, 2006; Agarwal, 2006; Aksu, 2002; Amarasinghe és Williams, 2007; Basha, 2008; Cay, 2004; Dakiky, 2002; Ho, 2006; Ho és Ofomaja, 2006; Javed, 2007; Liu, 2007; Lu és Gibb, 2008; Luo, 2006; Mack, 2007; Malkoc és Nuhoglu, 2005; Malkoc és Nuhoglu, 2006; Ofomaja és Ho, 2007; Parvathi, 2007; Pino, 2006; Popuri, 2007; Sawalha, 2007; Vinopal, 2007; Wang, 2006a; Yuncu, 2006). Élő és elhalt mikroorganizmus sejteket egyaránt használnak nehézfémek szorpción alapuló eltávolítására. Számtalan olyan átfogó tanulmány jelent meg ehhez kapcsolódóan, amelyekben a kisköltségű adszorbensek alkalmazását tárgyalják nehézfémek eltávolítására (Alluri, 2007; Guibal, 2004; Kurniawan, 2006; Mack, 2007). Például Kurniawan a fémmentesítés kivitelezését, a különböző mezőgazdasági eredetű hulladékok, ipari melléktermékek és egyéb természetes anyagok mint olcsó adszorbensek költséghatékonyságát és a technológiai eljárásokat mutatja be közleményében (Kurniawan, 2006). Összefoglalta a kisköltségű adszorbensek adszorpciós kapacitásbeli tulajdonságait, és összehasonlították azokat aktív szénen végzett adszorpciós folyamatok eredményeivel. Később Mack az értékes fémek bioszorpciójára írt egy összefoglaló tanulmányt (Mack, 2007). Összefoglaló dolgozata 47 tanulmányt mutat be az értékes fémek visszanyerésére bioszorpciós technikát alkalmazva. Az oldatban versengő ionok mellett az oldat pH értékét, és a hőmérséklet hatását hangsúlyozzák a fém visszanyerésre. Romera az alga mint biomasza alkalmazását vizsgálta bioszorbens anyagként fémekkel szennyezett vizekben (Romera, 2006). 37 különböző algát használt fel bioszorbensként, s a maximális adszorpciós kapacitásukat (nehézfém felvételi képességét) vizsgálták Zn(II)-, Pb(II)-, Ni(II)-, Cu(II)- és Cd(II)-ionokra vonatkozóan.

1. Bioszorpciós mechanizmusok

A mikroorganizmusok szerkezetének komplexitása már önmagában előrejelzi, hogy többféle út létezik arra, hogy a sejt megkösse és magához/magába zárja a fémeket. A bioszorpciós mechanizmusok éppen a többféle útvonal gyakran együttes megvalósulása miatt még nem teljesen világosak, a részletek gyakran vitatottak. Osztályozásuk történhet a sejtmetabolizmus vagy sejthez kötődés szempontjából (Veglio és Beolchini, 1997). Sejt metabolizmustól függően a bioszorpciós mechanizmusok alapvetően két csoportba sorolhatóak (Veglio és Beolchini, 1997):

1. metabolizmus-függő szorpció;
2. nem metabolizmus-függő szorpció.

Aszerint, hogy a fém eltávolítás a sejthez viszonyítva hol történik, a bioszorpció a következőképpen osztályozható:

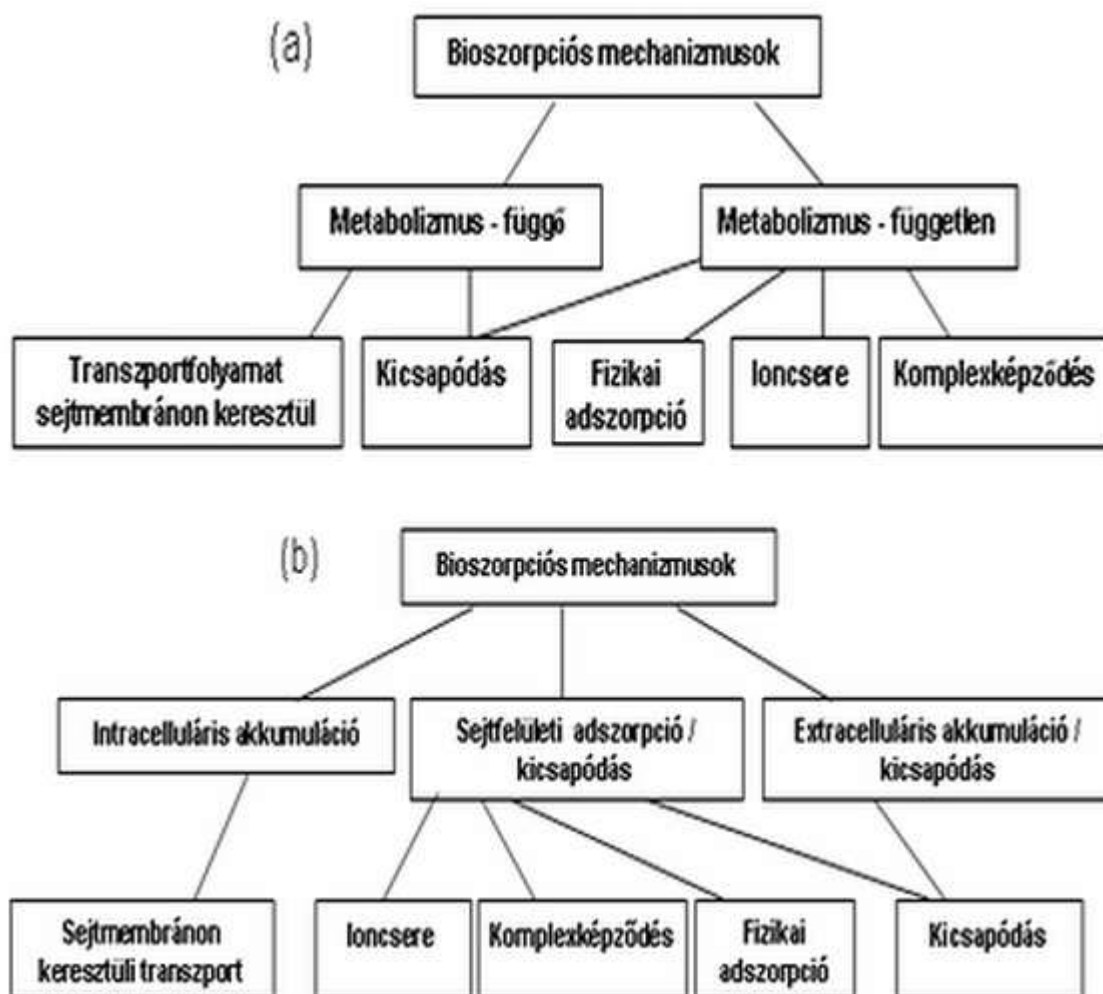
1. extracelluláris akkumuláció/precipitáció;

2. sejtfelületi szorpció/precipitáció;

3. intracelluláris akkumuláció.

Az első ábra sematikusan bemutatja a különböző bioszorpciós mechanizmusokat. A sejtmembránon keresztül történő fémtranszport intracelluláris akkumulációt eredményez, amely a sejtmetabolizmustól függ (X.1. ábra). Ez utal arra, hogy ezen bioszorpciós folyamatok csak élő sejteken játszódhatnak le, és kapcsolatban lehetnek a mikroorganizmus védekező rendszerével, mely toxikus fém jelenlétében aktiválódik. Nyilvánvaló, hogy ebben az esetben a bioszorpció nem közvetlen, mivel időt igényel a mikrororganizmus reakciója.

33.1. ábra - X.1. ábra (a) A bioszorpciós mechanizmusok sejtmetabolizmustól függő csoportosítása. (b) Csoportosítás aszerint, hogy a bioszorpciós rendszer mely részéből történik a szennyezőanyag eltávolítása



A fémionok és a sejtfelület funkcionális csoportjai közötti olyan fizikai-kémiai kölcsönhatások esetében, amelyek a fizikai adszorpción, ioncserén és komplexbépződésen alapulnak, sejtfelületi szorpció játszódik le, amely nem metabolizmus-függő (X.1. ábra). A mikrobiológiai eredetű biomassza sejtfala, amely poliszacharidokból, fehérjékből és lipidekből épül fel, többféle fémkötésre alkalmas funkcionális csoportot kínál, mint például karboxil-, hidroxil-, szulfát-, foszfát- és amino-csoportok. A fém bioszorpciója ebben az esetben fizikai-kémiai alapon játszódik le, tehát nem metabolizmus függő, relatíve gyors és reverzibilis (Kuyucak és Volesky, 1988). Ilyen, általánosnak tekinthető mechanizmus akkor valósul meg, ha a biomassza

hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, mint az ioncserélő gyanta vagy az aktív szén. Ez azt jelentheti ipari alkalmazás szempontjából, hogy az ipari adszorbensek lecserélhetőek biológiai anyagra.

A kicsapódás mechanizmusának esetében az osztályozás nem egységes. Valójában a fém kicsapódása bekövetkezhet mind az oldatban, mind a sejt felületén, továbbá toxikus fémek jelenlétében függhet a sejtek metabolizmusától, és a mikroorganizmusok által termelt és kiválasztott vegyületektől is is, amelyek kedveznek a kicsapódásos folyamatoknak.

Transzportfolyamatok membránon keresztül

A sejtmembránon keresztüli transzport a sejtm metabolizmussal kapcsolatos. Valójában nagyon kevés információ áll a rendelkezésünkre ezen mechanizmus típusra vonatkozóan, mert sajnálatos módon, néhány elem toxicitása lehetetlenné teszi a bioszorpciós folyamat vizsgálatát nagy fémkoncentráció jelenlétében. A sejtmembránon keresztül történő toxikus fémtranszport folyamata kapcsolatban állhat ugyanazon mechanizmusokkal, amelyek a metabolikusan esszenciális ionokat mint pl. kálium-, magnézium- és nátrium-ionokat szállítják (Brierly, 1990). Az aktív transzport gyakran egyidejűleg játszódik le metabolikus aktivitáshoz nem kapcsolt bioszorpciós jelenségekkel, tehát nehezen különíthető el azoktól. Szakirodalmi példák alapján az élő mikroorganizmusok bioszorpciója két alaplépésből áll. Az első a sejt felületén történő metabolizmus-független megkötési folyamat, a második pedig egy metabolizmus-függő intracelluláris felvétel, mely által a fémionok transzportálódnak a sejtmembránon keresztül a sejtbe (Costa és Leite, 1990; Gourdon., 1990; Huang és Morehart, 1990; Nourbakhsh, 1994).

Fizikai adszorpció

A fizikai adszorpcióért a „van der Waals” erők felelősek (Crowell, 1966). Polikarpov már 1966-ban kimutatta, hogy vizes környezetben (tengerben) levő radionuklidok adszorpciós folyamatokon keresztül akumulálódnak a tengeri élőlényekben (Tsezos és Volesky, 1981). Tsezos és Volesky igazolta a tórium és az urán bioszorpcióját *Rhizopus arrhizus* gomba biomasszáján, amely fizikai adszorpciós folyamat során játszódott le a sejt fal kitin szerkezetében (Tsezos és Volesky, 1982a; Tsezos és Volesky, 1982b). Kuyucak és Volesky feltételezte, hogy az urán, a kadmium, a cink, a réz és a kobalt bioszorpciója alga-, gomba- és élesztősejtek elhalt biomasszájában elektrosztatikus kölcsönhatások révén következik be az oldatban és a sejt falban (Kuyucak és Volesky, 1988). Elektrosztatikus kölcsönhatások okozzák a réz *Zoogloea ramigera* baktérium és *Chlorella vulgaris* alga sejteken (Aksu, 1992), a króm *Ganoderma lucidum* és *Aspergillus niger* gombasejteken (Venkobachar, 1990), valamint a kadmium tengeri algákon lejátszódó bioszorpciós folyamatait (Holan, 1993). Azonkívül a fizikai adszorpciós folyamatok felelősek a réz (Zhou és Kiff, 1991; Fourest és Roux, 1992) a nikkel, a kadmium és az ólom (Fourest és Roux, 1992) *Rhizopus arrhizus* sejteken való megkötődéséért.

Ioncsere folyamatok

A mikroorganizmusok sejt falának alapvető építőegységei a poliszacharidok. A természetes poliszacharidok ioncsere-tulajdonságait részleteiben is tanulmányozták, és megállapították azt a tényt, hogy a kétértékű fémionok kicserélődnek a poliszacharid ellenionjaival. A tengeri alga alginátjai mint a Na(I)-, K(I)-, Ca(II)- és/vagy Mg(II)-ionok természetes sói fordulnak elő. Ezek a fémionok cserélődni képesek a Co(II)-, a Cu(II)-, a Cd(II)- és a Zn(II)-ionokkal a fémionok bioszorpciós felvételét eredményezve (Tsezos és Volesky, 1981). 0

Friis és MyersKeith (1986) feltételezték, hogy az urán és az ólom bioszorpciója ioncsere folyamatokkal játszódik le a *Streptomyces longwoodensis* sejteken, a fémionok és a foszfodiészter maradék ellenionjai között, amelyek jelen vannak a sejt falban és a citoplazma frakcióban is. Szintén az ioncserét találták felelős folyamatnak a *Ganoderma lucidum* és az *Aspergillus niger* (Muraleedharan és Venkobachar, 1990; Venkobachar, 1990) gombasejtjein lejátszódó réz-bioszorpcióért.

Komplexxképződés

Az oldatból történő fémeltávolítás lejátszódhat komplexképződéssel is a fémionok és a sejt felületén levő aktív csoportok között. Fémionok kötődhetnek az egyszerűbb ligandumokhoz vagy kelátot képezhetnek (Cabral, 1992). A tórium és urán a *Rhizopus arrhizus* (Tsezos és Volesky, 1981) biomasszában való bioszorpciója olyan mechanizmus szerint játszódik le, amely nem csak fizikai adszorpción alapszik, hanem komplexképződésen is. A fémek képesek koordinatív kötést kialakítani a sejt fal kitin hálójának nitrogénjeivel. Aksu feltételezte, hogy a *Chlorella vulgaris* és a *Zoogloea Ramigera* sejteken történő réz bioszorpció mind az adszorpciós, mind a fém és a sejt fal poliszacharidjainak karboxil- és amino-csoportjai között kialakuló koordinációs kötés kialakításával bekövetkezhet (Aksu, 1992). Kimutatták, hogy csak a komplexképződés a felelős folyamat a kalcium-, a

magnézium-, a kadmium-, a cink-, a réz- és a higany-ionok megkötődéséért a *Pseudomonas syringae* sejtjein (Cabral, 1992).

Kicsapódás

Mint már említettük, a kicsapódás lehet sejtmetabolizmus-függő, és attól független is. Ha sejtmetabolizmustól függ, akkor az oldatból történő fémeltávolítás gyakran kapcsolódik a mikroorganizmusok aktív védekező rendszerével. Toxikus fém jelenlétében úgy reagálnak, hogy kicsapódás folyamatát elősegítő vegyületeket termelnek. Scott és Palmer kimutatták, hogy néhány *Arthrobacter* és *Pseudomonas* törzs oldatból történő fémeliminációját meghatározza a sejtben működő detoxikáló rendszer, aminek következtében a kadmium kicsapódik a sejt felületén (Scott és Palmer, 1990). A sejtmetabolizmustól független kicsapódás esetében a szorpció folyamatát a sejt felület és a fémion közötti kémiai kölcsönhatás egyik következménye lehet. Ez a jelenség a *Rhizopus arrhizus* által történő urán bioszorpció végső lépése; az urán-kitin komplex keletkezését a komplex hidrolízise és a hidrolízis termék kicsapódása (uranil-hidroxid) követi a sejt falban (Tsezos és Volesky, 1982a). Holan és munkatársai egy olyan további mechanizmust feltételeztek, mely szerint a fém csapódódik oldhatatlan mikrodepozit formájában, és ez nagymértékben hozzájárul a tengeri alga sejtek biomasszájában lejátszódó kadmium bioszorpciójához (Holan, 1993). Nyilvánvalóan tűnik az irodalomból, hogy a bioszorpció mechanizmusok nemcsak különbözőek, hanem szimultán is lejátszódhatnak.

2. Szabad sejtek bioszorpciója

A szabad sejtek kifejezés nem immobilizált mikroorganizmusokat jelöl. A szabad sejtek szabadon, szuszpendált formában fordulnak elő a vizekben. A mikrobiális biomasszával érintkező, fémtartalmú vizek esetén hatékonysági és fázisválasztási problémákba ütközünk, azonban a szabad sejtek vizsgálata alapvető a bioszorpció ipari alkalmazását megelőzően, nélkülözhetetlen egy vízkezelő berendezés megtervezéséhez (Veglio és Beolchini, 1997).

33.1. táblázat - A bioszorbensként alkalmazott mikroorganizmusok fém bioszorpció kapacitás értékeinek és kísérleti körülményeinek összefoglalása.

Fém	Bioszorbens ^a	q ^b (mg/g)	pH	T (fok Celsius)	C (mg*dm ⁻³)	Biomassza (g*dm ⁻³)
Cr (III)	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	10,6	5,5	30	0,5-52(i)	3,5
Cr (III)	<i>Halimeda opuntia</i> (4)	40	4,1	26	-	-
Cr (VI)	Active sludge bacteria(I)	24	1	25	15-200 (e)	0,5
Cr (VI)	<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	3	2	25	25-400 (i)	-
Cr (VI)	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	4,5	1-2	25	25-400 (i)	-
Cr (VI)	<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	3,5	1-2	25	25-400 (i)	-
Cr (VI)	<i>Clodophara crispata</i> (4)	3	1-2	25	25-400 (i)	-
Co	<i>Arthrobacter simplex</i> (1)	11	6,5	30	2,5 (i)	0,15
Co	<i>Pseudomonas saccharophilia</i> (1)	11	6,5	30	2,5 (i)	0,15
Co	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	1,2	5,8	30	0,6-60 (i)	3,5
Co	<i>Aspergillus niger</i> (2)	95	4-5	23	8,5-1000 (i)	-

Fém	Bioszorbens ^a	q ^b (mg/g)	pH	T (fok Celsius)	C (mg*dm ⁻³)	Biomassza (g*dm ⁻³)
Co	Aspergillus niger (2)	2,4	6,5	30	2,5 (i)	0,15
Co	Rhizopus arrhizus (2)	2,9	6,5	30	2,5 (i)	0,15
Co	Saccharomyces cerevisiae (3)	5,8	6,5	30	2,5 (i)	0,15
Co	Ascohyllum nodosum (4)	156	4-5	23	8,5-1000 (i)	-
Ni	Active sludge bacteria (1)	37	5	25	15-200 (e)	0,5
Ni	Pseudomonas syringae (1)	6	-	22	0-12 (i)	0,28
Ni	Streptomyces noursei (1)	0,8	5,9	30	0,6-60 (i)	3,5
Ni	Arthrobacter sp, (1)	13	5-5,5	30	150 (e)	1,4
Ni	Rhizopus arrhizus (2)	18,7	6-7	-	10-600 (i)	3
Ni	Ascohyllum nodosum (4)	70	6	25	200 (e)	-
Ni	Fucus vesiculosus (4)	17	3,5	25	200 (e)	-
Cu	Active sludge bacteria (1)	50	5	25	15-200 (e)	0,5
Cu	Zoogloea ramigera (1)	270	5,5	-	0-500 (e)	-
Cu	Pseudomonas syringae (1)	25,4	-	22	0-13 (i)	0,28
Cu	Streptomyces noursei (1)	9	5,5	30	0,6-65 (i)	3,5
Cu	Arthrobacter sp, (1)	148	3,5-6	30	180 (e)	0,4
Cu	Pennicillium digitatum (2)	3	5,5	25	10-50 (e)	6,5
Cu	Aureobasidium pullulans (2)	6	5,5	25	1-320 (i)	1
Cu	Cladosporium resinae (2)	16	5,5	25	1-320 (i)	1
Cu	Melanin of Aureobasidium pullulans	9	5,5	25	1-320 (i)	1
Cu	Melanin of Cladosporium resinae	25,4	5,5	25	1-320 (i)	1
Cu	Aspergillus niger (2)	4	5	-	5-100 (e)	-

Fém	Bioszorbens ^a	q ^b (mg/g)	pH	T (fok Celsius)	C (mg*dm ⁻³)	Biomassza (g*dm ⁻³)
Cu	Ganoderma lucidum (2)	24	5	-	5-50 (e)	-
Cu	Rhizopus arrhizus (2)	9,5	5,5	25	0,6-25 (i)	-
Cu	Saccharomyces cerevisiae (3) living	0,8	4	25	3,2 (i)	2
Cu	Saccharomyces cerevisiae (3) not living	0,4	4	25	3,2 (i)	2
Cu	Chlorella vulgaris (4)	42,9	4	25	10-260 (i)	-
Zn	Pseudomonas syringae (1)	8	-	22	0-13 (i)	0,28
Zn	Streptomyces noursei (1)	1,6	5,8	30	0,6-65 (i)	3,5
Zn	Rhizopus arrhizus (2)	13,5	6-7	-	10-600 (i)	3
Zn	Rhizopus nigricans (2)	14	-	-	5-200 (e)	-
Zn	Saccharomyces cerevisiae (3)	17	-	-	5-200 (e)	-
Zn	Active sludge	138	6-8	20	25-450 (i)	0,38
Cd	Alcaligenes sp, (1)	10	4-8	25	10 (i)	0,38
Cd	Arthrobacter globiformis (1)	0,2	7	20	1 (i)	0,6
Cd	Arthrobacter viscosus (1)	1,4	7	20	1 (i)	0,6
Cd	Exopolisaccharides of Arthrobacter viscosus	3,3	7	20	1 (i)	0,6
Cd	Gram-positive bacteria (1)	18,5	6,6	30	10 (i)	0,2
Cd	Gram-negative bacteria (1)	13,5	6,6	30	10 (i)	0,2
Cd	Streptomyces noursei (1)	3,4	6	30	1-110 (i)	3,5
Cd	Penicillium digitatum (2)	3,5	5,5	25	10-50 (i)	6,5
Cd	Rhizopus arrhizus (2)	26,8	6-7	-	10-600 (i)	3
Cd	Rhizopus arrhizus (2)	25	3,5	26	10-400 (i)	-
Cd	Saccharomyces	1	5	25	5,6 (i)	2

Fém	Bioszorbens ^a	q ^b (mg/g)	pH	T (fok Celsius)	C (mg*dm ⁻³)	Biomassza (g*dm ⁻³)
	s cerevisiae (3)					
Cd	Sargassum natans (4)	115	3,5	26	10-400 (i)	-
Cd	Ascophyllum nodosum (4)	195	4,9	26	10-600 (e)	2-5
Cd	Ascophyllum nodosum (4)	125	3,5	26	10-600 (e)	2-5
Ag	Streptomyces noursei (1)	38,6	6	30	1-100 (i)	3,5
Au	Aspergillus niger (2)	200	2,5	23	8,5-1000 (i)	-
Au	Sargassum natans (4)	420	2,5	23	8,5-1000 (i)	-
Pb	Streptomyces longwoodensis (1)	100	3	28	50-200 (i)	0,3
Pb	Streptomyces noursei (1)	36,5	6,1	30	2-207 (i)	3,5
Pb	Arthrobacter sp, (1)	130	5-5,5	30	250 (e)	1,4
Pb	Pennicillium digitatum (2)	5,5	5,5	25	10-50 (e)	6,5
Pb	Pennicillium chrysogenum (2)	116	4,5	23	2-20 (e)	-
Pb	Rhizopus arrhizus (2)	75	3,5	26	10-300 (e))	-
Pb	Rhizopus arrhizus (2)	55,6	5-7	-	10-600 (i)	3
Pb	Saccharomyces cerevisiae (3)	2,7	5	25	10,4 (i)	2
Pb	Sargassum natans (4)	310	3,5	26	10-300 (e)	-
Pb	Ascophyllum nodosum (4)	280	6	25	200 (e)	-
Pb	Fucus vesiculosus (4)	336	6	25	200 (e)	-
Th	Pseudomonas fluorescens (1)	15	4-5	23	30-1000 (i)	-
Th	Streptomyces niveus (1)	34	4-5	23	30-1000 (i)	-
Th	Aspergillus niger (2)	22	2-5	23	30-1000 (i)	-
Th	Aspergillus niger (2)	162	0-1	25	100-700 (e)	0,3-9

Fém	Bioszorbens ^a	q ^b (mg/g)	pH	T (fok Celsius)	C (mg*dm ⁻³)	Biomassza (g*dm ⁻³)
Th	Rhizopus arrhizus (2)	2-5	185	23	30-1000 (i)	-
Th	Rhizopus arrhizus (2)	116	0-1	23	100-700 (e)	1-13
Th	Pennicillium chrysogenum (2)	150	4-5	23	30-1000 (i)	-
Th	Saccharomyces cerevisiae (3)	116	0-1	25	100-700 (e)	0,8-24
U	Streptomyces niveus (1)	40	4-5	23	50-1000 (i)	-
U	Streptomyces longwoodensis (1)	450	5	28	5-250 (i)	0,3
U	Pseudomonas fluorescens (1)	6	2-5	23	50-1000 (i)	-
U	Pseudomonas saccharophilia (1)	87	4,6	30	10 (i)	0,05
U	Arthrobacter simplex (1)	58	4,6	30	10 (i)	0,05
U	Rhizopus arrhizus (2)	180	2-5	23	50-1000 (i)	-
U	Rhizopus arrhizus (2)	34	4,6	30	10 (i)	0,05
U	Chitin of Rhizopus arrhizus	10	4	22	100 (i)	-
U	Chitin of Rhizopus arrhizus	1	2	22	100 (i)	-
U	Aspergillus niger (2)	43	4-5	23	8,5-1000 (i)	-
U	Aspergillus niger (2)	29	4,6	30	10 (i)	0,05
U	Saccharomyces cerevisiae (3)	157	4-5	23	8,5-1000 (i)	-
U	Saccharomyces cerevisiae (3)	12	4,6	30	10 (i)	0,05
U	Chlorella regularis (4)	3,95	6	30	1 (i)	0,9-2,6

Táblázathoz tartozó magyarázat: ^a: 1=baktérium; 2=gomba; 3=élesztő; 4=alga ^b: a legnagyobb fajlagos adszorpciós kapacitás ^c: i=kezdeti fémkoncentráció; e=egyensúlyi fémkoncentráció

A szorpcióval történő szennyezőanyag megkötés mértékét gyakran a q paraméterrel, vagyis az egységnyi bioszorbens anyag által megkötött fém mennyiséggel mérik, mg-ban kifejezve, Az X.1. táblázatban irodalmi

eredményeket foglaltunk össze. A táblázat tartalmazza a kísérletileg meghatározott legnagyobb specifikus felvételt jellemző q értéket az adott fémre vonatkozóan, a szorbens anyagot, és a kivitelezés körülményeit. Az összes adat szabad biomasszával végzett kísérletekre vonatkozik. Láthatjuk, hogy q értékeit nem lehet összehasonlítani olyan más értékekkel, amelyeket ugyanazon fémre kaptak. Ez nemcsak a mikroorganizmusok különböző szorpciós képességétől függhet, hanem a nem azonos kísérleti körülményektől is. Valójában nem hasonlíthatók össze a különböző szerzők eredményei közvetlenül: a kísérleti körülmények gyakran különböznek, még ha azok névlegesen azonosak is (Veglio és Beolchini, 1997).

A publikált eredmények alapján az alábbi kísérleti körülmények befolyásolják a bioszorpciós folyamat egyensúlyát:

1. A hőmérséklet nem befolyásolja a bioszorpció lejárásodását a 20–35 °C hőmérséklettartományban (Aksu, 1992; Tsezos és Volesky, 1982b).
2. A pH a legfontosabb faktor a bioszorpció folyamatában, amely befolyásolja a fémek oldatkémiaiáját, a biomassza funkcionális csoportjainak aktivitását, és a fémionok versengését a funkcionális csoportokért (Friis és Myerskeith, 1986; Ramelow, 1992; Tsezos és Volesky, 1982a; Tsezos és Volesky, 1982b).
3. A szennyezőanyagok kémiai formáját, ennek alapján viselkedését, reaktivitását és legfőképpen oldhatóságát (ami a kicsapódás szempontjából elsődleges) a redoxpotenciál értékei határozzák meg.
4. A biomassza koncentrációja befolyásolja a specifikus felvételt: kisebb biomassza koncentrációnál a specifikus adszorpció mértéke növekszik a biomassza koncentráció csökkenésével. Gadd és munkatársai azt feltételezik ebben a vonatkozásban, hogy a biomassza koncentrációjának növekedése a kötőhelyek közötti kölcsönhatásokat megzavarja (Gadd és Derome, 1988). Ezt a tényezőt figyelembe kell venni a biomassza adszorbensként történő alkalmazásában.
5. A bioszorpció néhány esetben szelektív. Ez a jelenség csak részlegesen vizsgált. A bioszorpciót főleg fémionokat tartalmazó szennyvizek kezelésére alkalmazzák, és egy fémion eltávolítását befolyásolja a többi ion jelenléte is. A *Rhizopus arrhizus* biomasszában történő tórium adszorpcióját nem befolyásolja olyan más ionok jelenléte, mint pl. a vas- és cink-ionok az oldatban (Tsezos és Volesky, 1982a). Néhány baktériumtörzs, gomba és élesztő által képzett biomassza uránfelvételét sem befolyásolja a mangán, a kobalt, a réz, a kadmium, a higany és az ólom jelenléte az oldatban (Veglio és Beolchini, 1997).

3. Immobilizált sejtek bioszorpciója

Technológiai megvalósítás céljából a fémek bioszorpciója ún. immobilizált sejtekkel tanulmányozható, így a dinamikus adszorpciós tulajdonságukat jellemezzük. A biomassza immobilizációja egy olyan szilárd fázisú anyagot kell eredményezzen, melynek részecskemérete, mechanikai ellenálló képessége, szilárdsága és porozitása meghatározó fontosságúak ahhoz, hogy környezettechnikákban lehessen alkalmazni, áramlások körülmények között is. A természetes biomassza immobilizációja természetes és szintetikus polimerekkel növeli a bioszorbens mechanikai erősségét, szilárdságát, méreteloszlását, pozozitását és ellenállóképességét a környezeti hatásokkal szemben. Az immobilizált élesztősejtek újrahasználhatók, csökkentik a sejtvesztést, minimalizálják a termékvesztést a biokatalitikus folyamatok során egyaránt. Az irodalomban a biomassza immobilizációjához használt legfőbb technikák inert hordozókon való adszorpciós folyamaton, polimer mátrixban való csapdázáson, vektor vegyületekhez való kovalens kötés kialakításán, és sejtek közötti keresztkötések kialakításán alapulnak. A X.2. ábra sematikusan bemutatja az irodalomban található különböző technikákat a biomassza immobilizációjához. A továbbiakban minden egyes technikára példákat mutatunk be (Veglio és Beolchini, 1997; Zhou és Kiff, 1991).

Adszorpció inert hordozón: A hordozó anyagot a mikroorganizmus szaporítására használt fermentor-toronyba vezetik sterilizálást és a kezdeti kultúrával való inokulációt (beoltást) követően, kialakul a mikroorganizmusok által képzett film a hordozó felületén. Ezt a technikát Zhou és Kiff használta *Rhizopus arrhizus* gombasejtek hálószerkezetű hordozó részecskékhöz történő immobilizációhoz (Zhou és Kiff, 1991); Macaskie (1987) a *Citrobacter* sp. bakteriumsejtek immobilizációjához; Scott és Karanjkar (1992) a *Enterobacter aerogenes* biofilm képződéséhez aktív szén felületén.

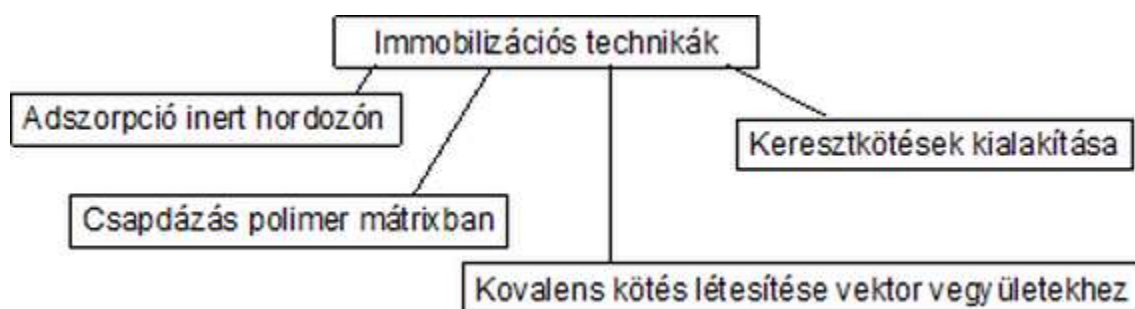
Polimer mátrixba való ágyazáshoz a következő polimereket használják: kalcium-alginát (Arica, 2003a; Arica, 2003b), poliakrilamid (Macaskie, 1987; Michel, 1986), polisulfon (Veglio és Beolchini, 1997), polietilenimin (Veglio és Beolchini, 1997), és poli(2-hidroxi-etil-metakrilát) (Veglio, 1999; Veglio, 1997). A mikrobisejtek kalcium-alginátban és poliakrilamidban való immobilizációja gélyszerű részecskék formálódását eredményezi.

Kovalens kötések létesítése vektor vegyületekkel: A legáltalánosabban alkalmazott vektorvegyület (hordozó) a szilikagél. Az eredményezett anyag gélrészecskékként formálódik. Ezt a technikát az algasejtek immobilizációjához használják leggyakrabban (Holan, 1993; Mahan és Holcombe, 1992).

Keresztkötések kiépítése: Keresztkötést képző anyag adagolása stabil sejtaggregátumok keletkezéséhez vezet. Ezt a technikát szintén algasejtek immobilizációjához használják (Holan, 1993). A legáltalánosabban használt keresztkötést képző anyagok: formaldehid, glutár-dialdehid, divinil-szulfon és formaldehid/urea keveréke (Holan, 1993).

Az immobilizációs technika egy praktikus alternatívája a keresztáramlásos (tangenciális) membránszűrés. Brady és munkatársai a keresztáramlásos mikroszűrést használták *Saccharomyces cerevisiae* sejtek megtartására fémakkumuláció folyamata során (Brady, 1994).

33.2. ábra - X.2. ábra Immobilizációs technikák



Önellenőrző feladatok

1. Milyen technológiai eljárásokat alkalmaznak nehézfémek eltávolítására szennyezett vizekből?
2. Mit nevezünk bioszorpció folyamatnak?
3. Csoportosítsa a bioszorpció mechanizmusokat és jellemezze azokat!
4. Jellemezze a transzportfolyamatokat biológiai membránon keresztül!
5. Jellemezze a fizikai adszorpció folyamatát!
6. Jellemezze az ioncsere folyamatát!
7. Jellemezze a komplexképződés és kicsapódás folyamatait!
8. Hogyan fejezhetjük ki a fémmegkötés mértékét?
9. Milyen kísérleti körülmények befolyásolják a bioszorpció egyensúlyát?
10. Milyen anyagot eredményez a mikroorganizmusok immobilizációja?
11. Milyen technikákat alkalmaznak a biomassza immobilizációjához? Említsen példákat az egyes technikákra vonatkozóan!

34. fejezet - Szerves szennyezőanyagok bioszorpciója

A modern társadalomban az emberi tevékenység következtében a veszélyes szerves vegyületek növekvő mennyiségben kerülnek ki a környezetbe. Többségüket még a környezetbe történő kibocsátás előtt lebontják vagy ártalmatlanítják fizikai, kémiai és biológiai eljárásokkal, pl. füstgázkezelés, ipari szennyvizek kezelése, védősávok, stb.. Bár biológiai eljárásokkal eltávolítható a szerves vegyületek egy része, azok biodegradációs termékei szintén veszélyesek lehetnek. A legnagyobb problémát a környezetbe kibocsátott nem bontható vegyületek okozzák, hiszen azok hosszú időt töltenek a környezetben, az anyagkörforgalmakban, a táplálékláncokban bioakkumulálódhatnak is. A biológiailag nem bontható (perzisztens) szerves vegyületek még eltávolíthatóak a szennyezett vizekből a mikrobiális biomassza felületén lejátszódó bioszorpciós folyamatokkal, de a biomasszával együtt a környezetbe kerülve kockázatuk megmarad.

A bioszorpció ígéretes alternatíva a perzisztens vegyületek szennyezett vizekből való eltávolítására a jelenleg alkalmazott eljárások helyett, vagy azokkal integráltn. A bioszorpció célvegyületei között a festékekre, a fenol-származékokra és a peszticidekre irányult a figyelem extrém toxicitásuk és/vagy perzisztenciájuk miatt. Az ilyen veszélyes szerves anyagok élő és elhalt mikroorganizmusokon lejátszódó bioszorpciójára vonatkozóan számtalan tanulmány jelent meg a szakirodalomban (Aksu, 2005).

1. A szerves festékanyagok bioszorpciója

A szerves szennyezőanyagok egy csoportját alkotó szintetikus festékanyagokat széleskörben alkalmazzák textil-, papír- és nyomdaiparban. A festékiparból származó vizek nehezen kezelhető szennyvizek, nemcsak nagy biológiai és kémiai oxigénigényük, nagy szuszpendált szilárd anyag tartalmuk és egyéb veszélyes anyag tartalmuk miatt, hanem a vizuálisan megjelenő esztétikai ártalom, a szín miatt is. A festékanyagok nagymértékben befolyásolják a vizes környezet fotoszintetikus aktivitását, mert akadályozzák a fény bejutását a vízbe, és mérgezőek lehetnek az vízi organizmusok számára aromás-, nehézfém- és klórtartalmuk miatt. Ezen anyagok gyakran szintetikus eredetűek és komplex aromás molekulaszervezettel rendelkeznek, amely növeli kémiai és mikrobiológiai stabilitásukat. A festékanyagok a következőképpen csoportosíthatók: anionos-savas és reaktív festékek, kationos-bázisos festékek, nemionos-diszperzív festékek. A kromofórok az anionos és nemionos festékanyagokban legfőképpen azo-csoportok és antrakinon-típusúak. Az antrakinon-alapú színezékek rezisztensebbek a degradációval szemben, fúzionált aromás szerkezetük miatt, így a szennyezett víz színes marad hosszabb időn át. A reaktív színezékek jellemzően azo-alapú kromofórok különböző típusú reaktív csoportokkal kombinálva, pl. vinil-szulfon, triklór-pirimidin. A reaktív színezékek abban különböznek a többi csoporttól, hogy kovalens kötést létesítenek a textil szálakkal. Széles körben használják őket a textiliparban kedvező tulajdonságaik miatt pl. fényes színhatás, kisköltségű egyszerű alkalmazás. A vízolható reaktív és savas festékek a legnehezebben kezelhetőek, mivel a hagyományos kezelési rendszereken változatlan formában jutnak át. A bázisos festékanyagok intenzív színeket adnak még kis koncentrációban is. A fém-komplex alapú festékek krómot tartalmaznak, többségük karcinogén hatású. A diszperzív festékek nem ionizálódnak vizes közegben és képesek bioakkumulálódni. A festékanyagok mikrobiológiai úton nehezen bonthatóak, kémiai stabilitásuk miatt, így a hagyományos biológiai szennyvízkezelési rendszerek hatástalanok a színezéktartalmú szennyvizek kezelésében. A színezéktartalmú szennyvizeket gyakran fizikai vagy kémiai eljárásokkal kezelik, pl. kémiai koaguláció/flokkuláció, ózonizálás, oxidáció, ioncsere, besugárzás, kicsapás és adszorpció. Az említett eljárások nagyrészt hatékonyak, de alkalmazásuk korlátokba ütközik vagy kockázatos (kemikáliák használata, szennyvíziszapban való koncentrálódás, a szennyvíziszap elhelyezésének problémája, nagy működési költségek, hatékony színcsökkentés elmaradása). Az elmúlt néhány évben olyan mikroorganizmusok fele irányult a figyelem ezen a területen, amelyek képesek biodegradálni vagy bioakkumulálni a szennyezett vizekben lévő azofestékeket. Bár aerob feltételek mellett működő biológiai eljárásokat találtak már a festékanyagok eltávolítására (pl. szintelenítés fehér fonalas gombákkal, élesztőgombákkal és baktériumokkal), a fejlesztések során a problémát az okozza, hogy a biokémiai oxidáció nagymértékben gátolt azokban az esetekben, amikor a forgalomban levő festékanyagok, rezisztensek az aerob mikrobiológiai degradációval szemben. Az élesztősejtek festékanyag-akkumulációjának vizsgálata során olyan gyakorlati vonatkozású problémák léptek fel, mint pl. a sejtszaporodás akadályozása nagy szennyezőanyag-koncentrációknál, vagy energiaforrás külsőleg történő pótlásának szükségessége (Aksu és Donmez, 2003; Donmez, 2002). Hatékony és kisköltségű alternatívát jelenthet a festékanyagok szennyezett vizekből történő eltávolításában a bioszorpció.

Baktérium-, élesztő- és gombasejteket használnak fel biológiai eredetű szorbensként a különböző típusú festékanyagok szorpcióval történő eltávolításához szennyvizekből. A textílfestékek vegyületei nagymértékben különböznek egymástól kémiai tulajdonságaikban, és ezért mikroorganizmusokkal való kölcsönhatásuk is eltér egymástól, a festékmolekula kémiai szerkezetétől, a mikrobiális biotömeg felületének kémiai tulajdonságaitól és a szennyezett víz vagy festékkoldat kémiai állapotától függően (Aksu, 2005).

Hu textíliparból származó eleveniszapból izolált baktériumsejteket vizsgált különböző anionos, nemionos és kationos festékanyagok adszorpciójára. Azt tapasztalták, hogy a biotömegnek nincs affinitása az anionos és a nemionos festékmolekulákhoz, csak a bázikusakhoz. Kutatásaik alapján a bázikus festékmolekulák adszorpcióját befolyásoló legfontosabb paraméterek a kémiai szerkezet, a bázicitás, és a molekulatömeg. Élő, és autoklávban kezelt Gram-negatív baktériumokat reaktív festékanyagok eltávolítására egyaránt vizsgált. Kísérletileg megállapította, hogy az autoklávban kezelt sejtek nagyobb szorpciós kapacitással rendelkeznek, mint az élő sejtek. A különbség a sejtroncsolás következtében megnövekedett specifikus felülettel magyarázható (Hu, 1996).

Fu és Viraraghavan (2000) a következő kezeléseket végezték élő *Aspergillus niger* biotömegével: autoklávozás és kemikáliákkal való kezelés, roncsolás céljából (0,1 M NaOH, 0,1 M HCl, 0,1 M H₂SO₄, 0,1 M CaCl₂, 0,1 M NaHCO₃, 0,1 M Na₂CO₃ és 0,1 M NaCl oldatai). Az autoklávban való sejtkelés növelte a „Basic Blue 9” festékanyag, a kénsavval való kezelés pedig az „Acid Blue 29” anyag adszorpcióját. Feltételezték, hogy az autoklávozás szétroncsolja a sejteket, és így potenciális kötőhelyek tárulnak fel a festékanyag „Basic Blue 9” számára, míg a kénsavval való kezelés a sejtek negatív töltését pozitívvá változtatja, melynek eredményeképpen növekszik a biotömeg és az anionos festékanyag „Acid Blue 29” közötti elektrosztatikus vonzás (Fu és Viraraghavan, 2000; Aksu, 2005).

Aksu és Dönmez (2003) kilenc élesztőgomba bioszorbenskénti alkalmazhatóságát vizsgált festékanyag (Remazol Blue) eltávolítására, vizes oldatból. A vizsgált élesztőgombák a következők voltak: *Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida tropicalis*, *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida quilliermendii*, *Candida membranefaciens*. A tanulmányozott élesztőgombák különböző szorpciós hatékonysággal rendelkeznek a vizsgált színezékekkel szemben, amely az élesztősejtek tulajdonságaival (szerkezet, felületi funkcionális csoportok, fajlagos felület és morfológiai különbözőségek) magyarázható. A sejtfal ioncserélő tulajdonsággal bíró poliszacharidokat (bázikus építőegység), fehérjéket és lipideket tartalmaznak, ennél fogva számtalan olyan funkcionális csoporttal rendelkeznek, amelyek a színezékmolekulákat képesek megkötni. Ilyen funkcionális csoportok pl. amino-, karboxil-, foszfát- és tiol-csoportok, amelyek affinitásban és specifikuságban különböznek egymástól.

2. A fenolok bioszorpciója

A fenolok anyaga szerves szennyezőanyagok másik prioritást élvező csoportját alkotják, mivel már kis koncentrációban is toxikusak az élő szervezetek számára, és több származékukat a veszélyes szennyezőanyagokhoz sorolják. A szennyvizek 5–500 mg l⁻¹ koncentrációtartományban tartalmazhatnak fenolokat. A fenolok eltávolítására alkalmazott jelenlegi eljárások a következők: mikrobiális degradáció, adszorpció aktív szénen, kémiai oxidáció, oldószeres extrakció. Az oldószeres extrakció költséges. Az adszorpció és oxidáció eljárások kis koncentrációknál alkalmazva rendkívül költségesek. Bár a biológiai eljárások ígéretesnek tűnnek, mert a mikroorganizmusok tiszta és kevert kultúrái képesek a fenolokat és származékait lebontani aerob és anaerob feltételek mellett; és a biodegradáció általában költséghatékony módszer, a fenolok és származékaik biológiai kezelése mégis korlátozott a vegyületek toxicitása miatt. Egyes fenolvegyületek lassan biodegradálódnak, és a mikroorganizmusokat csak kis szennyezőanyag koncentrációnak lehet kitenni (Brasquet, 1996; Kennedy, 1992; Streat, 1995).

Bell és Tsezos a pentaklór-fenol (PCP) bioszorpcióját tanulmányozta két inaktív mikrobiális biotömegén: egy aerob szennyvíziszap kevert kultúrájának és a *Rhizopus arrhizus* tiszta kultúrájának biotömegén. Vizsgálataik alapján azt találták, hogy a bioszorpció folyamat mind a sejtfalon, mind pedig a mikroorganizmusok sejtkomponensein lejátszódik. A *R. arrhizus* nagyobb bioszorpciós kapacitással rendelkezik pentaklór-fenolra, mint az elhalt eleveniszap (Bell és Tsezos, 1987). A kutatók az eleveniszap és az *R. arrhizus* élő sejtjein is tanulmányozták a pentaklór-fenol bioszorpcióját. Arra a következtetésre jutottak, hogy a pentaklór-fenol bioszorpciója nem lineáris, és összefüggésben van az oktanol/víz megoszlási hányados értékével. A pentaklór-fenol adszorbeált mennyisége korrelációban van a szennyezőanyag hidrofobicitásával, és jó korrelációt eredményez az oktanol/víz megoszlási hányadosal és a szilárd fázis koncentrációjával is a vizsgált koncentrációtartományban (Tsezos és Bell, 1989).

Benoit a 2,4-diklór-fenol és a 4-klór-fenol adszorpcióját vizsgálta búzaszalmából és talajból izolált *Emericella viduans* és *Penicillium miczynskii* liofilizált fonalas sejtjein. Inaktív gombasejtekkel végzett kísérleteik alapján a *P. miczynskii* nagyobb bioszorpciós kapacitást mutatott 2,4-diklór-fenolra, mint az *E. viduans*, ami a gombasejtek különböző biokémiai összetételével és a fizikai-kémiai tulajdonságaival magyarázható. A 2,4-diklór-fenol adszorpciója nagyobb mértékű, mint a 4-klór-fenolé. A 2,4-diklór-fenol nagyobb adszorbeálhatósága a nagyobb polaritással, a fenol pKa értékének csökkenésével, és a szubsztituált benzolgyűrű hidrofobicitásának növekedésével értelmezhető. A sejtfalon lejátszódó gyors adszorpció a legtöbb hidrofób molekula számára az elsődleges szorpciós folyamat (Benoit, 1998).

Rao és Viraraghavan *Aspergillus niger* élettelen biomasszáját használta fel szorbens anyagként fenol eltávolításra vizes közegből. Kimutatták, hogy a kénsavval kezelt biomassa bizonyult a leghatékonyabbnak fenolok eltávolítására (Rao és Viraraghavan, 2002).

Brandt a pentaklór-fenol bioszorpcióját tanulmányozták a *Mycobacterium chlorophenolicum* (PCP-1) Gram-pozitív baktériumsejteken. Adszorpciós mechanizmusként a reverzibilis és irreverzibilis adszorpciós folyamatok kombinációját ltételezték fel ebben az esetben. A reverzibilis adszorpciót az ionos pentaklór-fenol sejtfalon történő fizikai adszorpciójának tulajdonították, míg az irreverzibilis adszorpciót a hidrofób sejtmembrán és a nagyon hidrofób pentaklór-fenol molekulák közötti kölcsönhatásnak. Tsezos és Bell eredményeivel ellentétben Brandték megállapították, hogy a pentaklór-fenol molekulái csak a sejtfalon adszorbeálódnak, és a szorpciós egyensúly kevesebb mint 1,5 perc alatt kialakul (Brandt, 1997).

3. A peszticidek bioszorpciója

Peszticideket egyre növekvő mennyiségben állítanak elő az állatgyógyászatban és a növényvédelemben való felhasználás miatt. A peszticidek a talajvíz, a felszíni vizek és a talaj szennyeződését okozhatják, és komoly kockázatot jelenthetnek a környezetre. Globális léptékben a peszticidek veszélyes mennyiségét igazolták levegőben, vízben, talajban, biológiai anyagokban és élelmiszerekben. A peszticidek egy részéről kimutatták, hogy nagy perzisztenciával rendelkeznek, toxikusak, mutagén és karcinogén hatásuk van. Az alkalmazott peszticidek sokfélesége megnehezíti egy egyszerű, egységesen alkalmazható eljárás kifejlesztését a környezetből való eltávolításukra. A fotokémiai és kémiai kezelések gyakran hatástalanok a szintetikus peszticidek vízből való eltávolításához, és további veszélyes végtermékek keletkezhetnek az eljárások során. Másrészről az aktív szénen történő adszorpciós eljárások hatékonyak és megbízhatóak a vízben oldott szerves peszticidek megkötéséhez. Bár az aktív szén granulátum vagy por formában nagy adszorpciós kapacitással rendelkezik a szerves vegyületek, alkalmazásának számtalan hátránya van. Az aktív szén drága anyag, és mind kémiai, mind termikus regenerációja költséges. Az elmúlt években a mikroorganizmusok kaptak nagy figyelmet, mert képesek metabolizálni perzisztens és toxikus peszticideket. Bár néhány esetben a szennyezőanyagok mikrobiológiai metabolizmusa toxikus közttermékekhez vezet, több mikroorganizmusról (több aerob baktérium és gomba) köztudott, hogy képesek felhasználni a szerves peszticideket energiaforrásként. Ilyenek pl. *Pseudomonas pickettii*, *Alcaligenes eutrophus*, *Desulfomonile tiedjei* és a *Phanerochaete chrysosporium* (Aksu, 2005).

A lindán, a diazinon, a malation és 2-klór-bifenil széles körben alkalmazott szerves klór- és foszforvegyületek. Ezen inszekticidek bioszorpcióját eleveniszap és *Rhizopus arrhizus* élő és elhalt sejtjein vizsgálták. Diazinon és lindán bioszorpciója inkább egy exoterm fizikai folyamat, mint kémiai adszorpció. A vegyületek oktanol/víz megoszlási hányados értékei pedig összefüggésben voltak bioszorpciós kapacitásukkal (Bell és Tsezos, 1987; Tsezos és Bell, 1989).

Ju a lindán bioszorpcióját vizsgálta szárított Gram-negatív (*Escherichia coli*, *Zooglea ramigera*) és Gram-pozitív (*Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis*) baktériumsejteken. A bioszorpció lejátszódásában hidrofób kölcsönhatások és van der Waals erők szerepét hangsúlyozta. A vizsgált baktériumok közül a *Z. ramigera* rendelkezett a legnagyobb bioszorpciós kapacitással (Ju, 1997). Young és Banks hőkezelt *Rhizopus oryzae* gombasejtek biomasszáját használták fel szorbensként. A bioszorpciós mechanizmusok közül a negatív töltésű lindán molekula fizikai megkötődését emelték ki a negatív töltésű sejtmembránhoz H⁺-ionok mint hidat képző ligandumok részvételével (Young és Banks, 1998).

Élő és elhalt eleveniszap és *Rhizopus arrhizus* biomasszáját is felhasználták szorbens anyagként lindán eltávolításához vizes közegben. Kimutatták, hogy az élő biomassa lindán adszorpciója kisebb mértékű, mint az elhalt biomasszáé. A diazinon közel azonos mértékben szorbeálódott az élő szennyvíziszap és az *R. arrhizus* sejtjein, mint az elhalt sejteken. 2-klór-bifenilt mindkét élő szennyvíziszap és *R. arrhizus* sejtjei nagyobb mértékben adszorbeálták, mint ugyanazon biomassa elhalt sejtjei. (Bell és Tsezos, 1987; Tsezos és Bell, 1989).

Önellenőrző feladatok

1. Csoportosítsa és jellemezze a szerves festékanyagokat!
2. A veszélyes szerves anyagok miért okozhatnak problémákat környezetünkben és az élő szervezetek számára?
3. Milyen eljárásokkal hatástalanítják a festéktartalmú szennyvizeket?
4. Milyen tényezők befolyásolják a textilfestékek mikroorganizmusokkal való kölcsönhatásukat?
5. Milyen eljárásokat használnak a fenolok eltávolítására szennyvizekből? Jellemezze azokat!
6. Mivel van összefüggésben a pentaklór-fenol pl. R. arrhizus biomasszában lejátszódó adszorpciója?
7. Milyen mikroorganizmusok biomasszáján tanulmányozták a fenol-származékok adszorpcióját? Soroljon fel egy-két példát!
8. Mi jellemzi a peszticideket?
9. Milyen eljárásokat használnak a peszticidek eltávolításához szennyezett vizekből? Jellemezze azokat!
10. Milyen mikroorganizmusok képesek szén- és energiaforrásként felhasználni a perzisztens peszticideket?
11. Rajzolja fel a leginkább vizsgált három peszticid, a lindán, a diazinon, és a malation szerkezeti képleteit!
12. Milyen mikroorganizmusok biomasszáján vizsgálták adszorpciójukat? Mi jellemzi ezen folyamatok mechanizmusát? Soroljon fel egy-két példát!

Felhasznált irodalom Abu Al-Rub, F., (2006), Biosorption of zinc on palm tree leaves: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *Separation Science and Technology*, 41(15): 3499–3515. Agarwal, G., Bhuptawat, H., Chaudhari, S., (2006), Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technology*, 97(7): 949–956. Aksu, Z., (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40(3-4): 997–1026. Aksu, Z., Acikel, U., Kabasakal, E., Tezer, S., (2002), Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research*, 36(12): 3063–3073. Aksu, Z., Donmez, G., (2003), A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8): 1075–1083. Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T., (1992), The biosorption of copper(II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. *Environmental Technology*, 13(6): 579–586. Amarasinghe, B., Williams, R., (2007), Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3): 299–309. Arica, M., Arpa, C., Ergene, A., Bayramoglu, G., Genc, O., (2003a), Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Carbohydrate Polymers*, 52(2): 167–174. Arica, M., Arpa, C., Kaya, B., Bektoş, S., Denizli, A., Genç, Ö., (2003b), Comparative biosorption of mercuric ions from aquatic systems by immobilized live and heat-inactivated *Trametes versicolor* and *Pleurotus sajor-caju*. *Bioresource Technology*, 89(2): 145–154. Basha, S., Murthy, Z., Jha, B., (2008), Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto *Carica papaya*: Application of isotherms. *Industrial és Engineering Chemistry Research*, 47(3): 980–986. Bell, J., Tsezos, M., (1987), Removal of hazardous organic pollutants by adsorption on microbial biomass. *Water Science and Technology*, 19(3-4): 409–416. Benoit, P., Barriuso, E., Calvet, R., (1998), Biosorption characterization of herbicides, 2,4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium. *Chemosphere*, 37(7): 1271–1282. Brady, D., Rose, P., Duncan, J., (1994), The use of hollow-fiber cross-flow microfiltration in bioaccumulation and continuous removal of heavy-metals from solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 44(11): 1362–1366. Brandt, S., Zeng, A., Deckwer, W., (1997), Adsorption and desorption of pentachlorophenol on cells of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1. *Biotechnology and Bioengineering*, 55(3): 480–489. Brasquet, C., Roussy, J., Subrenat, E., LeCloirec, P., (1996), Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics. *Environmental Technology*, 17(11): 1245–1252. Brierley, C., (1990), Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, 8(3-4): 201–223. Cabral, J., (1992), Selective binding of metal-ions to *Pseudomonas-syringae* cells. *Microbios*, 71(286): 47–53. Cay, S., Uyanik, A., Ozasik, A., (2004), Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, 38(3): 273–280. Costa, A., Leite, S., (1990), Cadmium and zinc biosorption by *Chlorella-homosphaera*. *Biotechnology Letters*, 12(12): 941–944. Crowell, A.D., (1966), Surface forces and solid-gas

interface. In: *The Solid-Gas Interface*. Marcel Dekker, New York. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., (2002), Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6(4): 533–540. Deng, L., Zhu, X., Wang, X., Su, Y., Su, H., (2007), Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis*. *Biodegradation*, 18(4): 393–402. Donmez, G., (2002), Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium. *Enzyme and Microbial Technology*, 30(3): 363–366. Dursun, A., (2006), A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*, 28(2): 187–195. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sumaro, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): 616–645. Fourest, E., Roux, J., (1992), Heavy-metal biosorption by fungal mycelial by-products - mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37(3): 399–403. Friis, N., Myerskeith, P., (1986), Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces-longwoodensis*. *Biotechnology and Bioengineering*, 28(1): 21–28. Gadd, G., Derome, L., (1988), Biosorption of copper by fungal melanin. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 29(6): 610–617. Gourdon, R., Bhende, S., Rus, E., Sofer, S., (1990), Comparison of cadmium biosorption by gram-positive and gram-negative bacteria from activated-sludge. *Biotechnology Letters*, 12(11): 839–842. Guibal, E., (2004), Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38(1): 43–74. Hanif, M., Nadeem, R., Bhatti, H., Ahmad, N., Ansari, T., (2007), Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2): 345–355. Ho, Y., (2006), Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1): 119–125. Ho, Y., Ofomaja, A., (2006), Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 30(2): 117–123. Holan, Z., Volesky, B., Prasetyo, I., (1993), Biosorption of cadmium by biomass of marine-algae (Vol 41, PG 819, 1993). *Biotechnology and Bioengineering*, 42(4): 548–548. Hu, T., (1992), Sorption of reactive dyes by *Aeromonas* biomass. *Water Science and Technology*, 26(1-2): 357–366. Hu, T., (1996), Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science and Technology*, 34(10): 89–95. Huang, C., Morehart, A., (1990), The removal of Cu(II) from dilute aqueous-solutions by *Saccharomyces-cerevisiae*. *Water Research*, 24(4): 433–439. Javed, M., Bhatti, H., Hanif, M., Nadeem, R., (2007), Kinetic and equilibrium modeling of Pb(II) and Co(II) sorption onto rose waste biomass. *Separation Science and Technology*, 42(16): 3641–3656. Ju, Y., Chen, T., Liu, J., (1997), A study on the biosorption of lindane. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 9(3-4): 187–196. Kennedy, K., Lu, J., Mohn, W., (1992), Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge. *Water Research*, 26(8): 1085–1092. Kurniawan, T., Chan, G., Lo, W., Babel, S., (2006), Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366(2-3): 409–426. Kuyucak, N., Volesky, B., (1988), Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10(2): 137–142. Liu, R., Ma, W., Jia, C., Wang, L., Li, H., (2007), Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose. *Desalination*, 207(1-3): 257–267. Lu, S., Gibb, S., (2008), Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Technology*, 99(6): 1509–1517. Luo, S. et al., (2006), Biosorption behaviors of Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and mixture by waste activated sludge. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(6): 1431–1435. Macaskie, L., Wates, J., Dean, A., (1987), Cadmium accumulation by a *Citrobacter* sp immobilized on gel and solid supports - applicability to the treatment of liquid wastes containing heavy-metal cations. *Biotechnology and Bioengineering*, 30(1): 66–73. Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J., Burgess, J., (2007), Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*, 25(3): 264–271. Mahan, C., Holcombe, J., (1992), Immobilization of algae cells on silica-gel and their characterization for trace-metal preconcentration. *Analytical Chemistry*, 64(17): 1933–1939. Malkoc, E., Nuhoglu, Y., (2005), Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3): 120–128. Malkoc, E., Nuhoglu, Y., (2006), Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste. *Chemical Engineering Science*, 61(13): 4363–4372. Michel, L., Macaskie, L., Dean, A., (1986), Cadmium accumulation by immobilized cells of a *Citrobacter* sp using various phosphate donors. *Biotechnology and Bioengineering*, 28(9): 1358–1365. Muraleedharan, T., Venkobachar, C., (1990), Mechanism of biosorption of copper(II) by *Ganoderma-lucidum*. *Biotechnology and Bioengineering*, 35(3): 320–325. Nourbakhsh, M. et al., (1994), A comparative-study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial-waste waters. *Process Biochemistry*, 29(1): 1–5. Ofomaja, A., Ho, Y., (2007), Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2): 356–362. Park, D., Yun, Y., Jo, J., Park, J., (2006), Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): Laboratory-scale feasibility test. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14): 5059–5065. Parvathi, K., Nagendran, R., Nareshkumar, R., (2007), Lead biosorption onto waste beer yeast by-product, a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(1): 92–105. Pino, G., de Mesquita, L., Torem, M., Pinto, G., (2006), Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, 19(5): 380–387. Popuri, S., Jammala, A.,

Reddy, K., Abburi, K., (2007), Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell - a comparative study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(3): 358–367. Preetha, B., Viruthagiri, T., (2007), Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Separation and Purification Technology*, 57(1): 126–133. Ramelow, G., Fralick, D., Zhao, Y., (1992), Factors affecting the uptake of aqueous metal-ions by dried seaweed biomass. *Microbios*, 72(291): 81–93. Rao, J., Viraraghavan, T., (2002), Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, 85(2): 165–171. Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M., Munoz, J., (2006), Biosorption with algae: A statistical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 26(4): 223–235. Satapathy, D., Natarajan, G., (2006), Potassium bromate modification of the granular activated carbon and its effect on nickel adsorption. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 12(2): 147–154. Sawalha, M., Peralta-Videa, J., Romero-Gonzalez, J., Duarte-Gardea, M., Gardea-Torresdey, J., (2007), Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(3): 488–492. Scott, J., Karanjkar, A., (1992), Repeated cadmium biosorption by regenerated enterobacter-aerogenes biofilm attached to activated carbon. *Biotechnology Letters*, 14(8): 737–740. Scott, J., Palmer, S., (1990), Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33(2): 221–225. Streat, M., Patrick, J., Perez, M., (1995), Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, 29(2): 467–472. Tsezos, M., Bell, J., (1989), Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. *Water Research*, 23(5): 561–568. Tsezos, M., Volesky, B., (1981), Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnology and Bioengineering*, 23(3): 583–604. Tsezos, M., Volesky, B., (1982a), The mechanism of thorium biosorption by *rhizopus-arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 24(4): 955–969. Tsezos, M., Volesky, B., (1982b), The mechanism of uranium biosorption by *rhizopus-arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 24(2): 385–401. Veglio, F., Beolchini, F., (1997), Removal of metals by biosorption: A review. *Hydrometallurgy*, 44(3): 301–316. Veglio, F., Beolchini, F., Boaro, M., Lora, S., Corain, B., Toro, L., (1999), Poly(hydroxiethyl methacrylate) resins as supports for copper (II) biosorption with *Arthrobacter* sp.: matrix nanomorphology and sorption performances. *Process Biochemistry*, 34(4): 367–373. Veglio, F., Beolchini, F., Gasparro, A., Lora, S., Corain, B., Toro, L., (1997), Polyhydroxoethylmethacrylate (polyHEMA)-trimethylolpropanetrimethacrylate (TMPTM) as a support for metal biosorption with *Arthrobacter* sp. *Hydrometallurgy*, 44(3): 317–320. Venkobachar, C., (1990), Metal removal by waste biomass to upgrade waste-water treatment plants. *Water Science and Technology*, 22(7-8): 319–320. Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., (2006), Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, 97(12): 1411–1419. Vinopal, S., Ruml, T., Kotrba, P., (2007), Biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by cell surface-engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *International Biodeterioration és Biodegradation*, 60(2): 96–102. Wang, X., Qin, Y., Li, Z., (2006a), Biosorption of zinc from aqueous solutions by rice bran: Kinetics and equilibrium studies. *Separation Science and Technology*, 41(4): 747–756. Wang, X., Jia, S., Chen, L., Zhao, J., Chowelon, J., Nicole, J., (2006b), Biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences-China*, 18(5): 840–844. Young, E., Banks, C., (1998), The removal of lindane from aqueous solution using a fungal biosorbent: The influence of pH, temperature, biomass concentration, and culture age. *Environmental Technology*, 19(6): 619–625. Yuncu, B., Sanin, F., Yetis, U., (2006), An investigation of heavy metal biosorption in relation to C/N ratio of activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2): 990–997. Zhou, J., Kiff, R., (1991), The uptake of copper from aqueous-solution by immobilized fungal biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 52(3): 317–330.

XI. rész - A bioszorpciót befolyásoló körülmények

Tartalom

35. Fémek bioszorpcióját befolyásoló környezeti körülmények	151
1. A kémhatás	151
2. Hőmérséklet	153
3. Kontakt idő	154
4. Kompetitív ionok és ko-ionok	155
5. A kiindulási szennyezőanyag-koncentráció és biomassa sűrűség hatása a bioszorpcióra	155
6. Sejtöregedés	156
7. A tápközeg összetétele	157
36. Szerves szennyezőanyagok bioszorpcióját befolyásoló körülmények	159
1. A kémhatás szerepe szerves anyagok bioszorpciójára	166
2. Hőmérséklet hatása szerves anyagok bioszorpciójára	169
3. Kiindulási szennyezőanyag koncentráció hatása szerves anyagok bioszorpciójára	170
4. Bioszorbens koncentráció hatása szerves anyagok megkötésére	170
5. Az oldatban jelenlevő sók hatása szerves anyagok bioszorpciójára	171
6. Az oldatban jelenlevő nehézfémek hatása szerves anyagok bioszorpciójára	171
7. Felületaktív anyagok hatása szerves anyagok bioszorpciójára	172
8. A bioszorbens regenerálása	172
9. Keverési sebesség hatása szerves anyagok bioszorpciójára	173
10. A szorbens részecskeméretének hatása szerves anyagok bioszorpciójára	173
11. A bioszorbens módosítása	173

35. fejezet - Fémek bioszorpcióját befolyásoló környezeti körülmények

A bioszorpciós kapacitást egy sor környezeti tényező befolyásolja, ilyen például a bioszorpciót végző mikroorganizmus sejtjeinek állapota, a szorbeálódó fémionok fizikai-kémiai tulajdonságai az oldatban (ionsugár, értékűség), a biotömeg tenyésztési körülményei (szénforrás, tápanyagellátottság, a tápoldat összetétele, mikroelemtartalma) és a bioszorpció körülményei (pH, hőmérséklet, kontakt idő, ko-ionok jelenléte az oldatban, kezdeti fém- és biotömeg-koncentráció, a fémionok és a tápanyagok hozzáférhetősége a sejtek számára) (Volesky és Holan, 1995). Mivel mikroorganizmusok specifikus felületi töltése negatív abban a pH-tartományban, ahol a bioszorpció folyamatokat vizsgálják, ezért ebben a fejezetben a kationok bioszorpciós tulajdonságait mutatjuk be.

1. A kémhatás

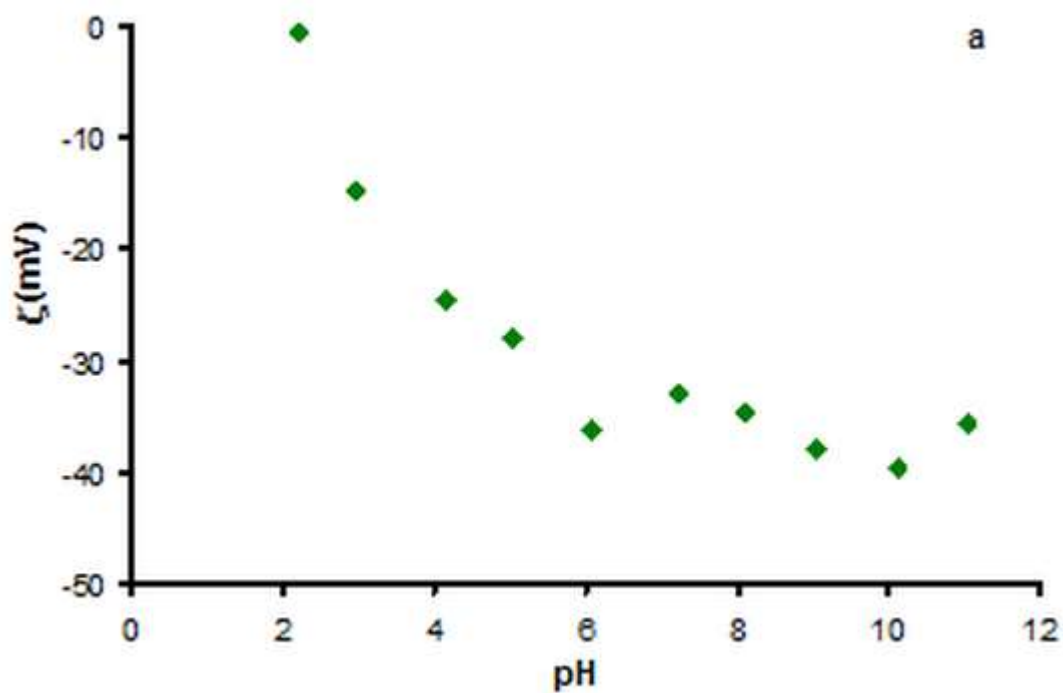
A pH az egyik legfontosabb környezeti tényező, ami a fémek bioszorpciójára hatást gyakorol. A pH nemcsak a biotömeg felületének disszociációs helyeit befolyásolja nagymértékben, de a fémek oldatkémiai állapotát is: hidrolízis, komplexképződés szerves és/vagy szervetlen ligandumokkal, redoxreakciók, kicsapódás, a fémek bioszorpciós hozzáférhetősége és kémiai formája (Esposito, 2002).

A fémkationok bioszorpciós kapacitása növekszik az adszorpciós rendszer pH értékének növekedésével, de nem lineárisan. A túl nagy pH érték a pozitív fémionok kicsapódását okozza, így a kísérletek során ezt kerülni kell. A különböző bioszorpciós rendszerek pH-optimuma is eltér egymástól, és fémenként is különböző. Kísérleti adatok alapján, az optimális pH érték 5–9 között változik a *S. cerevisiae* réz, és 4–5 az urán szorpciója esetén. (Wang és Chen, 2006). Az élesztő Cd(II)-, Cr(III)-, Cr(VI)-, Cu(II), Pb(II) és Zn(II)-specifikus bioszorpciós kapacitásának pH-függését is vizsgálták (Mapolelo és Torto, 2004). Valamennyi tanulmányozott fémion pH-optimuma nagyobb volt pH 5-nél. Optimális pH értéként a kadmium és az ólom bioszorpciójára 5,8-as, míg krómra és ólomra 5,2-es értéket határoztak meg. A pH növelésével és csökkentésével egyaránt csökkent a szorpciós kapacitás. Az optimum alatti pH értékeknél az ok az lehet, hogy a proton verseng a fémionnal a mikroorganizmus kötőhelyeiért, és a proton-affinitás nagyobb a fémionnál ($H^+ \gg M^{2+}$). Vianna és munkatársai is hasonló következtetésre jutottak, mert kutatásaik során azt találták, hogy rézre, kadmiumra és cinkre nézve a bioszorpciós kapacitás sokkal nagyobb volt pH 4,5 értéknél, mint pH 2,5 és 3,5 értékeknél. A specifikus bioszorpciós mechanizmusok egyike tehát az elektrosztatikus vonzódás a negatívan töltött funkcionális csoportokhoz. pH 4,5-nél a legfontosabb negatív töltésű csoport a foszfát, valamint a karboxil és a szulfát (Vianna, 2000).

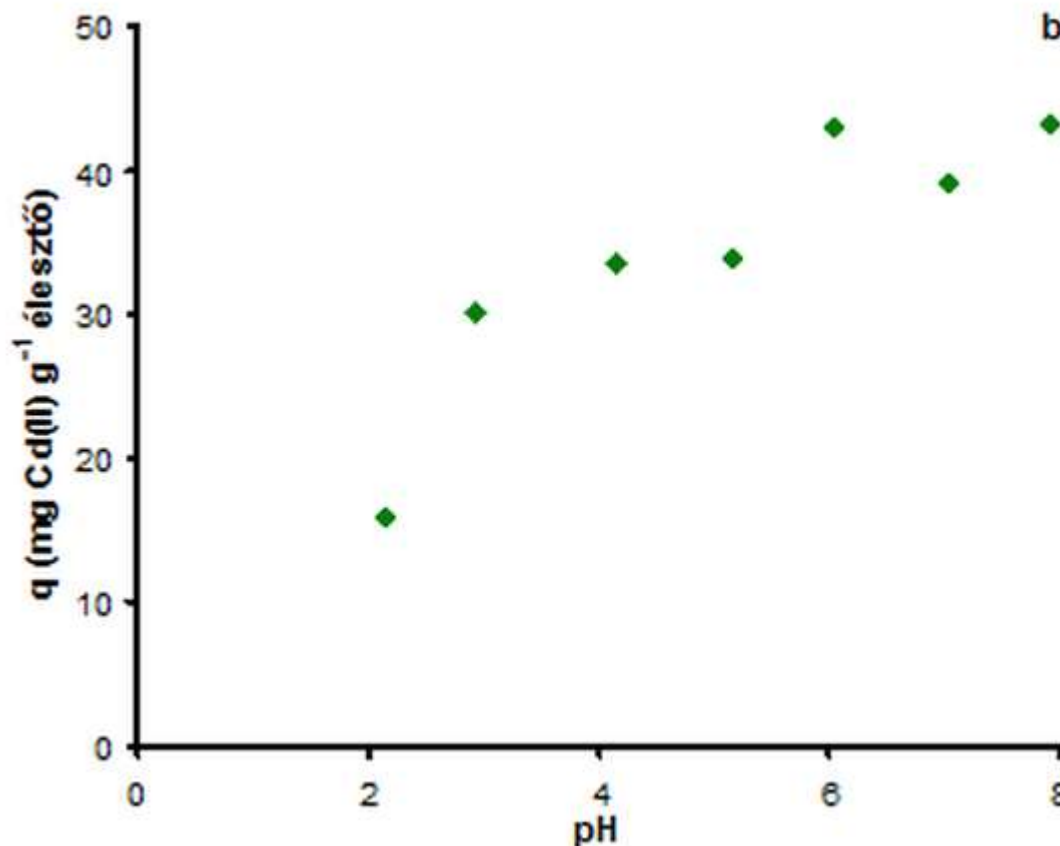
Özer és munkatársainak (2003) kísérletei alapján pH 5 érték mellett mérték a Pb(II) és Ni(II) ionok legnagyobb mértékű adszorpcióját *S. cerevisiae* sejteken. Kiseb pH értékeknél a sejtfal ligandumai protonálva vannak, így a fémionok kölcsönhatása gátolt a taszító erők eredményeképpen. Nagyobb pH értékeknél, pl. pH 5-nél a kétértékű pozitív ionok képesek kölcsönhatásba kerülni a biotömeg negatívan töltött csoportjaival. Másrészt a *S. cerevisiae* külső sejtmembránjában található proteinek ionizációja töltést eredményezhet az aminosavak ionizálható csoportjainak disszociációja révén. A ligandumok ionos állapota (karboxil-, foszfát-, imidazol- és amino-csoportok) elősegíti a pozitív töltésű fémionokkal való reakciót.

A XI.1.a ábrán látható a kereskedelmi forgalomban kapható sütőélesztő sejtek (*S. cerevisiae*) negatív felületi töltésének változása a vizes szuszpenzió pH-értékének függvényében. Az élesztő vizes szuszpenziójában a pH növekedésével (pH 6 értékig) a sejtek negatív felületi töltése nő, így jól értelmezhető a Cd(II) ionok növekvő mértékű adszorpciója a pH függvényében, amelyet a XI.1.b ábra mutat be. Az élesztő bioszorpciós kapacitása mindvégig növekedett a pH 2–6 tartományban, a maximális adszorbeált mennyisége 42,9 mg g⁻¹ érték volt pH =6-nál (Talos, 2012)

35.1. ábra - XI.1.a ábra A kereskedelmi forgalomban kapható *S. cerevisiae* sejtek vizes szuszpenzióban mért zéta-potenciál értékeinek ábrázolása a pH függvényében. Szuszpenzió-koncentráció: 0,3 g élesztő dm⁻³.



35.2. ábra - XI.1.b ábra A pH-hatása a kadmium(II) ionok bioszorpciójára: kereskedelmi forgalomban kapható *S. cerevisiae* sejtek 0,3 g dm⁻³ vizes szuszpenziójában mért értékek



Bingol az élesztősejteket kationos felületaktív anyaggal módosította, hogy megnövelje a biomassza szorpciós kapacitását kromát-ionok (CrO_4^{2-}) eltávolítására vizes közegből. A módosított sejtfalak zéta-potenciál értékei pozitívak voltak, és egy maximum értéket értek el pH 5,5-nél, melynek alapján megmagyarázták a maximális szorpciós kapacitást CrO_4^{2-} -ionokra ezen pH értéknél. Az eredményeket kezeletlen sejtek eredményével összehasonlítva, megállapították, hogy a kezelés nemcsak megnöveli a sejtek szorpciós kapacitását 55%-ról 99,5%-ra, de az optimális pH értéket is eltolja 2-ről 5,5-re. Nagyobb pH-értékeknél ($\text{pH} > 7,0$) az élesztősejtek négyszer annyi kromát-iont képesek adszorbeálni, mint a kezeletlen sejtek. A felületaktív anyagokkal való kezelés egy új, ígéretes megoldást kínál a biomassza nagyobb pH-értékeknél történő alkalmazásához nehézfém eltávolítására (Bingol, 2004).

A bioszorpciós folyamatokban tapasztalható pH-eltolódás magyarázata és a pH-hatás vizsgálata nagy segítséget jelent a bioszorpciós mechanizmusok felderítésében.

2. Hőmérséklet

A hőmérséklet szintén hatást gyakorol a fémionok bioszorpciójára, bár csak egy bizonyos hőmérséklettartomány alatt, ami azzal van összefüggésben, hogy ioncsere-folyamatok is résztvesznek a bioszorpció folyamatában. A bioszorpciót gyakran nem alkalmazzák magas hőmérsékleten, mert az megnöveli a működési költségeket (Ozer és Ozer, 2003).

Az adszorpció egy exoterm folyamat, így a bioszorpciós kapacitás növekszik a hőmérséklet csökkenésével (Kapoor és Viraraghavan, 1995). Brady és Duncan kutatásai szerint *S. cerevisiae* szuszpenziójában a hőmérsékletnek 5–40 °C között csak kis hatása van a Cu(II) , a Co(II) és a Cd(II) akkumulációjára (Brady és Duncan, 1994a; Brady és Duncan, 1994b; Brady, 1994). 15–40 °C hőmérséklettartományban az inaktív *S. cerevisiae* sejtek maximális egyensúlyi bioszorpciós kapacitását 25 °C-ban állapították meg ólom(II), nikkel(II) és króm(VI) esetén. Az optimális feletti hőmérsékleten (25–40 °C) a kapacitás csökkent, ami bizonyítja a bioszorpció folyamatának exoterm jellegét ezen ionokra nézve. A nagyobb hőmérsékleten bekövetkező csökkenés a kötődési valószínűség csökkenése mellett az aktív helyek károsodásával is magyarázható (Ozer és Ozer, 2003). Azonban Goyal és munkatársai azt mérték, hogy a króm(VI) bioszorpciója 25–45 °C hőmérséklettartományban növekszik a hőmérséklettel. Ők ezt azzal magyarázták, hogy a nagyobb hőmérséklet

az élesztősejteken nagyobb fém affinitású aktív helyeket eredményezhetnek (Goyal, 2003). A rendszer hőmérséklettel arányosan megnövekedett energiája elősegítheti a Cr(VI) ionok kapcsolódását a sejtfelülethez. Ha a hőmérséklet túl nagy, a fémszorpció csökken a sejtfelületen rendelkezésre álló aktív helyek torzulása miatt (Goyal, 2003).

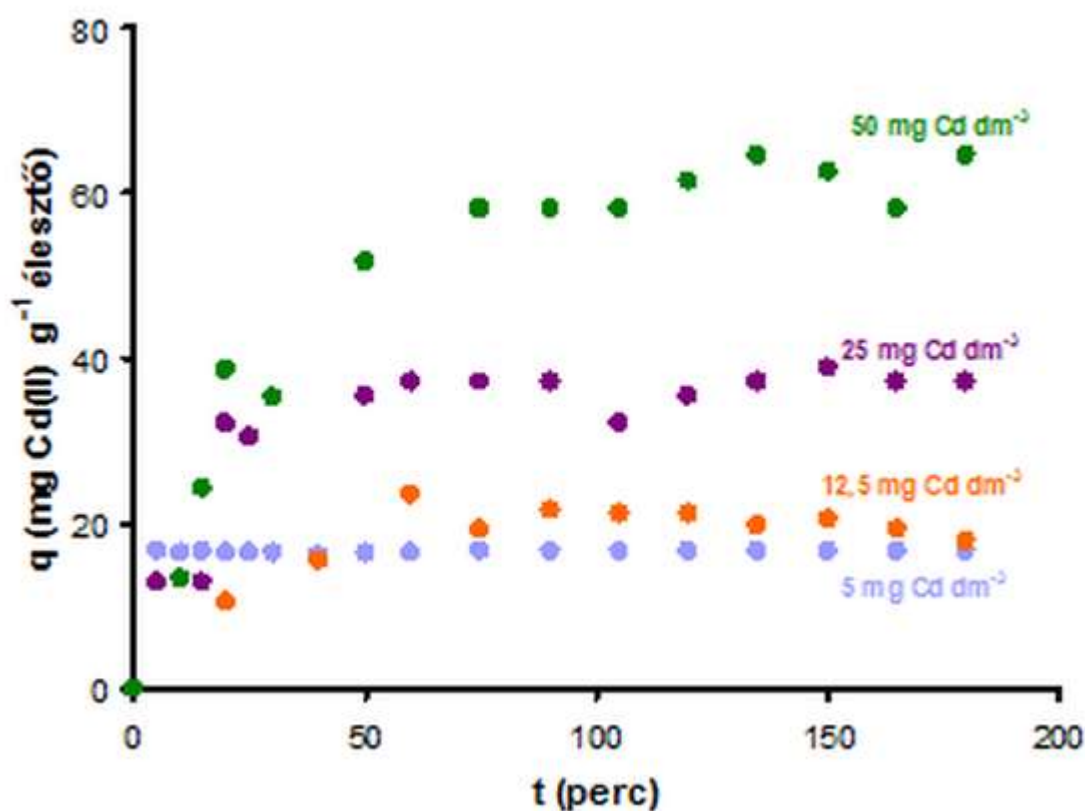
Zhao és Duncan szerint a fémionokkal telítődött élesztősejtek regenerációja (formaldehiddel immobilizált *S. cerevisiae*) megoldható 4 °C-on a redukció és deszorpció kombinált alkalmazásával, formaldehid és salétromsav felhasználásával (Zhao és Duncan, 1997; Zhao és Duncan, 1998). Ez a megállapítás azt jelenti, hogy a bioszorbenst többször is fel lehet használni a bioszorpciós technológiában, ami a megfelelő hatékonyság elérésének kézenfekvő lehetősége.

3. Kontakt idő

A fémek bioszorpciója gyakran nagyon gyorsan játszódik le. A réz, a cink, az ólom és az urán inaktív *Saccharomyces cerevisiae* sejteken történő bioszorpciójakor néhány óra alatt kialakul az egyensúly (Kapoor és Viraraghavan, 1995).

Tálos és munkatársai kereskedelmi forgalomban kapható élesztősejteken vizsgálta a Cd(II) szorpcióját, és kísérleteik alapján az egyensúly egy óra alatt kialakult. A XI.2. ábrán jól látható, hogy 10–20 perc kontakt időt követően a fém-koncentráció a vizes szuszpenzióban, illetve az élesztősejtek által adszorbeált fémion mennyiség kismértékben, egy órát követően pedig már nem változik (Talos, 2012).

35.3. ábra - XI.2. ábra A *S. cerevisiae* élesztősejtek által adszorbeált kadmium(II) ionok mennyiségének ábrázolása a kontaktidő függvényében különböző kezdeti fém-koncentrációk esetén: 5, 12,5; 25 és 50 mg Cd(II) dm⁻³. Szuszpenzió-koncentráció: 0,3 g élesztő dm⁻³.



Általában a bioszorpciós kapacitás és a fémeltávolítás hatékonysága kismértékben nő a kontakt idő hosszabbításával. Azonban a gyakorlatban szükségszerű, hogy optimalizáljuk az érintkezési időt, figyelembe véve a biomassza regenerálhatóságát és a deszorpció hatékonyságát is. Ferraz és munkatársai króm(III) eltávolítására

optimálták a kontakt időt sörgyártásból származó *S. cerevisiae* sejteket alkalmazva a szorpciós–deszorpciós folyamatokban. Eredményeik szerint 30 perc időtartam mutatkozott a leghatásosabbnak a fém eltávolítására és a bioszorbens megfelelő visszanyerésére együttesen (Ferraz, 2004).

Malik viszont kimutatta, hogy a bioszorpció rövid ideig tartó tanulmányozása nem teszi lehetővé a késleltetett intracelluláris akkumuláció figyelembe vételét, így a legtöbb tanulmány csupán a fémek felületi adszorpciójára vonatkozóan jut következtetésekre. Azonban a szaporodó sejtekkel történő fémeltávolítás monitorozása gyakran kimutatja a metabolikusan kapcsolt intracelluláris akkumulációt is. Jelen tanulmányok igazolják, hogy a kis látszólagos szaporodási sebesség ellenére is, a szaporodó sejtek képesek belső detoxikáló mechanizmusokkal kapcsoltan a fémionok folyamatos eltávolítására a vizes oldatból (Malik, 2004). Regeneráláskor ez nem távolítható el, ami kimondottan hátrányos lehet, ha a bioszorpciós technológiát víztisztításra szeretnék használni. A metabolikusan kapcsolt intracelluláris akkumulációnak akkor van jelentősége, ha azt szeretnék, hogy a fémeket felvegye a sejt, például mikroelemtartalmú élesztő gyógyászati célú előállításánál.

4. Kompetitív ionok és ko-ionok

A valós ipari szennyvizek gyakran tartalmaznak ionos összetevőket, fémkationokat és anionokat. Tanulmányok szerint a számunkra érdekes, eltávolítandó ionok mellett a kationok és az anionok jelenléte általában hátrányos hatást gyakorol a célfémek bioszorpciójára (Suh és Kim, 2000).

Egy fémion bioszorbeálhatóságát gyakran befolyásolja és csökkenti a ko-ionok, vagyis az oldatban levő más fémionok és anionok jelenléte, azonban az összes fém bruttó felvételi kapacitás majdnem változatlan marad.

Pb(II)- és Cr(II)-ionokat tartalmazó oldatban kialakuló kompetitív bioszorpciót vizsgálta Ferraz és Teixeira (1999) sörgyártásból származó élesztő sejtek szuszpenziójában. Eredményeik szerint a *S. cerevisiae* élesztőnek nagyobb affinitása, szelektivitása és bioszorpciós kapacitása van az Pb(II)-ionokra, mint a Cr(III)-ionokra vizes oldatban. Suh és Kim (2000) szerint a *S. cerevisiae* Pb(II) akkumulációját jelentősen gátolja a higany(II) jelenléte az oldatban. Az Pb(II) szorpciós kapacitása lecsökkent (0,22 mmol Pb²⁺ g⁻¹ értékről 0,02 mmol Pb²⁺ g⁻¹ értékre), de az akkumulálódott fémionok teljes mennyisége nem változott meg, tehát az aktív kötőhelyek a higanyt előnyben részesítik az ólommal szemben.

Etanollal kezelt élesztősejtek kompetitív bioszorpciós kapacitás értékei Pb(II), Cu(II) és Cd(II) esetén kisebbek, mint nem-kompetitív oldatokban. Kompetitív körülmények között az oldatokban történő fémfelvétel az azonos töltésű fémformáknak a biomassa kötőhelyeiért folytatott versengésének eredménye. A szorpciós kapacitás sorrendjére vonatkozóan a következőket állapították meg: Pb > Cu > Cd a pH 4 és 5 értékeken (Goksungur, 2005).

A könnyűfém-ionok mint pl. Ca(II)-, Na(I)- és K(I)-ionok mindig jelen vannak a szennyvizekben. Kísérleti adatok szerint ezen ionoknak kis hatásuk van a fémionok bioszorpciójára, a mikroorganizmusok kisebb affinitással rendelkeznek a könnyűfém-ionokhoz, mint a nehézfém-ionokhoz. Kimutatták, hogy az alkáli- és alkáliföldfém-ionok nem adszorbeálódnak az élesztősejteken, feltehetően azért, mert nem rendelkeznek azon képességgel, hogy komplexeket formáljanak a gombafelületen levő különböző ligandumokkal (Wang és Chen, 2006). Elsősorban mert ezek az ionok kis méretűek, másodsorban mert aktív transzporttal jutnak be a sejtbe, és ahhoz olyan aktív helyekhez kapcsolódnak a sejtmembránon, amelyek a bioszorpcióban feltehetően nem játszanak szerepet.

Az anionok jelenléte szintén befolyásolja a fém-kationok bioszorpcióját. Kapoor és Viraraghavan kimutatták, hogy a bioszorpciós kapacitás csökken az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA), szulfát, klorid, foszfát, karbonát, glutamát, citrát és pirofoszfátok jelenlétében. Az oldatban levő anionok komplexeket formálhatnak a fémionokkal, amelyek jelentős mértékben lecsökkentik a fémfelvételi kapacitást (Wang és Chen, 2006).

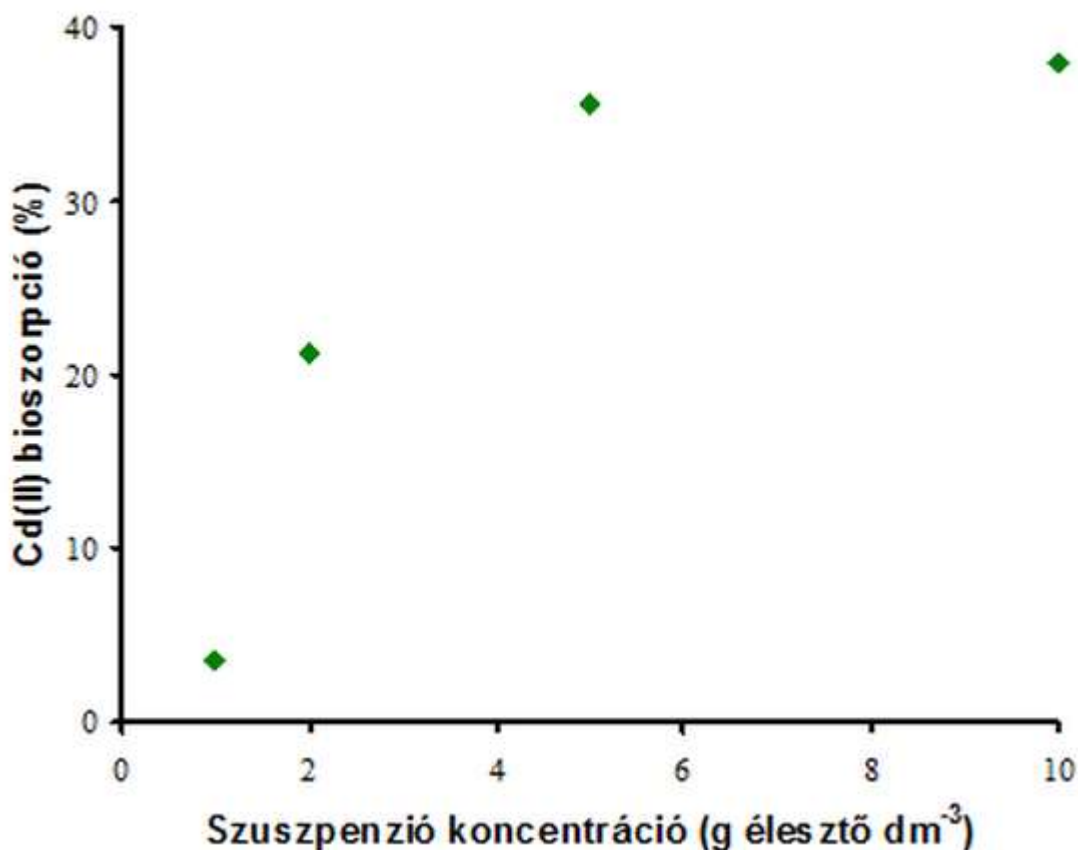
5. A kiindulási szennyezőanyag-koncentráció és biomassa sűrűség hatása a bioszorpcióra

A XI.2. ábrán a fajlagosan adszorbeált kadmium-ionok mennyiségének változása látható a kontaktidő függvényében különböző kezdeti fém-koncentrációknál egy adott biomassa koncentrációnál. Megállapítható, hogy a q fajlagosan adszorbeált fémion mennyisége növekszik a kezdeti ion-koncentrációval (XI.2. ábra).

A XI.3. ábrán a kadmium-ion bioszorpciójának %-ban kifejezett mértékét ábrázoltuk a különböző élesztő biomassza koncentrációknál. A fémionok bioszorpciójának mértéke (egy bizonyos határig) egyenesen arányos a biomassza kezdeti koncentrációjával, ha viszont a sejtsűrűség nagyobb az optimálisnál, az már gátolja a szorpciót. A bioszorpciós rendszer biomassza koncentrációjának egy bizonyos határon túli növekedésével a szorpciós helyek egymással kölcsönhatásba léphetnek, csökkentve a fémszorpció szempontjából hasznos aktív helyek mennyiségét. Kis biomassza koncentráció esetén, az oldatban levő fémionok nemcsak a biomassza felületén adszorbeálódnak, hanem bejuthatnak az intracelluláris térbe is passzív transzporttal a koncentrációgrádiens eredményeként (Wang és Chen, 2006), Természetesen ez a folyamat idő függvénye is, hiszen metabolikusan kapcsolt folyamatról van szó élő sejtek esetében.

A fémionok bioszorpciós kapacitásának nagyságrendje összefüggésben van a kezdeti fémion-koncentráció biomassza mennyiségre vonatkoztatott koncentrációjával. Vasudevan (2003) kísérletei is bizonyították, hogy az inaktív (hővel kezelt) és protonált (HCl-oldattal kezelt), majd Na-formává alakított élesztő egyensúlyi kapacitása Cd(II)-ionokra nézve egyenesen arányos a kezdeti fémion koncentráció és a szorbens anyag mennyiségének hányadosával. Ezért ezt a hányadost kell figyelembe venni amikor tervezzük a szorpciót, azon belül is a kezdeti biomassza-koncentrációt. (Volesky és Holan, 1995)

35.4. ábra - XI.3. ábra A biomassza koncentrációjának hatása a kadmium(II) eltávolítás hatékonyságára: kereskedelmi forgalomban kapható *S. cerevisiae* sejtek 0,3 g dm⁻³ vizes szuszpenziójában mérve



6. Sejtöregedés

A biomassza sejtállományának öregedése szintén befolyásolja a bioszorpció folyamatát (Goyal, 2003). A sejtek az indukciós periódusban vagy a korai szaporodási szakaszban nagyobb fémion szorpciós kapacitással rendelkeznek, mint a stacionárius szakaszban. Simmons és Singleton (1996) kísérletei szerint a *Saccharomyces cerevisiae* ipari törzsének fiatal sejtjei (24 óra) kétszer olyan nagy bioszorpciós kapacitással rendelkeznek Ag(I)-ionokra nézve, mint az öregebb sejtek (96 óra) (0,187 és 0,387 mmol Ag⁺ g⁻¹ száraz biomassza). Munkájuk azt is igazolta, hogy az intracelluláris komponensek több Ag(I) iont kötnek meg, mint a sejtfal. Kéntartalmú

aminosavak adagolása a tápoldatba megnövelte a bioszorpció kapacitást azáltal, hogy a protein és/vagy a sejt belüli kéntartalmú vegyületek mennyisége megváltozott. (Simmons és Singleton, 1996; Wang és Chen, 2006).

7. A tápközeg összetétele

A tápközeg összetételének, illetve a bioszorbens sejtek állapotának bioszorpcióra gyakorolt hatásának vizsgálatára vonatkozóan a következő eseteket vehetjük figyelembe: 1. A bioszorbens sejteket folyamatosan szaporítjuk a bioszorpció közben. 2. A bioszorbens sejteket felszaporítjuk, és utána adjuk hozzá a kezelendő szennyezett vízhez. 3. Felszaporítjuk a bioszorbens sejteket, és művelet közben is adagoljuk a szaporodást biztosító tápanyagokat. 4. Felszaporítjuk a sejteket, előljük azokat vagy inaktíváljuk, és ilyen formában alkalmazzuk azokat szorbens anyagként a műveletben. 5. Felszaporítjuk a sejteket, és olyan fizikai vagy kémiai kezelésnek vetjük őket alá, amelyekkel előljük vagy élve maradnak. (Ha élve maradnak a sejtek, akkor szaporodnak, aminek következtében már nem lesznek módosítva, így folyamatosan kell azokat módosítani.)

A glükóz széles körben használt szén- és energia forrás. Élő sejtekkel végzett bioszorpció esetén, a mikroelemek és a glükóz adagolása a bioszorpció rendszerhez elősegíti a sejtek szaporodását, és ezáltal megkönnyíti a bioszorpció lejátszódását egy bizonyos sejt-koncentrációig.

Galvanizálásból származó szennyvízből élő *S. cerevisiae* sejtek általi Cu(II), Cr(VI), Cd(II), Ni(II) és Zn(II) eltávolítását vizsgálták Stoll és Duncan (1996). A glükóz előzetes adagolása az élesztősejteket tartalmazó tápközegbe megnövelte az élesztősejtek általi eltávolított fém mennyiségét, míg a glükóz élesztő/szennyvíz szuszpenzióba való közvetlen adagolásának nem volt hatása az akkumulálódott mennyiségre. Avery és Tobin kísérleteikben a Sr(II) bioszorpció indítása előtt 5 perccel, az élő élesztősejtek szuszpenziójához adagoltak glükózt. A glükóz jelenléte stimulálta a stroncium felvételét és a metabolizmus-függő intracelluláris akkumulációját, főképpen a vakuolumokban (Avery és Tobin, 1992).

A szennyvíziszapból izolált *Trichoderma atroviride* törzsről kimutatták, hogy képes túlélni nagy koncentrációban jelenlévő nehézfém-ionokat (réz, cink és kadmium). Amikor a micéliumokat áthelyezték glükózt nem tartalmazó tápközegbe, a *T. atroviride* több fémion felvételére volt képes, mint glükóz jelenlétében. A fémionok legkisebb mértékű adszorpcióját glükóz jelenlétében mérték, a legnagyobb hatásfokú fémeltávolítást autolizált micéliumokkal érték el (Errasquin és Vazquez, 2003). Két lehetséges és alternatív magyarázatot adtak a fenti eredményekre. A negatív glükózos eredményeket azzal magyarázták, hogy a glükóz formájú bőséges szénforrás jelenlétében egy aktív detoxikáló folyamatot feltételeznek, mely csökkenti a fémionok mennyiségét a sejtben. Magyarázatuk az autolizált sejtek hatékonyságára az, hogy a szénforrás hiánya kiváltja a sejt autolízisét, melynek során megnövekszik a sejtfallal érintkező felülete, és elérhetővé válnak a biomassza intracelluláris kötőhelyei is. Ezzel megnő a negatív töltésű kötőhelyek mennyisége és hozzáférhetősége, Ebben az esetben tehát az elsődleges szorpció mechanizmusa a fémionok sejt felületek által történő fizikai megkötése (Errasquin és Vazquez, 2003).

Önellenőrző feladatok

1. Milyen környezeti paraméterek befolyásolják a mikroorganizmusok nehézfém bioszorpció kapacitását vizes közegben?
2. Milyen hatása van a pH értékének a bioszorpció folyamatára? Mondjon példát!
3. Hogyan változik az élesztősejtek bioszorpció kapacitása tenziddel történő sejt felületi módosítás hatására kromát-ionokra?
4. Hogyan befolyásolja a bioszorpció kapacitást a hőmérséklet? Mondjon rá példát!
5. Hogyan befolyásolja a kontakt idő a bioszorpció folyamatát és a kapacitást?
6. Hogyan befolyásolja a ko-ionok jelenléte az egyes fémionok adszorpcióját? Mondjon rá példát!
7. Milyen hatása van a könnyűfém-ionok és anionok jelenlétének a bioszorpció folyamatára szennyvizekben?

Felhasznált irodalom Avery, S., Tobin, J., (1992), Mechanisms of strontium uptake by laboratory and brewing strains of *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(12):3883–3889 Bingol, A. et al., (2004), Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast. *Bioresource Technology*, 94(3): 245–249. Brady, D., Duncan, J., (1994a), Binding of heavy-metals by the cell-

walls of *Saccharomyces-cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 16(7): 633–638. Brady, D., Duncan, J., (1994b), Bioaccumulation of metal-cations by *Saccharomyces-cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41(1): 149–154. Brady, D., Stoll, A., Duncan, J., (1994), Biosorption of heavy-metal cations by nonviable yeast biomass. *Environmental Technology*, 15(5): 429–438. Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H., (2004a), The influence of growth parameters of microalgae *Spirulina* sp on biosorption capacity of cells. *Inżynieria Chemiczna I Procesowa*, 25(3): 789–794. Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H., (2004b), Trace element removal by *Spirulina* sp from copper smelter and refinery effluents. *Hydrometallurgy*, 73(1-2): 147–153. Errasquin, E., Vazquez, C., (2003), Tolerance and uptake of heavy metals by *Trichoderma atroviride* isolated from sludge. *Chemosphere*, 50(1): 137–143. Esposito, A., Pagnanelli, F., Veglio, F., (2002), pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. *Chemical Engineering Science*, 57(3): 307–313. Ferraz, A., Tavares, T., Teixeira, J., (2004), Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*, 105(1–2): 11–20. Ferraz, A., Teixeira, J., (1999), The use of flocculating brewer's yeast for Cr(III) and Pb(II) removal from residual wastewaters. *Bioprocess Engineering*, 21(5): 431–437. Goksungur, Y., Uren, S., Guvenc, U., (2005), Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource Technology*, 96(1): 103–109. Goyal, N., Jain, S., Banerjee, U., (2003), Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, 7(2): 311–319. Kapoor, A., Viraraghavan, T., (1995), Fungal biosorption - An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review. *Bioresource Technology*, 53(3): 195–206. Malik, A., 2004. Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, 30(2): 261–278. Mapolelo, M., Torto, N., 2004. Trace enrichment of metal ions in aquatic environments by *Saccharomyces cerevisiae*. *Talanta*, 64(1): 39–47. Ozer, A., Ozer, D., (2003), Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S-cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3): 219–229. Simmons, P., Singleton, I., (1996), A method to increase silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 45(1-2): 278–285. Stoll, A., Duncan, J., (1996), Enhanced heavy metal removal from waste water by viable, glucose pretreated *Saccharomyces cerevisiae* cells. *Biotechnology Letters*, 18(10): 1209–1212. Suh, J., Kim, D., (2000), Effects of Hg²⁺ and cell conditions on Pb²⁺ accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioprocess Engineering*, 23(4): 327–329. Talos, K., Pernyeszi, T., Majdik, C., Hegedusova, A., Pager, C., (2012), Cadmium biosorption by baker's yeast in aqueous suspensions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(4): 549–561. Vasudevan, P., Padmavathy, V., Dhingra, S., (2003), Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresource Technology*, 89(3): 281–287. Vianna, L., Andrade, M., Nicoli, J., (2000), Screening of waste biomass from *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae* and *Bacillus lentus* fermentations for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption. *World Journal of Microbiology és Biotechnology*, 16(5): 437–440. Volesky, B., Holan, Z., (1995), Biosorption of heavy-metals. *Biotechnology Progress*, 11(3): 235–250. Wang, J., Chen, C., (2006), Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24(5): 427–451. Zhao, M., Duncan, J., (1997), Use of formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae* in column bioreactors for removal of metals from aqueous solutions. *Biotechnology Letters*, 19(10): 953–955. Zhao, M., Duncan, J., (1998), Column sorption of Cr(VI) from electroplating effluent using formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Letters*, 20(6): 603–606.

36. fejezet - Szerves szennyezőanyagok bioszorpcióját befolyásoló körülmények

A különböző, szakirodalomban vizsgált mikroorganizmusok bioszorpciós tulajdonságai és körülményei szerves színezékekre a XI.1. táblázatban, fenol-származékokra a XI.2. táblázatban és peszticidekre a XI.3. táblázatban találhatók összefoglalva. A táblázatok tartalmazzák a szorbensként alkalmazott mikroorganizmus és szennyezőanyag nevét, a bioszorpciós rendszer kémhatását (pH), a hőmérsékletet (T, °C), amelyen a bioszorpció folyamata lejátszódik, a szennyezőanyag koncentrációját (C₀, mg dm⁻³) és a bioszorpciós egyensúly beállásához szükséges időt (t_{eq}, óra vagy perc), és az adszorbeált szennyezőanyag mennyiségét a bioszorbens tömegére vonatkoztatva (q, mg szennyezőanyag g⁻¹ bioszorbens). Ebben a fejezetben a szerves színezékek, a fenol-származékok és a peszticidek bioszorpcióját befolyásoló körülményeket és azok bioszorpcióra gyakorolt hatásait mutatjuk be.

36.1. táblázat - Mikroorganizmusok bioszorpciós adatai színezékekre (Aksu, 2005)

Bioszorbens	Festékanyag	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpciós kapacitás (mg*g ⁻¹)
Szennyvíziszap	Basic Red 29	-	20	500	6 óra	113,2
Szennyvíziszap	Basic yellow 24	-	20	500	6 óra	105,6
Szennyvíziszap	Basic Blue 54	-	20	500	6 óra	86,6
Szennyvíziszap	Basic Red 18	-	20	500	6 óra	133,9
Szennyvíziszap	Basic Violet 3	-	20	500	6 óra	113,6
Szennyvíziszap	Basic Blue 4	-	20	500	6 óra	157,5
Szennyvíziszap	Basic Blue3	-	20	500	6 óra	36,5
Szennyvíziszap	Reactive Blue 2	7	25	200	1 óra	102,0
Szennyvíziszap	Reactive Yellow 2	5	25	200	1 óra	119,4
Szennyvíziszap	Maxilon Red BL-N	-	20	200	2 óra	(132,2)
Aeromonas sp.	Reactive Blue 5	3	28	200	1 óra	124,8
Aeromonas sp.	Reactive Red 22	3	28	200	1 óra	116,5
Aeromonas sp.	Reactive Violet 2	3	28	200	1 óra	114,5
Aeromonas sp.	Reactive Yellow 2	3	28	200	1 óra	124,3
Aspergillus niger	Basic Blue 9	6	-	50	48 óra	18,5 (1,2)

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Festékanyag	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
Aspergillus niger	Acid Blue 29	4	-	50	30 óra	13,8 (6,6)
Aspergillus niger	Congo Red	6	-	50	42 óra	14,7
Aspergillus niger	Disperse Red 1	4	-	50	48 óra	5,6
Aspergillus niger	Reactive Brilliant Red	-	-	250	2 hét	14,2
Botrytis cinerea	Reactive Blue 19	-	-	-	-	42 (13,0)
Botrytis cinerea	Sulfur Black 1	-	-	-	-	360 (49,7)
Candida sp.	Remazol Blue	2	25	400	24 óra	169
Candida lipolytica	Remazol Blue	2	25	400	24 óra	230
Candida membranaefaciens	Remazol Blue	2	25	300	24 óra	149
Candida quilliermendii	Remazol Blue	2	25	300	24 óra	152
Candida tropicalis	Remazol Blue	2	25	400	24 óra	180
Candida utilis	Remazol Blue	2	25	300	4 óra	113
Candida rugosa	Reactive Blue 15	-	-	-	-	8 (8)
Candida rugosa	Reactive Black 5	-	-	-	-	31 (31)
Candida rugosa	Sulfur Black 1	-	-	-	-	407 (308)
Candida rugosa	Reactive Blue 15	-	-	-	-	8 (8)
Cryptococcus heveanensis	Reactive Blue 19	-	-	-	-	23 (22)
Cryptococcus heveanensis	Reactive Black 5	-	-	-	-	76 (60)
Cryptococcus heveanensis	Sulfur Black 1	-	-	-	-	407 (360)
Dekkera bruxellensis	Reactive Blue 19	-	-	-	-	19 (36)
Dekkera bruxellensis	Reactive Black 5	-	-	-	-	36 (38)
Dekkera bruxellensis	Sulfur Black 1	-	-	-	-	589 (527)
Endothiella aggregata	Reactive Black 5	-	-	-	-	44
Endothiella aggregata	Sulfur Black 1	-	-	-	-	307

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Festékanyag	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpciók kapacitás (mg*g ⁻⁴)
Escherichia coli	Reactive Blue 5	3	28	200	1 óra	89,4
Escherichia coli	Reactive Red 22	3	28	200	1 óra	76,6
Escherichia coli	Reactive Violet 2	3	28	200	1 óra	65,5
Escherichia coli	Reactive Yellow 2	3	28	200	1 óra	52,4
Fomitopsis carnea	Orlamar Red BG	-	SZH	100	20 óra	503,1
Fomitopsis carnea	Orlamar Blue G	-	SZH	100	20 óra	545,2
Fomitopsis carnea	Orlamar Red GTL	-	SZH	100	20 óra	643,9
Geotrichum fici	Reactive Blue 19	-	-	-	-	17 (60)
Geotrichum fici	Reactive Black 5	-	-	-	-	45 (7)
Geotrichum fici	Sulfur Black 1	-	-	-	-	37 (60)
Kluyveromyces marxianus	Remazol Black B	-	SZH	100*	12 óra	37
Kluyveromyces marxianus	Rem. Turquoise Blue	-	SZH	100*	12 óra	98
Kluyveromyces marxianus	Remazol Red	-	SZH	100*	12 óra	68
Kluyveromyces marxianus	Rem. Golden Yellow	-	SZH	100*	12 óra	33
Kluyveromyces marxianus	Cibacron Orange	-	SZH	100*	12 óra	37
Kluyveromyces marxianus	Remazol Black B	-	SZH	100*	12 óra	37
Kluyveromyces marxianus	Remazol Blue	2	25	300	4 óra	161
Kluyveromyces waltii	Reactive Blue 19	-	-	-	-	14 (20)
Kluyveromyces waltii	Reactive Black 5	-	-	-	-	72 (60)
Kluyveromyces waltii	Sulfur Black 1	-	-	-	-	549 (445)
Laminaria digitata	Reactive Brilliant Red	-	-	250	4 hét	20,5
Myrothecium verrucaria	Orange II	-	-	200	5 óra	70%
Myrothecium verrucaria	10B (Blue)	-	-	200	5 óra	86%
Myrothecium	RS (Red)	-	-	200	5 óra	95%

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Festékanyag	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
verrucaria						
Phanerochaete chrysosporium	Congo Red	-	-	500	2 nap	90%
Pichia carsonii	Reactive Blue 19	-	-	-	-	5 (3)
Pichia carsonii	Reactive Black 5	-	-	-	-	32 (25)
Pichia carsonii	Sulfur Black 1	-	-	-	-	549 (499)
Pseudomonas luteola	Reactive Black 5	3	28	200	1 óra	102,5
Pseudomonas luteola	Reactive Red 22	3	28	200	1 óra	105,3
Pseudomonas luteola	Reactive Violet 2	3	28	200	1 óra	96,4
Pseudomonas luteola	Reactive Yellow 2	3	28	200	1 óra	102,6
Rhizopus arrhizus	Humic Acid	-	-	500	-	91,9
Rhizopus arrhizus	Reactive Orange 16	2	SZH	400	20 óra	190
Rhizopus arrhizus	Reactive Blue 19	2	SZH	250	20 óra	90
Rhizopus arrhizus	Reactive Red 4	2	SZH	350	20 óra	150
Rhizopus arrhizus	Remazol Black B	2	35	800	1 óra	500,7
Rhizopus oryzae (26668)	Reactive Brilliant Red	-	-	250	4 hét	102,6
Rhizopus oryzae (57412)	Reactive Brilliant Red	-	-	250	4 hét	37,2
Rhizopus oryzae	Reactive Black 5	-	-	-	-	452 (99)
Rhizopus oryzae	Sulfur Black 1	-	-	-	-	3008 (1107)
Saccharomyces cerevisiae	Remazol Blue	2	25	300	4 óra	162
Saccharomyces cerevisiae	Remazol Blue 19	-	-	-	-	69 (52)
Saccharomyces pombe	Remazol Blue	2	25	300	4 óra	152
Streptomyces BW130	Anthraquinone Blue (114)	-	-	280	14 nap	27,0%
Streptomyces BW130	Azo-cooper Red (171)	-	-	180	14 nap	73,0%
Streptomyces	Azo-reactive	-	-	150	14 nap	29,0%

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Festékanyag	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
BW130	Red (147)					
Streptomyces BW130	Formazan Blue (209)	-	-	80	14 nap	70,0%
Streptomyces BW130	Phytalocyanine Blue (116)	-	-	200	14 nap	39,0%
Tremella fuciformis	Reactive Blue 19	-	-	-	-	35 (41)
Tremella fuciformis	Reactive Black 5	-	-	-	-	79 (92)
Tremella fuciformis	Sulfur Black 1	-	-	-	-	892 (934)
Xeromyces bisporus	Reactive Blue 19	-	-	-	-	60 (0)
Xeromyces bisporus	Reactive Black 5	-	-	-	-	1 (11)
Xeromyces bisporus	Sulfur Black 1	-	-	-	-	60 (63)

Magyarázat a táblázathoz: ^a egyensúlyi koncentráció, % százalékos eltávolítás, SZH=szobahőmérséklet

36.2. táblázat - Mikroorganizmusok bioszorpció adatai fenol-származékokra (Aksu, 2005)

Bioszorbens	Fenol-származék	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
Szennyvíztisztító p	PCP	-	20	1 ^a	3 nap	3,3
Szennyvíztisztító p	Fenol	1,0	25	100	50 perc	86,1
Szennyvíztisztító p	o-klór-fenol	-	25	100	350 perc	102,4
Szennyvíztisztító p	p-klór-fenol	-	25	100	350 perc	115,3
Szennyvíztisztító p	PCP	7,0	25	0,5	2 óra	2,56
Szennyvíztisztító p	Fenol	1,0	25	500	-	166,6
Szennyvíztisztító p	Fenol	1,0	25	500	-	245,0
Anaerob granulált	2-klór-fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0016
Anaerob granulált	3-klór-fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0203
Anaerob granulált	4-klór-fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0219
Anaerob granulált	2,3-diklór-fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0216

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Fenol- származék	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
Anaerob granulált	2,4-diklór- fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0638
Anaerob granulált	2,5-diklór- fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0291
Anaerob granulált	2,6-diklór- fenol	7,5	35	1	2 óra	0,0066
Anaerob granulált	3,4-diklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0595
Anaerob granulált	3,5-diklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0726
Anaerob granulált	2,3,4-triklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0489
Anaerob granulált	2,3,5-triklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0271
Anaerob granulált	2,3,6-triklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0132
Anaerob granulált	2,4,5-triklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0324
Anaerob granulált	2,4,6,-triklór- fenol	7,5	35	2	2 óra	0,0189
Anaerob granulált	PCP	7,5	35	2	2 óra	0,2704
Anaerob granulált	2-nitro-fenol	7,5	29	90	4 óra	1,43
Anaerob granulált	4-nitro-fenol	7,5	29	90	4 óra	1,51
Anaerob granulált	2,4-dinitro- fenol	7,5	29	90	4 óra	1,87
Aspergillus niger	Fenol	5,1	21	1	24 óra	0,5
Emericella nidulans	2,4-diklór- fenol	6,0	20	163	3 óra	9,1
Emericella nidulans	4-klór-fenol	6,0	20	128,6	3 óra	3,0
Kluvera cryocrescens	4-klór-fenol	6,1	25	-	2 óra	72,3
M. chlorophenilic ium	PCP	7,0	30	50	1,5 nap	23,0
Rhizopus arrhizus	PCP	-	20	1 ^a	3 nap	14,9
Papírfeldolgoz ásból	Fenol	6	20	800	260 óra	0,4
Papírfeldolgoz ásból	2-klór-fenol	6	20	800	3 óra	0,34
Papírfeldolgoz ásból	3-klór-fenol	6	20	800	3 óra	1,0
Papírfeldolgoz	4-klór-fenol	6	20	800	3 óra	1,0

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Fenol- származék	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
ásból						
Papírfeldolgoz ásból	2-nitro-fenol	6	20	800	3 óra	0,12
Papírfeldolgoz ásból	4-nitro-fenol	6	20	800	3 óra	0,31
Papírfeldolgoz ásból	2,4-diklór- fenol	6	20	800	3 óra	2,7
Papírfeldolgoz ásból	3,4-diklór- fenol	6	20	800	3 óra	5,0
Papírfeldolgoz ásból	3,5-diklór- fenol	6	20	800	3 óra	3,0
Papírfeldolgoz ásból	2,4,5-triklór- fenol	6	20	800	3 óra	2,7

Magyarázat a táblázathoz: ^a=egyensúlyi koncentráció

36.3. táblázat - Mikroorganizmusok bioszorpció adatai fenol-származékokra (Aksu, 2005)

Bioszorbens	Peszticid	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpció kapacitás (mg*g ⁻⁴)
Szennyvíziszap	Lindán	-	20	1 ^a	3 nap	1,6
Szennyvíziszap	Diazinon	-	20	1 ^a	3 nap	0,5
Szennyvíziszap	Malation	-	20	1 ^a	3 nap	16,9
Bacillus subtilis	Lindán	-	20	4	4 óra	0,6
Bacillus megaterium	Lindán	-	20	4	4 óra	0,7
Emericella nidulans	2,4-diklór- fenol	6,0	20	221	3 óra	2,1
Escherichia coli	Lindán	-	20	4	4 óra	0,5
Mucor racemosus	PCNB	-	21	250	6 óra	5,1
Rhizopus arrhizus	PCNB	-	21	250	6 óra	4,6
Rhizopus arrhizus	Lindán	-	20	4	3 nap	2,7
Rhizopus arrhizus	Diazinon	-	20	4	3 nap	0,5
Rhizopus arrhizus	Malation	-	20	4	3 nap	13,2
Rhizopus arrhizus	2-klór-bifenil	-	20	4	3 nap	11,1

Szerves szennyezőanyagok
bioszorpcióját befolyásoló
körülmények

Bioszorbens	Peszticid	pH	T(fok Celsius)	C ₀ (mg*dm ⁻³)	t _{eq}	Bioszorpciók kapacitás (mg*g ⁻⁴)
Sporothrix cyanescens	PCNB	-	21	250	6 óra	2,6
Zooglea ramigera	Lindán	-	20	4	4 óra	2,8

Magyarázat a táblázathoz: ^a=egyensúlyi koncentráció

1. A kémhatás szerepe szerves anyagok bioszorpciójára

A bioszorpció rendszer pH-értéke a fémek szorpciójának legfontosabb környezeti paramétere, de számtalan kutatás bizonyítja, hogy a pH-nak a szerves anyagok szorpciójában is erős hatása van, például a színezékek, a fenolok és a peszticidek vizes közegből történő eltávolításában.

Festékanyagok: Hu kutatásai szerint a pH optimális értéke 11 különböző reaktív festékanyag *Aeromonas* sp. biomasszával történő szorpció esetén a savas tartományba esik. A festékoldat pH értékének növekedésével (pH 3,0-ról pH 11,0-re) az eltávolítás hatásfoka csökkent. Hu feltételezése szerint a festékanionok asszociációja a baktérium sejtfelület pozitív töltésű kötőhelyeivel elsősorban savas pH tartományban játszódik le (Hu, 1992; Hu, 1996).

Gram-negatív baktériumsejtek (*Pseudomonas luteola*, *Escherichia coli*, *Aeromonas* sp.) bioszorbensként történő felhasználásával különböző reaktív festékanyagok bioszorpcióját mérték a pH függvényében. Minden esetben szignifikánsan növekedett a bioszorpció mértéke a vizes szuszpenzió pH értékének csökkenésével. A festékanionok elektrosztatikus erőkkel kötődnek meg a baktériumsejtek pozitív töltésű felületén kis pH értékeknél (Hu, 1996).

Aksu és Dönmez (2003) különböző élesztősejteken tesztelték a „Remazol Blue” reaktív színezék eltávolítását vizes oldatból, ők a pH 2,0 értéket találták optimálisnak. Ezen a pH-értéken a *Candida lipolytica* mutatta a legnagyobb bioszorpció kapacitást 173,1 mg g⁻¹ adszorbeált mennyiséggel, melyet a szerzők a kialakuló elektrosztatikus kölcsönhatással magyaráztak. Feloldódásuk során az ionos színezékek színyanyagokat juttatnak az oldatba. A színezékek töltéssel rendelkező csoportjainak adszorpcióját a bioszorbens felületén elsősorban a felületi töltés határozza meg, amelyet az oldat pH-értéke befolyásol. A pH csökkenésével a biomassza gyenge bázikus csoportjai protonálódnak, és pozitív töltésre tesznek szert. Ezek pozitív töltéssel rendelkező felületi egységek alkalmasak a színezékek anionos csoportjainak megkötésére.

Mittal és Gupta, (1996) három különböző kationos festékanyag („Orlamar Red BG”, „Orlamar Blue G” és „Orlamar Red GTL”) pH-függő szorpció folyamatát tanulmányozták *Fomitopsis carnea* előlt gombasejtekkel. A színezék eltávolításának mértéke csökkent a pH csökkenésével, a színezék oldott kationjai és a bioszorbens pozitívan töltött felülete között kialakuló tasztító erők következtében.

Fenolok: Brandt (1997) kísérletei alapján az *Micobactericum chlorophenolicum* PCP-1 törzs pentaklór-fenol (PCP) adszorpció kapacitása növekedett a pH csökkenésével. A teljes adszorpció kapacitás pH = 5,4 értéken nyolcszor nagyobb volt, mint pH 7 értéken. A szorpcióra gyakorolt pH-hatás a pentaklór-fenol ionos disszociációjával hozható összefüggésbe. Kimutatták, hogy az irreverzibilisen adszorbeált pentaklór-fenol a nem-disszociált pentaklór-fenol frakció függvénye, míg a reverzibilisen adszorbeált pentaklór-fenol jól korrelál az ionos frakció koncentrációjával..

Aksu és Yener a szorpció közeg pH-értékét tekintik a bioszorpció kapacitást befolyásoló kritikus faktornak, pl. szárított szennyvíziszap biomasszával történő fenol és monoklór-fenol eltávolításban. A fenolok és a monoklór-fenolok nagyon kis pH-értékeknél adszorbeálódnak a leghatékonyabban, az optimális értéke pH 1 volt. A bioszorpció mértékének a pH függvényében történő változását a fenolok és a klórozott fenolok disszociációjával, a szorbens felületének változásával, a fenolok és a monoklór-fenolok sejtekkel való kölcsönhatásával (elsődlegesen elektrosztatikus erők, komplexképződés, elektronmegoszlás, membrántranszport folyamatok) magyarázzák (Aksu és Yener, 1998; Aksu és Yener, 2001).

Rao és Viraraghavan (2002) a kezdeti pH hatását tanulmányozták fenolok eltávolítására kénsavval kezelt *Aspergillus niger* biomasszában. Kimutatták, hogy a fenolok adszorpciójának maximuma a kezdeti pH 5,1 értéknél jelentkezik, és ezen optimális pH-értéktől való eltérés mind pozitív, mind negatív irányba, kisebb mértékű bioszorpciót eredményez. A pH-t illetően a kutatók azt a magyarázatot adják, hogy a fenol várhatóan negatív töltésű fenoxid-ionná alakul pH 9 érték felett, a fenol pKa értékéből ($pK_a = 9,99$; $T = 25^\circ\text{C}$ -on) adódóan. A gomba biomassza felületi töltése túlnyomóan negatív a pH = 3,0–10,0 tartományban. A gombasejtek teljes felületi töltése pozitívvá válik viszont pH 3 alatt. A kénsavas kezelés pozitív töltéseket eredményez a sejtfelületen a többlet H^+ -ion szorpciója miatt. A fenol gyengén savas karakteréből adódóan részlegesen ionos formában van jelen az oldatban. Ezek az ionok negatív töltésűek, melyek elektrosztatikus erőkkel vonzódnak a gombasejtek pozitív töltésű felületéhez. A sejtek fizikai erőkkel, a nem-ionizált fenol molekulákat is vonzzák. Bázikus pH-n a OH^- -ionok versengenek a fenol molekulákkal a bioszorpció helyekért. Többlet OH^- -ion szorpció képes egy eredetileg pozitívan töltött felületet negatív töltésűvé alakítani. Ez a felület aztán visszaszorítja a fenoxid-ionokat. Ez a legvalószínűbb oka a bioszorpció csökkenésének bázikus tartományban. Ha a kezdeti kémhatás pH 10 vagy nagyobb, a bioszorpció egyáltalán nem játszódik le. Enyhén savas kémhatás mellett a fenol molekulák protonálódnak, következésképpen pozitív töltésűvé válnak. Ez a jelenség okozza a pozitív töltésű gombafelületek és a fenol molekulák közötti taszító erők kialakulását, amely csökkent mértékű fenolfelvételhez vezet.

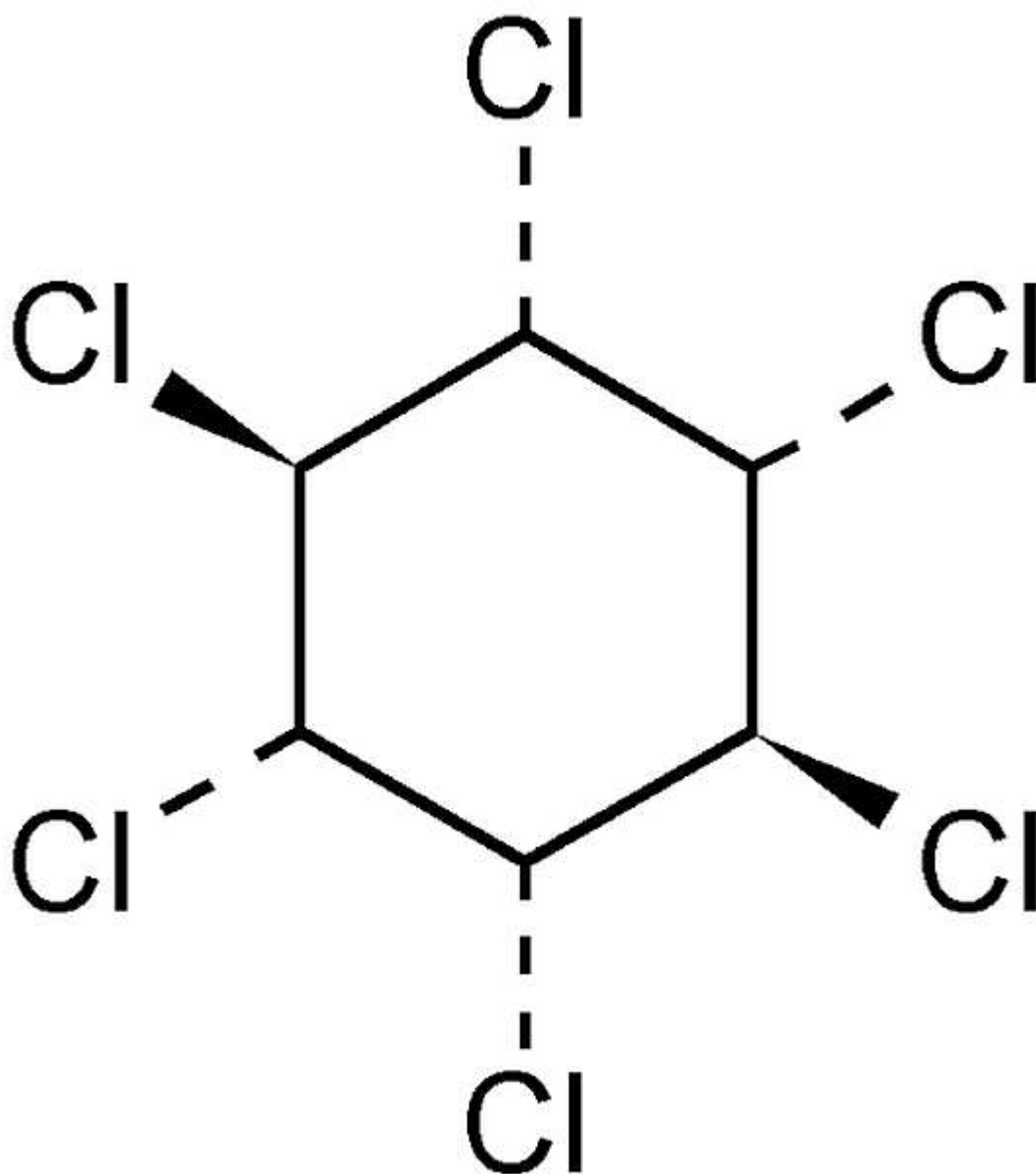
Peszticidek: Lindán (XI.4. ábra) bioszorpcióját vizsgálták pH = 2,93–6,88 tartományban *Zooglea ramigera*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* és *Bacillus megaterium* biomasszában. A fajlagosan bioszorbeált mennyiségek értékei a XI.4. táblázatban találhatók összefoglalva. Kis pH-értékeknél nagymértékű bioszorpciót tapasztaltak. A vizsgált baktérium törzsekre izoelektromos pontként pH 2 értéket mértek ki, kivéve az *E. coli*-t, amelynek izoelektromos pontjaként pH 3 értéket határoztak meg. Ennél nagyobb pH-értékeknél a sejtek felületi töltése negatív. A taszító elektrosztatikus erők szerves halogenidek adszorpciójának hatására gyengülnek, mivel a kisebb pH-érték kisebb negatív töltést eredményez. Ahogy a sejtek és a lindán molekulák közelítenek egymáshoz a csökkenő elektrosztatikus erők következtében, úgy a van der Waals erők, és következésképpen a bioszorpció folyamatok is erősödnek (Bell és Tsezos, 1987).

Young és Banks (1998) hőkezelt *Rhizopus oryzae* biomasszában, pH 2,0–10,0 tartományban tanulmányozták a lindán bioszorpcióját. A lindán bioszorpciójának maximuma a savas tartományba esett.

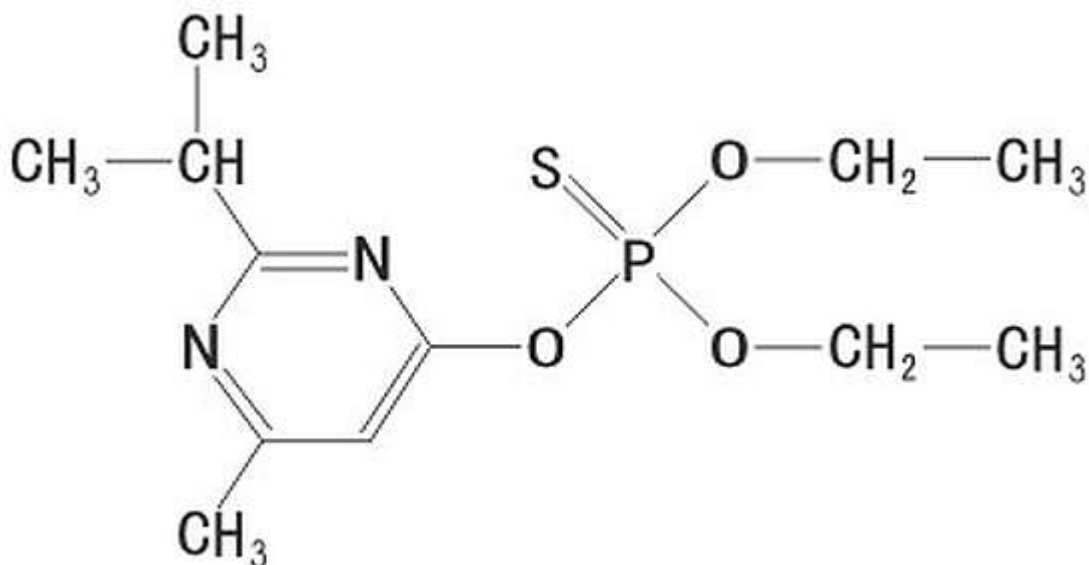
36.1. ábra - XI.4. táblázat Mikroorganizmusok bioszorpció kapacitás értékei különböző kiindulási szennyezőanyag koncentrációknál

Bioszorbens	Bioszorpció kapacitás ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	$C_0 = 1 \text{ mg dm}^{-3}$	$C_0 = 4 \text{ mg dm}^{-3}$
<i>Z. ramigera</i>	370	2800
<i>E. coli</i>	98	500
<i>B. subtilis</i>	100	600
<i>B. megaterium</i>	100	700

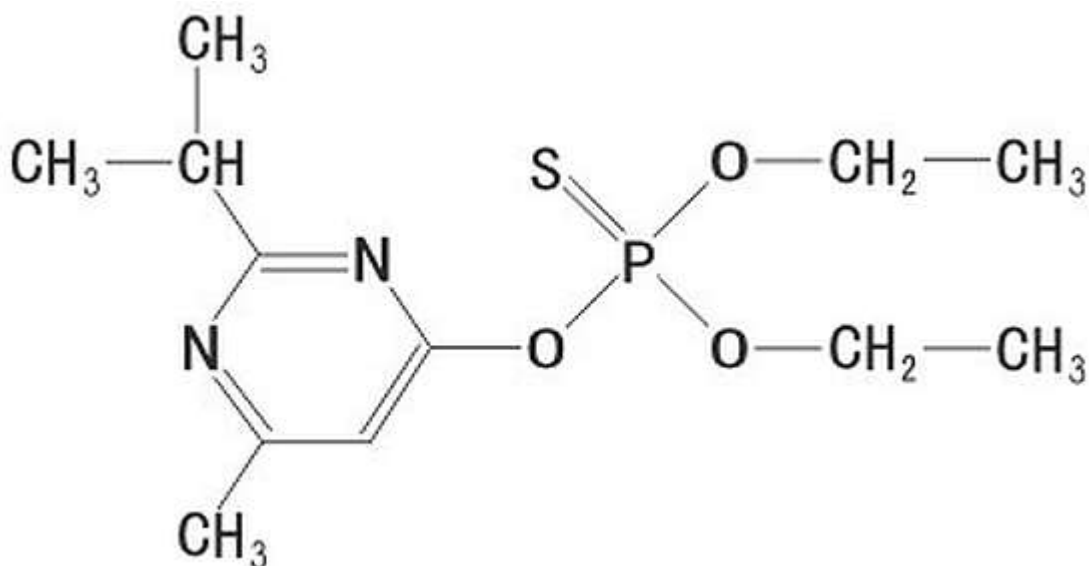
36.2. ábra - XI.5. ábra Lindán szerkezeti képlete



36.3. ábra - XI.6. ábra Diazinon szerkezeti képlete



36.4. ábra - XI.7. ábra Malation szerkezeti képlete



2. Hőmérséklet hatása szerves anyagok bioszorpciójára

Festékanyagok: A színezékeket tartalmazó szennyvizeket relatíve magas hőmérsékleten (50–60 °C) bocsátják ki a textilipari technológiákból, így a hőmérséklet meghatározó környezeti paraméter a bioszorpción alapuló víztisztítás kivitelezésében. Hu (1996) tanulmánya szerint a reaktív színezékek elhalt Gram-negatív baktériumsejtek általi bioszorpcióját a hőmérséklet jelentéktelen mértékben befolyásolja, vagy egyáltalán nincs hatása.

Gallagher és munkatársai (1997) Kísérletileg bizonyították, hogy a reaktív Brilliant Red Rhizopus oryzae biomasszában való megkötődése fizikai adszorpció, ezt azzal támasztották alá, hogy a kapacitás növekedett a hőmérséklet csökkenésével. Aksu és Tezer kísérletei alapján a reaktív Remazol Black B Rhizopus arrhizus szorpciójának optimális hőmérsékletét 35 °C-ban határozták meg. Az adszorpció mértéke csökkent a hőmérséklet további emelésével, ami a felületi aktivitás csökkenésével magyarázható (Aksu, 2005).

Peszticidek: Bell és Tsezos (1987) a szennyvíziszap és az Rhizopus arrhizus élő és elhalt sejtjeinek lindán (XI.4. ábra), diazinon (XI.5. ábra) és malation (XI.6. ábra) bioszorpcióját vizsgálták 5 és 20 °C hőmérsékleten.

Kimutatták, hogy a bioszorpció folyamata mind az élő, mind a holt mikroorganizmuson exoterm. Negatív bioszorpciós hő értékeket kaptak abban a tartományban, amelyben inkább a fizikai, mint a kémiai adszorpció a fő mechanizmus. A diazinon bioszorpciójának vizsgálatakor kis adszorpciós energiákat mértek, ebből arra következtettek, hogy a fizikai adszorpció a domináns folyamat. A diazinon szennyvíziszapon történő bioszorpciója viszont endoterm folyamat volt. A malation bioszorpciója során mért nagy pozitív entalpiaváltozások alapján valószínűsítették, hogy a malation bioszorpciója magában foglal egy kémiai reakciót is, mind az élő, mind a holt bioszorbensen.

Zooglea ramigera, Escherichia coli, Bacillus subtilis és a Bacillus megaterium biomassza lindán bioszorpciójának hőmérsékletfüggését vizsgálta Yu (1997). Megállapította, hogy az E. coli kívül a másik három mikroorganizmus lindánra vonatkozó bioszorpciós kapacitását a hőmérséklet növelése csökkenti.

Száritott Rhizopus oryzae biomassza lindán adszorpcióját Young és Banks (1998) is vizsgálták 5 - 45°C hőmérséklettartományban. Kísérleteik eredménye szerint az adszorpció kis hőmérsékleten hatékony.

3. Kiindulási szennyezőanyag koncentráció hatása szerves anyagok bioszorpciójára

Festékanyagok: Bustard (1998) a „Remazol Golden Yellow” színezék Kluyveromyces marxianus IMB3 törzs biomasszáján lejátszódó adszorpcióját tanulmányozta, és megállapította, hogy a biomassza kevesebbet adszorbeál kis szennyezőanyag koncentrációknál, míg a bioszorpciós kapacitás jelentősen megnőtt nagyobb koncentrációknál. Ugyanezen biomassza a „Cibacron Orange” bioszorpciós kapacitása a maximális 8,5 mg g⁻¹ értékig növekedett 100 mg dm⁻³ egyensúlyi koncentrációnál, majd gyorsan csökkent, ahogy az egyensúlyi koncentráció növekedett. Erre vonatkozóan azt a magyarázatot adták, hogy ahogy a festékanyag koncentrációja 100 mg dm⁻³ fölé nő, a festékmolekulák egymás közötti kölcsönhatása kezd dominálni, ami azt eredményezi, hogy a színezék csökkenő affinitást mutat a biomassza kötőhelyeihez.

Aksu és Tezer (2000) eredményei alapján a szárított Rhizopus arrhizus egyensúlyi bioszorpciós kapacitása növekedett, amennyiben növelték a „Remazol Black B” kezdeti koncentrációját (800 mg dm⁻³ értékig). Az adszorpciós hatékonyságra fordított tendenciát kaptak: 35°C-on végzett kísérleteikben azt mérték, hogy amikor a kezdeti festékanyag koncentrációt 20,5 értékről 802,4 mg dm⁻³ értékig növelték, akkor a biomassza kapacitása 19,3 mg g⁻¹ értékről 500,7 mg g⁻¹ értékre nőtt, és az adszorpciós hatékonyság 94,0%-ról 62,4%-ra csökkent.

Fenolok: Aksu és Yener szárított szennyvíziszap egyensúlyi szorpciós kapacitását mérték fenolra, o-klór-fenolra és p-klór-fenolra. A kezdeti szennyezőanyag-koncentrációval arányos növekedést mértek, 500 mg dm⁻³ értékig. A bioszorbens kapacitásának növekedését a kiindulási szennyezőanyag-koncentrációjával, valamint a szennyezőanyag és a bioszorbens között nagyobb valószínűséggel kialakuló pozitív kölcsönhatásokkal magyarázták (Aksu és Yener, 1998; Aksu és Yener, 2001).

Kísérletes eredmények szerint a szárított aerob és anaerob szennyvíziszap egyensúlyi szorpciós kapacitása növekszik a fenol kiindulási koncentrációjával, 500 mg dm⁻³ értékig mind aerob, mind anaerob szennyvíziszap használatakor. A fajlagosan adszorbeált fenol mennyisége és az egyensúlyi fenol-koncentráció közötti összefüggés alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a sejt kötőhelyeinek telítődése a fenol nagyobb koncentrációinál (400-500 mg dm⁻³ egyensúlyi koncentrációtartományban) következik be (Aksu és Akpinar, 2000; Aksu és Akpinar, 2001).

Karin és Gupta (2002) a 2-nitro-fenol, a 4-nitro-fenol és a 2,4-dinitro-fenol szorpcióját tanulmányozták élő anaerob szennyvíziszapon különböző kiindulási koncentrációknál (10–90 mg dm⁻³). Kimutatták, hogy a biomassza egyensúlyi szorpciós kapacitása arányos a nitrofenolok kiindulási koncentrációjával.

Peszticidek: A lindán 1 mg dm⁻³-es kiindulási koncentrációjának 4 mg dm⁻³-re növelése, állandó 8 g dm⁻³ sejtkoncentráció mellett, a Zooglea. ramigera, Escherichia. coli, Bacillus. subtilis és a Bacillus. megaterium megnövekedett bioszorpciós kapacitását eredményezte (XI.4. táblázat) (Ju, 1997).

4. Bioszorbens koncentráció hatása szerves anyagok megkötésére

Fenolok: Brandt (1997) mérései szerint, a Micobactericum. chlorophenolicum PCP-1 törzs pentaklór-fenol (PCP) adszorpciós kapacitása jelentősen megnövekedett a biomassza-koncentráció csökkenésével kis 0,5 g dm⁻³

3 alatti koncentrációtartományban. Ezt azzal magyarázta, hogy nagyobb sejtkoncentrációknál a sejtek közelebb kerülnek egymáshoz, emiatt kisebb a hozzáférhető aktív helyek száma a felületükön. Természetesen ez a szorbeált anyag abszolút tömegének növekedése mellett történik, de nem az optimális sejtsűrűség mellett, hanem túladagolt szorbenssel.

Wang (2000) a szennyvíziszap koncentrációjának hatását vizsgálta a pentaklór-fenol (PCP) adszorpciójára. A biomassza koncentrációját 0,5–5,0 g dm⁻³ tartományban változtatta. Eredményei szerint egyrészt az adszorpció hatékonysága (%-os eltávolítás az oldatból) növekedett a szennyvíziszap koncentrációjának növekedésével, másrészt a fajlagosan adszorbeált pentaklór-fenol (PCP) mennyisége viszont csökkent a biomassza koncentrációjának növekedésével. Az adszorpciós kapacitás 2,6 mg g⁻¹-ről csökkent 1,1 mg g⁻¹ értékre, amikor a biomassza koncentráció 0,5 g dm⁻³-ről 5,0 g dm⁻³ értékre növekedett.

5. Az oldatban jelenlevő sók hatása szerves anyagok bioszorpciójára

Festékanyagok: A festési eljárások nagy mennyiségű sót használnak fel, így a szennyvizekben jelenlevő sókoncentráció fontos befolyásoló paraméter a bioszorpcióban. Zhou és Banks publikációiban bemutatja, hogy a nagy ionerősség (nagy NaCl-koncentráció) a huminsav (természetes színezék) nagymértékű adszorpcióját eredményezte *Rhizopus arrhizus* biomasszában. A szervetlen sók jelenléte miatti nagyobb ionerősségnél mind a biomassza, mind a huminsav elektromos kettősrétege vékonyabbra zsugorodik. Ennélfogva a biomassza és huminsav részecskéi közeledhetnek egymáshoz, ami van der Waals kötések kialakulását és nagyobb mértékű bioszorpciót eredményezhet (Zhou és Banks, 1991; Zhou és Banks, 1993).

Peszticidek: Ju (1997) az ionerősség hatását vizsgálta a *Bacillus megaterium* biomassza lindán bioszorpciójára, NaNO₃ oldatot (0,1 M) adagolva a lindán oldatához. A kapott eredmények szerint a lindán bioszorpciója megnövekedett az ionerősség növekedésével. Az ionerősség azáltal befolyásolja a bioszorpció folyamatát, hogy meghatározza a sejtek fajlagos felületét és elektromos kettősréteg vastagságát.

6. Az oldatban jelenlevő nehézfémek hatása szerves anyagok bioszorpciójára

Festékanyagok: A textiliparból származó szennyvizek a színezékeken és sókon kívül nehézfémeket is tartalmazhatnak, nehézfém-tartalmú festékanyagok jelenléte miatt. Ezek jelentősen befolyásolják a bioszorpció folyamatát és a kapacitást azáltal, hogy stimulálhatják a festékanyagok adszorpcióját, vagy kompetitív adszorpciós folyamatban vehetnek részt.

Zhou és Banks a Cd(II)-, a Cu(II)- és az Al(III)-ionok hatását vizsgálták a huminsav adszorpciójára *Rhizopus arrhizus* biomasszában. Nagy fémkoncentráció nagymértékű huminsav bioszorpciót eredményezett. Azt feltételezik, hogy a fémionok hidakat képeznek a huminsav és a biomassza között, melyek negatív töltésűek. Így a fémionok adagolása semlegesíti ezeket a negatív felületi töltéseket, és gyengítve a taszító erőt, elősegítik a kötések kialakítását. A két- és háromértékű fémionok kölcsönhatásba léphetnek a huminsavval, csapadékot vagy aggregátumot képezhetnek, ezzel csökkentik a huminsav oldhatóságát és növelik bioszorbeálhatóságát (Zhou és Banks, 1991; Zhou és Banks, 1993).

Fenolok: Az acél-, a fém-, a textil- és a festékiparból származó szennyvizek a szerves szennyezőanyagok mellett gyakran tartalmaznak nehézfémeket is, ezért a szerves szennyezőanyagok és a fémionok együttes hatását kell vizsgálni. Két- vagy többkomponensű oldatban, a komponensek között kialakuló szinergetikus vagy antagonisztikus kölcsönhatások nagymértékben befolyásolják az egyedi komponensek szorpciós folyamatait (Aksu, 2005).

Ni(II)- és Cr(VI)-ionok jelenlétében mérték a szárított szennyvíziszap fenol bioszorpcióját a pH és az egyes komponensek kiindulási koncentrációjának függvényében. 25–500 mg dm⁻³ koncentrációtartományban a fémionok jelenléte korlátozza a fenolok egyensúlyi adszorpcióját a közöttük kialakuló antagonisztikus hatások miatt. Ennek legkézenfekvőbb oka, hogy versengés zajlik a sejtfelület kötőhelyeiért a fémionok és a fenolok között (Aksu és Akpinar, 2000; Aksu és Akpinar, 2001).

7. Felületaktív anyagok hatása szerves anyagok bioszorpciójára

Festékanyagok: A festési eljárásokban alkalmanként felületaktív anyagokat (deterenseket, tenzideket) használhatnak, így a textiliparból származó szennyvizek is tartalmazhatják azokat.

Brahimihorn (1992) megfigyelte, hogy a detergensnek jelenléte a szennyvízben csökkentheti a sejtek szorpciós kapacitását, és a „Tween” nemionos tenzid nagy koncentrációban lecsökkenti az adszorpció mértékét.

8. A bioszorbens regenerálása

Egy bioszorbens hatékony alkalmazásának feltétele a regenerálhatóság. Kutatások alapján a biomasszáról az adszorbeált anyag leoldható, és a bioszorbens regenerálható szerves oldószerekkel (metanollal, etanollal), egyes felületaktív anyagokkal (Tween), valamint NaOH- oldattal.

Festékanyagok: Brahimihorn (1992) metanolt használt a *Myrothecium. verrucaria* sejteken kötött színyanyagok deszorbeáltatásához. A visszanyerés hatásfoka 39–53%-os volt. Kimutatta, hogy a metanollal kezelt sejtek újra felhasználhatóak, nagymértékben képesek adszorbeálni a festékanyagokat azáltal, hogy a metanollal végzett kezelés befolyásolja a hidrofób/hidrofil kölcsönhatásokat a festékanyagok és a biomassza között (Brahimihorn, 1992).

Zhou és Banks (1993) 0,1 M NaOH oldatot használtak a huminsav deszorbeáltatásához *Rhizopus arrhizus* biomasszáról, mert a huminsav oldhatósága lúgos közegben nagy. Így a huminsav eluálható volt a gomba biomasszáról. Az átlagos deszorpciós hatékonyság nagyobb volt, mint 90%. Eredményeik szerint, a *Rhizopus arrhizus* bioszorbens több szorpciós-deszorpciós ciklusban felhasználható anélkül, hogy a hatékonysága romlana.

Fenolok: Tsezos és Bell (1989) desztillált deionizált vizet használtak eluensként a pentaklór-fenol (PCP) deszorbeáltatásához a szennyvíziszap és a *Rhizopus. arrhizus* élő sejtjeiről. Kísérletileg kimutatták, hogy a pentaklór-fenol bioszorpciója irreverzibilis mindkét bioszorbens élő sejtjein.

Kennedy (1992) metanolt használt eluensként az anaerob szennyvíziszap részecskéiről (granulált) történő 3-klór-fenol, 3,4-diklór-fenol és 2,4,6-triklór-fenol deszorpciójához. A 3,4-diklór-fenol és a 2,4,6-triklór-fenol adszorpciója majdnem teljes reverzibilitást mutatott, mely többszöri újrahasználatot enged, míg a 3-klór-fenol adszorpciója nagyobb mértékű irreverzibilitást mutatott, mely az ismételt használatot korlátozza. .

Brandt (1997) azt mutatta ki, hogy a pentaklór-fenol deszorpciója az *Micobacterium. chlorophenolicum* PCP-1 biomasszáról erősen pH-függő. Az adszorpció majdnem tökéletesen irreverzibilis pH 5,5 értéken, míg pH 7,0 értéken szinte teljes mértékű deszorpció játszódott le.

Benoit (1998) a 2,4-diklór-fenol és a 4-klór-fenol fagyasztva szárított *Emericella nidulans* sejtjeiről történő deszorpcióhoz 0,01 M CaCl₂ oldatot alkalmazott. Kísérletek szerint az adszorpció részlegesen reverzibilis, és a bioszorpció irreverzibilitásának csökkenése kapcsolatba hozható a klórszubsztitúcióval. Ez a konklúzió egyezést mutatott Kennedy eredményeivel, amely szerint a bakteriális biomasszában lejátszódó szorpció irreverzibilitása erősebb volt 3-klór-fenol esetén, mint 3,4-klór-fenolnál (Kennedy, 1992).

Aspergillus niger felületéről, csak körülbelül 5%-os maximális deszorpciót mutattak ki a fenol desztillált deionizált vízzel történő eluálásakor, amely arra enged következtetni, hogy a kötése erősség jelentős a biomasszában (Rao és Viraraghavan, 2002).

Karim és Gupta (2002) a 2-nitro-fenol, a 4-nitro-fenol és a 2,4-nitro-fenol deszorpcióját vizsgálták NaOH-oldattal (pH=7,5), anaerob szennyvíziszapról. Megállapították, hogy a nitrofenolok szorpciója részlegesen reverzibilis folyamat. Körülbelül 20–89%, 30–90%, és 29–80% deszorpciós hatékonyságokat figyeltek meg 10–90 mg dm⁻³ koncentráció tartományban 2-nitro-fenol, 4-nitro-fenol és 2,4-nitro-fenol tartalmú oldatból.

Peszticidek: Bell és Tsezos (1987) a lindán, a diazinon és a malation deszorpcióját vizsgálták a szennyvíziszap és a *Rhizopus arrhizus* biomasszába élő és elhalt sejtjeiről deionizált desztillált víz használatával. Bemutatták, hogy a lindán adszorpció mind élő, mind elhalt sejteken, és a diazinon adszorpció az elhalt sejteken teljesen reverzibilis (a főként fizikai adszorpció kisenergiájú kötése miatt). A diazinon jól deszorbeálódik az élő *R. arrhizus* sejtjeiről, de az élő szennyvíziszapról nem oldható le megfelelő mértékben. A malation bioszorpciója

5°C-on reverzibilisnek mutatkozott, 20°C-on viszont irreverzibilis. Ez azt mutatja, hogy nagyobb hőmérsékleten a gyenge fizikai kötésekön kívül további adszorpció folyamatok játszódnak le (Bell és Tsezos, 1987).

A 2,4-diklór-fenol deszorbeálathoz CaCl_2 vizes oldatát (0,01 M) használták eluensként a fagyasztva szárított *Emericella nidulans* sejtjeiről, és kimutatták, hogy a bioszorpció folyamat irreverzibilis (Benoit, 1998).

9. Keverési sebesség hatása szerves anyagok bioszorpciójára

A kivitelezés szempontjából fontos a megfelelő keverési sebesség biztosítása szakaszos működésű bioszorpció rendszerekben, a külső anyagátadás-gátlás leküzdése érdekében. A kutatók a kevertetés általános hatását és a fordulatszám befolyását vizsgálták.

Chu és Chen (2002a, b) a keverési sebesség hatását mérték „Basic Yellow 24” színezék bioszorpciójára szárított szennyvíziszap biomasszában. A szárított anyag részecskeméret-tartománya 300-600 μm volt. A keverési sebesség 40 rpm-ről 160 rpm-re való növelésével a biomassza szorpció kapacitása megnövekedett 18 mg g⁻¹ értékről 53 mg g⁻¹ értékre. Kutatási eredményeik arra is rámutattak, hogy a biomassza részecskéket egy határréteg veszi körül, melynek szorpciót gátló hatása csökken a keverési sebesség növelésével.

10. A szorbens részecskeméretének hatása szerves anyagok bioszorpciójára

A bioszorpció kinetika közvetlen kapcsolatban van a bioszorbens fajlagos felületével, így a részecskeméret az egyik legfontosabb meghatározó faktor a bioszorpció folyamatában.

Chu és Chen a részecskeméret hatását „Basic Yellow 24” színezék bioszorpcióján vizsgálták szárított szennyvíziszap biomasszában, a következő részecskeméret tartományokban: 75–150, 150–300, 300–600, 600–1180 μm . A biomassza bioszorpció kapacitása növekedett a részecskeméret csökkenésével, ami a kisebb méretű szemcsék nagyobb fajlagos felületével magyarázható, ami nagyobb összfelületet jelent ugyanazon tömegű biomasszára vonatkozóan. (Chu és Chen, 2002a; Chu és Chen, 2002b).

11. A bioszorbens módosítása

A fizikai és kémiai kezelések növelhetik a biomassza adszorpció kapacitását. Ilyen eljárások pl. a szárítás, a hőkezelés (autoklávozás), vagy a kémiai kezelések, pl. a szerves (formaldehid) és szervetlen (NaOH, H_2SO_4 , NaHCO_3 és CaCl_2) anyagokkal való kezelés (Aksu, 2005).

Festékanyagok: Gallagher (1997) tanulmánya szerint a *Rhizopus oryzae* biomassza kezelésére alkalmazott összes eljárás, beleértve az autoklávozást, a kalcium telítést, a nátrium-hidroxiddal és kitinnel/kitozánnal való dúsítást is, a bioszorpció kapacitást 7%-ról 15%-ra növelte meg. A biomassza porozitása és a fajlagos felület adatokból arra a következtetésre jutott, hogy az autoklávozást követően megnövekedett bioszorpció kapacitásért a sejtszerkezet felbomlása felelős. A sejtszerkezet roncsolása nagyobb fajlagos felületet és porozitást eredményez, rejtett helyek tárulnak fel a szorpció számára, következésképpen a festékanyagok adszorpciójának mértéke nagyobb lesz. A kalcium(II)-telítés is megnövelte a bioszorpció kapacitást, mivel az *R. oryzae* biomasszában kicsi az affinitása a kalcium-ionokhoz, így jól aktiválódó ellenionokként működnek, amelyeket a színezékek könnyen helyettesíthetnek, stabilabb komplexek képzése mellett. Szerzők szerint, a nátrium-hidroxidos kezelés anionos helyeket eredményez a sejtfal szerkezetének jelentősebb módosítása nélkül, és a biomassza részecskéinek bizonyos biopolimerjeinek oldódásával a sejt kitin/kitozán komplexei feltáruhatnak. A kitin/kitozán komplexről azt feltételezik, hogy a színezékek legjobb bioszorbense (Aksu, 2005; Gallagher, 1997).

Tatarko és Bumpus (1998) a *Phanerochaete chrysosporium* élő és autoklávozott sejtjeit használták fel a „Congo Red” színezék eltávolításához. Kísérleteik szerint az autoklávozott sejtek nagyobb szorpció hatékonyságot (90%) mutattak, mint az élők (70%).

Hu (1996) kísérlete szerint az autoklávban kezelt Gram-negatív baktériumsejtek is nagyobb szorpció kapacitással rendelkeznek, mint az élő sejtek, amelyet a sejtroncsolás következtében megnövekedett specifikus felülettel magyarázott.

Autoklávós és vegyi anyagokkal történő sejtkeléseket végeztek élő *Aspergillus niger* biomasszával (0,1 M NaOH, 0,1 M HCl, 0,1 M H₂SO₄, 0,1 M CaCl₂, 0,1 M NaHCO₃, 0,1 M Na₂CO₃ és 0,1 M NaCl oldatai). Az autoklávban való hőkezelés növelte a „Basic Blue 9” festékanyag, a kénsavas kezelés pedig az „Acid Blue 29” anyag adszorpcióját. Feltételezték, hogy az autoklávozás szétroncsolja a sejteket, és így potenciális kötőhelyek tárulnak fel a festékanyag „Basic Blue 9” számára is, míg a kénsavval való kezelés a sejtek negatív töltését pozitívvá változtatja, melynek eredményeképpen növekszik a biomassza és az anionos festékanyag „Acid Blue 29” közötti elektrosztatikus vonzás (Fu és Viraraghavan, 2011; Fu és Viraraghavan, 2000; Fu és Viraraghavan, 2001; Fu és Viraraghavan, 2002; Aksu, 2005).

Fenolok: Tsezos és Bell (1989) az élő és élettelen (autoklávozott) szennyvíziszap és *Rhizopus arrhizus* biomassza pentaklór-fenol bioszorpcióját hasonlították össze. Az elhalt *R. arrhizus* pentaklór-fenol szorpciós kapacitása hatszor nagyobb volt, mint az élőé. A szennyvíziszap esetében azonban az élőnek volt nagyobb a kapacitása, amelyet a pentaklór-fenol részleges biodegradációjával és azzal magyaráztak, hogy a szennyvíziszapnak nagy a fajlagos felülete a sejteket összetartó biofilm miatt, ami elpusztításakor tönkremegy.

Rao és Viraraghavan (2002) az élettelen *Aspergillus niger* biomassza vizes szuszpenziójával vizsgálta a fenolok eltávolítását. A következő eljárásokkal kezelte az élő biofilmet: hőkezelés autoklávozással; savas és lúgos kezelések: HNO₃ (0,1 M), H₂SO₄ (0,1 M), NaOH (0,1 M); kezelés felületaktív anyaggal (5 g dm⁻³). Az eltávolítás mértéke a következő sorrendet mutatta: kénsavas kezelés (50%) > felületaktív anyag alkalmazása (42%) > nátrium-hidroxidos kezelés (39,9%) > autoklávozott biomassza (26,8%) > salétromsavas kezelés (20,6%). A kénsavval és a salétromsavval kezelt biomassza százalékos szorpciós hatékonyságainak különbsége a H⁺-ionok számának különbözőségében keresendő, mert a kezelés során ugyanazon molaritást alkalmazták. A nátrium-hidroxiddal és a felületaktív anyaggal való kezelések nagyon hasonló és viszonylag jó eltávolítási hatékonyságot eredményeztek. A lúgos kezelés hatására inaktíválódhattak a biomassza rothasztásáért felelős autolitikus enzimek, vagy tönkremehettek azon lipidek és fehérjék, amelyek az aktív helyeket álcázzák. Mindkét módosulás kedvezhet a bioszorpciónak.

Más kutatók is feltételezték, hogy a nátrium-hidroxidos kezelés növelheti a sejtfalfrakció kitin/kitozán százalékos hányadát azáltal, hogy bizonyos biopolimerek a sejtfalból kioldódnak. A kitin/kitozán egységek lehetnek felelősek a fenol megkötéséért lúggal kezelt biomassza esetében.

Peszticidek: Bell és Tsezos (1987), illetve Tsezos és Bell (1989) élő és elhalt szennyvíziszapot, valamint *Rhizopus arrhizus* biomasszáját használták fel bioszorbensként peszticidek eltávolítására. Autoklávozással, mosással és szárítással előkezelték mindkét biomasszát. Megállapították, hogy mindkét biomassza élő sejtjei kevesebb lindánt adszorbeálnak, mint ugyanezen biomasszák elhalt sejtjei. Diazinonból az élő és az elhalt *R. arrhizus* sejtek, valamint az aktivált élő és elhalt szennyvíziszap sejtjei közelítően ugyanannyit adszorbeáltak. 2-klór-bifenil esetében az élő *R. arrhizus* és az aktív szennyvíziszap nagyobb mértékben adszorbeáltak, mint ugyanezen biomasszák elölt sejtjei. Ebből arra következtettek, hogy értelmetlen az élő és elhalt biomasszák bioszorpciós kapacitásai között nagyságrendnyi különbséget feltételezni.

Benoit (1998) *Emericella nidulans* biomasszáját kezelte fagyasztva szárítással, formaldehiddel (30 g dm⁻³), autoklávozással 121°C-on és 103,4 kPa nyomáson 20 percen át, majd a 2,4-diklór-fenol adszorpcióját tanulmányozta. A formaldehiddel történő kémiai sterilizáció csökkentette a gomba biomassza bioszorpciós képességét, amelyet a formaldehid kompetitív hatásának tulajdonított a szerző.

Ju (1997) *Escherichia coli*, *Zooglea ramigera*, *Bacillus megaterium* és *Bacillus subtilis* sejtjeinek 1 grammját kezelték EDTA-val (15 mM) 5 percen át, melynek következtében valamennyi vizsgált baktérium biomasszájának lindán szorpciója megnövekedett.

Önellenőrző feladatok

1. Melyek a szerves anyagok bioszorpciós folyamatait befolyásoló körülmények?
2. Soroljon fel olyan mikroorganizmusokat, amelyek bioszorpciós kapacitását vizsgálták festékanyagokra, fenol-származékokra és peszticidekre! Egy-egy példát kérek ezekre vonatkozóan!
3. Hogyan befolyásolja a hőmérséklet a festékanyagok és a peszticidek bioszorpciós folyamatait?
4. Hogyan változik a mikroorganizmusok bioszorpciós kapacitása a kiindulási szerves szennyezőanyagok koncentrációjának növekedésével állandó biomassza koncentráció mellett?

5. Hogyan változnak a mikroorganizmusok fajlagosan adszorbeált szennyezőanyag mennyiségei (adszorpció kapacitás) és az adszorpció hatékonyság a biomassza koncentráció növelésével ?
6. Hogyan befolyásolják az oldatban levő sók, nehézfémek és felületaktív anyagok a szerves szennyezőanyagok bioszorpció folyamatát?
7. Milyen eluensek használhatóak a szerves szennyezőanyagok deszorbeáltatásához a biomassza felületéről?
8. Egy szakaszos működésű bioszorpció rendszerben miért van nagy szerepe a kevertetés sebességének?
9. A biomassza részecskeméretének csökkenésével hogyan változik a bioszorpció kapacitás? Mivel magyarázható ez?
10. Soroljon fel olyan fizikai és kémiai kezeléseket, amelyek a biomassza szorpció kapacitásának befolyásolására alkalmazhatók! Az említett szerves szennyezőanyagokra vonatkozóan mondjon egy-egy példát!

Felhasznált irodalom Aksu, Z., (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40(3-4): 997–1026. Aksu, Z., Akpinar, D., (2000), Modelling of simultaneous biosorption of phenol and nickel(II) onto dried aerobic activated sludge. *Separation and Purification Technology*, 21(1-2): 87–99. Aksu, Z., Akpinar, D., (2001), Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7(3): 183–193. Aksu, Z., Donmez, G., (2003), A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8): 1075–1083. Aksu, Z., Tezer, S., (2000), Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, 36(5): 431–439. Aksu, Z., Yener, J., (1998), Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge. *Process Biochemistry*, 33(6): 649–655. Aksu, Z., Yener, J., (2001), A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21(8): 695–702. Basibuyuk, M., Forster, C., (2003), An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9): 1311–1316. Bell, J., Tsezos, M., (1987), Removal of hazardous organic pollutants by adsorption on microbial biomass. *Water Science and Technology*, 19(3-4): 409–416. Benoit, P., Barriuso, E., Calvet, R., (1998), Biosorption characterization of herbicides, 2,4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium. *Chemosphere*, 37(7): 1271–1282. Brahimihorn, M., Lim, K., Liang, S., Mou, D., (1992), Binding of textile azo dyes by *Myrothecium-verrucaria*. *Journal of Industrial Microbiology*, 10(1): 31–36. Brandt, S., Zeng, A., Deckwer, W., (1997), Adsorption and desorption of pentachlorophenol on cells of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1. *Biotechnology and Bioengineering*, 55(3): 480–489. Bustard, M., McMullan, G., McHale, A., (1998), Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineering*, 19(6): 427–430. Chu, H., Chen, K., (2002a), Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37(6): 595–600. Chu, H., Chen, K., (2002b), Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 37(10): 1129–1134. Fu, G., Viraraghavan, T., (2011), Removal of Disperse Red 1 from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Desalination and Water Treatment*, 25(1-3): 187–194. Fu, Y., Viraraghavan, T., (2000), Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. *Water Quality Research Journal of Canada*, 35(1): 95–111. Fu, Y., Viraraghavan, T., (2001), Removal of CI Acid Blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *Aatcc Review*, 1(1): 36–40. Fu, Y., Viraraghavan, T., (2002), Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 82(2): 139–145. Gallagher, K.A., Healy M.G., Allen, S.J., (1997), Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass. In: Wise DL. (Ed.) *Global Environmental Biotechnology*. UK: Elsevier; 27–50. Hu, T., (1992), Sorption of reactive dyes by aeromonas biomass. *Water Science and Technology*, 26(1-2): 357–366. Hu, T., (1996), Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science and Technology*, 34(10): 89–95. Ju, Y., Chen, T., Liu, J., (1997), A study on the biosorption of lindane. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 9(3-4): 187–196. Karim, K., Gupta, S., (2002), Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge. *Environmental Technology*, 23(12): 1379–1384. Kennedy, K., Lu, J., Mohn, W., (1992), Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge. *Water Research*, 26(8): 1085–1092. Mittal, A., Gupta, S., (1996), Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: Batch studies. *Water Science and Technology*, 34(10): 81–87. O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J., (2002), Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 31(4): 456–463. Rao, J., Viraraghavan, T., (2002), Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, 85(2): 165–171. Tatarko, M., Bumpus, J., (1998), Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, 32(5): 1713–1717. Tsezos, M., Bell, J., (1989),

Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. *Water Research*, 23(5): 561–568. Wang, J., Qian, Y., Horan, N., Stentiford, E., (2000), Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75(2): 157–161. Young, E., Banks, C., (1998), The removal of lindane from aqueous solution using a fungal biosorbent: The influence of pH, temperature, biomass concentration, and culture age. *Environmental Technology*, 19(6): 619–625. Zhou, J., Banks, C., (1991), Removal of humic-acid fractions by *Rhizopus-arrhizus* - uptake and kinetic-studies. *Environmental Technology*, 12(10): 859–869. Zhou, J., Banks, C., (1993), Mechanism of humic-acid color removal from natural-waters by fungal biomass biosorption. *Chemosphere*, 27(4): 607–620.

XII. rész - A bioszorpció folyamatának kinetikája és egyensúlya

Tartalom

37. A bioszorpció folyamatok kinetikai modellezése	179
38. Egyensúlyi bioszorpció rendszerek modellezése	182

37. fejezet - A bioszorpációs folyamatok kinetikai modellezése

Ha egy részecske mozgását az oldatfázisból a bioszorbens anyagot körülvevő folyadék filmbe vagy határfelületi rétegbe figyelmen kívül hagyjuk, és csak a porózus bioszorbens szorpációs folyamataiban lezajló lépéseket nézzük, azok a következő sorrendben játszódnak le: 1. az oldott molekulák/ionok transzportja a határrétegből a bioszorbens külső felületéhez (film diffúzió); 2. a molekulák/ionok transzportja a bioszorbens külső felületéről az intrapartikuláris aktív helyekhez; 3. végül a molekulák felvétele a szorbens aktív helyei által, vagyis maga az adszorpció. A bioszorpációs technológia tervezéséhez ismernünk kell az adszorpció mechanizmusait és a sebességmeghatározó lépéseket, amelyek szabályozzák az adszorpció folyamatait. A sebességmeghatározó lépések pl. a külső transzport, az intrapartikuláris diffúzió, és az adszorpció folyamat felderítése céljából tömegtranszport és kinetikai modelleket használnak a kísérleti adatok értékelésére és interpretálására (Aksu, 2005).

Az adszorpció első lépésében a film diffúzió fontos sebességmeghatározó lépés, és a külső tömegtranszport vagy a határrétegben történő diffúzió jól jellemezhető az oldott anyag szorpációjának kezdeti sebességével. Ebben az esetben várható, hogy az adszorpció sebessége arányos lesz a koncentráció első hatványával; amely azt jelenti, hogy az első lépés egy elsőrendű folyamat, és a következőképpen definiálható:

37.1. ábra - (1)

$$\frac{dC}{dt} = k_{1,ad} C$$

ahol C a szennyezőanyag pillanatnyi koncentrációja a szennyezett vízben (mg dm^{-3}), $k_{1,ad}$ (min^{-1}) az elsőrendű reakciósebességi állandó.

Az integrálást és a peremfeltételek ($t=0$, $t=t$ és $C=C_0$, $C=C$) alkalmazását követően az (1) egyenlet integrált formája a következő:

37.2. ábra - (2)

$$\log \frac{C_0}{C} = \frac{1}{2.303} k_{1,ad} t$$

ahol C_0 a szennyezőanyag kezdeti koncentrációja (mg dm^{-3}) (Chu és Chen, 2002), C a szennyezőanyag pillanatnyi koncentrációja a szennyezett vízben (mg dm^{-3}), $k_{1,ad}$ (min^{-1}) az adszorpció elsőrendű sebességi állandója, és t (perc) az idő.

Ha az intrapartikuláris diffúziót is figyelembe vesszük a matematikai leírásnál, akkor, akkor Weber és Morris által fejlesztett modell használható, egyrészt annak felderítéséhez, hogy az intrapartikuláris diffúzió sebességmeghatározó-e, másrészt az érték kiszámítására. Ebben a modellben az intrapartikuláris diffúzió a $t^{0.5}$ hatvány függvénye, és a következőképpen definiálható:

37.3. ábra - (3)

$$q = f\left(\frac{Dt}{r_p^2}\right)^{0.5} = K \cdot t^{0.5}$$

ahol q az adszorbeált szennyezőanyag mennyisége adott t időben (mg g^{-1}), r_p a szorbens részecskéjének sugara (m), t kontakt idő (perc), D az oldott anyag a részecskén belüli diffúziós együtthatója ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), K az intrapartikuláris diffúzió sebessége ($\text{mg g}^{-1} \text{perc}^{-0.5}$).

A bioszorpció mechanizmusának és potenciális sebességhatározó lépéseinek (pl. tömegtranszport és kémiai reakció folyamata) leírása és értékelése céljából kinetikai modelleket használnak a kísérleti adatok felhasználásával. Amikor egy jól kevertetett, szakaszosan működő (ún. batch) rendszerben szabad (nem immobilizált) sejtszuszpenziót használnak biomasszaként, a sejtfal összes kötőhelye rendelkezésre áll a szorbeálható anyag felvételére, így a külső filmben történő diffúzió hatása a bioszorpció sebességére elhanyagolható, így a modellben is figyelmen kívül hagyják. Ebben az esetben a pseudo-elsőrendű (Ho és McKay, 2002) és a másodrendű kinetikai egyenleteket (Ho, 2006; Ho és McKay, 1999a; Ho és McKay, 1999b) magukban foglaló kinetikai modelleket használjuk, feltételezve, hogy az oldatban mért koncentrációk megegyeznek a sejtfelületi koncentrációkkal (Febrianto, 2009). A Lagergren nevéhez fűződő elsőrendű sebességi egyenlet a következőképpen fejezhető ki:

37.4. ábra - (4)

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

ahol q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g^{-1}), q a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége adott t időben (mg g^{-1}), $k_{1,ad}$ az elsőrendű bioszorpció folyamat sebességi állandója (min^{-1}).

Integrálást és a peremfeltételek ($t=0$ és $t=t$, $q=0$ és $q=q$) alkalmazását követően a következő egyenletet kapjuk:

37.5. ábra - (5)

$$\log(q_{eq} - q) = \log q_{eq} - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t$$

ahol q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g^{-1}), q a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége adott t időben (mg g^{-1}), $k_{1,ad}$ az elsőrendű bioszorpció folyamat sebességi állandója (min^{-1}).

A kinetikai modell alkalmazhatóságának validálására $\log(q_{eq}-q)$ értékeket ábrázoljuk a t idő függvényében. A modell alkalmazásához szükségünk van az egyensúlyi adszorpció kapacitás (q_{eq}) ismeretére. Sok esetben a q_{eq} értéke ismeretlen, vagy az adszorpció mérhetetlenül lassú, emiatt az adszorbeált mennyiség szignifikánsan kisebb, mint az egyensúlyi mennyiség. Ezért szükséges, hogy az egyensúlyi szorpció kapacitást ilyenkor is ki tudjuk számítani a matematikai modell segítségével: a kísérleti adatokból $t=\infty$ -értékre extrapolálunk. Általában az elsőrendű Lagergren-egyenlet nem használható a kontaktidő teljes tartományára, inkább csak a szorpció folyamat kezdeti 20–30 perces időtartamára (Aksu, 2005; Febrianto, 2009). A teljes időtartomány leírására a pseudo-másodrendű modelleket kell használni.

A pseudo-másodrendű egyenlet is a szilárd fázis szorpció kapacitásán alapszik (Ho, 2006). Ellentétben az elsőrendű modellel, ez jól jellemzi a szorpció folyamatot a teljes időtartományban, és egyezésben van az adszorpció mechanizmusával. Ha a szorpció sebessége másodrendű mechanizmus szerint változik, a pseudo-másodrendű szorpció folyamat kinetikai sebességi egyenlete a következőképpen fejezhető ki:

37.6. ábra - (6)

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

ahol $k_{2,ad}$ a másodrendű bioszorpció folyamat sebességi állandója ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g^{-1}), q a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége adott t időben (mg g^{-1}),

Integrálást és a peremfeltételek ($t=0$ és $t=t$, $q=0$ és $q=q$) alkalmazását követően a következő egyenletet kapjuk:

37.7. ábra - (7)

$$\frac{1}{q_{eq} - q} = \frac{1}{q_{eq}} + k_{2,ad} t$$

A (7) egyenlet újrarendezve:

37.8. ábra - (8)

$$q = \frac{t}{k_{2,ad} q_{eq}^2 + \frac{t}{q_{eq}}}$$

A (8) egyenlet linearizált formája:

37.9. ábra - (9)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Ha a másodrendű kinetikai modell alkalmazható, és t/q értékeket ábrázoljuk a t függvényében, lineáris összefüggést kell kapnunk, amelyből q_{eq} és $k_{2,ad}$ meghatározható az illesztett egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből. (Aksu, 2005; Ho, 2006).

38. fejezet - Egyensúlyi bioszorpciók rendszerek modellezése

Az egyensúlyi adatok, mint adszorpciók izotermák ismerete alapkövetelmény a bioszorpciók rendszerek tervezéséhez, amelyek a szennyezőanyagok eltávolítására használhatóak. A Langmuir, a Freundlich, a Langmuir-Freundlich, a Redlich-Peterson, a Brunauer-Emmett-Teller (BET), a Radke-Prausnitz a leggyakrabban használt kettő- és három-paraméteres modellek az irodalomban, amelyek a nem-lineáris egyensúlyt leírják a sejtben adszorbeált szennyezőanyag (q_{eq}) és az oldott szennyezőanyag (C_{eq}) között, állandó hőmérsékleten. (Febrianto, 2009; Ho, 2002)

A Langmuir-egyenlet, amely véges számú, azonos kötőhelyekkel rendelkező felületen, monomolekulás réteg kiépülésével lejátszódó szorpciók folyamatára érvényes, a következő:

38.1. ábra - (10)

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

ahol q_{max} a monomolekulás borítottságnak megfelelő, maximális szorpciók kapacitás ($mg\ g^{-1}$), K_L Langmuir-állandó az adszorpció kötési energiájával van kapcsolatban ($dm^3\ mg^{-1}$), q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban ($mg\ g^{-1}$), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja ($mg\ dm^{-3}$).

A q_{max} és K_L Langmuir-állandók a rendszer tulajdonságaitól és az időtől függenek. Ha a C_{eq}/q_{eq} hányados értékeit ábrázoljuk C_{eq} értékek függvényében, q_{max} és K_L értékei meghatározhatóak az illesztett egyenes tengelymetszetéből és meredekségéből (Febrianto, 2009; Ho, 2004).

A Langmuir-egyenletet homogén felületekre használják. A Freundlich-izoterma sem a homogén felületi energia-eloszlást, sem a szorpció korlátozott mértékét nem veszi figyelembe. A Freundlich-egyenlet általános formája:

38.2. ábra - (11)

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

ahol K_F Freundlich-állandó ($dm^3\ g^{-1}$), n Freundlich-exponens ($g\ dm^{-3}$), q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban ($mg\ g^{-1}$), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja ($mg\ dm^{-3}$).

K_F és n Freundlich-állandók az adszorpciók kapacitással és az intenzitással vannak összefüggésben. A (11) egyenlet logaritmikus formában linearizálható, és az állandók meghatározhatóak (Febrianto, 2009; Ho, 2004).

A Langmuir-Freundlich modell lényegében egy Freundlich-izoterma, amely egy adszorpciók maximumot közelít az adszorbeátum nagyobb koncentrációinál. A Langmuir-Freundlich egyenlettel matematikailag ekvivalens egyenlet képes azt az esetet is leírni, hogy a felület homogén, de az adszorpció egy kooperatív folyamat az adszorbeátum-adszorbeátum kölcsönhatások eredményeképpen. A következő matematikai formula mutatja be ezt a modellt:

38.3. ábra - (12)

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}^{1/n}}{1 + K_L C_{eq}^{1/n}}$$

ahol q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g⁻¹), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja (mg dm⁻³), q_{max} a monomolekulás borítottságnak megfelelő szorpció kapacitás (mg g⁻¹), K_L Langmuir-állandó (dm³ mg⁻¹).

Redlich-Peterson további empirikus modellt fejlesztett a Langmuir- és Freundlich-egyenletek jobb illesztése céljából, és a következő összefüggést kapták (Febrianto, 2009, Ho, 2004):

38.4. ábra - (13)

$$q_{eq} = \frac{K_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^{\beta}}$$

ahol q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g⁻¹), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja (mg dm⁻³), K_{RP} Redlich-Peterson állandó (dm³ g⁻¹), a_{RP} Redlich-Peterson állandó (dm³ mg⁻¹), β Redlich-Peterson exponens. A β kitevő 0 és 1 közötti értékeket vehet fel. A $\beta=1$ értékre az egyenlet átalakul a (10) Langmuir-formává.

A Radke-Prausnitz-izotermaegyenlet a következő (Aksu, 2005):

38.5. ábra - (14)

$$q_{eq} = \frac{q_{m,RP} K_{RP} C_{eq}^{m_{RP}}}{1 + K_{RP} C_{eq}^{m_{RP}-1}}$$

ahol q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g⁻¹), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja (mg dm⁻³), $q_{m,RP}$ a Radke-Prausnitz maximum adszorpció kapacitás (mg g⁻¹), K_{RP} a Radke-Prausnitz egyensúlyi állandó (dm³ g⁻¹), m_{RP} Radke-Prausnitz exponens.

A teoretikus BET-modell a többréteges adszorpciót írja le (Febrianto, 2009, Aksu, 2005):

38.6. ábra - (15)

$$q_{eq} = \frac{B q_{max} C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) [1 + (B - 1) (C_{eq} / C_s)]}$$

ahol q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g⁻¹), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja (mg dm⁻³), q_{max} állandó az adszorbeált anyag által formált monoréteg mennyiségével van összefüggésben (mg g⁻¹), C_s a szennyezőanyag koncentrációja (mg dm⁻³), B a dimenzió nélküli, BET-állandó az adszorbens felülete és az oldott anyag közötti kölcsönhatás energiájával korrelál.

Néhány esetben a szilárd fázis és az oldott anyag egyensúlyi koncentrációi között az összefüggés lineáris, és egyszerű megoszlási hányadosok határozzák meg. Ezekben az esetekben az adszorpció adatok a lineáris adszorpció izotermához illeszkednek a következő egyenlet szerint:

38.7. ábra - (16)

$$q_{eq} = K_d C_{eq}$$

q_{eq} a bioszorbensen adszorbeált anyag mennyisége egyensúlyi állapotban (mg g⁻¹), C_{eq} a szennyezőanyag egyensúlyi koncentrációja (mg dm⁻³), K_d megoszlási hányados.

Önellenőrző feladatok

1. Milyen esetekben és miért használunk pszeudo-elsőrendű és -másodrendű kinetikai modelleket a bioszorpció folyamatának jellemzéséhez?
2. Milyen egyenlettel írható le a bioszorpció folyamat elsőrendű kinetikai modellje?
3. Milyen feltétellel alkalmazható az elsőrendű kinetikai modell és milyen állandó hogyan határozható meg belőle?
4. Hogyan alkalmazható a másodrendű modell és milyen állandók határozhatók meg belőle?
5. Milyen szorpció folyamatra érvényes a Langmuir-egyenlet? Hogyan fejezhető ki?
6. Milyen adszorpció állandók határozhatók meg a Langmuir-egyenletből?
7. Mi jellemző a Freundlich-izoterma modellre? Írja fel az egyenletet!
8. Milyen állandók számolhatók ki a Freundlich-izotermaegyenletből?
9. Mi jellemző a Langmuir-Freundlich-modellre? Írja fel az egyenletet!
10. Ismertesse a Redlich-Peterson- és a Radke-Prausnitz-izotermaegyenleteket!
11. Ismertesse a BET-izoterma-modellt!

Felhasznált irodalom Aksu, Z., (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40(3-4): 997–1026. Aksu, Z., Yener, J., (2001), A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21(8): 695–702. Bellot, J., Condoret, J., (1993), Modeling of liquid-chromatography equilibria. *Process Biochemistry*, 28(6): 365–376. Chu, H., Chen, K., (2002), Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37(6): 595–600. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sumarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3): 616–645. Ho, Y., (2004), Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10): 2115–2116. Ho, Y., (2006), Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1): 119–125. Ho, Y., McKay, G., (1999a), Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: Equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 77(B3): 165–173. Ho, Y., McKay, G., (1999b), Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5): 451–465. Ho, Y., McKay, G., (2002), Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat. *Adsorption Science és Technology*, 20(8): 797–815. Ho, Y., Porter, J., McKay, G., (2002), Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water Air and Soil Pollution*, 141(1–4): 1–33.

XIII. rész - Organofilizált agyagászványok alkalmazása a víz és a talaj bioremediációjában

A szennyezőanyagok immobilizációja és immobilizáción alapuló eliminációja a szennyezett talajból, felszíni vizekből és talajvízből növekvő jelentőséggel bír napjainkban. A reaktív gátak fejlesztése olyan hatékony technológiai eljárás, amely képes megakadályozni a szennyezőanyagok tovaterjedését a talajvízben. A reaktív gátak működése fizikai-kémiai és biológiai folyamatokon alapulhat (Scherer, 2000a és 2000b).

Az agyagászványok a primer szilikátok átalakulásával képződött szekunder ásványok, a talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotórészei. Adszorpció és ioncserélő képességük folytán jelentős szerepük van a talajtani folyamatok szabályozásában, illetve a szilárd fázis vízzel szembeni viselkedésének alakításában (Filep, 1988). Tudományos eredmények alapján az agyagászványok felületaktív anyaggal képzett komplexe (módosított felületű, organofilizált agyagászványok) egy új, ígéretes anyagcsoportot képviselnek a szennyezett talajok és vizek remediációja és bioremediációja céljából (Lee, 1989; Witthuhn, 2005a és 2005b; Srinivasan és Fogler, 1989; 1990a és 1990b). Az agyagászványok és a környezetbarát felületaktív anyagokkal részlegesen módosított felületű agyagászványok adszorbensekként alkalmazhatók reaktív gátakban (XIII.1. ábra), azonban ezen anyagok alkalmazása még nem megoldott, így nem terjedtek el áramlásos viszonyok között, pl. reaktív gátak/résfalak tölteteként. (Gullick és Weber, 2001 és Pernyeszi, 2006).

102. ábra - XIII.1. ábra A reaktív gát működésének sematikus ábrázolása



Az agyagászványok kitűnő adszorbensek nagy fajlagos felületüknek köszönhetően. A természetes agyagászványok azon képességét, hogy a felületükön képesek toxikus anyagokat és patogén mikroorganizmusokat visszatartani, széleskörben tanulmányozták (Herwig, 2001 és Yapar és Yilmaz, 2004).

Az agyagászványok szerves és szervetlen vegyületekkel is kölcsönhatásba léphetnek többféle mechanizmussal, pl. adszorpcióval, interkalációval, kation-cserével. Kis molekulájú szerves anyagokkal reagálva a réteges szerkezetű agyagászvány expanziót szenved el, mivel a reagens molekulák beékelődve a rétegek közé kitégítik azokat. A vendégmolekula lényegében delaminálja az ásványt. Ezt a folyamatot interkalációnak nevezzük (Vágvolgyi, 2008).

A TOT (2:1) típusú agyagászványok egyik csoportját képezik a szmektitok (Filep, 1988). A szmektitokat széles körben alkalmazzák nagy kationcserélő-képességük, duzzadó tulajdonságuk és nagy fajlagos felületük miatt, ugyanemiat nagy adszorpció és abszorpció kapacitással is rendelkeznek.

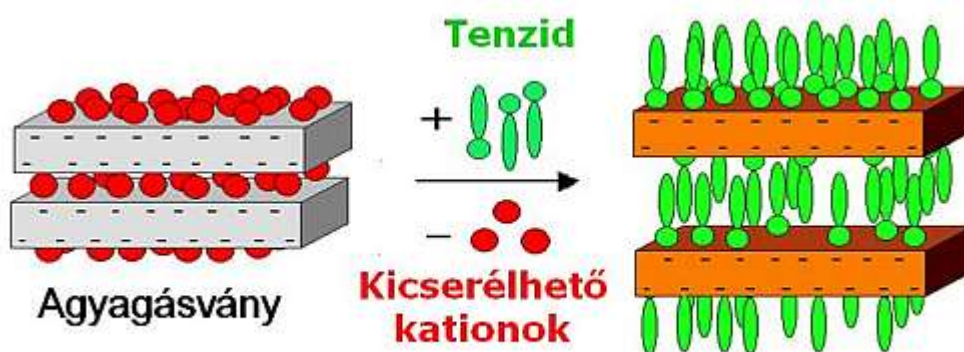
A duzzadó agyagászványok között a legáltalánosabb dioktaéderes szmektit a montmorillonit (TOT-típusú agyagászvány) (Filep, 1988). A rétegen belül lejátszódó izomorf szubsztitúció következtében az agyagrétegek állandó negatív töltéssel rendelkeznek, amelyeket a kicserélhető kationok (Na^+ , Ca^{2+}) kötnek le a rétegek közötti

térben. Az ioncsere-pozíciókban helyet foglaló szervesetlen kationok hidratációja okozza az agyagfelület hidrofilitását. Ennélfogva a természetes agyagok hatástalan szorbensek szerves vegyületekre.

Az agyagásványok kezelése kationos felületaktív anyagokkal (XIII.2. ábra) megnöveli az adszorpciós kapacitásukat a kis polaritású és kismértékben vízzeloldható szerves szennyezőanyagokra vonatkozóan ((Mortland, 1986, Boyd, 1988a; 1988b és 1988c; Sheng, 1997; Xu, 1997).

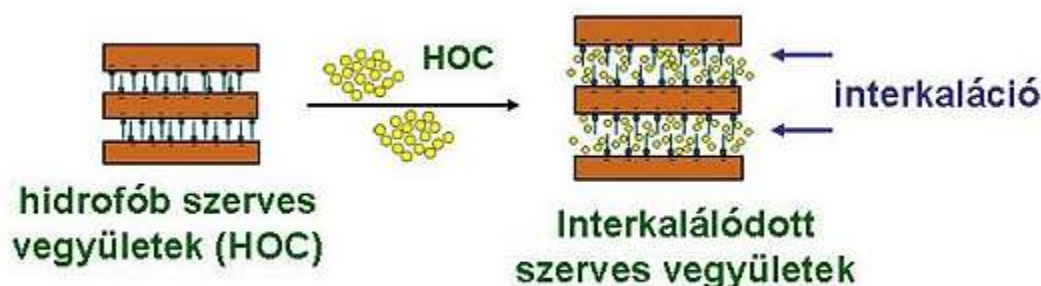
Leggyakrabban kvaterner ammónium vegyületeket használnak agyagásványok felületmódosítására. Publikációk alapján, a leginkább alkalmazott felületaktív anyagok a következők: tetrametil-ammónium-bromid (Boyd, 1988), cetil-trimetil-ammónium-bromid (Ma és Zhu, 2007) okta-decil-trimetil-ammónium-bromid, diokta-decil-dimetil-ammónium-bromid (Pernyeszi, 2006 és Witthuhn, 2005b), triokta-decil-metil-ammónium-bromid (Xi, 2007 és Zhou, 2007b), hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (Zhou, 2007a és Dekány, 1996).

103. ábra - XIII.2. ábra Az agyagásványok organofilizálásának sematikus ábrázolása



Az ún. organofilizált agyagásványok felületi tulajdonságai módosíthatóak a kationos felületaktív anyag alkilláncának hosszúságával (Klump, 1993 és Witthuhn, 2005b), számával és szerkezetével (Yilmaz és Yapar, 2004; Klump, 2003 valamint Smith és Galan, 1995). A felületmódosítás mértéke az agyagásvány ioncserekapacitásának ismeretében szabályozható. A kationos felületaktív anyag rétegek közötti térben lejátszódó adszorpciója (ioncserével) és interkalációja nem csak a felületet hidrofóbizálja, de nagymértékben megnöveli a duzzadó rétegek bázislaptávolságát is, amit a XIII.2 ábra sematikus szemléltet. Következésképpen a hidrofób szerves molekulák képesek lesznek a hidrofób interlammeláris térbe bejutni és interkalálódni. A XIII.3. ábrán láthatjuk a hidrofób szerves vegyületek organofilizált agyagásvány felületén, illetve a hidrofóbizált interlammeláris térben lejátszódó szorpciós folyamatát (interkalációját) vizes közegben.

104. ábra - XIII.3. ábra A hidrofób szerves vegyületek szorpciós folyamatainak sematikus bemutatása



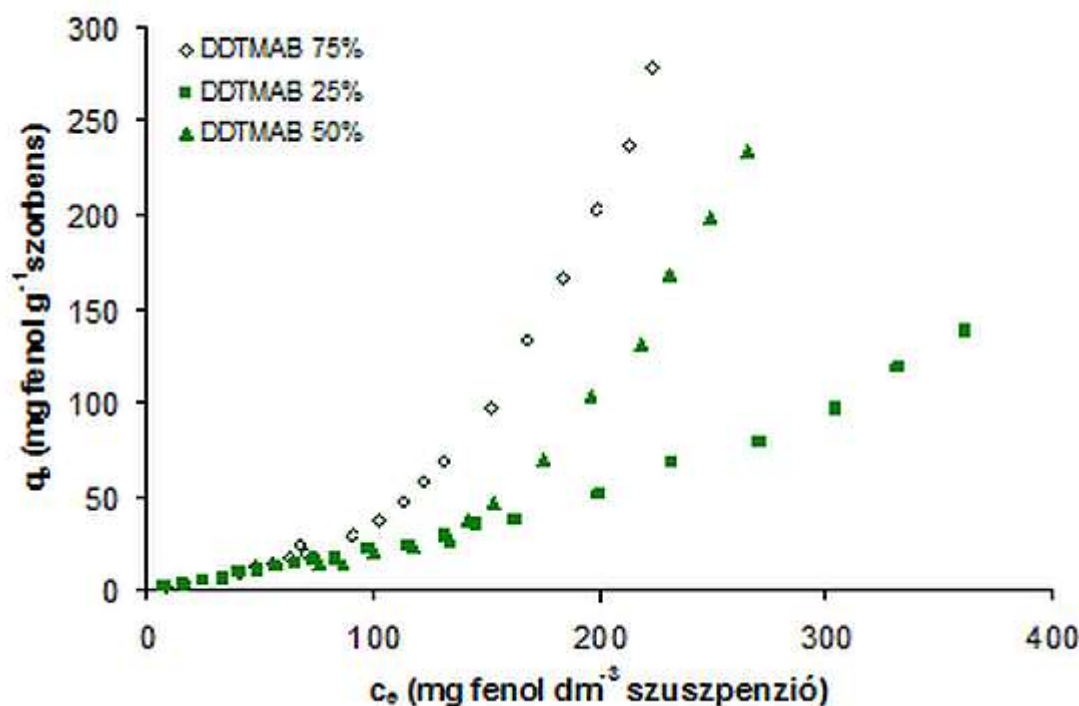
Szakaszosan működő szorpciós rendszerekben végzett kísérletek bizonyították a kationos felületaktív molekulák típusainak és mennyiségeinek jelentőségét és szerepét a részlegesen módosított felületű agyagásványok adszorpciós viselkedésében, valamint azok bioremediációs folyamatokban való alkalmazhatóságában (Witthuhn, 2005a; és 2005b). Erre vonatkozóan a XIII.4. ábra mutatja be a dodecil-trimetil-ammónium-bromiddal, 25, 50 és 75%-ban módosított felületű bentonit vizes szuszpenziójában meghatározott fenol

adszorpciós izotermákat, szobahőmérsékleten, 10–500 mg dm⁻³ fenol koncentráció-tartományban, szobahőmérsékleten. A q fajlagosan adszorbeált fenol mennyiséget (mg fenol g⁻¹ szorbens) ábrázoltuk a c_e fenol egyensúlyi koncentrációjának függvényében (mg fenol dm⁻³ szuszpenzió). A felületmódosítás mértékének növekedésével a szorbens anyagok adszorpciós kapacitása megnövekedett (>100 mg dm⁻³ koncentrációknál). A XIII.5. ábrán az alkylánc szerkezetére vonatkozóan láthatunk egy példát, amelyben a dodecil-trimetil-ammónium-bromiddal és a benzil-dodecil-dimetil-ammónium-bromiddal, 50%-ban kezelt bentonit fenol adszorpciós izotermái láthatók. Egyértelműen kitűnik az eredményekből, hogy a tenzid molekulában található benzil-csoport elősegíti az adszorpció folyamatát, a fajlagos adszorbeált mennyiségek nagyobbak ebben az esetben, mint a rövidebb, benzolcsoportot nem tartalmazó felületaktív anyaggal kezelt bentonitnál.

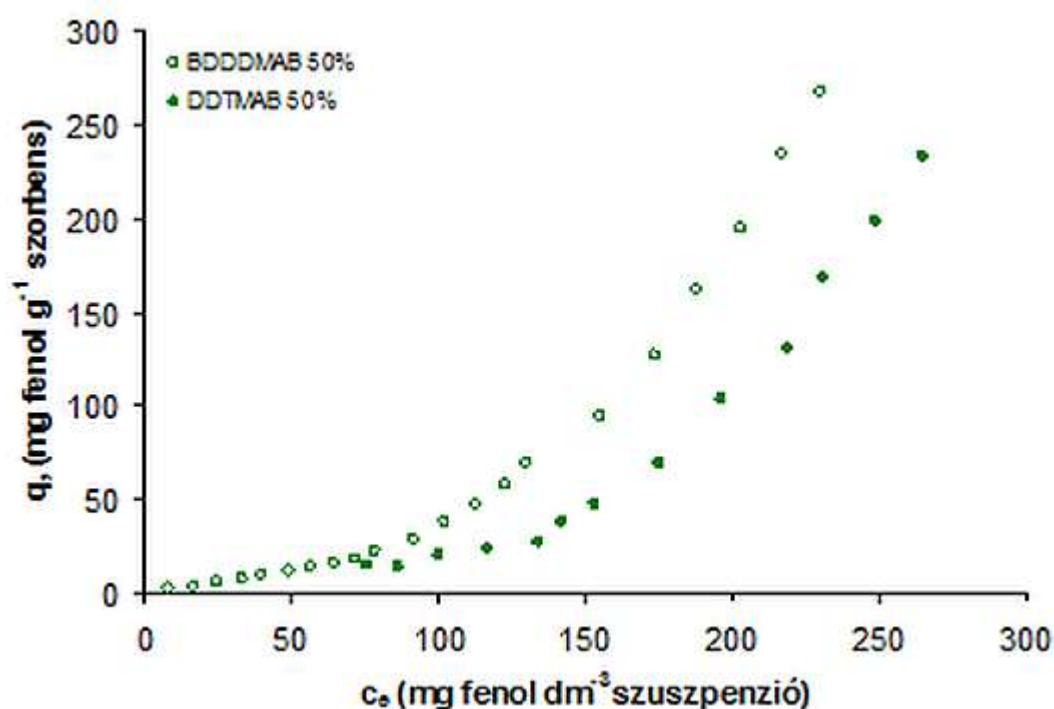
A részlegesen organofilizált agyagásványok felületére ioncsere során kötődő kis mennyiségű felületaktív anyag számtalan előnyös tulajdonságot eredményez: nagyobb kompatibilitást a talajokkal és a baktériumokkal, valamint kis előállítási költség. A felületi tulajdonságok meghatározzák az organofilizált agyagásványok alkalmazhatóságát. Vízisztításban szűrőként alkalmazható például szénhidrogének és peszticidek eltávolítására, elsősorban az organofilizált agyagásvány hidrofób természete miatt. Jelenleg az organofilizált agyagásványoknak mint szorbens anyagoknak többféle alkalmazási területük is van, például a szennyeződés tovaterjedésének megakadályozásában (kiömlések „felitása”, veszélyes anyagok elhelyezésekor záróréteggént), a környezet bioremediációjában és az anyagtudományban (bionanokompozitok fejlesztése). A környezeti bioremediációban való alkalmazhatóságát a 14. fejezetben mutatjuk be. Szerepe a toxikus szennyezőanyagok koncentrációjának csökkentése nem-toxikus értékre fizikai-kémiai folyamatok által, hogy a szennyezőanyagok a mikroorganizmusok számára felhasználhatók legyenek.

A felületmódosítás folyamatának követésére használatos analitikai eszköztár: nfravörös spektroszkópia, röntgendiffrakció, szerves széntartalom (TOC total organic carbon) meghatározás és termogravimetriás mérések. A felületmódosítás folyamatán kívül ezekkel a módszerekkel a felületaktív anyagok, és az interkalálódott szennyezőanyagok mikrokörnyezetét és elrendeződését is vizsgálják az organofilizált interlammelláris térben.

105. ábra - XIII.4. ábra A dodecil-trimetil-ammónium bromiddal, 25, 50 és 75%-ban módosított felületű bentonitok fenol adszorpciós izotermája vizes szuszpenzióban, szobahőmérsékleten



106. ábra - XIII.5. ábra A dodecil-trimetil-ammónium bromiddal és a benzil-dodecil-dimetil-ammónium bromiddal 50%-ban módosított felületű bentonitok fenol adszorpciós izotermája vizes szuszpenzióban, szobahőmérsékleten



Önellenőrző feladatok

1. Jellemezze az agyagásványok szerkezetét!
2. Sorolja fel a szmektitok főbb tulajdonságait!
3. Milyen felületaktív anyagokat alkalmaznak az agyagásványok felületének módosítására?
4. Hogyan szabályozható az organofil agyagásványok szervesanyag adszorpciós kapacitása?
5. Mit nevezünk interkalációnak és milyen agyagásványok esetében játszódhat le?
6. Hogyan változik az organofilizált agyagásványok szervesanyag szorpciós kapacitása a felületmódosítás mértékének növekedésével?

39. fejezet - Felhasznált irodalom

Boyd, S., Lee, J., Mortland, M., (1988a), Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 333(6171): 345–347.

Boyd, S., Mortland, M., Chiou, C., (1988b), Sorption characteristics of organic-compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Science Society of America Journal*, 52(3): 652–657.

Boyd, S., Shaobai, S., Lee, J., Mortland, M., (1988c), Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Clay Minerals*, 36(2): 125–130.

Dekány, I., Farkas, A., Regdon, I., Klumpp, E., Narres, H.D., (1996), Adsorption of nitrobenzene and n-pentanol from aqueous solution on hydrophilic and hydrophobic clay minerals. *Colloid and Polymer Science*, 274(10): 981–988.

Filep, Gy., (1988), *Talajkémia. Akadémiai Kiadó, Budapest*, p. 71–80.

Gullick, R., Weber, W., (2001), Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers. *Environmental Science és Technology*, 35(7): 1523–1530.

Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H., Schwuger, M., (2001), Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18(5-6): 211–222.

I, D., Farkas, A., Kiraly, Z., Klumpp, E., Narres, H., (1996), Interlamellar adsorption of 1-pentanol from aqueous solution on hydrophobic clay mineral. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 119(1): 7–13.

Klumpp, E., Contreas-Ortega, C., Klahre, P., Tino, F.J., Yapar, S., Portillo, C., Stegen, S., Queirolo, F., Schwuger, M.J., (2003), Sorption of 2,4-dichlorophenol on modified hydrotalcites. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 230(1-3): 111–116.

Klumpp, E., Heitmann, H., Schwuger, M., (1993), Synergistic effects between cationic surfactants and organic pollutants on clay-minerals. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 78: 93–98.

Lee, J., Crum, J., Boyd, S., (1989), Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environmental Science és Technology*, 23(11): 1365–1372.

Ma, J., Zhu, L., (2007), Removal of phenols from water accompanied with synthesis of organobentonite in one-step process. *Chemosphere*, 68(10): 1883–1888.

Mortland, M., Shaobai, S., Boyd, S., (1986), Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34(5): 581–585.

Pernyeszi, T., Kasteel, R., Witthuhn, B., Klahre, P., Vereecken, H., Klumpp, E., (2006), Organoclays for soil remediation: Adsorption of 2,4-dichlorophenol on organoclay/aquifer material mixtures studied under static and flow conditions. *Applied Clay Science*, 32(3–4): 179–189.

Scherer, M., Richter, S., Valentine, R., Alvarez, P., (2000a), Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(3): 363–411.

Scherer, M., Richter, S., Valentine, R., Alvarez, P., (2000b), Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. *Critical Reviews in Microbiology*, 26(4): 221–264.

Sheng, G., Xu, S., Boyd, S., (1997), Surface heterogeneity of trimethylphenylammonium-smectite as revealed by adsorption of aromatic hydrocarbons from water. *Clays and Clay Minerals*, 45(5): 659–669.

Smith, J., Galan, A., (1995), Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environmental Science és Technology*, 29(3): 685–692.

- Srinivasan, K., Fogler, H., (1989), Use of modified clays for the removal and disposal of chlorinated dioxins and other priority pollutants from industrial wastewaters. *Chemosphere*, 18(1–6): 333–342.
- Srinivasan, K., Fogler, H., (1990a), Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters - adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous-solutions. *Clays and Clay Minerals*, 38(3): 287–293.
- Srinivasan, K., Fogler, H., (1990b), Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters - structural aspects. *Clays and Clay Minerals*, 38(3): 277–286.
- Vágvölgyi, V., (2008), Módosított felületű kaolinit agyagásványok komplex analitikai vizsgálata. PhD-értékezés (Pannon Egyetem)
- Witthuhn, B., Klauth, P., Klumpp, E., Narres, H., Martinius, H., (2005a), Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Applied Clay Science*, 28(1–4): 55–66.
- Witthuhn, B., Pernyeszi, T., Klauth, P., Vereecken, H., Klumpp, E., (2005b), Sorption study of 2,4-dichlorophenol on organoclays constructed for soil bioremediation. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1-3): 81–87.
- Xi, Y., Frost, R., He, H., (2007), Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(1): 150–158.
- Xu, S., Sheng, G., Boyd, S., Sparks, D., (1997), Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in Agronomy*, 59: 25–62.
- Yapar, S., Yilmaz, M., (2004), Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 10(4): 287–298.
- Yilmaz, N., Yapar, S., (2004), Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*, 27(3–4): 223–228.
- Zhou, Q., Frost, R., He, H., Xi, Y., (2007a), Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay- The XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1): 50–55.
- Zhou, Q., He, H., Frost, R., Xi, Y., (2007b), Adsorption of p-nitrophenol on mono-, di-, and trialkyl surfactant-intercalated organoclays: A comparative study. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(20): 7487–7493.

XIV. rész - Szorpció és biodegradáció kombinált alkalmazása a víz és a talaj bioremediációjában

A szennyezőanyagok sorsa a talajban és a talajvízben nagymértékben függ a transzport, a degradáció és az akkumuláció folyamataitól. A degradáció különösképpen azért érdekes, mert ezen folyamat által a szennyezőanyagok teljesen eliminálhatók. A degradáció lejátszódhat abiotikus és biotikus körülmények között is. Az abiotikus bontás nagymértékben függ a mikrobiális aktivitástól és a szennyezőanyagok biológiai hozzáférhetőségétől. Az egyik faktor, amely döntően befolyásolja a biológiai hozzáférhetőséget, a szerves szennyezőanyag szorpciójának mértéke és erőssége. Kérdéses, hogy a szennyezőanyagok kötöttsége és biodegradálhatósága mennyire függ össze; ez még a szakirodalomban is sokat vitatott téma (Nam és Alexander, 1998; Theng, 2001). A kovalens kötéssel kötött szennyezőanyagok nem vagy csak kismértékben biodegradálhatóak, és káros hatásukat sem tudják kifejteni, tehát kockázatuk kicsi. Ugyanakkor a gyengén kötött vegyi anyagok könnyen deszorbeálódhatnak, és újra hozzáférhetővé válhatnak a mikroorganizmusok számára (Alexander, 2000). Természetes körülmények között a szorpció alig kontrollálható, és ezért nem minden esetben kedvez a természetes lebontó, öntisztuló folyamatoknak. Ettől eltérően az olyan remediációs alkalmazásokban, ahol a szorpciós folyamatok kontrollja megoldott, a szorpció-deszorpció jól hasznosítható folyamat lehet a remediációs hatások javítására.

A permeábilis (áteresztő) reaktív gáttal végzett talajvíz remediáció egyik típusa is az adszorpció és a (bio)degradáció kombinált folyamatán alapul. A szennyezett talajvíz, illetve a szennyezőanyag csóva útjába épített reaktív résfalak (áteresztő gátak) olyan töltetet tartalmaznak, amelyek szorpcióval megkötik a szennyezőanyagot, ezzel megakadályozzák a szennyezőanyag tovaterjedését és nagy területen való szétoszlását (Gullick és Weber, 2001). A kapcsolt biotikus vagy abiotikus degradáció a nagy koncentrációban megkötött szennyezőanyagot (Scherer, 2000) kémiai vagy biológiai degradáció segítségével eliminálja. Mind az adszorbens, mind a reaktív kémiai anyag, vagy a szennyvíztisztító mikroflóra idővel kimerülhet. A szorbensen megkötött anyag kémiai vagy biológiai bontása nemcsak a szennyezőanyag eliminációját, hanem egyúttal a szorbens regenerációját (megszabadítása a szorbeálódott szennyezőanyagtól) is eredményezi. A gyors adszorpció és a szennyezőanyag koncentrációhoz méretezett szorpciós kapacitás együtt biztosítja a szennyezőanyag rögzítését és koncentrációját. Az ezt követő biodegradációs folyamat számára, a deszorpciónak legalább olyan gyorsnak kell lennie, mint a biodegradációnak, hogy a degradáló baktériumok tápanyagellátása folyamatos legyen.

Az organofilizált agyagásvány egy olyan szorbens, amely képes kielégíteni a gyors és reverzibilis szorpció feltételeit. Míg az organofilizált agyagásványok különböző típusainak alkalmazása jól ismert a szakirodalomból (Boyd, 1988; Hermosin és Cornejo, 1992; Montgomery, 1988; Nye, 1994), addig csak néhány tanulmány jelent meg a degradáló baktériumok és az organofilizált agyagásványok kombinált alkalmazására. Tehát arra vonatkozóan ma még csak kevés adatunk van, hogy az organofilizált agyagásvány milyen hatással bír a mikroorganizmusok aktivitására és szaporodására.

Az organofilizált agyagásványokat úgy állíthatjuk elő, hogy a kicserélhető szervetlen kationokat helyettesítjük nagyobb méretű alkil-ammónium-kationokkal, főképpen kvaterner ammónium-vegyületekkel (Boyd, 1988; Hermosin és Cornejo, 1992). Ez eredményezi a kvaterner ammónium-vegyületek alkiláncai által okozott megnövekedett adszorpciós affinitást a nemionos szerves vegyületekre nézve. A kvaterner ammónium-vegyületek alkiláncai nemcsak az agyagásvány felületét, de a duzzadó agyagásványok esetében az interlammelláris teret is hidrofóbizálja (Dékány, 1996; Witthuhn, 2005b). Az organofilizált agyagásványok stabilitását biztosítani kell, mert a kationos felületaktív anyagok toxikusak a biodegradációt végző mikroorganizmusok számára, ha oldatfázisban vannak jelen. Guerin és Boyd (1997), valamint Nye (1994) kimutatták, hogy a kationos felületaktív anyagok pl. (kvaterner ammónium-vegyületek) gátló hatással bírnak a talajbaktériumokra.

A környezetben előforduló veszélyes szennyezőanyagok között a klórozott fenolok nagy jelentőséggel bírnak, mivel használatuk széles körben elterjedt, perzisztensek és gyakran a talajvízben is megtalálhatóak (Jensen, 1996). Koncentrációjuk a szennyezett talajokban általában 0,1 és 10,0 mg kg⁻¹ értékek között változik, de nagyon szennyezett területeken, mint például egy magára hagyott ipari területen Bitterfeld közelében (Németország), 50 mg dm⁻³ koncentrációt is mértek a talajvízben (Dermietzel és Vieth, 2002).

A klórfenolok bontható szubsztrátot jelentenek egyes mikroorganizmusok számára, de a legtöbbre toxikus hatással vannak. A toxicitás mértéke függ a klórfenolok koncentrációjától és a talajmikroflóra összetevőitől, érzékenységétől. A mikrobiális bontás szükséges feltétele olyan, nem toxikus koncentráció fenntartása, mely elegendő szubsztrátot szolgáltat a degradáló mikroorganizmus-közösség működőképességének fenntartásához. A rátáplálásos szakaszos szennyvízkezelési technológia („fed-batch technique”) kis koncentrációk mellett teszi lehetővé a hatékony biodegradációt, a szükséges optimális körülmények kialakítását. Az organofilizált agyagásványok olyan segédanyagként szolgálnak a rátáplálásos szakaszos technológiában, melynek segítségével beállítható a toxikus szennyezőanyag viszonylag kis, még nem toxikus szabad koncentrációja. (Lindstrom és Brown, 1989).

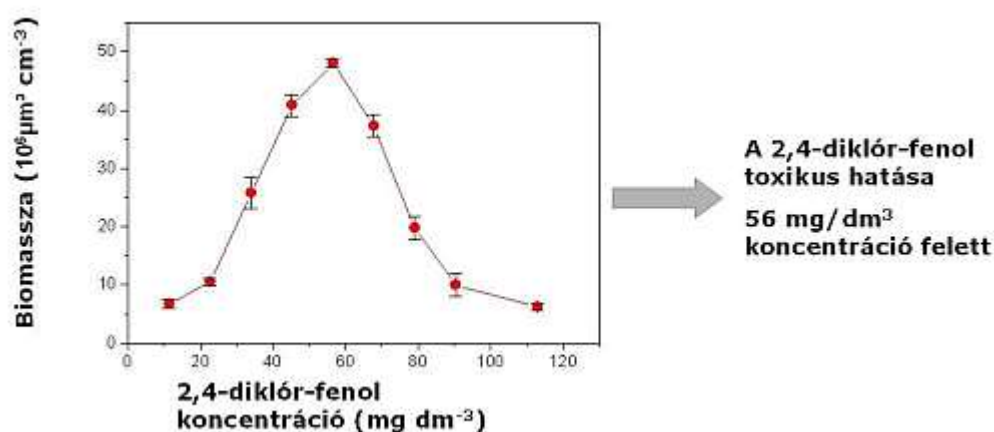
A szorpció és biodegradáció kombinált alkalmazásának demonstrálására a 2,4-diklór-fenol eltávolítását mutatjuk be vizes közegből *Ralstonia eutropha* JMP 134 bakteriális biomassza és 35%-ban felületmódosított dioktadecil-dimetil-ammónium/montmorillonit (2C18-35-MM) alkalmazásával (Witthuhn, 2005a; Witthuhn, 2005b).

A 2C18-35-MM nem gátolja a *R. eutropha* szaporodását és életképességét 2,4-diklór-fenol jelenlétében. Ennek feltétele, hogy össze legyen hangolva a reverzibilis szorpciós kapacitás a baktériumok által még tűrt oldott koncentrációval. Ez a nagy adszorpciós kapacitású módosított agyagásványon létrehozott kismértékű kationcserével érhető el (a montmorillonit kationcsere-kapacitásának 35%-a). A komplex szorpciós és biodegradációs folyamatokat az is segíti, hogy a dialkil-típusú felületaktív anyagok kisebb bakteriális toxicitással bírnak, mint a monoalkil-tenzidek, így a baktériumok aktívak maradnak és képesek a szorbeálódott szennyezőanyag mennyiségét elbontani. (Nye, 1994).

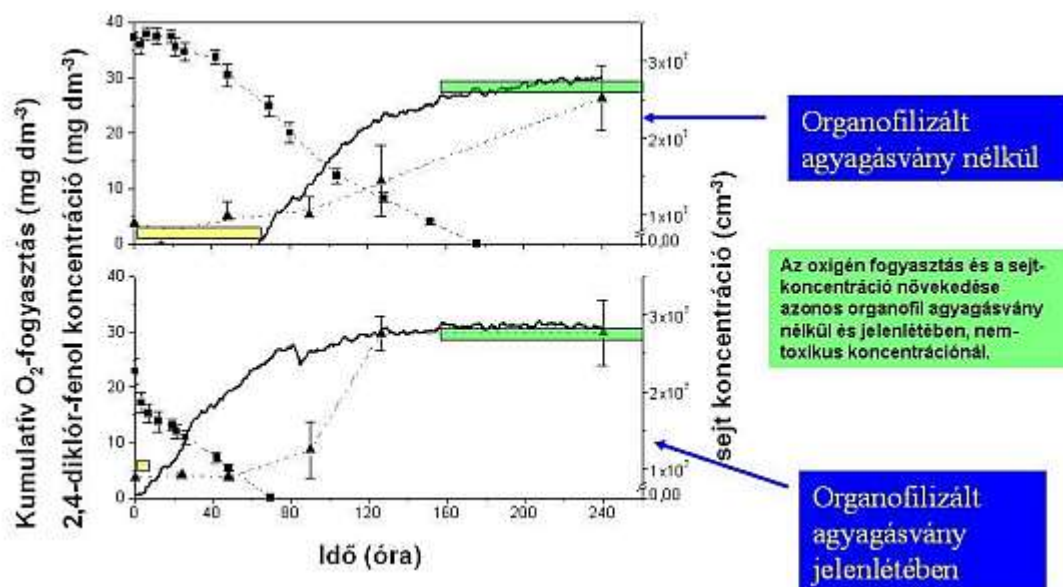
A kísérletekben kétféle kezdeti koncentrációval dolgoztak: 1. a nem toxikus koncentrációtartományba eső, kevesebb, mint 56 mg dm⁻³ és 2. a toxikus koncentráció-tartományba eső: 80 mg dm⁻³ kezdeti koncentrációval.

A nem toxikus 2,4-diklór-fenol kezdeti koncentrációnál (XIV.1. és XIV.2. ábrák) a sejtkoncentráció elért egy olyan szintet, amely képes elbontani a kezdeti 2,4-diklór-fenol mennyiségét, még a 2C18-35-MM jelenlétében is. A 2,4-diklór-fenol molekulák teljesen mineralizálódtak, és az inokuláció után egy héttel már nem mutattak ki metabolitokat HPLC- és TOC-mérésekkel. Az oxigénfogyasztás ugyanazt a szintet érte el a 2C18-35-MM jelenlétében, mint anélkül, vagyis a teljes mineralizációnak megfelelő értéket. Ezzel igazolható volt, hogy a 2,4-diklór-fenol teljes mennyisége degradálódott 2C18-35-MM jelenlétében. Az oxigénfogyasztást, a 2,4-diklór-fenol koncentráció változását és a megnövekedett sejtkoncentrációt leíró görbék az idő függvényében nagyon hasonlóak 2C18-35-MM jelenlétében és anélkül, míg az ún. indukciós periódus („lag phase”, a 14.2 ábrán sárga szín jelzi) rövidebb a 2C18-35-MM jelenlétében (Witthuhn, 2005a; Witthuhn, 2005b).

107. ábra - XIV.1. ábra A *Ralstonia eutropha* szaporodása 2,4-diklór-fenol jelenlétében

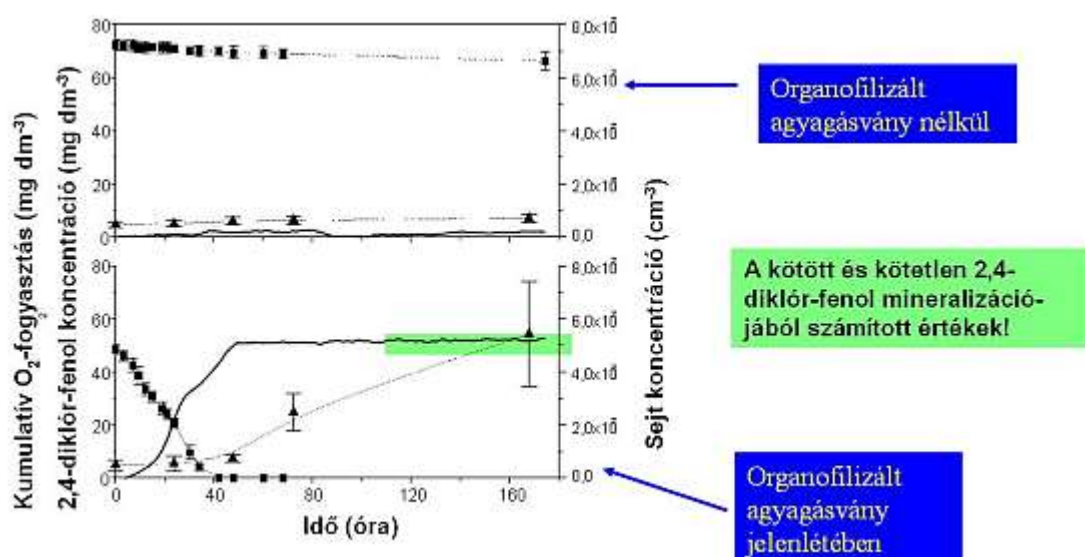


108. ábra - XIV.2. ábra A sejt koncentráció (▲ háromszög), a kötetlen 2,4-diklór-fenol koncentráció (■ négyzet) és a kumulatív oxigénfogyasztás (vonal) ábrázolása az idő függvényében kezdeti nem toxikus 2,4-diklór-fenol koncentrációnál (40 mg dm⁻³) 2C18-35-MM organofil agyagásvány jelenlétében és anélkül



A kezdeti toxikus 2,4-diklór-fenol koncentrációnál (80 mg dm⁻³) a sejt-koncentráció és az oxigénfogyasztás mérsékelten növekedett 2C18-35-MM nélkül, és a 2,4-diklór-fenol koncentráció sem változott (tehát nem volt bontás), míg 2C18-35-MM adagolása a szennyezőanyag teljes mineralizációjához vezetett (XIV.3. ábra). A sejttömeg növekedését és az oxigénfogyasztást ábrázoló görbék 2C18-35-MM alkalmazása esetén hasonlóak a kezdeti nem toxikus koncentráció esetében kapott görbékhez, tehát a módosított agyagásvány szorbens segítségével sikerül ugyanolyan jó eredményeket elérni toxikus tartományban is, mint a nem toxikus tartományban. A 2,4-diklór-fenol koncentráció és az oxigénfogyasztás alapján végzett számítások szerint a kötetlen és a kezdetben kötött szennyezőanyag teljes mértékben mineralizálódott.

109. ábra - XIV.3. ábra A sejt koncentráció (▲ háromszög), a 2,4-diklór-fenol koncentráció (■ négyzet) és a kumulatív oxigénfogyasztás (vonal) ábrázolása az idő függvényében kezdeti toxikus 2,4-diklór-fenol koncentrációnál (80 mg dm⁻³) 2C18-35-MM organofil agyagásvány jelenlétében és anélkül



A 2,4-diklór-fenol toxikus mennyiségének organofilizált agyagásvány jelenlétében lejátszódó biodegradációja alapján a következő tanulságok vonhatóak le (Witthuhn, 2005a és 2005b):

1. Ha a szorbeált 2,4-diklór-fenol közvetlenül elérhető lenne a baktériumok számára, annak káros (toxikus) hatása lenne a sejtekre nézve, de a kísérletekben káros hatás nem volt detektálható.. Ellenkezőleg, az

adszorpció lecsökkentette a 2,4-diklór-fenol koncentrációját az oldatban, a nem-toxikus tartományba, így lehetővé vált a biodegradáció. A szorbeált 2,4-diklór-fenol nem volt toxikus a biodegradáló mikroorganizmusokra, ami az organofilizált agyagásvány rétegek közötti terébe történő interkalációval magyarázható. Hasonló eredményeket ért el Theng (Theng, 2001). Kimutatták, hogy a fenantrén nem biodegradálódik, ha interkalálódott az organofil agyagásvány rétegek közötti terébe.

2. A biodegradáció teljes volt, a diklór-fenol mineralizálódott, a szorpciónak reverzibilisnek, a deszorpciónak pedig folyamatosnak kellett lennie ahhoz, hogy a baktériumok képesek legyenek a már deszorbeálódott és oldott 2,4-diklór-fenol molekulákat elbontani, és ezzel a deszorpció hajtóerejét fenntartani. A biodegradáció időigénye, az oxigénfogyasztás és a sejtszaporodás nem lassult le organofilizált agyagásvány jelenlétében, a kontrollhoz viszonyítva, tehát a deszorpció folyamata nem késlelteti a biodegradációt. A kísérletekben a biodegradáció időigénye jó egyezést mutatott a baktérium nélküli rendszerben mért deszorpciós idővel (felezési idő 0,8 perc). Organofilizált agyagásványt nem tartalmazó rendszerben a degradáció órákig is eltartott (Witthuhn, 2005a és 2005b).

A 2C18-35-MM organofilizált agyagásvány egy szorbens anyag, amely képes a 2,4-diklór-fenol molekulákat visszatartani, illetve továbbítani a biodegradáció követelményeinek megfelelően. A kötött 2,4-diklór-fenol molekulák deszorbeálódtak, amikor a koncentráció az oldatfázisban lecsökkent a degradáció által, és így lassan degradálhatóvá vált az összes molekula a baktériumok számára.

Összegezve: Az organofilizált agyagásvány használata lehetővé teszi a biodegradáció lejátszódását 2,4-diklór-fenol toxikus kezdeti koncentrációjánál is, az adszorpció és az interkaláció által, és így a 2,4-diklór-fenol viszonylag gyorsan teljesen mineralizálható. A degradáció a 2,4-diklór-fenol koncentrációjának csökkenését okozza az oldatfázisban, amely a szorpciós egyensúlynak megfelelően a 2,4-diklór-fenol folyamatos deszorpcióját eredményezi. Mivel a deszorpció gyorsabb folyamat, mint a degradáció, tulajdonképpen a baktérium degradációs sebessége szabályozza a 2,4-diklór-fenol deszorpcióját. A reverzibilis szorpciós folyamatok lehetővé teszik, hogy a 2,4-diklór-fenol toxikus kezdeti koncentrációk mellett is biodegradálódjék. A részlegesen organofilizált agyagásványok biodegradációval történő kombinált alkalmazásának egyetlen előfeltétele a következő: az organofilizált agyagásvány tenzid-borítottságának nem szabad megközelítenie az ásvány ioncsere-kapacitásának megfelelő értékét (a szorbens teljesen telített állapotát) azért, hogy elkerüljük a kötetlen tenzid jelenlétét az oldatban, amely ártalmas is lehet, különösképpen szennyező anyagokkal kombinálva (Witthuhn, 2005a és 2005b).

Önellenőrző feladatok

1. Milyen körülmények között játszódhatnak le a szerves szennyezőanyagok degradációja a talajban és a talajvízben?
2. Milyen tényezők befolyásolják a szerves szennyezőanyagok biotikus bontását?
3. Hogyan állíthatunk elő organofilizált agyagásványokat? Milyen tulajdonságát eredményezi?
4. Ismertesse a szorpció és biodegradáció kombinált alkalmazásának egy lehetőségét pl. 2,4-diklór-fenolra! Milyen előnye van a környezeti bioremediációban?
5. Milyen előnye van a dialkil-típusú felületaktív anyagok alkalmazásának az agyagásványok organofilizálása céljából a komplex szorpciós és biodegradációs folyamatok vonatkozásában?

40. fejezet - Felhasznált irodalom

Alexander, M., (2000), Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science és Technology*, 34(20): 4259–4265.

Boyd, S., Lee, J., Mortland, M., (1988), Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 333(6171): 345–347.

Dermietzel, J., Vieth, A., (2002), Chloroaromatics in groundwater: chances of bioremediation. *Environmental Geology*, 41(6): 683–689.

Guerin, W., Boyd, S., (1997), Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents. *Water Research*, 31(6): 1504–1512.

Gullick, R., Weber, W., (2001), Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers. *Environmental Science Technology*, 35(7): 1523–1530.

Hermosin, M., Cornejo, J., (1992), Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, 24(10): 1493–1503.

I, D., Farkas, A., Kiraly, Z., Klumpp, E., Narres, H., (1996), Interlamellar adsorption of 1-pentanol from aqueous solution on hydrophobic clay mineral. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 119(1): 7–13.

Jensen, J., (1996), Chlorophenols in the terrestrial environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 146, 146: 25–51.

Lindstrom, J., Brown, E., (1989), Supplemental carbon use by microorganisms degrading toxic organic compounds and the concept of specific toxicity. *Hazardous Waste és Hazardous Materials*, 6(2): 195–200.

Montgomery, D., Sollars, C., Sheriff, T., Perry, R., (1988), Organophilic clays for the successful stabilization-solidification of problematic industrial-waste. *Environmental Technology Letters*, 9(12): 1403–1412.

Nam, K., Alexander, M., (1998), Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environmental Science és Technology*, 32(1): 71–74.

Nye, J., Guerin, W., Boyd, S., (1994), Heterotrophic activity of microorganisms in soils treated with quaternary ammonium-compounds. *Environmental Science és Technology*, 28(5): 944–951.

Scherer, M., Richter, S., Valentine, R., Alvarez, P., (2000), Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(3): 363–411.

Theng, B., Aislabie, J., Fraser, R., (2001), Bioavailability of phenanthrene intercalated into an alkylammonium-montmorillonite clay. *Soil Biology és Biochemistry*, 33(6): 845–848.

Witthuhn, B., Klauth, P., Klumpp, E., Narres, H., Martinius, H., (2005a), Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Applied Clay Science*, 28(1–4): 55–66.

Witthuhn, B., Pernyeszi, T., Klauth, P., Vereecken, H., Klumpp, E., (2005b), Sorption study of 2,4-dichlorophenol on organoclays constructed for soil bioremediation. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1–3): 81–87.