Chem. Listy 92, 186 – 196 (1998)

BIOSORPCIA HYDROFÓBNYCH ORGANICKÝCH POLUTANTOV

BRANISLAV VRANA[a], ŠTEFAN BALÁŽ[b], KATARÍNA DERCOVÁ[a] a ROMAN TANDLICH[3]

[a]Katedra biochemickej technológie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: vrana@chelin.chtf.stuba.sk, [b]Department of Pharmaceutical Sciences, College of Pharmacy, North Dakota State University, 108 Sudro Hall, Fargo, North Dakota 58105-5055, USA

Došlo dňa 17.II.1997

Obsah

1. Úvod
2. Modelovanie a meranie biosorpcie
   2.1. Adsorpčno-desorpčná hysterézia
   2.2. Účinok pomeru biomasa/voda
   2.3. Techniky merania biosorpcie
      2.3.1. Priame metódy
      2.3.2. Nepriame metódy-headspace technika
3. Mechanististické aspekty biosorpcie
   3.1. Vplyv typu biomasy na biosorpciu
   3.2. Vplyv vlastností polutanta na biosorpciu
      3.2.1. Rozpustnosť a hydrofóbnosť
      3.2.2. Disociácia
      3.2.3. Vplyv počiatočnej koncentrácie polutanta na rýchlosť biosorpcie
      3.2.4. Kompetitívna biosorpcia v systéme so zmesou polutantov
   3.3. Vplyv teploty na biosorpciu
   3.4. Kinetika biosorpcie
4. Vplyv biosorpcie na biodegradáciu polutantov
   4.1. Biodegradácia s počiatočnou koncentráciou polutanta pod hranicou rozpustnosti
   4.2. Biodegradácia s počiatočnou koncentráciou polutanta nad hranicou rozpustnosti
5. Biosorpcia a biodegradácia v biologickom stupni čistenia odpadových vôd

1. Úvod

Záujem o biosorpciu hydrofóbnych organických polutantov pramení z faktu, že tieto látky sú toxické a môžu destabilizovať potravinový reťazec[1,2].

Široké spektrum hydrofóbnych organických polutantov bolo identifikované na vstupoch, výstupoch, ale i v kaloch biologických stupňov čistenia odpadových vôd[3]-[4]. Osud toxických organických polutantov, ktoré vstupujú do biologického stupňa čistenia odpadových vód, nie je ešte úplne objasnený. Často, keď sa posudzuje účinnosť biologického čistenia odpadových vôd, porovnávajú sa len koncentrácie toxického materiálu na vstupe a výstupe zariadenia a rozdiel sa považuje za biodegradovaný alebo inak odstránený. V skutečnosti mechanizmy odstránenia týchto látok v biologickej čistiacej stanici zvyčajne zahŕňajú viac ako len čistú biodegradáciu. Prchavé organické látky sa možu čiastočne odstraňovat prúdom vzduchu v aeračnom tanku. Ďalším procesom odstránenia niektorých látok môže byť biodegradácia, ale produkty biodegradácie môžu byť tiež toxické. Iným možným procesom odstránenia látok mikrobiálnou biomasou v biologickom reaktore je sorpcia na biomasu[5].

Vstrebávanie alebo akumulácia látok mikrobiálnou biomasou sa označuje ako biosorpcia. Mechanizmus zodpovedný za túto akumuláciu je komplexný a okrem iných procesov zahŕňa adsorpciu alebo absorpciu látok do rôznych kompartmentov mikrobiálnej bunky. Mikrobiálne bunky majú dispozíciu koncentrovať chemikálie z ich vodného prostredia. Akumulácia nebezpečných hydrofóbnych organických polutantov v mikrobiálnom kale biosorpciou má za následok ich odstránenie z prúdu odpadovej vody, ale výsledné zlikvidovanie kontaminovaného kalu potom predstavuje nový environmentálny problém, najma ak sú polutanty viazané k mikrobiálnemu kalu reverzibilne[6].

Lepšie pochopenie procesu a mechanizmu, ktorý kontroluje osud nebezpečných hydrofóbnych organických polutantov v biologických čističkách odpadových vód je veľmi potrebné. Dôležité je najma poznať relatívny význam biosorpcie a biodegradácie na osud málorozpustných organických polutantov v biologických čistiacich zariadeniach.

2. Modelovanie a meranie biosorpcie

Biosorpcia hydrofóbnych organických polutantov sa môže opísať lineárnou sorpčnou izotermou. V tomto prípade sa predpokladá, že biosorpcia je rozdeľovanie látky medzi vodnú fázu a fázu reprezentovanú biomasou. Podľa tejto predstavy je biomasa považovaná za organickú fázu, v ktorej sa látka rozpúšťa. Sorpčný koeficient K_p (l/kg), ktorý je smernicou lineárnej sorpčnej izotermy, je definovaný ako pomer medzi koncentráciou látky v biomase (C_s, kg/kg) a vo vode (C_w, kg/l) v rovnováhe:

$$K_p = C_s / C_w \,. \qquad (1)$$

Odchýlky izoterm od linearity vznikajú najmä pri vysokých koncentráciách látky vo vode, takže sorpcia sa dá uspokojivo opísať lineárnou izotermou pri dostatočne zriedených systémoch[7].

Iným spôsobom opisu biosorpcie je použitie nelineárnych izoterm namiesto lineárnych[8,9]. Najčastejšie sa používa Freundlichova izoterma:

$$C_s = K_f C_w^{1/n} \,, \qquad (2)$$

kde K_f je Freundlichov sorpčný koeficient (l/kg), n je reciproký Freundlichov exponent. Po zlogaritmovaní sa dá Freundlichova izoterma zapísať:

$$\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_w \,. \qquad (3)$$

Rovnica *(3)* je priamka so smernicou $1/n$ a úsekom na osi závisle premennej rovným log K_f. Úsek naznačuje kapacitu sorpcie a smernica $1/n$ adsorpčnú intenzitu.

Ďalšou nelineárnou izotermou je Langmuirova izoterma:

$$C_s = \frac{C_0 B C_w}{1 + B C_w} \,. \qquad (4)$$

C_0 predstavuje sorpčnú kapacitu a charakteristická konštanta B predstavuje intenzitu sorpcie.

Experimentálne dáta však niekedy naznačujú, že experimentálna izoterma na rozdiel od teoretickej nepretína počiatok súradnicového systému, čo naznačuje zdanlivo neadsorbovatelnú zvyškovú koncentráciu polutanta[22]. Ak sa sorbuje čistá látka, neočakáva sa neadsorbovatelná frakcia. Analytické problémy však neumožňujú sledovanie izoterm v oblastiach veľmi nízkych koncentrácií (μg/l), preto sa do biosorpčných modelov vnáša zvyškový koncentračný člen C_r. Odčítanie člena C_r od rovnovážnej koncentrácie polutanta umožňuje vyjadriť rovnice izoterm s koncentráciou, ktorá je zdanlivo adsorbovateľná. Modifikovaná Freundlichova izoterma potom je:

$$C_s = K_f (C_w - C_r)^{1/n} \,. \qquad (5)$$

Podobne, Langmuirova izoterma prechádza na tvar:

$$C_s = \frac{C_0 B (C_w - C_r)}{1 + B (C_w - C_r)} \,. \qquad (6)$$

Napriek vyššie uvedeným modelom sa spomínajú[10] dva ďalšie javy, ktoré odporujú rozdel'ovaciemu modelu:

1. adsorpčno-desorpčná hysterézia alebo adsorpčno-desorpčná nesingularita, t.j. pozorovaný rozdiel medzi experimentálnymi adsorpčnými a desorpčnými izotermami.
2. efekt biomasa/voda, t.j. pozorované zníženie hodnoty sorpčného koeficienta pri zvýšení pomeru biomasy k vodnej fáze.

2.1. Adsorpčno-desorpčná hysterézia

Vo vsádzkových adsorpčno-desorpčných experimentoch sa najprv ustáli adsorpčná rovnováha vo vodnej suspenzii biomasy. Po istom čase sa biomasa a voda oddelia a vodná fáza sa nahradí čistou vodou, aby sa látka sorbovaná na biomase desorbovala do vody. Po uskutočnení niekoľkých adsorpčných experimentov pri róznych koncentráciách látky vo vode, sa dá zostrojiť adsorpčná izoterma z nameranej závislosti koncentrácie látky vo vode a v biomase pri adsorpčnej rovnováhe. Analogicky sa dá zostrojiť desorpčná izoterma z experimentálnych koncentrácií látky vo vode a v biomase po dosiahnutí desorpčnej rovnováhy.

Je niekolko možností vysvetlenia pozorovanej adsorpčno-desorpčnej hysterézie. Zdanlivá hysterézia môže byť spôsobená experimentálnymi artefaktami a skutočná hysterézia môže byť spósobená nevratnou sorpciou látky na biomasu. Z experimentálnych dát sa len ťažko dá určiť, či v danom prípade ide o zdanlivú alebo skutočnú hysteréziu.

Jedným experimentálnym artefaktom, ktorý móže prispievať k zdanlivej adsorpčno-desorpčnej hysterézii, je strata látky napríklad odparom alebo biologickou či chemickou transformáciou, s ktorou sa pri experimente neráta. To móže viesť k chybám v kalkulovaných sorbovaných koncentráciách a k vzniku zdanlivej adsorpčno-desorpčnej hysterézie. Tento experimentálny artefakt je spojený s me-

tódou, keď sa koncentrácia látky sorbovanej na biomasu nestanovuje experimentálne, ale sa len ráta z rozdielu meranej vodnej koncentrácie a celkového pridaného množstva látky. Hoci transformácie majú menší význam pri sledovaní perzistentných hydrofóbnych látok, bola i u nich sledovaná adsorpčno-desorpčná hysterézia[23].

Iným experimentálnym artefaktom, vysvetľujúcim vznik zdanlivej hysterézie, je fakt, že niekedy je nemožné dosiahnuť úplné oddelenie vodnej fázy a biomasy. Následkom toho je v experimente stanovená koncentrácia polutanta vo vodnej fáze vyššia ako skutočná rozpustená koncentrácia polutanta, čo vedie k podhodnoteniu sorpčného koeficienta.

Tretím možným vysvetlením zdanlivej hysterézie je, že počas desorpčného experimentu sa nedosiahne rovnováha. Ak sa tak stane, v biomase sa zistia vyššie koncentrácie ako za rovnovážnych podmienok. Následkom toho aj vyrátaný desorpčný koeficient bude vyšší ako za rovnovážnych podmienok. Preto je potrebné poznať čas potrebný na dosiahnutie desorpčnej rovnováhy, teda kinetiku desorpcie[11].

Čiastočná nevratná sorpcia látky na biomasu môže tiež viesť k rovnakému pozorovaniu, t.j. vyšším desorpčným koeficientom, ako sa očakávajú pri ustálení rozdeľovacej rovnováhy. Zo sorpčných dát sa ale ťažko dá určiť, či je zvýšenie hodnoty desorpčného koeficienta spôsobené ireverzibilnou sorpciou alebo pomalou kinetikou desorpcie.

2.2. Účinok pomeru biomasa/voda

Druhým javom, ktorý sa často pozoruje pri sorpčných štúdiách[11-13], a teda móže nastať i pri biosorpcii, je znižovanie sorpčného koeficienta pri rastúcom pomere biomasa/voda. Existujú dve hlavné vysvetlenia tohoto javu. Prvé vysvetlenie je nedokonalá separácia biomasy a vody, t.j. existencia tzv. tretej fázy, úlomkov bunkových stien, a róznych iných bunkových artefaktov, koloidov a iných látok, ktoré sa uvoľňujú z biomasy do vodnej fázy a nedajú sa dobre odseparovať. Experimentálna chyba pri sorpčných experimentoch narastá pri vyšších pomeroch biomasa/voda, keď sa podiel tretej fázy zvyšuje. Druhým vysvetlením je alternatívny model sorpcie, tzn. že rozdeľovací model biosorpcie nemusí byť korektný a treba použiť iný model.

2.3. Techniky merania biosorpcie

2.3.1. Priame metódy

Väčšina biosorpčných štúdií sa spolieha na experimentálne dáta získané priamym odoberaním vzoriek vodnej fázy po oddelení biomasy centrifugovaním, usadzovaním alebo filtráciou[14,15]. Vzorky vodnej fázy rnóžu v niektorých prípadoch mať za následok meranie koncentrácie látky, ktorá zahŕňa okrem volnej látky v roztoku aj látku viazanú na zvyškový koloidný sorbent, t.j. vyššie spomínanú „tretiu fázu". V niektorých prípadoch teda nemožno pri biosorpčných štúdiách použiť priame meranie koncentrácie látky vo vodnej fáze, ale treba použiť nepriame metody.

2.3.2. Nepriame metódy-headspace technika

Najspoľahlivejšou nepriamou metódou merania biosorpcie je metoda „headspace" analýzy, pri ktorej sa eliminuje účinok tzv. tretej fázy. Túto metodu merania biosorpcie možno použiť pre prchavé polutanty. Jej výhodou je, že pri nej netreba merať koncentráciu polutanta vo vodnej fáze.

Analytickú metodu merania sorpčných rovnováh pre neiónové polutanty v uzavretých systémoch „headspace" analýzou vyvinuli Garbarini a Lion[16] úpravou metody Lincoffa a Gossetta[17] na meranie Henryho konštánt pre prchavé látky. Metoda určuje Henryho konštanty porovnávaním hmotnostných rovnováh.

Pre dva uzavreté systémy (nádoby 1 a 2) obsahujúce rovnaké celkové množstvo organickej látky, ale rózne objemy plynu a vodnej fázy:

$$H_c = \frac{(C_{g1}/C_{g2})V_{l1} - V_{l2}}{V_{g2} - (C_{g1}/C_{g2})V_{g1}} \qquad (7)$$

H_c je Henryho konstanta (bezrozmerná), C_{g1} a C_{g2} sú koncentrácie prchavej organickej látky v plynnej fáze v nádobách 1 a 2, V_{l1} a V_{l2} sú objemy vodnej fázy v nádobách 1 a 2 a V_{g1} V_{g2} objem plynov v nádobách 1 a 2.

Adaptácia tejto metody sa dá použiť na stanovenie aktivitných koeficientov (γ) v prípadoch, ak sa organická látka v vodnej fáze nespráva ideálne.

Na určenie hodnoty aktivitného koeficienta (γ) sa porovnávajú dve rovnaké nádoby (1 a 2), obsahujúce rovnaké množstvo prchavej organickej látky a rovnaké objemy vodnej aj plynnej fázy, pričom v nádobe 1 sa prchavá organická látka správa ideálne a v nádobe 2 neideálne (ak je napr. v roztoku elektrolytu). Pre celkové množstvo látky v systéme (M_T) platí:

nádoba 1:

$$M_T = C_{g1}V_g + C_{l1}V_l = C_{g1}V_g + (C_{g1}/H_c)V_l \qquad (8)$$

nádoba 2:

$$M_T = C_{g2}V_g + C_{l2}V_l = C_{g2}V_g + [C_{g2}/(\gamma H_c)]V_l \,. \quad (9)$$

C_{l1} a C_{l2} sú koncentrácie látky vo vodnej fáze v nádobách 1 a 2. Kombináciou rovnic *(8)* a (9) dostaneme pre hodnotu *y:*

$$X = (C_{g1} - C_{g2})\,[V_g + [V_l/(\gamma H_c)]] \,. \quad (10)$$

Ak je známa hodnota *y* a H_c, rovnovážna koncentrácia prchavej organickej látky v plyne v uzavretom systéme sa dá použiť na výpočet rovnovážnej koncentrácie vo vodnej fáze:

$$C_{,} = C_g/(H_c\gamma) \,. \quad (11)$$

Táto metóda sa dá použit' aj na meranie sorpčných rovnováh. Tieto sa dajú sledovať porovnaním dvoch podobných systémov obsahujúcich rovnaké objemy vodnej fázy (V_l) a plynnej fázy (V_g) i rovnaké celkové množstvo prchavej organickej látky M_T, ale v tomto prípade jeden systém bude obsahovať sorbent (napr. inaktívnu biomasu) (nádoba 2), kým druhý (nádoba 1) nie.

Za týchto podmienok pre celkové množstvo látky v systéme platí:

nádoba 1:

$$M_T = C_{g1}\left(V_g + \frac{V_l}{\gamma H_c}\right) \quad (12)$$

nádoba 2:

$$M_T = C_{g2}\left(V_g + \frac{V_l}{\gamma H_c}\right) + X \,, \quad (13)$$

alebo, ak rovnice *(12)* a (73) zapíšeme použitím koncentrácií kontaminantu vo vodnej fáze, platí:

nádoba 1:

$$M_T = C_{l1}(\gamma H_c V_g + V_l) \quad (14)$$

nádoba 2:

$$M_T = C_{l2}(\gamma H_c V_g + V_l) + X \,, \quad (15)$$

X je množstvo sorbovaného kontaminantu. Daním rovnice *(12)* a *(13)* do rovnosti, môžeme vypočítať množstvo sorbovaného kontaminantu *X:*

$$X = (C_{g1} - C_{g2}[V_g + [V_l/(\gamma H_c)]] \quad (16)$$

Takto sa pomocou „headspace" techniky dá zistiť množstvo kontaminantu sorbovaného na biomasu.

Headspace techniku však možno použiť aj na určenie hodnoty sorpčného koeficienta.

Ak poznáme celkové množstvo biomasy *M* v nádobe 2, pre rovnovážnu koncentráciu látky sorbovanej v biomase C_s platí:

$$C_s = X/M. \quad (17)$$

Ak sa biosorpčná rovnováha dá opísať lineárnou izotermou (7), potom platí:

$$X/M = K_p C_w \,. \quad (18)$$

Daním rovnic *(14)* a (75) do rovnosti pre množstvo sorbovaného kontaminantu *X* platí:

$$X = (V_l + H_c\gamma V_g)\,(C_T - C_w) \,, \quad (19)$$

kde $C_T = C_{l1}$ je rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze v systéme bez biomasy a $C_w = C_{l2}$ je rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze v systéme s biomasou.

Dosadením rovnice *(18)* do rovnice (79) pre sorpčný koeficient K_p platí:

$$(C_{g1}/\,C_{g2}) = (C_T/\,C_w) = K_p[M/\,(V_l + H_c\gamma V_g)] + 1. \quad (20)$$

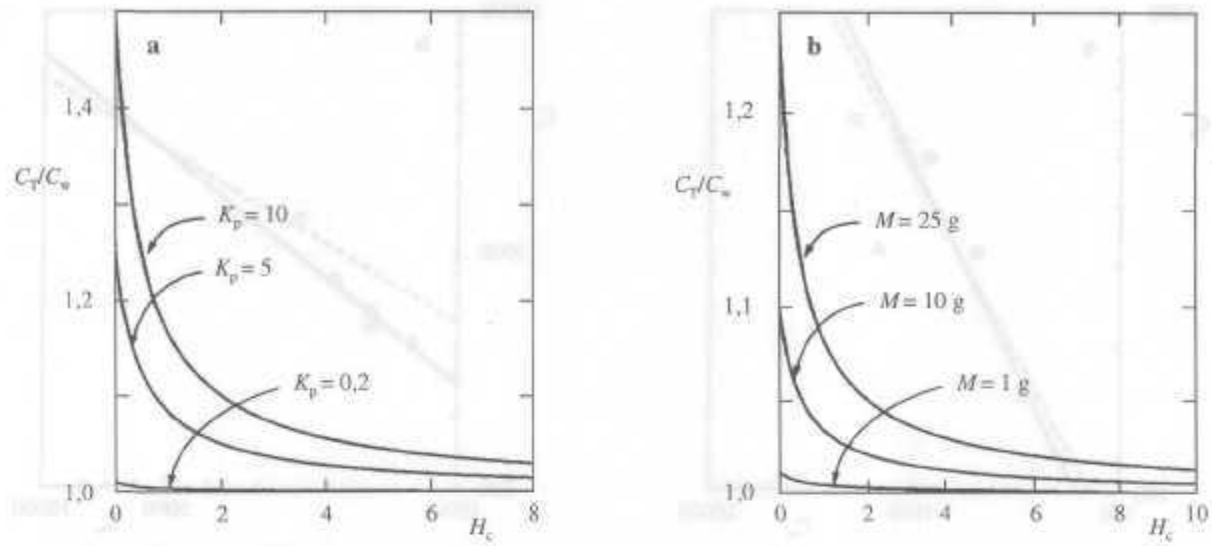
Obr. 1 ilustruje závislost rovnovážneho pomeru (C_T/C_w) od hodnoty Henryho konštanty pre podmienky v niektorých sorpčných experimentoch. Headspace technika je najcitlivejšia pre kontaminanty s nízkou hodnotou Henryho konštanty a pre biomasu s vysokou sorpčnou kapacitou K_p (cit. [18]). Citlivost sa dá zvýšiť zvýšením koncentrácie biomasy použitej v experimentoch.

Velkou výhodou headspace techniky je, že nie je potrebné poznať celkové množstvá kontaminantu pridané do systému pri meraní Henryho konštánt a aktivitných koeficientov. Toto platí aj pre meranie sorpčných koeficientov, samozrejme, najprv je potrebné nezávisle stanovit' hodnoty Henryho konštanty a aktivitného koeficienta pre daný systém.

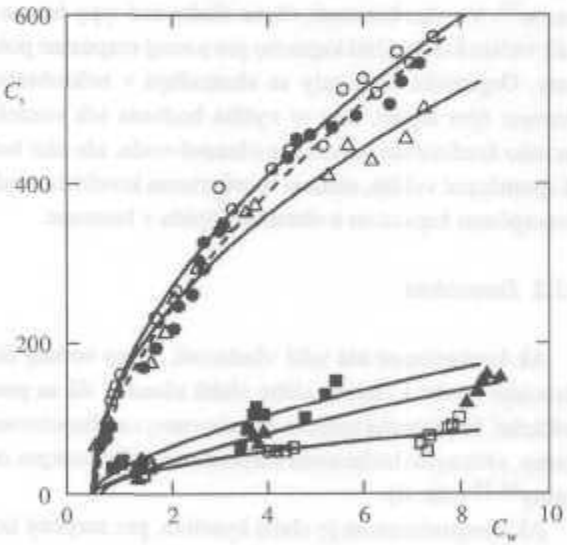
3. Mechanististické aspekty biosorpcie

3.1. Vplyv typu biomasy na biosorpciu

Rozsah biosorpcie sa závisí od typu biomasy[19] (obr. 2). V minulosti sa často pri popise biosorpčných javov konštatovalo, že bioakumulácia vysoko hydrofóbnych organic-

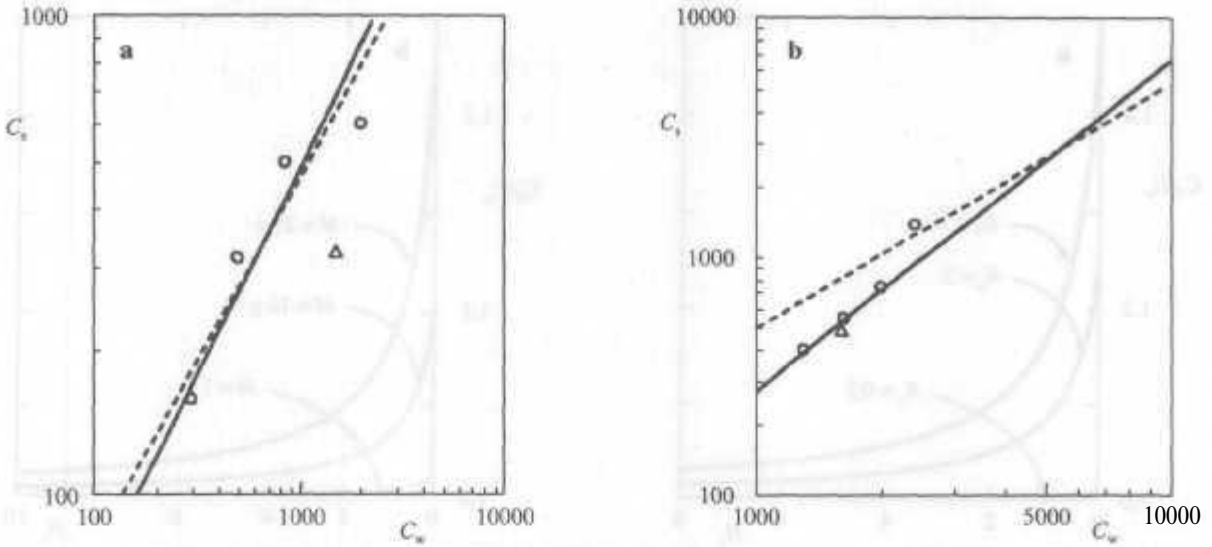


Obr. 1. **Technika analýzy plynnej fázy - vypočítané rovnovážne pomery koncentrácií plynov** C_T/C_w (rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze bez biomasy C_T a s biomasou C_w) ako funkcia Henryho konštanty H_c a (a) sorpčného rozdeľovacieho koeficienta K_p, (b) hmotnosti sorbujúcej biomasy *M*. Upravené podľa[16]

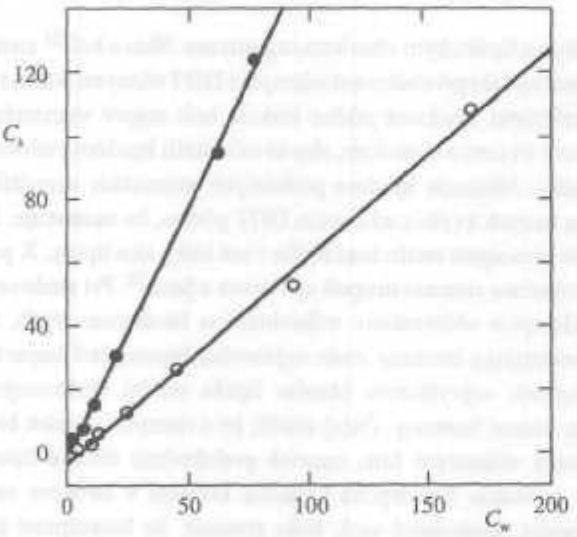


Obr. 2. **Freundlichove biosorpčné izotermy pre rôzne typy biomasy:** (•) *Rhizopus arrhizus*; (A) *Penicilium chrysogenum*; (○) aktivovaný kal; (□) *Aspergilus terreus*; (•) *Aspergilus niger* a **(A)** *Pseudomonas fluorescens*. C_w rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze ($\mu g.l^{-1}$); C_s rovnovážna koncentrácia v biomase ($\mu g.g^{-1}$). Upravené podľa[26]

kých látok je v priamej závislosti k obsahu lipidu v biomase. Lal a Saxena[20] zistili, že nepolárne látky sa akumulujú v organizmoch podľa rozdeľovacej rovnováhy medzi médiom a lipidickým obsahom organizmu. Shin a kol.[21] zistili opačný fakt pri sledovaní adsorpcie DDT rôznymi pôdnymi frakciami. Niektoré pôdne frakcie boli najprv vyextrahované éterom a etanolom, aby sa odstránili lipidom podobné látky. Absencia lipidom podobných materiálov neznížila, ba naopak zvýšila adsorpciu DDT pôdou, čo naznačuje, že pri biosorpcii môžu hrať úlohu i iné látky ako lipidy. K podobnému zisteniu dospeli aj Tsezos a Seto[22]. Pri sledovaní adsorpcie chlóretánov mikrobiálnou biomasou zistili, že bakteriálna biomasa mala najmenšiu biosorpčnú kapacitu napriek najvyššiemu obsahu lipidu medzi sledovanými vzorkami biomasy. Ďalej zistili, že u rôznych vzoriek biomasy vláknitých húb, napriek podobnému obsahu lipidu v bunkách, biosorpčná kapacita kolísala v širokom rozmedzí. Zaujímavé však bolo zistenie, že biosorpčná kapacita u róznych vzoriek biomasy závisela priamoúmerne od množstva celkového organického uhlíka, ktorý sa uvolnil počas kontaktu biomasy s polutantom. Tento jav však nie je objasnený, dá sa len predpokladať, že biosorpčná kapacita sa zvyšuje s rastúcim podielom deštruovaných buniek v médiu, ktorý koreluje s obsahom celkového organického uhlíka uvoľneného do média. Bunkové fragmenty môžu mať vyšší povrch, a tým väčšiu sorpčnú kapacitu. Tsezos a Bell[23] zistili, že biosorpčná kapacita aktívnej i dezaktivovanej biomasy je pre ťažko biodegradovateíné polutanty takmer rovnaká (obr. 3). V súčasnosti ešte úplne nie je známy mechnizmus kontrolujúci mikrobiálnu adsorpciu hydrofóbnych organických látok.



Obr. 3. **Linearizované Freundlichove biosorpčné izotermy diazinónu aktívnou (———) a dezaktivovanou biomasou (———)** (a) *Rhizopus arrhizus* a (b) aktivovaného kalu. V grafoch je vyznačená doba ustaľovania biosorpčnej rovnováhy (1 deň O; 3 dni A). C_w rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze ($\mu g.l^{-1}$); C_s rovnovážna koncentrácia v biomase ($\mu g.g^{-1}$). Upravené podľa[23]



Obr. 4. **Lineárne biosorpčné izotermy pentachlórfenolu pri pH = 6,2 (•) a pri pH = 7,7 (O).** Hodnota sorpčného rozdelovacieho koeficienta závisí od pH: $K_{p(6,2)}$ = 1,61 $l.g^{-1}$; $K_{p(7,7)}$= 0,65 $l.g^{-1}$. C_w rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze ($\mu g.l^{-1}$); C_s rovnovážna koncentrácia v biomase ($\mu g.g^{-1}$). Upravené podľa[24]

3.2. Vplyv vlastností polutanta na biosorpciu

3.2.1. Rozpustnosť ahydrofóbnosť

Rozpustnosť polutanta je dôležitá vlastnosť ovplyvňujúca biosorpciu. Bol zistený inverzný vztah medzi rozpustnosťou vo vode a akumuláciou organických molekúl biomasou[20]. Vo všeobecnosti, rôzne sledované typy biomasy mali väčšiu biosorpčnú kapacitu pre menej rozpustné polutanty. Organické molekuly sa akumulujú v mikrobiálnej biomase tým lepšie, čím je vyššia hodnota ich rozdeľovacieho koeficienta v systéme oktanol-voda, ale ako bolo už spomínané vyššie, nedá sa nájsť priama korelácia medzi biosorpčnou kapacitou a obsahom lipidu v biomase.

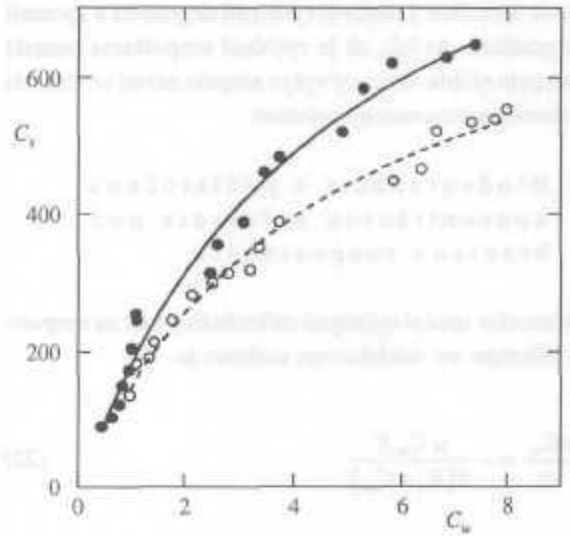
3.2.2. Disociácia

Ak kontaminant má také vlastnosti, že vo vodnej fáze disociuje (slabá kyselina alebo slabá zásada), dá sa predpokladať, že prebieha sorpcia disociovanej i nedisociovanej formy, s rôznymi hodnotami sorpčného koeficienta pre obe formy[24,25] (obr. 4).

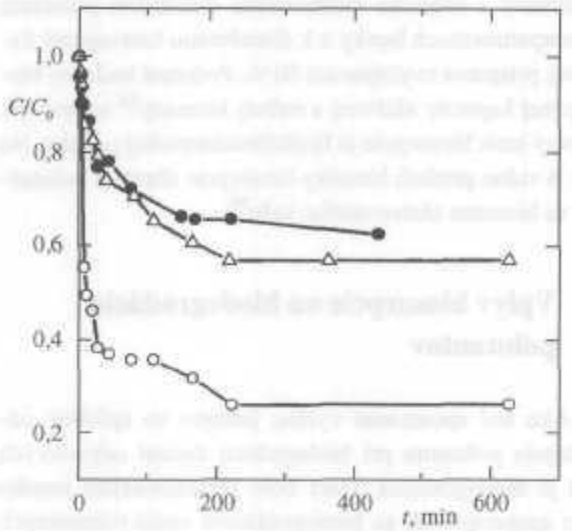
Ak kontaminantom je slabá kyselina, pre sorpčný koeficient lineárnej izotermy platí:

$$K_p = \frac{C_{s(HA)} + C_{s(A^-)}}{C_{w(HA_T)}} = \frac{K_{p(HA)} + K_{p(A^-)}\dfrac{K_a}{[H^+]}}{\left(1 + \dfrac{K_a}{[H^+]}\right)} \qquad (21)$$

kde $K_{p(HA)}$ je lineárny sorpčný koeficient pre nedisociovanú formu, $K_{p(A^-)}$ je lineárny sorpčný koeficient pre disociovanú formu a K_a je disociačná konštanta kontaminanta.



Obr. 5. Vplyv **prítomnosti tetrachlóretánu** na biosorpciu **trichlóretánu** aktivovaným **kalom**. Freundlichova izoterma biosorpcie čistého trichlóretánu (•) a trichlóretánu v zmesi s rovnakými koncentráciami tetrachlóretánu (○). C_w rovnovážna koncentrácia vo vodnej fáze (mg.l^{-1}); C_s rovnovážna koncentrácia v biomase (μg.g^{-1}). Upravené podľa[22]



Obr. 6. Priebeh kinetiky biosorpcie diazinónu (•), lindánu (A) a **2-chlórbifenylu** (○) aktivovaným kalom. *t* (min) - čas; C/C_0 - pomer koncentrácie vo vodnej fáze k počiatočnej koncentrácii vo vodnej fáze. Upravené podľa[26]

3.2.3. Vplyv počiatočnej koncentrácie polutanta na rýchlosť biosorpcie

Tsezos a Wang[26] sledovali vplyv počiatočnej koncentrácie polutanta na rýchlosť biosorpcie. Po desaťnásobnom zvýšení počiatočnej koncentrácie sledovaných polutantov (lindán a diazinón) boli rýchlosti biosorpcie týchto látok na aktivovaný kal vačšie pre vyššie koncentrácie polutantov.

3.2.4. Kompetitívna biosorpcia v systéme so zmesou polutantov

Dá sa predpokladať, že v systéme obsahujúcom zmes viacerých polutantov podobnej povahy bude biosorpčná kapacita jednotlivých zložiek zmesi ovplyvnená koncentráciou ostatných látok zmesi. Tsezos a Seto (1986) (cit. [22]) ukázali zníženie biosorpčnej kapacity trichlóretánu na biomasu *Rhizopus arrhizus* až o 14 % v prítomnosti rovnakej koncentrácie tetrachlóretánu (obr. 5). Okrem zloženia zmesi polutantov má pri kompetitívnej biosorpcii vplyv na biosorpciu aj typ biomasy.

3.3. Vplyv teploty na biosorpciu

Biosorpcia je zvyčajne exotermický proces, preto biosorpčná kapacita zvyčajne narastá s klesajúcou teplotou[18]. Zistilo sa však, že zmena teploty výrazne neovplyvňuje rýchlosť biosorpcie.

3.4. Kinetika biosorpcie

Najjednoduchší opis kinetiky biosorpcie mikrorganizmami je použitie modelu kinetiky prvého poriadku[27]. Ellgenhausen a kol.[28] ukázali, že proces biosorpcie sa dá dobre opísať aj modelom kinetiky druhého poriadku. Tieto modely nebrali do úvahy možnú biodegradáciu a zaoberali sa živou biomasou. Kvôli eliminácii možného vplyvu biodegradácie, resp. biotransformácie na výsledky biosorpčného experimentu je ale lepšie pracovať s inaktívnou biomasou. Tsezos a Wang[26] ukázali, že rýchlosť biosorpcie organických látok dvoma typmi inaktívnej mikrobiálnej biomasy má rýchlu prvú fázu (asi 20 min pre *Rhizopus arrhizus* a 1 hodina pre aktivivaný kal z biologického čistenia odpadových vôd) a potom pomalšiu druhú fázu. Takéto „dvojrýchlostné" správanie sa by mohlo byť následkom dvojkrokového biosorpčného mechanizmu. Najprv sa organický polutant rýchlo adsorbuje na povrch bunky a potom pomaly prechádza do vnútrobunkových kompartmentov. Prvý krok je rýchla adsorpcia nasledovaná difúznou penetráciou v druhom kroku. Pri ustaľovaní rovnováhy biosorpcie spočíva hlavný príspevok k dosiahnutiu biosorpčnej kapacity na prvom kroku. Druhý pomalší proces je

zaujímavý z hľadiska mechanizmu distribúcie polutanta v kompartmentoch bunky a k dosiahnutiu biosorpčnej kapacity prispieva zvyčajne asi 30 %. Podobné hodnoty biosorpčnej kapacity aktívnej a mŕtvej biomasy[23] naznačujú, že prvý krok biosorpcie je fyzikálnochemickej povahy. Na obr. 6 vidno priebeh kinetiky biosorpcie rôznych polutantov na biomasu aktivovaného kalu[26].

4. Vplyv biosorpcie na biodegradáciu polutantov

Ako bol spomenuté vyššie, jedným zo spôsbov odstránenia polutanta pri biologickom čistení odpadových vôd je biodegradácia. Hoci bolo publikovaných mnoho prác zaoberajúcich sa biodegradáciou málo rozpustných substrátov[29-31], o vplyve biosorpcie na biodegradáciu je pomerne málo informácií.

V aktivovanom kale sa na prípadnej biodegradácii organických polutantov podieľa len zlomok biomasy kalu, z čoho možno usúdiť, že biomasa aktivovaného kalu slúži viac ako sorbent než ako biokatalyzátor. Preto je velmi potrebné poznať relatívny vplyv biosorpcie a biodegradácie na osud málorozpustných organických látok v aktivovanom kale pri biologickom čistiení odpadových vôd.

Takmer všetky kinetické modely biodegradácie boli odvodené pre rast baktérií na rozpustných substrátoch, ale v reálnych situáciách sa často organické polutanty vyskytujú v koncentráciách, ktoré presahujú ich rozpustnosť vo vode[32] a hoci mnohé sú biodegradované, skutočný mechanizmus ich odstránenia nie je jasný.

Wang a Grady (1995) (cit. [33]) sledovali, ako kinetika a rozsah biosorpcie a desorpcie ovplyvňujú kinetiku biodegradácie. Experimenty boli vedené v modelovom systéme, kde baktéria neschopná degradovať skúmaný málorozpustný organický polutant slúžila ako sorpčný nosič. Sledovali aj vplyv počiatočnej koncentrácie substrátu (nad a pod hranicou rozpustnosti) na biodegradáciu vo vsádzkových experimentoch. Ich model bol odvodený za predpokladu, že biosorpcia prebieha v porovnaní s biodegradáciou velmi rýchlo a že rovnováha medzi polutantom vo vodnej fáze a sorbovaným na biomase sa ustaluje takmer okamžite. Na základe týchto predpokladov spočíva primárny efekt biosorpcie a desorpcie na biodegradáciu v ovplyvnení koncentrácie polutanta vo vodnej fáze. Špecifická rastová rýchlosť baktérie je determinovaná koncentráciou rozpustného substrátu. Keď sa do systému pridá sorbujúca biomasa, výrazne sa zníži koncentrácia rozpusteného polutanta, čo spôsobí zníženie špecifickej rastovej rýchlosti degradéra a spomalí biodegradáciu. Avšak, ak je rýchlosť rozpúšťania pomalá a desorpcia rýchla, celkový vplyv sorpcie závisí od toho, či je prítomný nerozpustený polutant.

4.1. Biodegradácia s počiatočnou koncentráciou polutanta pod hranicou rozpustnosti

Monodov model opisujúci mikrobiálny rast na rozpustnom substráte vo vsádzkovom reaktore je

$$\frac{dC_w}{dt} = -\frac{\mu C_w X}{Y(K_s + C_w)} \qquad (22)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Y_P \mu C_w X}{Y(K_s + C_w)}, \qquad (23)$$

kde C_w je koncentrácia rozpustného substrátu, X je koncentrácia biomasy, Y je výťažok biomasy vzhľadom na substrát $Y = -dX/dC_w$, μ je maximálna špecifická rastová rýchlosť, K_s je saturačný koeficient, P je koncentrácia rozpustných mikrobiálnych produktov degradácie polutanta a Y_P je výťažok produktu vzhľadom na substrát $Y_P = -dP/dC_w$. Tento model bol použitý na popis biodegradácie v prítomnosti sorbujúcej biomasy (ďalej nosiča). Na opis biosorpcie sa použila lineárna izoterma:

$$C_w = \frac{C_T}{K_P C_m + 1}, \qquad (24)$$

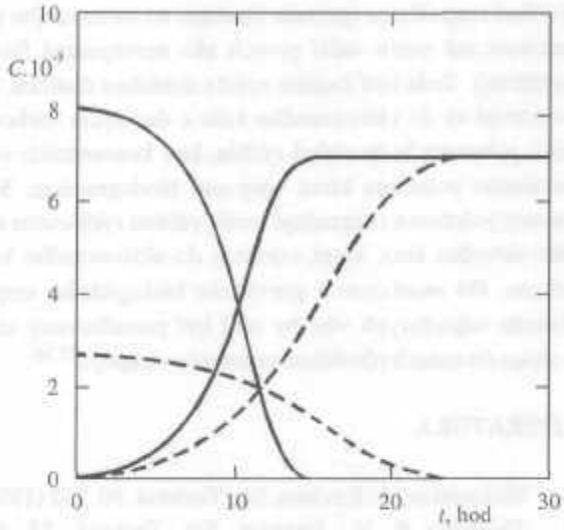
kde C_m je koncentrácia biomasy nosiča a C_T je celková koncetrácia polutanta v systéme.

Substitúciou rovnice (24) do Monodovho modelu za C_w pre biodegradáciu v prítomnosti nosiča platí:

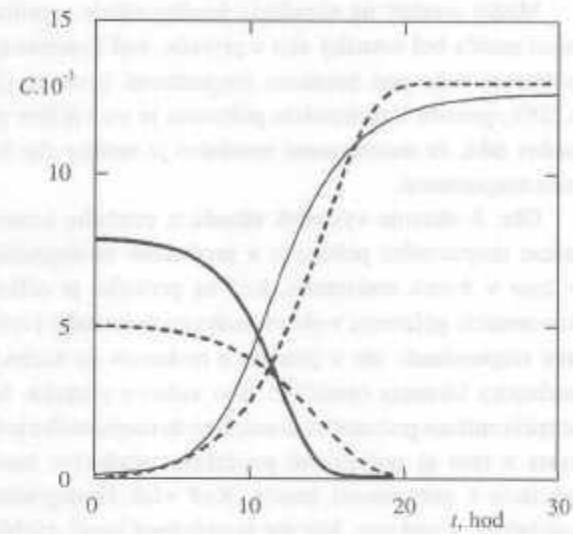
$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{\mu C_T X}{Y\left[(K_p C_m + 1)K_s + C_T\right]} \qquad (25)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Y_p \mu C_T X}{Y\left[(KC_m + 1)K_S + C_T\right]}. \qquad (26)$$

Obr. 7 ukazuje výsledok simulácií priebehu koncentrácie



Obr. 7. Teoretický model priebehu degradácie polutanta v prítomnosti (———) a v neprítomnosti (———) nedegradúcej sorbujúcej biomasy (nosiča). Počiatočná koncentrácia polutanta je pod hranicou rozpustnosti. Klesajúce čiary predstavujú pokles koncentrácie rozpusteného polutanta a rastúce čiary predstavujú evolúciu CO_2 ako produktu mineralizácie polutanta. Koncentrácie (C) sú uvedené ako dezintegrácie/min ^{14}C značkovanej vzorky polutanta (DPM/ml); *t* (h) - čas. Upravené podľa[33]



Obr. 8. Teoretický priebeh degradácie polutanta v prítomnosti (———) a v neprítomnosti (———) nedegradúcej sorbujúcej biomasy (nosiča). Počiatočná koncentrácia polutanta je nad hranicou rozpustnosti. Klesajúce čiary predstavujú pokles koncentrácie rozpusteného polutanta a rastúce čiary predstavujú evolúciu CO_2 ako produktu mineralizácie polutanta. Koncentrácie (C) sú uvedené ako dezintegrácie/min ^{14}C značkovanej vzorky polutanta (DPM/ml); *t* (h) - čas. Upravené podľa[33]

rozpustného polutanta a produktov biodegradácie v čase v dvoch reaktoroch, keď na počiatku je celková koncentácia polutanta v oboch reaktoroch rovnaká, ale v jednom z reaktorov sa nachádza sorbujúca biomasa (nosič)[33].

Počas takmer celého priebehu simulácie je koncentrácia polutanta rozpusteného vo vodnej fáze vyššia v neprítomnosti nosiča (absencia biosorpcie) a koncentrácia produktov v neprítomnosti nosiča stúpa rýchlejšie, teda biodegradácia je rýchlejšia v neprítomnosti sorbujúcej biomasy.

V prítomnosti nosiča klesá koncentrácia polutanta vo vodnej fáze pomalšie pre dve príčiny: biodegradácia je pomalšia kvôli nižšej koncentrácii rozpusteného polutanta a pretože polutant sorbovaný na nosiči sa desorbuje do vodnej fázy počas biodegradácie, v súlade s desorpčnou rovnováhou.

4.2. Biodegradácia s počiatočnou koncentráciou polutanta nad hranicou rozpustnosti

Ak počiatočná koncentrácia polutanta vo vodnej fáze je nad hranicou rozpustnosti, za predpokladu, že rýchlosť rozpúšťania polutanta je veľmi pomalá vzhľadom na rýchlosť biodegradácie a rýchlosť desorpcie polutanta z nosiča je rýchla[33], v nepřítomnosti nosiča bude rýchlosť rozpúšťania kontrolovať koncentráciu rozpusteného polutanta a tým aj rýchlosť biodegradácie.

Pre rýchlosť rozpúšťania platí:

$$\frac{dC_a}{dt} = -k_d C_a \left(1 - \frac{C_w}{C_{eq}}\right), \qquad (27)$$

kde k_d je rýchlostný koeficient rozpúšťania, C_a je koncentrácia polutanta vo fáze nerozpustnej vo vode, C_{eq} je rozpustnosť polutanta vo vode.

Pretože nárast koncentrácie rozpusteného polutanta je rovnaký ako pokles koncentrácie v nerozpustnej fáze, možno Monodov model upraviť nasledovne:

$$\frac{dC_w}{dt} = -\frac{\mu C_w X}{Y(K_S + C_w)} + k_d C_a \left(1 - \frac{C_w}{C_{eq}}\right). \qquad (28)$$

Pre tvorbu rozpustných produktov biodegradácie platí rovnica *(23)*.

Model použitý na simuláciu biodegradácie v prítomnosti nosiča bol rovnaký ako v prípade, keď koncentrácia polutanta bola pod hranicou rozpustnosti (rovnice *(25)* a *(26))*, pretože koncentrácia polutanta je vo väčšine prípadov taká, že nesorbované množstvo je menšie ako hranica rozpustnosti.

Obr. 8 ukazuje výsledok simulácií priebehu koncentrácie rozpustného polutanta a produktov biodegradácie v čase v dvoch reaktoroch, keď na počiatku je celková koncentácia polutanta v oboch reaktoroch rovnaká (vyššia ako rozpustnosť), ale v jednom z reaktorov sa nachádza sorbujúca biomasa (nosič)[33]. Ako vidno z obrázka, biosorpcia znižuje počiatočnú koncentráciu rozpustného polutanta a tým aj počiatočnú produkciu produktov biodegradácie v prítomnosti nosiča. Keď však biodegradácia pokračuje, v reaktore, kde nie je přítomný nosič, rýchlosť rozpúšťania polutanta, ktorá je nižšia ako rýchlosť biodegradácie, spomalí biodegradáciu v neprítomnosti nosiča, hoci celkové množstvo polutanta v systéme môže byť ešte pomerne vysoké. Naproti tomu, keď je polutant sorbovaný na nosiči, hladina rozpustného polutanta sa udržuje na pomerne vysokej koncentrácii, pretože rýchlosť desorpcie je väčšia ako rychlosť biodegradácie. To v konečnom dôsledku môže spôsobiť, že rychlosť biodegradácie bude vyššia v prítomnosti nosiča ako v jeho neprítomnosti.

5. Biosorpcia a biodegradácia v biologickom stupni čistenia odpadových vôd

Je široko rozšírený názor, že biosorpcia vždy znižuje rychlosť biodegradácie. Hoci je to pravda, ak sa polutant v systéme nachádza v koncentrácii nižšej ako je jeho rozpustnosť, vo všeobecnosti je to príliš velké zjednodušenie. Keď sa polutant do systému uvolňuje v koncentrácii vyššej ako je jeho rozpustnosť, situácia je komplikovanejšia. Najprv sa v systéme nachádza polutant v nerozpustnej forme a v mnohých prípadoch je jeho rýchlosť rozpúšťania nízka v porovnaní s rýchlosťou biodegradácie. Teda, ak polutant prichádza priamo do systému aktivovaného kalu v nevodnej fáze, biodegradácia je obmedzená rýchlosťou rozpúšťania[34]. Proces rozpúšťanie-sorpcia však môže nastať ešte skór, kým sa polutant nachádza v kanalizačnom systéme. Ak je čas zdržania polutanta v kanalizácii dostatočne dlhý, nevodná fáza polutanta môže mať dostatek času na rozpustenie a na sorpciu na organické koloidy alebo častice v kanáli. Potom ako nastala biosorpcia, desorpcia sorbovaného hydrofóbneho polutanta je oveľa rýchlejšia ako pôvodná rýchlosť rozpúšťania (pretože biomasa so sorbovaným polutantom má oveľa väčší povrch ako nerozpustná forma polutanta). Teda keď častice nosiča dosiahnu čističku, inkorporujú sa do aktivovaného kalu a desorpcia sorbovaného polutanta bude velmi rýchla, keď koncentrácia rozpusteného polutanta klesá vplyvom biodegradácie. Sorbovaný polutant sa degraduje oveľa väčšou rýchlosťou ako jeho nevodná fáza, ktorá vstupuje do aktivovaného kalu priamo. Pri navrhovní a prevádzke biologického stupňa čistenia odpadových vôd by mal byť posudzovaný stav, v akom do neho hydrofóbne polutanty vstupujú[35,36].

LITERATÚRA

1. McLachlan M.: Environ. Sci. Technol. *30,* 252 (1996).
2. Thomann R. V.: Environ. Sci. Technol. *23,* 699 (1989).
3. Clevenger T. E., Hemphill D. D., Roberts K., Mullins W. A.: J. Wat. Pollut. Control Fed. *55,* 1470 (1983).
4. Moretti C. J., Neufeld R. D.: Water Res. *23,* 93 (1989).
5. Matter-Muller C, Gujer W., Giger W., Stumm W.: Prog. Water. Technol. *12,* 299 (1980).
6. Bell J. P., Tsezos M.: J. Wat. Pollut. Control Fed. *59,* 191 (1987).
7. Voice T. C, Weber W. J. Jr.: Water Res. *17,* 1433 (1983).
8. Karickhoff S. W.: Chemosphere *20,* 833 (1981).
9. Tsezos M., Bell J. P.: Wat. Res. *25,* 1039 (1991).
10. Schrap S. M., Opperhuizen A.: Chemosphere 24, 1259 (1992).
11. Staples C. A., Geiselmann S. J.: Environ. Tox. Chem. 7, 139(1988).
12. Horzempa L. M., Di Toro D. M.: J. Environ. Qual. *12,* 373 (1983).
13. Voice T. C, Rice R. P., Weber W. J. Jr.: Environ. Sci. Technol. *17,* 513(1983).
14. Karickhoff S. W.: J. Hydraul. Engng. *110,* 707 (1984).
15. Karickhoff S. W., v knihe: CRC *Environmental Exposure from Chemicals* (Neely B. W., Blay G. E., ed.), str. 49. McGraw-Hill, New York 1985.
16. Garbarini D. R., Lion L. W.: Environ. Sci. Technol. *19,* 1122(1985).
17. Lincoff A. H., Gossett J. M., v knihe: *Gas Transfer at Water Surfaces.* (Brutsaert W., Jirka G. H., ed.), str. 17. D. Reidel Publishing Co., Dortrecht 1985.
18. Bell J., Tsezos M.: J. WPCF *59,* 191 (1987).
19. Bell J. P., Tsezos M.: Wat. Res. *22,* 1245 (1988).
20. Lal R., Saxena D. M.: Microbiol. Rev. *46,* 95 (1982).

21. Shin Y. O., Chodan J. J.,Wolcott A. R.: J. Agric. Fd. Chem. *18,* 1129 (1970).
22. Tsezos M., Seto W.: Wat. Res. *20,* 851 (1986).
23. Tsezos M., Bell I: Wat. Res. *23,* 561 (1989).
24. Jacobsen B. N., Arvin E., Reinders M.: Wat. Res. *30,* 13(1996).
25. Shimizu Y., Yamazaki S., Terashima Y., v sborníku konferencie: *Proc. First IAWPRC Int. Symp. on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants in Water* (Matsui S., ed.). Otsu, Japan 1991.
26. Tsezos M.,Wang X. J.: Chem. Tech. Biotechnol. *50,* 507(1991).
27. Paris D. F., Lewis D. L.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. *15,* 24 (1976).
28. Ellgenhausen H., Guth J. A., Esser H. O.: Ecotoxicol. Environ. Saf. *4,* 134(1980).
29. Gibbons J. A., Alexander M.: Environ Toxicol. Chem. *8,* 282 (1989).
30. Stucki G., Alexander M.: Appl. Environ. Microbiol. *53,* 292 (1987).
31. Volkering F., Breure M., Sterkenburg A., van Andel J. G.: Appl. Microbiol. Biotechnol. *36,* 548 (1992).
32. Thomas J. M., Yordy J. R., Amador J. A., Alexander M.: Appl. Environ. Microbiol. *52,* 290 (1986).
33. Wang X., Grady C. P. L.: Water Environ. Res. *67,* 863 (1995).
34. Miller M., Alexander M.: Environ. Sci. Technol. *25,* 240(1991).
35. Tsezos M., Bell 1: Wat. Res. *22,* 391 (1988).
36. Jacobsen B. N., Nyholm N., Pedersen B. M., Poulsen O., Schultz B.: Wat. Sci. Technol. *23,* 349 (1991).

B. Vrana[a], Š. Baláž[b], K. Dercová[a], and R. Tandlich[a]
("Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic, [b]Department of Pharmaceutical Sciences, College of Pharmacy, North Dakota State University, 108 Sudro Hall, Fargo, North Dakota 58105-5055, USA): **Biosorption of Hydrophobic Organic Pollutants**

Hydrophobic organic chemicals are hazardous pollutants because of their toxicity and a strong tendency to concentrate in food chains. Biosorption is an important mechanism for the removal of these compounds in activated sludge systems. Measurement, modelling, thermodynamic and kinetic aspects of biosorption and the effect of biosorption on the biodegradation of hydrophobic organic pollutants are discussed in this review.