

Badanie procesu sorpcji rtęci z podłoży stałych przez grzyb *Phanerochaete chrysosporium*

P. Głuszczyk*

*Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, Wólczańska 213, 90–924 Łódź;*

**pgluszczyk@p.lodz.pl*

Rtęć, wraz z jej związkami, należy do najgroźniejszych metali ciężkich, bowiem nawet w najmniejszej dawce stanowi zagrożenie dla wszystkich organizmów żywych na Ziemi. Ponadto pierwiastek ten, raz wprowadzony do środowiska w formie chemicznie aktywnej, krąży w globalnym atmosferycznym obiegu zamkniętym przez setki lat. W tym czasie rtęć ulega nieodwracalnej bioakumulacji w organizmach żywych (dzięki powinowactwu do siarki, stanowiącej składnik białek) i biomagnifikacji na kolejnych poziomach łańcucha pokarmowego, na końcu którego znajduje się człowiek. Z tych względów usuwanie rtęci pochodzenia antropogenicznego ze środowiska stanowi konieczność, ale także wyzwanie dla specjalistów zajmujących się ochroną zasobów naturalnych Ziemi [Boening, 2000:1335–1351].

Niezależnie od toksycznego działania na organizmy, rtęć ma niezwykle ciekawe własności chemiczne i fizyczne, co sprawia, że była szeroko wykorzystywana w działalności człowieka od czasów starożytnych, a szczególnie intensywnie w XX wieku, w licznych zastosowaniach przemysłowych. W Europie głównym źródłem przemysłowym zanieczyszczenia środowiska naturalnego rtęcią, była od końca XIX wieku (i nadal jeszcze jest) tzw. technologia „chloro-alkali”. Technologia ta jest stosowana na

wielką skalę do otrzymywania bardzo ważnych półproduktów przemysłu chemicznego (czystego chloru Cl_2 oraz ługu sodowego NaOH), metodą elektrolizy roztworu soli kuchennej, NaCl . Jedną z elektrod w ogromnych, przemysłowych elektrolizerach jest właśnie cienka warstewka rtęci metalicznej, przepływającej przez elektrolizer i wiążącej wydzielający się sód. W wyniku tego procesu powstaje amalgamat, rozkładany następnie na sód i rtęć w tzw. rozkładnikach. Ostatecznie mimo wysiłków specjalistów mających na celu ograniczenie emisji rtęci do środowiska, metal ten nieuchronnie częściowo uwalnia się do atmosfery w formie par lub do ścieków. Przybiera wtedy postać rtęci metalicznej oraz jej związków rozpuszczalnych w wodzie. Z tego powodu w ostatnich latach władze Unii Europejskiej podjęły decyzję o zamknięciu wszystkich instalacji przemysłowych wykorzystujących rtęć w UE do roku 2025. Metaliczna rtęć, zawarta wewnątrz demontowanych elektrolizerów (ok. 40 ton Hg /aparat), musi być przekazywana do nieczynnej już kopalni rtęci rodzi-mej w Almaden w Hiszpanii. Jednakże nowym, dużym problemem staje się usunięcie lub inaktywacja rtęci oraz jej związków z gleby, na terenach skażonych w obrębie i w pobliżu zakładów chemicznych. Ponadto kolejnym, jeszcze większym utrudnieniem, jest usunięcie rtęci ze ścian i stropów budynków likwidowanych instalacji chloro-alkali, a szczególnie dawnych elektrolizerni, nasyconych toksycznymi substancjami. Jedyną stosowaną obecnie metodą likwidacji tego skażenia z otwartego środowiska jest zdejmowanie wierzchniej warstwy gleby oraz rozdrabnianie (koniecznie bezpyłowe) gruzu pochodzącego z rozbiórki budynków, a następnie składowanie tych wysoce toksycznych materiałów na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Miejsca przeznaczone do składowania muszą jednak spełniać ogromną

liczbę warunków, aby znajdujące się tam odpady nie stały się kiedykolwiek w przyszłości nowym źródłem skażenia [Borkiewicz online: 71–72]. Jedyne w Europie składowisko skażonej gleby oraz odpadów budowlanych zawierających rtęć znajduje się na terenie Niemiec, w Herfa-Neurode, w specjalnie przygotowanym i starannie zabezpieczonym wyrobisku nieczynnej kopalni boksytów. Poza innymi względami, pociąga to za sobą ogromne koszty usuwania zanieczyszczonej gleby oraz bezpiecznego rozdrabniania skażonych materiałów budowlanych. Oprócz tego, w wydatkach, należy również uwzględnić opłaty za transport do miejsca składowania i utrzymanie składowiska.

W Katedrze Inżynierii Bioprocessowej PŁ przez wiele lat prowadzono badania, których celem było opracowanie, a także udoskonalenie efektywnej, zintegrowanej metody usuwania rtęci ze ścieków. W badaniach wykorzystywano żywe bakterie, zdolne do unieszkodliwiania bardzo toksycznych rozpuszczalnych związków rtęci. Doświadczenia zebrane w toku tych prac doprowadziły do pomysłu zastosowania innych żywych mikroorganizmów do likwidacji rtęci z materiałów stałych, np. ze skażonej gleby i pozostałości po budynkach zakładów chemicznych. Takim organizmem wydaje się być jeden z grupy tzw. „grzybów białej zgnilizny drewna”, *Phanerochaete chrysosporium*. Należy on do *Basidiomycetes* (podstawczaków) i charakteryzuje się bogatymi uzdolnieniami enzymatycznymi. Ze względu na ciekawe własności, m.in. zdolność wytwarzania licznych (ok. 100) mono-oksydaz i peroksydaz ligninowych oraz manganowych, oprócz spełniania jego „podstawowej” roli w przyrodzie, czyli degradacji biomasy roślin (ligniny), grzyb ten jest wykorzystywany przez człowieka do innych zadań, takich jak utlenianie różnych zanieczyszczeń organicznych [Jaśkiewicz, 2002]. *Phanerocha-*

ete chrysosporium wykazuje duży potencjał do bioremediacji, np. pestycydów, węglowodorów aromatycznych, PCB, dioksyn, barwników, TNT i innych materiałów wybuchowych, cyjanków, azydów czy czterochlorku węgla. Wytwarzane przez grzyby białej zgnilizny nieselektywne zewnątrzkomórkowe peroksydazy mogą zwiększać degradację innych związków zawierających podobne struktury do ligniny w sąsiedztwie uwolnionych enzymów. Podjęto również próby wykorzystania tego grzyba do usuwania metali ciężkich z gleby i ścieków.

Mechanizm pochłaniania jonów metali ciężkich przez grzyby związany jest z tym, że ich ściany komórkowe są złożone ze struktur makrocząsteczkowych, głównie chityny, chitozanu i glikanów. Zawierają również inne związki, takie jak polisacharydy, białka, lipidy oraz pigmenty (np. melanina). Ta różnorodność elementów konstrukcyjnych zapewnia zdolność wielu różnych grup funkcyjnych do wiązania jonów metali w różnym stopniu, w zależności od ich własności chemicznych. Takie wiązanie metali przez biomasę grzybów jest powszechnie określane terminem „biosorpcji”. Grzyby i ich produkty uboczne zyskały znaczną uwagę jako potencjalne biosorbenty zanieczyszczeń metalicznych z roztworów wodnych, ze względu na: łatwość hodowli, dużą szybkość przyrostu biomasy i dostępność biomasy grzybowej jako produktu odpadowego w przemyśle biotechnologicznym (np. grzybnia *A. niger* po biosyntezie kwasu cytrynowego). W wielu badaniach wykazano ich skuteczność w sorpcji zanieczyszczeń metalami, zarówno przez żywą, jak i martwą biomasę. Są one również zdolne do uwalniania zaabsorbowanych metali pod działaniem kwasów, zasad lub środków chelatujących. To pozwala im zachować wysoki procent oryginalnej pojemności sorpcyjnej, nawet po wielokrotnie powtarzanych cyklach

sorpcji i regeneracji. Badania wykazały, że grzyby białej zgnilizny drewna mogą przetrwać w glebie, jeśli mają odpowiedni skład podłoża. Enzymy zewnątrzkomórkowe, wykorzystywane przez saprotroficzne podstawczaki do pozyskiwania składników odżywczych, uczestniczą w międzygatunkowych interakcjach z fauną i florą gleby. Są również zaangażowane w przemiany materii organicznej w glebie. Daje to nadzieję na wykorzystanie *P. chrysosporium* do bioługowania rtęci z gleby i innych materiałów stałych, co stanowiło punkt wyjścia dla prac zmierzających do opracowania koncepcji technologii usuwania rtęci z terenów przemysłowych metodą biologiczną. Oczywiście opracowanie i praktyczne zastosowanie takiej nowatorskiej technologii wymaga wszechstronnych badań eksperymentalnych.

Wyniki realizacji początkowego etapu tych badań, prowadzących do dobrania i optymalizacji właściwego składu podłoża „minimalnego”, które może być stosowane w praktyce na dużą skalę jako „masa inokulacyjna” do hodowli *P. chrysosporium*, przedstawiono we wcześniejszej publikacji [Głuszczyk, 2018: 55–64]. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań, dotyczących zdolności sorpcyjnej rtęci jonowej Hg^{2+} przez grzybnie *P. chrysosporium* z podłoży stałych o różnym składzie i różnej zawartości $HgCl_2$. Analizując końcowe wartości stężenia rtęci w biomacie stwierdzono znaczący ich wzrost we wszystkich seriach pomiarowych. Najwyższą wartość średniego stężenia rtęci w biomacie uzyskano dla próbki o nominalnym stężeniu rtęci w podłożu $150 \mu g/g$. Wynosiła ona $423,4 \mu g/g_{biomasy}$. Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć wniosek, że podana wartość nie stanowi górnej granicy zdolności sorpcyjnej grzybni. W osobnych eksperymentach, przeprowadzonych na podłożu ciekłym, wykazano znacznie większe średnie stężenie

rtęci w grzybni, wynoszące 1320 $\mu\text{g/g}$ ^{biomasy}. Świadczy to o dużym potencjale grzybni *P. chrysosporium* jako aktywnego biosorbenta rtęci z podłoży ciekłych oraz stałych i uzasadnia dalsze prace nad rozwojem takiej metody usuwania rtęci ze środowiska.

Bibliografia

Boening D.W., (2000), *Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review*, "Chemosphere", vol. 40, wyd. 12, s. 1335–1351.

Borkiewicz M., (2001), *Podziemne składowiska*, „Biuletyn Górniczy”, nr 5–6, s. 71–72, www.giph.com.pl/bg/2001_5-6/-podziemne.html, (dostęp: 26.06.2023).

Głuszczyk P., (2018), *Badania możliwości bioremediacji gleby skażonej rtęcią przez grzyb Phanerochaete chrysosporium. Część I – dobór składu podłoża*, „Acta Scientiarum Polonorum – Biotechnologia”, t. 17, nr 4, s. 55–64.

Jaśkiewicz K., (2002), *Dynamika biosyntezy enzymów degradujących biomasę roślin przez Phanerochaete chrysosporium*, praca magisterska, Politechnika Łódzka, Łódź.