

Studiu privind utilizarea microorganismelor la decontaminarea solurilor poluate cu metale grele

Cosmina S. Băbuț, Valer Micle, Adrian F. Potra

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Cluj-Napoca, România. Autor corespondent: C. S. Băbuț, babut.simona@yahoo.com; Cosmina.BABUT@im.utcluj.ro

Abstract: Study concerning the usage of microorganisms in heavy metals polluted soils decontamination. In this paper the status of heavy metals pollution of soil from Romania is presented. Based on the studies and researches concerning the involvement of different types of microorganisms (bacteria, fungus etc.) in sites decontamination, an analysis regarding these microorganisms importance in the remediation process of heavy metals polluted soils has been made. In addition are presented the major types of microorganisms which allow the obtaining of a higher extraction efficaciousness in soil biopurification process.

Key Words: heavy metals, polluted soil, microorganisms.

Introducere. Metalele grele acumulate în sol sunt „moștenirea” dobândită la finele unei ere a industriei metalurgice. Eforturile de remediere a acestor soluri reprezintă cea mai mare provocare din cauza diversității structurale, fizice, chimice și biologice întâlnite [1].

Contaminarea solurilor cu metale grele și metaloizi, cum ar fi: cadmiu, crom, cupru, mercur, plumb, nichel și zinc reprezintă o amenințare gravă pentru ecosistem și sănătatea umană și necesită punerea în aplicare a măsurilor de remediere corespunzătoare [2].

Toxicitatea unui metal poate fi definită în nenumărate moduri: (1) modul în care un metal influențează procesele biologice la nivel celular, (2) ce efect are un metal pe organisme multicelulare, și (3) modul în care un metal modifică procesele unui ecosistem. În timp ce prezența metalelor într-un sol poate indica toxicitatea potențială, valoarea totală a metalului prezent nu reflectă neapărat toxicitatea reală [1].

Poluarea solurilor prin exploatarea miniere am putea spune că este cea mai gravă formă de poluare a solului. În primul rând se pierde stratul fertil de sol, iar mai apoi acesta nu mai poate fi folosit din punct de vedere agricol. Poluarea datorată industriei extractive ridică, de asemenea, mari probleme alături de poluarea produsă de iazurile de decantare.

Conform literaturii de specialitate, metodele de remediere pentru situri contaminate cu metale grele includ metode chimice, soluții ingineresti și metode biologice [3]. Solubilizarea metalelor din sol sau nămol se poate face prin lixiviere autotrofă sau heterotrofă (biolixiviere) sau prin lixiviere chimică, urmată de tratamente microbiene [4].

Pentru biolixiviere, ambele specii bacteriene (autotrofe și heterotrofe) și fungice au fost utilizate pentru remedierea diferitelor tipuri de sol. Speciile bacteriene *Acidophilic* au fost folosite în lixivierea minereului refractar de aur pentru îndepărtarea matricei pirită. Bacteriile aparținând genului *Thiobacillus* sunt aerobe și acidofile autotrofe care joacă un rol important în biosolubilizarea metalelor din minerale sulfide. Acestea au fost microorganismele cel mai intens studiate în ceea ce privește caracteristicile lor fiziologice și biochimice [5]. Scopul acestui studiu este de a analiza câteva tipuri de microorganisme și de a prezenta rolul lor în înlăturarea metalelor grele din solurile contaminate în urma industriei metalurgice.

Situația privind poluarea cu metale grele a solului din România. Activitatea minieră a metalelor neferoase include mineritul, transportul și topirea selectivă a acestora, fiecare proces producând poluare la nivelul solului. Atunci când minereul este zdrobit, unele metale grele ajung la suprafața pământului împreună cu aerul poluat și se stabilesc în sol și în apă datorită difuziei aerului [6].

În România poluarea solurilor prin exploatarea miniere „la zi”, pentru extragerea cărbunelui (lignit) este cea mai gravă deoarece se pierde stratul fertil de sol și dispar diferite folosințe agricole și forestiere. După datele preliminare, la nivel de țară, sunt afectate 24.432 ha, dintre care 23.640 ha sunt excesiv afectate. Cele mai mari suprafețe sunt în județul Gorj (12.093 ha), județul Cluj (3.915 ha) și județul Mehedinți (2.315 ha) [7].

În Tabelul 1 este prezentată o situație generală a siturilor din România afectate în urma industriei metalurgice cu diferite tipuri de metale grele.

Tabel 1

Situația generală a siturilor poluate cu metale grele [7]

Modul de poluare	Suprafața (ha) și gradul de afectare					
	slab	moderat	puternic	foarte	excesiv	Total
Exploatarea miniere	2	16	255	519	23.640	24.432
Iazuri de decantare, depozite de steril	247	63	236	320	5.773	6.639
Industria extractivă	10	217	207	50	360	844

Poluarea datorată iazurilor de decantare și a depozitelor de steril de la flotare ridică probleme deosebite, atât prin ocuparea unor suprafețe de teren importante, cât și pentru sănătatea oamenilor și animalelor. Iazurile de decantare în funcțiune pot afecta terenurile înconjurătoare, în cazul ruperii digurilor de retenție, prin contaminarea cu metale grele și cu cianuri de la flotație [7, 9].

Acest tip de poluare afectează 6.639 ha, dintre care 5.773 ha sunt afectate excesiv. Cele mai mari suprafețe se înregistrează în Regiunile Vest (23,2%), Nord-Est (20,5%), Nord-Vest (19,7%), Centru (12,3%), Sud-Vest Oltenia (12,2%) [7].

Poluarea cu deșeuri de la industria extractivă afectează 844 ha, dintre care 360 ha sunt afectate excesiv. Cele mai mari suprafețe astfel afectate se găsesc în județele cu activitate minieră, cu industrie siderurgică și cu activități de metalurgie neferoasă, cum sunt cele din județele Dolj – 150 ha, Galați – 177 ha, Maramureș – 103 ha și Timiș – 106 ha [7, 9].

Tipuri de microorganisme și rolul acestora la depoluarea solurilor. Biolixivierea sau solubilizarea bacteriană este procesul ce se bazează pe capacitatea microorganismelor de a transforma compuşii solizi în elemente solubile și extractibile care ulterior pot fi recuperate [8].

Pentru procesul de biolixiviere a metalelor grele din solurile poluate s-au folosit diferite microorganisme (specii bacteriene și fungice), rolul acestora fiind esențial pe parcursul întregului proces.

Microorganismele autotrofe acidofile. Din această categorie face parte genul *Acidithiobacillus* ce conține patru specii: *A. albertensis*, *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* și *A. caldus*. Prima din ele a fost izolată prima dată dintr-un sol acid din provincia Alberta, Canada în anul 1983, apoi a fost validată o nouă specie în 1988. *A. ferrooxidans* și *A. thiooxidans* sunt bacteriile clasice biolixivante, care, de asemenea, au fost utilizate în tratarea nămolurilor de la stațiile de epurare și în desulfurarea cărbunelui [10].

Bacteriile cel mai des utilizate în biosolubilizare sunt *A. ferrooxidans* și *A. thiooxidans*. Deoarece lixivierea bacteriană se efectuează într-un mediu acid (pH-ul 1.5-3) unde majoritatea ionilor rămân în soluție, speciile acidofile *A. ferrooxidans* și *A. thiooxidans* sunt de o importanță deosebită [11], deoarece pot suporta condițiile dure care există în soluțiile concentrate de metale grele [8].

Cele mai multe bacterii din genul *Acidithiobacillus* s-au studiat la scară largă pentru biolixiviere și biodegradare. Printre acestea bacteria sulfo-oxidantă, *A. albertensis* a jucat un rol important în biolixiviere [10].

Oxidarea și activitatea producătoare de acid a bacteriilor sunt esențiale în solubilizarea metalelor grele în procesul de biolixiviere. Mecanismul de solubilizare cu ajutorul *A. thiooxidans* poate fi direct și indirect [8].

În procedeul direct, microorganismele pot oxida direct ionul de sulf în sulfat, din sulfura de metal, bacteriile numindu-se sulfo-oxidante, iar în procedeul indirect, oxidarea sulfurilor metalice se face prin intermediul ionilor ferici generați pe cale microbiană cu ajutorul bacteriilor fero-oxidante [5, 8].

În Figura 1 este prezentată morfologia bacteriilor sulfo-oxidante inoculate din apele uzate municipale [12].

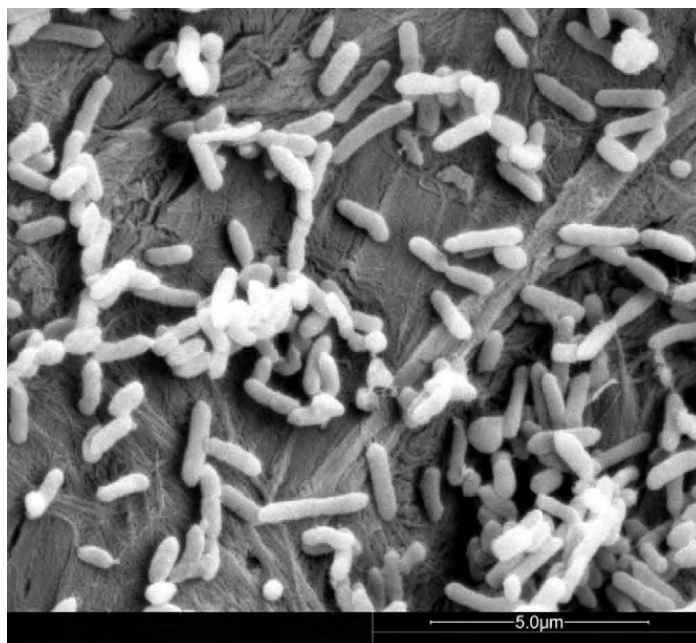


Figura 1. Morfologia bacteriilor sulf-oxidante inoculate din apele uzate municipale (pH 0,4) [12].

În unele studii s-a demonstrat că recuperarea metalelor s-a îmbunătățit semnificativ atunci când a fost adăugată *A. albertensis* în aceeași cantitate cu *A. ferrooxidans* pentru biosolubilizarea ionilor de cupru din calcopirită [10].

Un alt tip de microorganisme acidofile sunt cele ce aparțin genului *Leptospirillum*. Acestea sunt foarte importante în procesul de biolixiviere și fac parte dintr-o divizie bacteriană nouă nimită *Nitrospora* [13].

Leptospirillum ferrooxidans are o afinitate mai mare pentru ionii feroși decât *A. ferrooxidans* [10].

Microorganisme autotrofe termofile. Acestui tip de microorganisme aparțin bacteriile de genul *Sulphobacillus*, iar biosolubilizarea metalelor din sulfuri metalice este una dintre ariile de aplicabilitate a acestora [5].

Microorganismele termofile capabile să oxideze sulfurul și fierul (II) au fost cunoscute de mulți ani, și în principal fac parte din genurile *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Metallosphaera* și *Sulfurisphaera* [13]. De fapt, o combinație de microorganisme diferite este responsabilă pentru reacțiile oxidative care au ca rezultat extracție prin dizolvare a metalului din minereuri [13] sau soluri.

Microorganismele heterotrofe. Unele specii de microorganisme heterotrofe, cum ar fi *Aspergillus* și *Penicillium*, au demonstrat un potențial pentru biolixivierea metalului. Solubilizarea metalului de către microorganismele heterotrofe implică, în general, un proces indirect cu producția microbiană de aminoacizi, acizi organici, precum și alți

metaboliți. Acești metaboliți dizolvă metalele din minerale prin deplasarea de ioni de metal din minereu sau matricea solului prin ioni de hidrogen, sau prin formarea de complexe metalice solubile și chelați [14].

În Figura 2 este prezentată concentrația de acizi organici obținută într-un anumit număr de zile cu ajutorul microorganismelor *A. niger*.

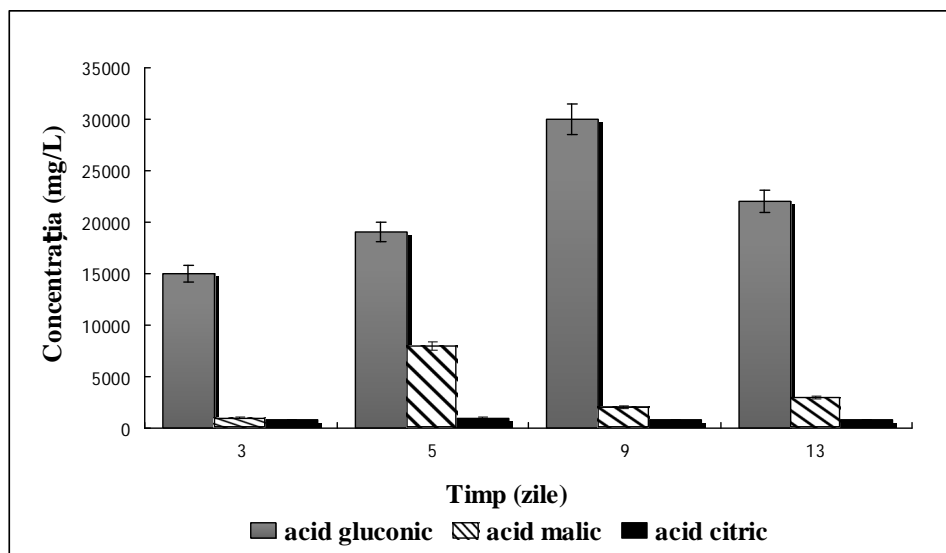


Figura 2. Concentrația acizilor organici în funcție de timp obținuți cu ajutorul bacteriei *A. niger* în procesul de biolixiviere [14].

Cele mai importante specii de microorganisme sunt *Aspergillus niger* și *Penicillium simplicissimum* datorită capacității lor de a elimina cantități abundente de acizi organici [14].

Biolixivierea cu ajutorul lui *A. niger* a fost semnalată pentru prima dată în 1996. Experimentele au fost efectuate în flacoane și pe probe de cenușă ce se agitau. Prin levigare au fost determinate diferite metale, cum ar fi Al, Cd, Cr, Cu, Zn și Mn din probele de cenușă. Tot atunci s-a menționat că acest procedeu nu este încă fezabil din punct de vedere comercial [15].

În prezent s-a arătat că *A. niger* este una dintre cele mai utilizate bacterii în biosolubilizare pe scară largă. A fost utilizată și în scop comercial în producerea de acizi organici, cum ar fi acidul citric, acid oxalic și acid gluconic [14].

În orașul chinez Shenyang, unul dintre cele mai poluate centre industriale, s-a făcut un studiu privind decontaminarea solului poluat cu metale grele utilizând microorganismele din specia *A. niger*. Inocularea unui lixiviant împreună cu bacteria *A. niger* producătoare de acizi, a dus la o eficiență mai ridicată de lixiviere.

Solul nisipos utilizat în acest studiu a fost colectat din „Shenyang Smelting Industrie”, situată în districtul Tiexi din Shenyang, China, sol contaminat istoric cu metale grele. Industria de topire construită în august 1936 a fost localizată în oraș peste 60 de ani. Cu toate acestea, și-a oprit activitatea de topire de mai bine de 10 de ani. Eficiența de extracție a metalelor grele din acest sol poluat a fost de 97.5%, 88.2%, 26% și 14.5% pentru Cu, Cd, Pb și, respectiv, Zn [14]. Ca și o concluzie la acest studiu, după biosolubilizare, metalele rămase în sol au fost în principal găsite în fracțiuni stabile care nu sunt dăunătoare pentru mediul înconjurător. Constatările de mai sus indică faptul că procesul de bioremediere folosind *A. niger* ar putea fi eficient pentru solul contaminat industrial cu metale grele, iar biolixivierea este o tehnologie promițătoare în direcția de detoxifiere biologică a solurilor.

Un alt studiu cu privire la utilizarea microorganismelor heterotrofe *A. niger* s-a făcut în regiunea Gaspé, Canada. S-a arătat potențialul bacteriei de generare a acizilor organici și gradul de recuperare a metalelor din minereuri. Eficacitatea acizilor organici a fost intensificată atunci când în mediul de lucru a fost adăugat acidul sulfuric. În urma

experimentelor efectuate, randamentul de extracție obținut pentru cupru a fost de maxim 68%, pentru zinc 46%, pentru nichel 34% și doar 7% pentru fier [15].

Pe plan național industria metalurgică a avut urmări semnificative în poluarea mediului ambiant, mai ales a solului, și bineînțeles efecte negative asupra sănătății umane. Conform studiilor efectuate până în prezent asupra decontaminării solurilor poluate cu metale grele prin biolixiviere, utilizarea microorganismelor de tipul *A. niger* s-a dovedit a fi o soluție pentru siturile contaminate cu metale grele din România.

Un exemplu de aplicabilitate a metodei de biosolubilizare cu *A. niger* ar putea fi asupra solului din orașul Zlatna, județul Alba, zonă foarte poluată cu metale grele, cum ar fi: Pb, Cd, Cu și Zn. Până în momentul de față sursa de poluare S.C. Ampelum Zlatna, în jurul căreia se grupează unele dintre cele mai afectate soluri din țară, a eliminat în atmosferă, pe lângă gaze (SO_2 , SO_3), și pulberi fine cu conținut de metale grele. Analizele efectuate pe probe de sol au arătat că în jurul sursei de poluare se înregistrează o acumulare semnificativă a acestor metale [16].

Cercetările cu privire la utilizarea diferitelor tipuri de microorganisme în remedierea solurilor contaminate cu metale grele sunt o importanță deosebită pentru a se înțelege mai bine modul de cultivare a microorganismelor și prepararea în condiții adecvate a culturilor mixte utilizate în biolixiviere.

Concluzii. Conform analizei privind situația solurilor poluate cu metale grele din România ajungem la concluzia că necesitatea depoluării solurilor este urgentă și de preferabil a se face cu un cost scăzut și un randament ridicat.

Bacteriile heterotrofe *Aspergillus niger* demonstrează un randament de solubilizare foarte mare, deoarece produc acizi organici (malic, oxalic, gluconic și citric) care au cea mai mare importanță într-un proces de biolixiviere.

Acești acizi sunt bine cunoscuți lixivianți pentru percolarea metalelor grele din materiale de minereu și deșeuri solide. Aceștia pot reduce costurile comerciale de decontaminare a solului poluat cu metale grele și au un efect de scădere a oricărui impact asupra mediului care rezultă din contaminarea cu metale.

Mulțumiri. Această lucrare a beneficiat de suport financiar prin proiectul "Creșterea calității studiilor doctorale în științe inginerești pentru sprijinirea dezvoltării societății bazate pe cunoaștere", contract: POSDRU/107/1.5/S/78534, proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Bibliografie

- [1] Hietala K. A., Roane T. M., 2009 Microbial remediation of metals in soils. *Advances in Applied Bioremediation, Soil Biology* 17:201-220.
- [2] Vaxevanidou K., Papassiopi N., Paspaliaris I., 2008 Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques, *Chemosphere* 70(8):1329-37.
- [3] Chuen-Chang Lin, Hong-Long Lin, 2005 Remediation of soil contaminated with the heavy metal (Cd^{2+}). *Journal of Hazardous Materials A122*:7-15.
- [4] Diels L., De Smet M., Hooyberghs L., Corbisier P., 1999 Heavy metals bioremediation of soil. *Molecular Biotechnology* 12:(2):149-58.
- [5] Jayesh D., Soumza D. M., 2007 Bioleaching of lateritic nickel ore using chemolithotrophic microorganisms (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). National Institute of Technology Rourkela, 58 pp.
- [6] Liao Guo-li, Liao Da-xue, Li Quan-ming, 2008 Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18:207-211.
- [7] *** Raport anual privind Starea Mediului în România pe anul 2009, Capitolul 5. - Solul, http://www.anpm.ro/upload/16102_5%20SOL%202009.pdf.

- [8] Liu Y. G., Zhou M., Zeng G. M., Wang X., Li X., Fan T., Xu W. H., 2008 Bioleaching of heavy metals from mine tailings by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of substrate concentration. *Bioresource Technology* 99(10):4124-4129.
- [9] Micle V., 2009 Refacerea ecologică a zonelor degradate. Editura U.T. Pres, Cluj-Napoca, 184 pp.
- [10] XIA J. I., Peng A., He H., Yang Y., Liu X., Qiu G., 2007 A new strain *Acidithiobacillus albertensis* BY-05 for bioleaching of metal sulfides ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17(1):168-175.
- [11] Akinci G., Guven D. E., 2011 Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. *Desalination* 268(1-3):221-226.
- [12] J. Wang et al., Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater, *Process Biochemistry* 45, 2010;
- [13] Jerez C. A., 2009 Biomining microorganisms: molecular aspects and applications in biotechnology and bioremediation. *Advances in Applied Bioremediation, Soil Biology* 17:239-256.
- [14] Ren W. X., Li P. J., Geng Y., Li X. J., 2009 Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials* 167:164-169.
- [15] Mulligan C.N., Kamali M., Gibbs B. F., 2004 Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials* 110:77-84.
- [16] Ludușan N., 2007 Efectele acumulării metalelor grele în soluri asupra componentei biotice din Depresiunea Zlatna, http://www.uab.ro/reviste_recunoscute/revcad/revcad2007/27.ludusan_nicolae.pdf.

Autori:

Cosmina Simona Băbuț, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului. Bd. Muncii, Nr. 103-105, RO-400641, Cluj-Napoca, România, e-mail: babut.simona@yahoo.com; Cosmina.BABUT@im.utcluj.ro

Valer Micle, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Bd. Muncii, Nr. 103-105, RO-400641, Cluj-Napoca, România

Adrian Florin Potra, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Bd. Muncii, Nr. 103-105, RO-400641, Cluj-Napoca, România, e-mail: apotra@mail.utcluj.ro

Cum se citează acest articol:

Băbuț C. S., Micle V., Potra A. F., 2012 Studiu privind utilizarea microorganismelor la decontaminarea solurilor poluate cu metale grele. *Ecoterra* 31:9-14.