

## BIOREMEDIÁCIA TOXICKÝCH KOVŮ KONTAMINUJÚCICH VODY A PŮDY

**KATARÍNA DERCOVÁ<sup>a</sup>, JARMILA MAKOVNÍKOVÁ<sup>b</sup>, GABRIELA BARANČÍKOVÁ<sup>c</sup>  
a JAROSLAV ŽUFFA**

<sup>a</sup>*Katedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, <sup>b</sup>Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy Bratislava, Regionálne pracovisko Banská Bystrica, Mládežnícka 36, 974 04 Banská Bystrica, <sup>c</sup>Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy Bratislava, Regionálne pracovisko Prešov, Reimannova 1, 08 001 Prešov  
katarina.dercova@stuba.sk*

Došlo 15.3.04, prepracované 4.10.04, prijaté 9.12.04.

Kľúčové slová: bioremediácia, fytofarmácia, dekontaminácia, biosorpcia, bioakumulácia, toxické kovy

### Obsah

1. Úvod
2. Bioremediácia metódy
  - 2.1. Fytofarmácia kovov
    - 2.1.1. Fytoextrakcia
    - 2.1.2. Rhizofiltrácia
    - 2.1.3. Génové modifikácie
  - 2.2. Mikrobiálna transformácia kovov
    - 2.2.1. Bioakumulácia a biosorpcia
    - 2.2.2. Precipitácia
    - 2.2.3. Biokryštalizácia a biomineralizácia
3. Závěr

### 1. Úvod

V povrchových i podzemných vodách sa prirodzene nachádzajú takmer všetky kovy. Mnohé z nich sú pre život v stopových množstvách nepostrádateľné, ale vo vyšších koncentráciách môžu byť škodlivé. Hygienicky závažnými sa stávajú kovy s toxickými vlastnosťami, ktoré patria medzi najvýznamnejšie anorganické kontaminanty vôd a pôd. Typickými príkladmi toxických kovov sú As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, U a Zn. Výskyt kad-

mia, ortuti a chrómu v súčasnosti predstavuje jedno z najaktuálnejších rizík. Toxické kovy majú negatívny dopad nielen na okolité životné prostredie, ale predovšetkým na zdravie ľudí. Dekontaminácia oblastí znečistených toxickými kovmi predstavuje jeden z dôležitých predmetov výskumu súčasnej vedy. Čistenie takýchto lokalít zaužívanými fyzikálno-chemickými metódami je finančne značne nákladné a tiež často neekologické a preto sa v posledných rokoch pristupuje k vývoju technológií využívajúcich biologické systémy. Aplikácia biotechnologických metód predstavuje nový potenciálny spôsob riešenia problematiky ťažkých kovov. Bioremediácia je vo všeobecnosti definovaná ako používanie živých organizmov, resp. ich častí (napr. enzýmov) na elimináciu, alebo znížovanie environmentálneho nebezpečenstva akumulácie toxických xenobiotík. Živými organizmami najčastejšie využívanými v procesoch bioremediácie sú baktérie, plesne a kvasinky, v poslednom období sa skúmajú aj schopnosti rias, planktónu a rastlín. Jednotlivé technológie sú založené buď na použití prirodzene sa vyskytujúcich, alebo geneticky modifikovaných organizmov.

Určité množstvo ťažkých kovov tvorí v pôde a podzemnej vode tzv. prirodzené pozadie súvisiace prevažne so zvetrávaním hornín. Z hľadiska celkového objemu týchto látok má však rozhodujúci význam ich podiel pochádzajúci z antropogénnej činnosti. Jedná sa hlavne o dopravu a priemyselnú činnosť, ako je ťažba a úprava nerastných surovín, metalurgická výroba, fotografický a kožiarsky priemysel, energetika a poľnohospodárstvo. V posledne menovanom odvetví sa zvlášť negatívne prejavuje aplikácia veľkého množstva priemyselných hnojív a v niektorých prípadoch i priemyselne vyrábaných kompostov a kalov z čistiarní odpadových vôd na hnojenie, prípadne využitie odpadových kontaminovaných vôd na závlahu poľnohospodárskych plodín. Preto je veľmi žiadúce venovať problematike znečistenia pôdy látkami tohto typu zvýšenú pozornosť.

Prítomnosťou anorganických kontaminantov v pôdnom ekosystéme, ich toxickými vlastnosťami, vplyvom pôdných parametrov na mobilitu a imobilizáciu ťažkých kovov sa autori príspevku zaoberajú v práci<sup>1</sup>. Experimentálne študujú možnosti remediácie toxických kovov z pôdy pomocou sorpcie na organo-minerálne komplexy, pozostávajúce z prírodných organických a anorganických zložiek (zo zeolitu resp. kaolinitu s naviazanými humínovými kyselinami)<sup>2</sup>. Cieľom tohto príspevku je poskytnúť stručný prehľad o dostupných biologických metodických postupoch a technológiách, ako alternatíve klasických fyzikálno-chemických postupov, používaných na dekontamináciu toxických kovov z jednotlivých zložiek životného prostredia, s dôrazom na pôdy a odpadové vody.

## 2. Bioremediačné metódy

Pôdy znečistené polutantami anorganického, ale aj organického charakteru, predstavujú potenciálne riziko kontaminácie potravinového reťazca a zásob podzemnej vody. Za účelom optimálneho využitia pôdneho fondu bola vypracovaná kategorizácia pôd z hľadiska citlivosti voči zaťaženiu ťažkými kovmi<sup>3</sup>. V prípade extrémnych hodnôt rizikových prvkov sa odporúča vyňať pôdu z poľnohospodárskeho pôdneho fondu a sanovať ju vhodnou remediačnou technológiou za účelom jej dekontaminácie.

Remediačné techniky (tab. I) môžeme rozdeliť do dvoch skupín, na nepriame remediácie a na priame remediácie. Nepriame remediácie (*ex situ*) sa zaoberajú úpravou (sanáciou) vyťaženej pôdy a to buď na mieste (*on situ*) alebo špeciálnymi úpravami mimo miesta znečistenia podľa konkrétnych podmienok. Priame remediácie (*in situ*) sa uskutočňujú priamo na mieste úpravou znečistenej pôdy alebo podzemnej vody.

Pri remediácii ťažkých kovov môžeme použiť tri typy remediačných techník: odstránenie polutantu, stabilizáciu polutantu a prirodzené oslabenie polutantu.

Zatiaľ, čo organické polutanty sa nachádzajú predovšetkým v systéme pôdnych pórov, anorganické polutanty sú prevažne asociované na povrchu pôdnych agregátov, prípadne rozpustené v pôdnom roztoku. Anorganické polutanty sú väčšinou chemické prvky a sú teda nedegradovateľné, pri ich remediácii nie je možné využiť metódu biodegradácie. Remediácia anorganických polutantov *in situ* je založená na pomalom pohybe polutantov s pôdnym

roztokom, alebo na konverzii a inkorporácii polutantov na pevnú fázu pôdy.

V nasledujúcej časti sú uvedené základné informácie o princípoch remediačných techník, ktoré boli vyvinuté pre anorganické polutanty<sup>4,5</sup>. Patria k nim: fytoextrakcia, fytostabilizácia, vyplavovanie a extrakcia *in situ*, elektrokinetika, spevňovanie a vitrifikácia *in situ*.

Fytoremediáciou sa nazýva využitie rastlín pri remediácii znečistenej pôdy. Fytoremediácie boli vyvinuté pre širokú škálu aplikácií nielen pre anorganické, ale aj pre organické polutanty. Pre remediáciu ťažkých kovov a rádionuklidov sa využíva predovšetkým fytoextrakcia a fytostabilizácia. V procese fytoextrakcie rastliny extrahujú polutanty z pôdy svojim koreňovým systémom a uskladňujú ich prevažne v zelenej biomase (len čiastočne v koreňoch), pričom celý proces je možné periodicky opakovať až do požadovaného zníženia celkového znečistenia. Získaná biomasa sa následne spracuje tak, aby došlo k zakoncentrovaniu polutantu a to mikrobiálne (kompostovaním), tepelne (spopolnením alebo spaľovaním), alebo chemicky (extrakciou). Fytostabilizácia využíva schopnosti rastlín chemicky fixovať, alebo stabilizovať polutanty v pôde. Remediačný proces zahŕňa sorpciu a zrážanie, ako aj komplexáciu a redukčno-oxidačné procesy. Fytostabilizácia je vhodná hlavne pre ťažko extrahovateľné polutanty z pôdy, napr. olovo. Fytostabilizácia sa môže kombinovať s fytoextrakciou, pri použití tejto kombinácie dochádza v prvej fáze k fytoextrakcii bioprístupných frakcií polutantov a v druhej fáze k fytostabilizácii ostatných frakcií polutantov v pôde. Pre fytostabilizáciu sa využívajú rastliny s nízkou hladinou akumulácie polutan-

Tabuľka I  
Prehľad remediačných techník a ich princípov<sup>4</sup>

Metóda	Hlavné procesy		
	fyzikálne	chemické	biologické
<i>Organické polutanty</i>			
Extrakcia parou	x	x	
Termické techniky	x		
Chemická oxidácia		x	
Reaktívne bariéry a obmedzujúce metódy	x	x	x
Bioremediácia			x
Prirodzené zriedenie	x	x	x
Fytoremediácia			x
<i>Anorganické polutanty</i>			
Vyplavovanie ( <i>in situ</i> )	x	x	
Elektrokinetická metóda	x	x	
Fytoextrakcia			x
Fytostabilizácia			x
Bioremediácia			x
Spevňovanie a stabilizácia	x	x	
Vitrifikácia ( <i>in situ</i> )	x		

tov v biomase<sup>6</sup>.

Bioremediácia, t.j. biologický spôsob čistenia pôdy, sa zväčša spája s remediáciou organických polutantov. Biologické systémy je však možné použiť aj pre remediáciu pôdy, sedimentov, alebo vody znečistených anorganickými polutantami, ako sú ťažké kovy, rádionuklidy, nitráty, alebo kyanidy. Anorganické polutanty sú na rozdiel od organických polutantov nedegradovateľné a preto ich bioremediácia je založená na zmene ich transportných vlastností. Hlavné procesy, ktoré sa využívajú pri bioremediácii anorganických polutantov, sú imobilizácia, mobilizácia alebo transformácia a to pomocou bioakumulácie, biosorpcie, oxidácie, redukcie, metylácie, demetylácie, komplexácie, degradácie ligandov a fytoremediácie<sup>7</sup>.

Metóda vyplavovania a extrakcie *in situ* využíva perkoláciu vodorozpustného extrakčného činidla cez znečistenú lokalitu. Využívajú sa pritom napr. zmeny pH alebo prídavky surfaktantov. Perkoláciu umožňujú povrchové zárezy, horizontálne drenáže, alebo hlboké vertikálne vrty, prípadne ich kombinácia. Polutant, ktorý je rozpustený v perkolujúcom roztoku, je následne odčerpávaný z pôdy. Vodorozpustné extrakčné činidlo je možné po regenerácii, prečistení (napr. filtrácií) znovu použiť. Celý remediálny proces prebieha kontinuálne dovtedy, kým reziduálna koncentrácia polutantu nezodpovedá štandardom pre čistú pôdu.

Elektrochemické metódy využívajú pri remediácii anorganických polutantov techniky transportu a následného odstraňovania ionizovaných polutantov z pôdy. Elektrokinetický transport polutantov z pôdy využíva prednostne elektrický gradient pred hydraulickým gradientom. Rýchlosť transportu je vo veľkej miere závislá od špecifickej elektrickej vodivosti pôdy, v menšej miere od filtračnej schopnosti pôdy. Filtračná schopnosť pôdy je funkciou veľkosti pórov a distribúcie vody v pôde, pričom jej heterogenita v rámci danej lokality môže byť dosť vysoká<sup>4</sup>.

Jeden zo spôsobov zníženia rozpustnosti anorganických polutantov nachádzajúcich sa v znečistených pôdach ako aj v rôznych typoch tuhých odpadov je stabilizácia a spevňovanie. Termínom stabilizácia a spevňovanie sa označuje pomerne široká škála techník, ktoré obvykle zahŕňajú fyzikálnu a/alebo chemickú imobilizáciu polutantov v pôde a odpadoch. Spevňovanie, čiže solidifikácia využíva techniky, ktoré uzatvárajú kontaminovanú pôdu, ale aj kaly alebo kvapaliny do pevnej monolitnej masy s vysokou štruktúrnou celistvosťou. Komponenty sú tu viazané, fixované alebo „zapuzdrené“ tak, že ich pohyblivosť a hlavne toxicita sú obmedzené na minimum. Využívajú sa pritom rôzne fixačné materiály. Organické materiály sa používajú málo (asfalt), častejšie sú používané anorganické (cement, vápenec, roztoky silikátov, napr. vodné sklo, sklenná tavenina). Pri spevňovaní nedochádza k chemickým interakciám medzi pôdou a spevňujúcim činidlom, prebieha len mechanické spevňovanie pôdy do monolitu. Migrácia polutantu je obmedzená znížením styčnej povrchovej plochy pre vylúhovanie a/alebo izoláciou<sup>7,8</sup>.

Vitifikácia (zasklenie) *in situ* patrí k metódam založeným na využití tepelného efektu elektrického náboja pri tavení pôdy a odpadov do „skleneného monolitu“,

z ktorého sa môže uvoľniť a exportovať len veľmi malé množstvo polutantu počas dlhšej časovej periódy. Konceptne sa táto metóda nazýva aj tepelno-stabilizačná technika.

V ďalšom sa budeme detailnejšie venovať biologickým metódam, využívajúcim na dekontamináciu ťažkých kovov rastliny a mikroorganizmy.

## 2.1. Fytoremediácia

Možnosť odstraňovania ťažkých kovov z pôdy ponúkajú okrem iných i moderné dekontaminačné technológie všeobecne nazývané fytoremediácie<sup>9</sup>. Termín fytoremediácia je používaný na skupinové označenie sanačných postupov, ktoré využívajú schopnosti rastlín kumulovať ťažké kovy bez závažnejšieho poškodenia ich metabolizmu. Pri trocha presnejšom pohľade je fytoremediácia definovaná ako sanačná technológia, využívajúca rastliny na fixáciu, akumuláciu a rozklad nebezpečných kontaminantov zo životného prostredia<sup>10,11</sup>.

Rastliny, podobne ako mikroorganizmy a huby, sú schopné viazať i metabolizovať najrôznejšie cudzorodé látky z prostredia. Môžu vychytávať ťažké kovy (aj rádioaktívne), transformovať a rozkladať organické zlúčeniny.

Tak, ako sa biologická dekontaminácia s využitím mikroorganizmov a húb stala akceptovateľnou technológiou, dostáva sa i využitie rastlín stále viac do oblasti záujmu výskumu a praxe. Fytoremediácia je metóda, ktorá už bola vo viacerých prípadoch prakticky overená a má niekoľko zásadných výhod. Okrem nízkej ceny a šetrnosti k životnému prostrediu (minimálne poškodenie okolia, zníženie hladiny prašných škodlivín) je vhodná pre rôzne typy kontaminantov, má nízke nároky na energiu (využitie slnečného žiarenia) a v neposlednej rade je dobre prijímaná verejnosťou. Medzi nevýhody patrí dlhý čas procesu, ohraničenie možnosti dekontaminácie zemín hĺbkou znečistenia a potenciálny vstup kontaminantov do potravinového reťazca zvierat živiacich sa rastlinnou potravou<sup>12,13</sup>.

Fytoremediáciu je možné aplikovať ako fytodekontamináciu a fytostabilizáciu. Fytodekontaminácia zahŕňa fytoextrakciu, proces, počas ktorého rastliny akumulujú kontaminanty v tkanivách, po zbere sú uložené na skládkach, spracované chemicky, tepelne alebo mikrobiologicky a fytodegradáciu, pri ktorej rastliny premenia v zásade len organické kontaminanty a produkty premeny zabudujú do rastlinných štruktúr vo forme nefytotoxických metabolitov.

Fytostabilizácia je metóda, pri ktorej rastliny stabilizujú kontaminanty vo svojich orgánoch pomocou redoxných premien, prevádzajú kontaminant do nerozpustnej formy a zabudovávajú ho do štruktúr.

Fytovolatilizácia umožňuje transformáciu kontaminantov do prchavej formy, v ktorej sa následne uvoľňujú do atmosféry. Zo skupiny ťažkých kovov sa jedná predovšetkým o ortuť, selén a arzén. Tento proces bol opísaný napr. pri špeciálne upravenej transgénej rastline *Brassica juncea*<sup>13</sup>.

Fytoremediácia sa najlepšie uplatňuje v miestach

s povrchovým znečistením a je účinná okrem iných aj pre ťažké kovy a hydrofóbne polutanty (benzén, toluén, etylbenzén, xylén, chlórované xenobiotiká, nitrozlučieniny). V zahraničí je zreteľný i záujem armádnych kruhov o túto technológiu, nakoľko znečistenie ropnými produktami, výbušninami či zbytkami technológií používaných na likvidáciu chemických zbraní môže byť úspešne odstraňované pomocou rastlín<sup>14–16</sup>.

V celom obore je ešte stále zreteľný relatívny nedostatok znalostí z oblasti základného výskumu, potrebných pre optimalizáciu postupu fytoremediácie.

Toleranciu rastlín k ťažkým kovom je možné zdôvodniť: *i*) väzbou kovu do bunkových stien; *ii*) toleranciou membrány ku kovu; *iii*) aktívnym transportom kovov v bunkách rastlín; *iv*) prítomnosťou „metal-tolerantných“ enzýmov; *v*) kompartmentalizáciou (akumulácia kovov vo vakuolách); *vi*) chelataciou kovov organickými alebo anorganickými ligandami (fytcheláty) a *vii*) precipitáciou kovových zlúčenín s nízkou rozpustnosťou.

Niektoré rastliny, označované ako tzv. hyperakumulátory, viažu kovy vo veľkých množstvách. Koncentrácia ťažkých kovov v biomase takýchto rastlín prekračuje o jeden až dva rády hodnoty zistené v bežných rastlinách. Jedná sa o viac než 1 mg kovu v 1 g suchej hmoty stoniek a listov. Tri štvrtiny z nich hromadia nikel. Latex stromu *Sebertia acuminata* vyskytujúci sa v Novej Kaledónii obsahuje až 26 % Ni. Z rastlín rastúcich na Slovensku možno ako akumulátory kovov spomenúť peniažtek modrastý (*Thlaspi caerulescens* subsp. *caerulescens*), ktorý dokáže akumulovať 30 g kg<sup>-1</sup> niklu, 43 g kg<sup>-1</sup> zinku, 2 g kg<sup>-1</sup> kadmia a olova a peniažtek tatranský (*Thlaspi caerulescens* subsp. *tatrense*), ktorý akumuluje 20 g zinku na 1 kg suchej hmoty. Problémom pri týchto rastlinách sa javí malá tvorba ich biomasy.

Zlepšenie účinku dekontaminácie anorganických polutantov biotechnologickými cestami spočíva aj v ich sporení s fyzikálnymi a chemickými metódami. Kombinácia fytoextrakcie kontaminantov z rôznych médií s elektrickým poľom umožňuje ich odstraňovanie aj z väčších hĺbok ako je zóna koreňového systému – rhizosféra. Metóda zahŕňa elektromigráciu, elektroosmózu a elektroforézu. Prepojenie s chemickými metódami spočíva aj vo využití chemických látok (chelatačných činidiel, acidifikačných zlúčenín, herbicídov) na zvýšenie akumulácie kovov z pôdy do rastlinných organizmov<sup>17</sup>. Rast, žatva a odstránenie rastlinnej biomasy je relatívne finančne nenáročné, takže fytoremediácia môže byť technológiou s nízkymi nákladmi a zároveň technológiou umožňujúcou dekontaminovať rozsiahle plochy nie príliš znečistených zemín<sup>18</sup>.

### 2.1.1. Fytoextrakcia

Na to, aby bola fytoextrakcia možnou alternatívou pôdnych remediačných stratégií, sa vyžaduje existencia rýchlo rastúcich rastlín produkujúcich veľa biomasy, ktoré sú zároveň schopné akumulovať ťažké kovy. Tieto vlastnosti určuje buď druh rastliny, alebo ich môžeme dosiahnuť pomocou génového inžinierstva. Na tvorbu tohto typu

rastlín je potrebné poznať rýchlosť limitujúce kroky vo fytoextrakčnom procese.

Keďže rastliny nie sú schopné získať prvky priamo z nerozpustnej minerálnej fázy pôdy, musia byť pre úspešnú fytoextrakciu cieľové znečisťujúce kovy prítomné v pôdnom roztoku. Rozpúšťanie kovov zabudovaných v pôdnom roztoku. Rozpúšťanie kovov zabudovaných v pôdnych štruktúrach koreňovým systémom, ktorý produkuje špecifické enzýmy – reduktázy, acidifikovaním, čiže znižovaním pH pôdneho okolia látkami vylučovanými z koreňov, alebo pôsobením mikroorganizmov, nachádzajúcich sa v koreňovej sústave. Zachytenie týchto rozpustných cieľových kovov v rastline zabezpečuje prenos kovu cez plazmatickú membránu – selektívne permeabilnú bariéru obklopujúcu bunku. Prenos cez túto membránu je sprostredkovaný ión-transportnými proteínmi prítomnými v membráne. Ďalší kľúčový krok fytoextrakčného procesu je, že extrahovaný kov je akumulovaný v žateľnej časti rastliny, vo všeobecnosti v jej nadzemnej časti. Na dosiahnutie tohto je dôležité, aby kov bol efektívne transportovaný z koreňa do výhonkov. Navyše, rastliny musia byť schopné tolerovať toxické účinky akumulovaných kovov. Na realizáciu týchto cieľov sú uplatňované dve rozdielne stratégie: chelátmi asistovaná indukovaná fytoextrakcia a kontinuálna fytoextrakcia.

### Indukovaná fytoextrakcia

Indukovaná fytoextrakcia vyhovuje obidvom požiadavkám. Vysoké rozpustnosti kovu v pôde a efektívnemu transportu kovu z pôdneho roztoku do výhonkov, použitím kovových chelátov na rozpúšťanie a transport cieľového kovu z pôdy do rastliny. Aplikácia chelátov indukuje prenos cieľového kovu do práve sa tvoriacej rastlinnej biomasy, čím odstraňuje podmienky kov-tolerantných rastlín a umožňuje použiť rýchlo rastúce žateľné rastliny s vysokou produkciou biomasy, napr. kukuricu a indiánsku horčicu.

Štúdie Jörgensena<sup>19</sup> naznačili, že aplikácia syntetických kovových chelátov do pôdy, napr. EDTA, zvyšuje akumuláciu Pb v rastlinách. Huang a Cunningham<sup>20</sup>, Huang a spol.<sup>21</sup>, stavajúc na týchto poznatkoch, boli schopní dosiahnuť vysokú akumuláciu Pb z pôdy do výhonkov kukurice a indiánskej horčice na koncentráciu vyššiu ako 1 % sušiny. Blaylock a spol.<sup>22</sup> tiež demonštrovali simultánnu akumuláciu Pb, Cd, Cu, Ni a Zn v indiánskej horčici po aplikácii EDTA do pôdy. Účinnosť akumulácie kovu v týchto experimentoch bola priamo úmerná afinite aplikovaného chelátu ku kovu. Na zlepšenie účinnosti fytoextrakcie by mali byť používané syntetické cheláty, ktoré majú vysokú afinitu k cieľovému kovu, napríklad, EDTA k Pb, EGTA k Cd (cit.<sup>22</sup>), citrát k U (cit.<sup>23</sup>), amónium tiokyanát k Au (cit.<sup>24</sup>).

Na základe vedeckých poznatkov bol vypracovaný zatiaľ len hypotetický postup na čistenie kontaminovaných miest indukovanou fytoextrakciou: *i*) zhodnotenie kontaminovaného miesta a zistenie vhodnej kombinácie chelátu a rastliny v závislosti na cieľovom kove, podnebí a type

pôdy; *ii*) vysadenie a kultivácia úrody; *iii*) po dosiahnutí optimálnej biomasy aplikácia vhodného chelátu; *iv*) po krátkej akumuláčnej fáze, trvajúcej niekoľko dní alebo týždňov, zber úrody. Problémom totiž ostáva odstránenie toxického činidla EDTA.

V závislosti na úrode, ročnom období a rýchlosti odstránenia EDTA môže byť kontaminované miesto vysadené pre ďalšiu fytoextrakciu. Úroda, hmotnosť a objem kontaminovaného materiálu môžu byť redukované sušením, kompostovaním alebo spoplnením. Kovom obohatený zvyšok môže byť potom odstránený ako nebezpečný odpad, alebo ak je to ekonomicky výhodné, je použitý na opätovné získavanie kovov.

Za účelom optimalizácie tohto procesu je dôležité porozumieť zložitým chemickým a biologickým mechanizmom. Indukovanú fytoextrakciu možno rozdeliť na dva základné procesy: uvoľnenie viazaného kovu z pevnej pôdnej matrice do pôdneho roztoku a transport týchto rozpustených kovov z pôdneho roztoku do rastliny. Podiel chelátov na vzrastajúcej rozpustnosti kovov v pôde môže byť vysvetlený princípom chemickej rovnováhy. Avšak biologické mechanizmy v "indukcii" rastlinného prenosu kovov chelátmi nie sú ešte stále celkom objasnené.

Bolo zistené, že po aplikácii EDTA akumulácia Pb vo výhonkoch priamo koreluje s akumuláciou EDTA (cit.<sup>25,26</sup>), domnievajú sa, že Pb je transportované vo vnútri rastliny ako komplex Pb-EDTA. Táto skutočnosť bola potvrdená potom, ako bolo Pb komplexované s EDTA bezprostredne pozorované v miazge xylému indiánskej horčice vystavenej účinku Pb-EDTA (cit.<sup>25</sup>). Takže rozpustnosť Pb ako komplexu Pb-EDTA zrejme umožňuje olovu, aby bolo voľne transportované z koreňov do výhonkov, kde je akumulované ako Pb-EDTA.

#### Kontinuálna fytoextrakcia

Kontinuálna fytoextrakcia zahŕňa aplikáciu špecializovaných rastlín, ktoré majú fyziologickú dispozíciu akumulovať kovy počas ich normálneho rastového cyklu.

Vhodné rastliny pre tento proces by mali byť schopné rozpúšťať kovy v pôde a účinne ich transportovať do výhonkov, kde by bol toxický účinok kovov tolerovaný a kde by mohli byť akumulované do vysokej koncentrácie. V súčasnosti poznáme obmedzené množstvo takýchto rastlín, skupinovo nazvaných hyperakumulátory. Tieto rastliny majú schopnosť prirodzene akumulovať kovy do koncentrácie v rozmedzí 0,1 až 3 % sušiny<sup>10,27,28</sup>. Táto unikátna schopnosť hyperakumulátorov robí tieto rastliny vhodnými východiskovými bodmi výskumu fytoimediačných plodín pre kontinuálnu fytoextrakciu<sup>29,30</sup>. Aby bola kontinuálna fytoextrakcia použiteľná v praxi, je potrebné nájsť rastlinné druhy, ktoré by boli schopné vytvárať na kontaminovaných pôdach veľké množstvo biomasy, akumulovať a zároveň by boli odolné voči vysokým koncentráciám kovu v pletivách. Žiaľ, dnes nie sú známe silné hyperakumulátory kontaminujúcich kovov s dôrazom na Pb, Cd, As a U. Väčšina z hyperakumulujúcich rastlín má relatívne malú biomasu a nízku rýchlosť rastu, ale sú aj výnimky<sup>31</sup>. Preto bude potrebné v budúcnosti detailnejšie

študovať a porozumieť molekulovým mechanizmom procesov prebiehajúcich pri hyperakumulácii kovov.

Kľúčová je aj otázka biodostupnosti kovov v pôde. Ak nebude možné nájsť rastliny, ktoré by boli schopné rozpúšťať kontaminujúce kovy v pôde, potom kontinuálna fytoextrakcia bude limitovaná na odstraňovanie tých kovov, ktoré sú relatívne rozpustné, napr. Cd a Zn. Jedným z možných riešení tohto problému by mal byť výskum hybridného systému, v ktorom sa aplikujú určité zlúčeniny do pôdy na mobilizáciu prítomného kovu (napr. fosfáty na mobilizáciu As). Potom by tieto špecializované rastliny mali akumulovať rozpustený kov kontinuálne počas celej rastovej periódy. Na dosiahnutie tejto úrovne biologickej sofistikácie je potrebný výskum možností génového inžinierstva v procesoch prenosu kovov, translokácie a odolnosti v rastlinách. V súčasnosti je prax ďaleko od tohto cieľa, i keď dôležité kroky vo výskume týchto procesov sa už začali.

Podmienkou hyperakumulácie kovov je schopnosť účinnej rezistencie voči vysokým koncentráciám kovov v rastlinných pletivách a bunkách<sup>32</sup>. Pletivová, celulórna a subcelulórna lokalizácia kovov v hyperakumulujúcich druhoch je rozhodujúca pre porozumenie rezistentných mechanizmov voči kovom v týchto rastlinách. Nedávno boli zavedené skenovacia protónová mikroskopia a disperzná röntgenová mikroanalýza na lokalizáciu kovu v hyperakumulátoroch niklu v *Senecio coronatus*<sup>33</sup>, *Alyssum lesbiacum*<sup>32</sup>, *Thlaspi montanum* var. *siskiyouense*<sup>34</sup> a v hyperakumulátore zinku *Thlaspi caerulescens*<sup>35</sup>. Najvyššia koncentrácia Ni bola stanovená v jednobunkových hviezdovitých trichómoch pokrývajúcich povrch listu *Alyssum lesbiacum* a v postranných bunkách obklopujúcich ochranné bunky u *Thlaspi montanum* var. *siskiyouense*.

Vázquez a spol.<sup>35</sup> zistili použitím disperznej röntgenovej mikroanalýzy (EDAX) vysokú koncentráciu Zn vo vakuolách epidermálnych a subepidermálnych bunkách listu *Thlaspi caerulescens* a určité množstvo Zn v apoplastoch listu. Krámer a spol.<sup>32</sup> zistili priamou izoláciou intaktných protoplastov a vakuol, že 75 % intracelulárneho Ni v listoch hyperakumulátora niklu *Thlaspi goesingense* je lokalizovaných vo vnútri vakuol. V tej istej štúdii bolo ukázané, že rastlina *Thlaspi goesingense* bola schopná utilizovať Ni do vakuol 2× efektívnejšie ako nehyperakumulujúca *Thlaspi arvense*. Účinná utilizácia kovu v nadzemných pletivách sa ukazuje byť protikladom voči zníženej utilizácii v koreňových vakuolách. Analýzy ukazujú, že v koreňových vakuolách neakumulujúcej *Thlaspi arvense* sa Zn účinnejšie akumuluje ako u *Thlaspi caerulescens*<sup>36</sup>. *Thlaspi caerulescens* namiesto transportu Zn do vakuol koreňových buniek efektívnejšie exportuje Zn von z koreňa do nadzemnej časti rastliny. Toto odzrkadľuje dva rozdielne princípy hyperakumulátorov a neakumulátorov: hyperakumulátory exportujú Zn do nadzemných častí, kým neakumulátory viažu Zn v koreňoch<sup>37</sup>.

Chelatacia kovových iónov špecifickými ligandami s vysokou afinitou znižuje koncentráciu voľných kovo-

vých iónov v roztoku, čím znižuje ich fytoxicitu. Vedci sa snažia identifikovať nízkomolekulové chelatačné činidlá kovov s vysokou afinitou, ktoré by mohli prepozičovať toleranciu na kovy a možnú špecificitu hyperakumulujúcim rastlinám. Koncentrácia voľného histidínu v xylémovej miazge viacerých hyperakumulátorov niklu z rodu *Alyssum* vzrástla 30×, keď boli rastliny vystavené Ni. Tieto a ďalšie fakty ukazujú, že voľný histidín vystupuje ako chelatačný ligand kovov zahrňujúci toleranciu na Ni a translokáciu v týchto Ni-hyperakumulujúcich druhoch<sup>38</sup>. Avšak, koncentrácia voľného histidínu v xylémovej miazge hyperakumulátora zinku *Thlaspi caerulescens* nevzrástla po zvýšení koncentrácie Zn v živnom médiu<sup>36</sup>. Koncentrácia voľného histidínu sa taktiež nemení v xylémovej miazge koreňových alebo nadzemných pletív hyperakumulátora niklu *Thlaspi goesingense*. Nikel nevystupuje ani v regulácii expresie ATP-fosforibozyltransferázy a imidazolglycerolfosfátdehydrogenázy<sup>39</sup>, čo sú kľúčové gény biosyntézy histidínu u *Thlaspi goesingense*.

V súčasnosti sa vedci pokúšajú overiť výskumom *in vitro* špecializáciu rastlín na kovy použitím röntgenovej absorpčnej spektroskopie (XAS)<sup>12,40-42</sup>. Výhodou analýzy je, že pletivá sú jednoducho zmrazené a pomleté na jemný prášok v tekutom dusíku, čím sa eliminuje množstvo problémov spojených s extrakciou a purifikáciou komplexov kovov. Aj keď to nie je nevyhnutné, rozrušenie pletív pred analýzou je vhodnejšie na získanie stálych signálov. Salt a spol.<sup>43</sup> použili túto techniku na určenie ligandového okolia atómu Zn v rôznych pletivách hyperakumulátora zinku *Thlaspi caerulescens*. Približne 70 % intracelulárneho Zn bolo koordinovaných histidínom. V xylémovej miazge bolo 79 % Zn transportovaného ako voľný hydratovaný kation  $Zn^{2+}$  a zvyšná časť bola koordinovaná citrátom. V nadzemných častiach je Zn koordinovaný hlavne citrátom, malá časť je prítomná ako hydratovaný kation, koordinovaná oxalátom, histidínom, alebo viazaná na bunkovú stenu. Toto vedie k záveru, že histidín hrá dôležitú úlohu v homeostáze Zn v koreňoch, kým organické kyseliny sa podieľajú na transporte a uskladnení Zn v nadzemných častiach. Táto technika tiež ukázala, že časť Ni v koreňoch, xylémovej miazge a nadzemných častiach niklového hyperakumulátora *Alyssum lesbiacum* je tiež koordinovaná histidínom<sup>40</sup>. Použitie XAS nezvratne ukázalo, že fytocheláty<sup>44</sup> nie sú obsiahnuté v Ni viažúcej *Alyssum lesbiacum*<sup>40</sup> a *Thlaspi goesingense*, ani v Zn viažúcej *Thlaspi caerulescens*<sup>43</sup>.

### 2.1.2. Rhizofiltrácia

Rhizofiltrácia je všeobecne definovaná ako použitie rastlinných koreňov na absorpciu/adsorpciu znečisťujúcich látok z odpadových vôd a z vodnatých odpadov. Najčastejšie sa jedná o tzv. umelé močiare (artificial wetlands).

Adsorpcia alebo precipitácia sú možné procesy odstraňovania znečisťujúcich kovov z vody. Na dosiahnutie tohto cieľa bolo použitých množstvo rôznych metód vrátane iónomieničov a rôznych živých a neživých biologických systémov zahŕňajúcich suchozemské rastliny<sup>45</sup>, baktérie a riasy<sup>46</sup>, huby<sup>47</sup> a tiež vodné rastliny, vrátane *Eichhornia*

*crassipes*<sup>48</sup>, *Hydrocotyle umbellata*<sup>49</sup>, *Lemna minor*<sup>50</sup> a *Azolla pinata*<sup>51</sup>. Bolo zistené, že korene hydroponicky kultivovaných suchozemských rastlín sú účinné pri odstraňovaní kovov z vody<sup>52</sup> a tento proces bol nazvaný rhizofiltrácia. Použitie tohto procesu by malo byť účinnejšie ako iných rastlinných systémov, pretože pre suchozemské rastliny je charakteristická vysoká rýchlosť rastu a veľký povrch koreňového systému<sup>13</sup>. Ideálna rastlina pre rhizofiltráciu by preto mala byť schopná rýchlo produkovať veľké množstvo kvalitnej koreňovej biomasy, ktorá by mala vysokú schopnosť akumulovať znečisťujúce kovy z roztoku. Napríklad, korene slnečnice môžu akumulovať Pb až do 140 mg g<sup>-1</sup> suchej koreňovej biomasy<sup>52</sup> a hydroponicky rastúce slnečnice sú schopné produkovať viac ako 1,5 kg suchej koreňovej biomasy na 1 m<sup>2</sup> a mesiac. Ďalšou vhodnou rastlinou je indiánska horčica<sup>13,53</sup>. Ďalej bolo ukázané, že rhizofiltrácia je potenciálne efektívnejšia ako konvenčné ióno-výmenné systémy kvôli dôležitej úlohe vysokej afinity biologicky aktívnych transportných systémov v akumulácii kovov rastlinnými koreňmi. Avšak náklady na kultiváciu rastlín sú určujúcimi nedostatkami pri konkurovaní rhizofiltrácii viac konvenčným ióno-výmenným technológiám.

V snahe prekonať niektoré z týchto nedostatkov bolo zistené, že mladé sadenice určitých druhov, ktoré rástli v prevzdušňovanej vode, sú účinné pri odstraňovaní kovov z vody<sup>54</sup>. Semená klíčiace a pestované týmto spôsobom rýchlo generujú veľkú biomasu sadenic, ktorá je schopná akumulovať viacero kovov vrátane Cu, Cd, Cr, Ni, Pb a Zn. Na ďalší rozvoj nie je potrebné žiadne skleníkové zariadenie, pretože tieto sadenice nepotrebujú živiny alebo svetlo na ich rast. Sadenice preto potencionálne poskytujú ekonomickejšiu a efektívnejšiu alternatívu pre aplikáciu živých rastlinných koreňov v procese čistenia vody. Aby sa dala posúdiť konkurencieschopnosť každej z týchto biologických a nebiologických matric v procese čistenia vody, je dôležité porovnávať ich efektívnosť pri kontrolovaných podmienkach. Na kvantifikáciu tohto súhrnu vlastností sa porovnávali počiatočné rýchlosti odstraňovania kovu z roztoku a afinita rôznych matric pre sedem rozdielnych kovov. V týchto štúdiách boli porovnávané schopnosti sadenic indiánskej horčice (*Brassica juncea*), koreňov slnečnice, machovej rašeliny a ióno-výmenného gélu pri odstraňovaní Ni, Cd, Pb, Cr(VI), U, Sr a Cs z vody<sup>54</sup>.

Z tohto porovnania vyplynulo, že všetky biologické matrice predstihujú ióno-výmenný gél, keď porovnáваме počiatočnú rýchlosť odstraňovania iónov kovov. Jediná výnimka platí pre kovový anión Cr(VI) prítomný ako dichróman. Biologické materiály majú iba obmedzenú schopnosť odstraňovať tento anión. Predpokladá sa, že vyššie počiatočné rýchlosti odstraňovania kovov v biologických materiáloch sú spôsobené ich väčším, pôrovitejším aktívnym povrchom na adsorpciu kovových iónov. Ďalším parametrom efektivity je afinita matrice ku konkrétnemu kovu. Je definovaná ako podiel koncentrácie kovu na matrici a koncentrácie kovu v rovnovážnom roztoku. Jednoduché povedané, tento faktor je indikátorom „sily“, s ktorou konkrétna matrica dokáže priťahovať ión z roztoku. Použi-

tím tohto kritéria, ióno-výmenný gél predstihuje všetky biologické matrice pri odstraňovaní Ni, Cd, Pb, a Cr(VI). Výnimkou sú korene slnečnice, ktoré sa ukazujú byť účinnejšie ako iónomenič na akumuláciu U. Sr a Cs boli odstraňované všetkými matricami rovnako. Vzhľadom na spomenuté kritériá sa dá vo všeobecnosti predpokladať, že biologické materiály sú vhodnejšie ako iónomeniče najmä pri čistiacich systémoch s vysokým prietokom vody, ktorá obsahuje nízku koncentráciu znečisťujúcich kovov. Avšak vzhľadom na vyššiu afinitu, iónomeniče lepšie odstraňujú kovy pri nižších koncentráciách ako testované biologické materiály. V závislosti na cieľovom kove a splnení limitov môže mať táto vlastnosť významný vplyv na rozhodnutie o použití buď iónomeniča alebo biologického materiálu v čistiacom systéme.

### 2.1.3. Génové modifikácie

Zvýšenie metabolických schopností rastlín môže byť dosiahnuté tradičným šľachtením, fúziou protoplastov alebo priamym vložením nových génov. Zavedenie génov zvyčajne prináša vyššiu rezistenciu voči pesticídom alebo herbicídom, alebo zlepšuje technologické vlastnosti rastliny. Podobný prístup sa očakáva aj za účelom zlepšenia schopnosti rastlín v oblasti environmentálnej detoxifikácie. Cieľom je tvorba rastlín s vysokou schopnosťou akumulovať, detoxifikovať alebo degradovať xenobiotiká a polutanty, s rezistenciou k prítomným toxickým zlúčeninám a zároveň vhodnými agronomickými charakteristikami. V súčasnosti sa sledujú predovšetkým dva hlavné ciele: *i*) vlastnosť hyperakumulácie kovov môže byť zavedená do rýchlorastúcich rastlín a rastlín s vysokou produkciou biomasy a *ii*) transgénne rastliny s mikrobiálnymi gémi pre biodegradáciu organických zlúčenín<sup>55</sup>.

## 2.2. Mikrobiálna transformácia kovov

Na osude ťažkých kovov vo vodných i pôdnych ekosystémoch sa významnou mierou podieľajú mikroorganizmy. Ich bunky dokážu využívať širokú paletu mechanizmov pre sorpciu a akumuláciu kovov, ktorá zahŕňa aktívny transport, extracelulárnu tvorbu komplexov, precipitáciu, oxidačno-redukčné reakcie, konverziu zlúčenín na prchavé alebo menej toxické formy ťažkých kovov. Sorpcia kovov je proces, ktorý je závislý nielen od povahy biosystému, ale aj od ich vzájomnej koncentrácie, fyzikálnych a chemických podmienok prostredia. Typ a stupeň sorpcie je daný druhom organizmu a kontaminantu, ich koncentráciou v pôde a dobou vzájomného pôsobenia. Biosorpciu kovov možno zrealizovať i bezbunkovými polysacharidovo-proteínovými frakciami mikroorganizmov. Pôda je veľmi zložitá matrica a biodostupnosť kovov je výrazne ovplyvnená predovšetkým hodnotou pH, množstvom a kvalitou pôdnej organickej hmoty (humínové a fulvo kyseliny)<sup>56–59</sup> a interakciou kovov s minerálnou zložkou pôdy<sup>1</sup>.

Rozpúšťanie toxických kovov sa uskutočňuje priamou a nepriamou činnosťou mikroorganizmov. Priama činnosť zahŕňa rozpustnosť kovov v dôsledku oxidačno-

redukčných reakcií. Nepriama zahŕňa rozpúšťanie v dôsledku produkcie minerálnych kyselín, metabolitov organických kyselín a oxidačných činidiel, rovnako ako aj znižovaním pH média.

Imobilizácia toxických kovov sa uskutočňuje *i*) bioakumuláciou a biosorpciou mikrobiálnej biomasy a biopolymérov, *ii*) bioprecipitáciou – zrážaním v dôsledku enzymovej oxidácie a redukcie kovov a *iii*) biokryštalizáciou a biomineralizáciou<sup>60,61</sup>.

### 2.2.1. Bioakumulácia a biosorpcia

Mikroorganizmy dokážu akumulovať širokú paletu kovov z vonkajšieho prostredia, napr. Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu a Ni (cit.<sup>60,62</sup>). Schopnosť prijímať a kumulovať kovy majú živé i mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, polysacharidy a tiež zložky bunkových stien<sup>63</sup>. Mikrobiálny príjem kovov možno rozdeliť do dvoch hlavných fáz. Prvá fáza, ktorú možno pozorovať najmä u mŕtvych buniek, je na metabolizme nezávislé viazanie alebo adsorpcia na bunkové steny alebo iné vonkajšie povrchy. Obyčajne je to proces veľmi rýchly. Druhá, oveľa pomalšia fáza, je na metabolizme závislý transport kovov cez bunkovú membránu. V niektorých prípadoch je intracelulárny príjem kovov výsledkom difúzie spôsobenej zvýšenou permeabilitou membrány. U rastúcich buniek môže byť jedna alebo obe fázy pozitívne alebo negatívne ovplyvnené fyzikálno-chemickými faktormi prostredia (koncentrácia kovov, prítomnosť kationov a aniónov, pH, teplota, iónová sila, absencia zdroja energie, prítomnosť metabolických inhibitorov, exkrécia látok schopných tvoriť komplexy alebo precipitovať kovy, doba trvania sorpcie), fyziologickým a morfológickým stavom buniek (zloženie bunkových stien, tvorba extracelulárnych polysacharidov). Baktérie sú ohraničené bunkovou stenou a membránou, ktoré obsahujú lipidy, proteíny, peptidoglykany a polysacharidy. Bunkový obal má elektronegatívny náboj, preto silne interaguje s kovovými iónmi vo vonkajšom prostredí. Táto interakcia je v niektorých prípadoch taká silná, že bunková stena baktérií je takmer potiahnutá vrstvou kovov, napr. vo forme fosforečnanových solí vyzrážaných na povrchu bunkovej steny<sup>64</sup>. Proces precipitácie kovov prebieha nasledovne: fosforečnany lokalizované na povrchu bakteriálnej bunky štiepia glycerol-2-fosfát, pričom dochádza k uvoľňovaniu iónov  $\text{HPO}_4^{2-}$ , čo spôsobuje precipitáciu Cd, Pb a U na povrchu buniek. Vo vode nerozpustné soli kovov, vzniknuté činnosťou mikroorganizmov, sa nemusia vždy vyzrážať iba na povrchu bunkových stien. Sírovodík produkovaný sírnymi baktériami reaguje s kovmi za vzniku vo vode nerozpustných kovových sulfidov. Túto činnosť realizujú baktérie z rodu *Desulfovibrio*, ktoré majú význam pri precipitácii U, Te, Cr alebo Ra. Kombinácia biovýluhovania a bioprecipitácie pôd pomocou sírných baktérií je považovaná za účinnú technológiu pri odstraňovaní kovov z kontaminovaných pôd<sup>60,65,66</sup>.

Na metabolizme nezávislá adsorpcia kovových iónov bunkovými stenami je obvykle proces veľmi rýchly a sorbované môžu byť pomerne veľké množstvá kovov. Uplatňujú sa ligandy nachádzajúce sa v bunkových ste-

nách ako karboxylové, fosfátové, hydroxylové, sulfhydri-  
lové a aminoskupiny<sup>67</sup>. Rýchlosť na metabolizme závislé-  
ho intracelulárneho príjmu je ovplyvnená fyziologickým  
stavom buniek, vlastnosťami a zložením rastového média.  
Mnohé kovy sú pre rast a metabolizmus buniek esenciálne  
(Cu, Fe, Zn, Co) a mikroorganizmy vlastnia transportné  
systémy s rôznym stupňom špecificity pre ich akumuláciu  
z vonkajšieho prostredia. Neesenciálne kovy môžu vnikáť  
do buniek tými istými transportnými systémami. Množstvo  
kovu akumulované aktívnym transportom v intra-  
celulárnom priestore bunky môže značne prevyšovať  
množstvo viazané fyzikálno-chemickými procesmi, i keď  
existujú výnimky, kde aktívny transport z hľadiska celko-  
vej biosorpcie nehrá významnú úlohu (napr. pri mikroor-  
ganizmoch, ktoré produkujú extracelulárne polysacharidy  
s vysokou biosorpčnou kapacitou). Po prieniku do bunky  
môžu byť ióny kovov začlenené do vnútrobunkových  
štruktúr, alebo prevedené na menej toxické formy. Najčas-  
tejšia odpoveď mikroorganizmu na zvýšenú koncentráciu  
toxických kovových iónov je produkcia intracelulárnych  
proteínov schopných viazať kovy, ktoré plnia v podstate  
detoxifikačnú funkciu. V tejto oblasti sa pozornosť sústre-  
ďuje na prípravu geneticky modifikovaných mikroorganiz-  
mov, schopných vo zvýšenej miere syntetizovať intracelu-  
lárne peptidy viažúce kovy<sup>68</sup>.

Mnohé baktérie produkujú veľké množstvo extracelu-  
lárných polymérov, ktoré tvoria kapsuly alebo agregáty  
okolo buniek. Najčastejšie ide o polysacharidy s voľnými  
aniónovými skupinami, ktoré sú schopné viazať kovové  
katióny<sup>67</sup>. Zložky bunkových stien vláknitých húb, ako sú  
manany, glukany, fosfomanany, chitín, chitosan, alebo  
melanín sa môžu vo veľkej miere podieľať na sorpcii ťaž-  
kých kovov<sup>67,69</sup>.

Predpokladá sa, že hlavným väzbovým miestom u G<sup>+</sup>  
baktérii sú COO<sup>-</sup> skupiny kyseliny glutámovej, teichovej  
a teichurónovej, u G<sup>-</sup> baktérii sú to voľné aminoskupiny  
lipoproteínov a fosforylové skupiny lipopolysacharidov.  
Bakteriálne steny sú pomerne ľahko dostupným prírodným  
materiálom, ktorý by mohol byť zaujímavý z hľadiska  
praktického využitia. Detailne sa interakciami mikroorga-  
nizmov a ťažkých kovov a rádionuklidov zaoberá práca<sup>70</sup>.

Biosorpcia ťažkých kovov pomocou mikroorganiz-  
mov v spojení s fyzikálno-chemickými metódami môže  
nájsť uplatnenie v praxi pri odstraňovaní kontaminantov  
zo znečistených pôd. Marks a spol.<sup>71</sup> opisujú spôsob *in situ*  
bioelektrokinetickej remediácie xenobiotík z kontami-  
novaných pôd.

#### Sorpcia ťažkých kovov na aktivovaný kal

Možno predpokladať niekoľko mechanizmov pri od-  
straňovaní kovov z odpadových vôd počas biologického  
čistenia: *i*) fyzikálna a chemická sorpcia kovov na vloč-  
kách biomasy, *ii*) viazanie rozpustných kovov do bakte-  
riálnych extracelulárnych polymérov, *iii*) transport kovov  
do vnútra buniek biomasy a ich kumulácia a *iv*) únik ko-  
vov do atmosféry.

Proces sorpcie kovov na vločky aktivovaného kalu  
pozostáva z dvoch fáz. Prvá fáza je rýchla, trvá len niekoľ-

ko minút a je spojená s adsorpciou katiónov do negatívne  
nabitých miest na bunkovom povrchu. Tento proces je  
charakterizovaný reverzibilnou výmenou, katión kovu  
môže byť vytesnený iným katiómom. Sorbované ióny sú  
ľahko vymývané z povrchu buniek použitím chelatačných  
čínidiel (EDTA), alebo roztokom kyseliny. Tieto procesy  
nezávisia od teploty. Experimenty s EDTA (desorpcia  
s komplexačným činidlom) poukázali na dva typy sorpcie:  
fyzikálnu a chemickú. Kadmium a mangán boli slabo via-  
zané, predovšetkým fyzikálnymi silami, zatiaľ čo meď  
vytvárala silné väzby, čo poukazuje na chemickú  
sorpciu<sup>72,73</sup>.

Druhá fáza sorpcie kovov je pomalá, rovnováha sa  
v nej dosiahne za niekoľko hodín. Súvisí s transportom  
a zabudovaním kovu do bunky. Patrí medzi ireverzibilné  
deje, je závislá od teploty a súvisí s inhibičným účinkom  
kovu na metabolický proces. Po spotrebovaní substrátu  
aktivovaným kalom (tzv. endogénny stav) bolo pozorova-  
né následné uvoľnenie sorbovaného kovu do roztoku. Prí-  
činou môže byť zmenšenie aktívneho povrchu vločiek  
kalu. To potvrdzuje, že sorpcia kovov aktivovaným kalom  
nie je čisto biologický, ale aj fyzikálno-chemický proces.

Bola sledovaná aj sorpcia kovov na aktívnu  
a neaktívnu biomasu aktivovaného kalu. Sterilizáciou pri  
teplote 120 °C bola dosiahnutá deaktivácia biomasy.  
Účinnosť sorpcie na aktívny kal bola vyššia v porovnaní  
s neaktívnym kalom. Sorpcia kovov na neaktívny kal  
nebola časovo závislá. Bolo konštatované, že druhá fáza  
odstraňovania kovov pri neaktívnom kale nenastala<sup>74</sup>. To  
potvrdzuje veľkú súvislosť medzi pomalou (druhou) fá-  
zou odstraňovania kovov a biologickými procesmi pre-  
biehajúcimi v bunke (zabudovanie kovu do bunkových  
štruktúr).

Niektoré baktérie produkujú polysacharidy s voľnými  
aniónovými skupinami, ktoré sú schopné viazať kovové  
katióny a pomerne často sa využívajú na odstránenie roz-  
pustných foriem kovových iónov v čistiarňach odpado-  
vých vôd. Príkladom môže byť *Bacillus megatherium*,  
u ktorého je táto vrstva pozorovateľná aj mikroskopicky.  
Táto vrstva obsahuje rozpustnú a koloidnú fázu. Bolo po-  
zorované znižujúce sa množstvo slizovitých polymérov so  
zvyšujúcim sa vekom aktivovaného kalu. Extracelulárne  
polyméry obsahujú veľké množstvo polysacharidov  
a monosacharidov, organické kyseliny a organické amí-  
ny. Taktiež mnoho základných monosacharidov, ako  
napr. D-glukóza, D-galaktóza, D-manóza bolo zistených  
v tejto slizovitej hmote. V tomto širokom spektre látok  
nechýbajú ani nukleové kyseliny spolu s aminokyselinami  
a množstvom rôznych solí<sup>75</sup>. Bakteriálne exopolysacharidy  
môžu tiež významne ovplyvniť biosorpčné procesy. Testo-  
valo sa niekoľko baktérií produkujúcich i neproduktujúcich  
extracelulárne polysacharidy a porovnávala sa ich akumu-  
lačná kapacita pre Cd. Zistilo sa, že izolované exopolysa-  
charidy z *Arthrobacter viscosus* majú 2,3× vyššiu akumu-  
lačnú kapacitu ako ekvivalentné množstvo intaktných bu-  
niek a 13,7× vyššiu efektivitu ako bunky *Arthrobacter*  
*globiformis*, ktoré neprodukujú exopolysacharidy.

Fungálnym extracelulárnym polysacharidom sa zatiaľ

nevenuje taká pozornosť ako bakteriálnym, i keď je veľmi pravdepodobné, že by sa mohli pri akumulácii kovových kationov uplatňovať podobným spôsobom. Zložky bunkových stien vláknitých húb možno využiť ako potenciálne biosorpčné činidlá (manany, glukany, fosfomanany, chitín, chitosan, melanín). Nerozpustné chitosan-glukanové komplexy izolované z *Aspergillus niger* majú vynikajúce chelatačné vlastnosti<sup>67,69</sup>.

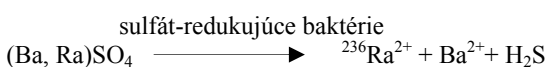
Oxidácia extracelulárnych polymérov zohráva taktiež dôležitú úlohu pri kumulácii Hg, Pb a Se. Bola pozorovaná metylácia týchto prvkov niektorými mikroorganizmami a tým aj zabudovanie do biologickej hmoty. Táto metabolická transformácia pôsobí ako detoxifikačný proces, ktorý umožňuje mikroorganizmom žiť v prostredí s vysokou koncentráciou týchto kovov<sup>76</sup>.

Kovy, tvoriace stabilnejšie komplexy s organickými ligandami, môžu vytesniť kovy tvoriace komplexy s nižšou konštantou stability. Afinita biomasy aktivovaného kalu na kovy nie je dostatočne definovaná. Práca autorov<sup>77</sup> zaoberajúca sa extracelulárnymi polymérami aktivovaného kalu poukázala na stabilitu Cu komplexov, ktorá je niekoľkokrát vyššia než stabilita komplexov Cd a Ni. Z tohto dôvodu Cu môže vytesniť iné kovy z biomasy aktivovaného kalu, ktoré sa týmto dostávajú do roztoku. Tento fakt patrí medzi dôležité faktory ovplyvňujúce odstránenie iných kovov pri biologických procesoch.

### 2.2.2. Precipitácia

Sulfát-redukujúce baktérie oxidujú organickú hmotu a redukujú sulfát na sulfid za anaeróbnych podmienok. Sírovodík produkovaný baktériami reaguje s kovmi za tvorby vo vode nerozpustných metal-sulfidových zlúčenín. Sírne baktérie typu *Desulfovibrio* sa podieľajú na tvorbe nánosov sírnikov, čo má za následok odstránenie kovov z roztokov. Zrážanie kovov sulfát-redukujúcimi baktériami v prirodzenom prostredí a v procese čistenia odpadových vôd pri remediácii kontaminantov opisuje Brierley a spol.<sup>78</sup>.

Činnosťou sulfát-redukujúcich baktérií za anaeróbnych podmienok dochádza k uvoľneniu  $Ra^{2+}$  a  $Ba^{2+}$  a tvorbe sírovodíka<sup>79</sup>.



Tieto poznatky naznačujú, že skládky odpadov, obsahujúce rádionuklidy a kovy koprecipitované s oxidmi Fe a Mn, môžu rezultovať do rozsiahleho vyplavovania toxických kovov v dôsledku zvýšenej anaeróbnej mikrobiálnej aktivity.

Príkladom extracelulárnej precipitácie kovov a tvorby komplexov u baktérií a vláknitých húb je produkcia kyseliny oxálovej a citrónovej. Kyselina citrónová je vynikajúcim chelatačným činidlom, tvorba kyseliny oxálovej vedie k precipitácii kovov vo forme nerozpustných oxalátov v okolí bunkovej steny a vo vonkajšom prostredí<sup>80–82</sup>.

### 2.2.3. Biokryštalizácia a biomineralizácia

Baktérie veľmi silno reagujú s kovovými iónmi, imobilizujú a koncentrujú ich. Kryštalizácia kovov na povrchu mikrobiálnych buniek môže takisto súvisieť s aktívnou ochranou mikroorganizmov pred toxickými účinkami niektorých kovových kationov. Ferris a spol.<sup>83,84</sup> uvádzajú, že Fe, Mn, Ni, Cu a Co sa koncentrujú v biofilmoch. U niektorých kmeňov *Pedomicrobium* sp. sa v prítomnosti zlúčenín železa alebo mangánu tvoria nánosy oxidov týchto kovov na povrchu buniek. Biomineralizačné procesy, teda mechanizmus a biochémiu interakcií kovových iónov s bakteriálnymi bunkovými stenami, extracelulárnymi biopolymérami a mikrofosilnými útvarmi opisuje Ferris a spol.<sup>85</sup>. Ni a Fe sú esenciálnymi prvkami pre mnohé mikroorganizmy a mnohé z nich uvoľňujú siderofóry – molekuly tvoriace komplexy s  $Fe^{3+}$  alebo s  $Ni^{2+}$ . Limitácia železom stimuluje u niektorých druhov *Apergillus* a *Rhodotorulla* exkréciu molekúl viažúcich železo a gárium.

*Citrobacter* sp. akumuluje veľké zásoby kovových fosfátov vytvorené z enzymaticky uvoľneného fosfátového ligandu. Bunky nemajú saturačné prekážky a dokážu akumulovať niekoľkonásobok vlastnej hmotnosti zrazeného kovu. Táto vysoká kapacita je pripísaná biomineralizácii. Zrážanie uránu a ďalších toxických kovov kmeňom *Citrobacter* sp. bolo demonštrované s enzymaticky uvoľneným anorganickým fosfátom<sup>86</sup>. Enzým fosfatáza, lokalizovaný na bunkovom povrchu, štiepi glycerol 2-fosfát uvoľňujúci vysoké koncentrácie kovov, možných až 9 g akumulovaného uránu na 1 g biomasy (až 900 % sušiny) počas niekoľkých týždňov bez škodlivých účinkov na bunku. Pri kontinuálnom dodávaní donorových molekúl organického fosfátu k bunkám imobilizovaným v bioreaktore sa rýchlo dosiahne rovnovážny stav, kedy je kov odstraňovaný kontinuálne a účinne<sup>86</sup>.

## 3. Záver

Využívanie remediačných postupov s použitím biologických systémov (baktérie, huby, rastliny) pri sanáciách pôd a vôd kontaminovaných toxickými kovmi, ako aj organochlórovanými polutantami, sa javí ako sľubná ekonomická a ekologická alternatíva fyzikálno-chemických postupov<sup>60,87–90</sup>. Výhodou tohto prístupu v porovnaní s klasickými fyzikálno-chemickými metódami je predovšetkým nízka cena, minimálne množstvo sekundárnych odpadov, možnosť odstraňovania kontaminantov z rozsiahlejších území najmä pri fyto-remediačných technikách bez vyťaženia kontaminovanej zeminy a súčasne minimálne narušenie životného prostredia, teda prijateľnosť postupov pre životné prostredie a tiež akceptácia verejnosťou.

## LITERATÚRA

1. Makovnicková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K.: Chem. Listy, v tlači.
2. Barančíková G., Madaras M., Klučáková M., Pekař M., Dercová K., v zborníku abstraktov konferencie *Tretie pôdoznalecké dni na Slovensku*, Mojmirovce pri Nitre, 2004 (v tlači).
3. Barančíková G., Madaras M., Rybár O.: J. Soil Sediments 4, 37 (2004).
4. Hansen H. Ch. B., Kobza J., Schmidt R., Szakál P., Borggaard O. K., Holm P. E., Kanianska R., Bognarova S., Makovnicková J., Matúšková L., Mičuda R., Styk J., v knihe: *Environmental Soil Chemistry*, str. 191. Pedagogická spoločnosť Jána Ámosa Komenského, Banská Bystrica 2001.
5. Diels L., van der Lelie N., Bastiaens L.: Re/Views Environ. Sci. Bio/Technol. 1, 75 (2002).
6. Lindgren E., Phelan J.: *Science and Technology Solutions*. Vol. II. Battelle Press, Columbus 2000.
7. Bolton H. Jr., Gorby Y. A., v knihe: *Bioremediation of Inorganics* (Hinchee R. E., Means J. L., Burris D. R., ed.), str. 1. Battelle Press, Columbus 1995.
8. Chandler A. J., Eighmy T. T., Hartlén J., Hjelmar O., Kosson D. S., Sawell S. E., Van der Sloot H., Vehlow J., v knihe: *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Elsevier, Amsterdam 1997.
9. Cunningham S. D., Berti W. R., Huang J. W.: Tibtech 13, 393 (1995).
10. Baker A. J. M., McGrath S. P., Sidoli C. M. D., Reeves R. D.: Conserv. Recycl. 11, 41 (1994).
11. Kafka Z., Kališová I., Soudek P., Vaněk T.: Odpady 3, 13 (2003).
12. Salt D. E., Blaylock M., Kumar N. P., Dushenkov V., Ensley B. D., Chet I., Raskin I.: Biotechnology 13, 468 (1995).
13. Raskin I., Smith R. D., Salt D. E.: Curr. Opin. Biotechnol. 8, 221 (1997).
14. French C. E., Rosser S. J., Davies G. J., Nicklin S., Bruce N.: Nature Biotechnol. 17, 491 (1999).
15. Macek T., Macková M., Burkhard J., Demnerová K., v knihe: *Effluents from Alternative Demilitarisation Technologies* (Holm F.W., ed.), NATO PS Ser. 1, Vol. 12, str. 71. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1998.
16. Macek T., Macková M., Kučerová P., Burkhard J., Kotrba P., Demnerová K.: *Int. Congr. Chemical Weapons Demilitarisation, CWD99* (Chillcott I., ed.), Proceedings, str. 865. DERA UK, Vienna 1999.
17. Chen H. M., Zheng C. R., Tu C., Shen Z. G.: Chemosphere 41, 229 (2000).
18. Cornish J. E., Goldberg W. C., Levine R. S., v knihe: *Bioremediation of Inorganics* (Hinchee R. E., Means J. L., Burris D. R., ed.). Battelle Press, Columbus 55, 1995.
19. Jørgensen S. E.: Ecol. Eng. 2, 89 (1993).
20. Huang J. W., Cunningham S. D.: New Phytol. 134 (1), 75 (1996).
21. Huang J. W., Chen J., Cunningham S. D.: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Abstract Book of ACS Symposium Series 664, str. 283. Amer. Chem. Soc., Washington 1997.
22. Blaylock M. J., Salt D. E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B. D., Raskin I.: Environ. Sci. Technol. 31, 860 (1997).
23. Huang J. W., Blaylock M. J., Kapulnik Y.: Environ. Sci. Technol. 32, 2004 (1998).
24. Anderson C. W. N., Brooks R. R., Stewart R. B., Simcock R.: Nature 395, 553 (1998).
25. Vassil A. D., Kapulnik Y., Raskin I., Salt D. E.: Plant Physiol. 117, 447 (1998).
26. Epstein A. L., Gussman C. D., Blaylock M. J., Yermiyahu U., Huang J.: Plant Soil 208, 87 (1999).
27. Brown T. A., Schrifft A.: Biol. Rev. 57, 59 (1982).
28. Baker A. J. M., Brooks R. R.: Biorecovery 1, 81 (1989).
29. Chaney R. L., v knihe: *Land Treatment of Hazardous Wastes* (Parr J. E., Marsh P. B., Kla J. M., ed.), str. 50. Park Ridge, Noyes Data Corp. 1983.
30. Baker A. J. M., McGrath S. P., Reeves R. D., Smith J. A. C., v knihe: *Phytoremediation of and Contaminated Soil and Water* (Terry N., Banuelos G., ed.), díl 5. CRC Press, Boca Raton 1999.
31. Robinson B. H., Brooks R. R., Howes A. W., Kirkman J. H., Gregg P. E. H.: J. Geochem. Explor. 60, 115 (1997).
32. Krämer U., Smith R. D., Wenzel W., Raskin I., Salt D. E.: Plant Physiol. 115, 1641 (1997).
33. Mesjasz-Przybyłowicz J., Balkwill K., Przybyłowicz W. J., Annegarn H. J.: Nucl. Instr. Methods Physiol. Res. B89, 208 (1994).
34. Heath S. M., Southworth D., D'Allura J. A.: Int. J. Plant Sci. 158, 184 (1997).
35. Vázquez M. D., Poschenrieder C., Barceló J., Baker A. J. M., Hatton P., Cope G. H.: Bot. Acta 107, 243 (1994).
36. Lasat M. M., Baker A. J. M., Kochian L. V.: Plant Physiol. 118, 875 (1998).
37. Baker A. J. M., Brooks R., Reeves R.: New Scientist 10, 44 (1988).
38. Khan A. G., Kuek C., Chaudhry T. M., Khoo C. S., Hayes W. J.: Chemosphere 4, 197 (2000).
39. Persans M., Yan X., Smith R., Salt D. E.: Plant Physiol. Plant Gene Reg. 117, 332 (1998).
40. Krämer U., Cotter-Howels J. D., Charnock J., Baker A. J. M., Smith J. A. C.: Nature 379, 635 (1996).
41. Lytle C. M., Lytle W. F., Yang N., Qian J. H., Hansen D.: Environ. Sci. Technol. 32, 3087 (1998).
42. Pilon-Smits E. A. H., Hwang S., Lytle C. M., Zhu Y., Tai J. C.: Plant Physiol. 119, 123 (1999).
43. Salt D. E., Prince R. C., Baker A. J. M., Raskin I., Pickering I. J.: Environ. Sci. Technol. 33, 713 (1999).
44. Rauser W. E.: Plant Physiol. 109, 1141 (1995).
45. Jackson P. J., Torres A. P., Delhaize E., Packer E., Bolender S. L.: J. Environ. Qual. 19, 644 (1990).
46. Summers A. O.: Curr. Opin. Biotechnol. 3, 271

- (1992).
47. Blackwell K. J., Singleton I., Tobin J. M.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *43*, 579 (1995).
  48. Turnquist T. D., Urig B. M., Hardy J. K. J.: *J. Environ. Sci. Health A25*, 897 (1990).
  49. Dierberg F. E., DeBusk T. A., Goulet N. A. Jr., v knihe: *Aquatic Plants for Water Treatment and Resource Recovery* (Reddy K.R., Smith W.H., ed.), str. 497. Magnolia Publ. Inc., Orlando 1987.
  50. Mo S. C., Choi D. S., Robinson J. W.: *J. Environ. Sci. Health A24*, 135 (1989).
  51. Jain S. K., Vasudevan P., Jha N. K.: *Biol. Wastes* *28*, 115 (1989).
  52. Dushenkov V., Kumar P. B. A. N., Motto H., Raskin I.: *Environ. Sci. Technol.* *29*, 1239 (1995).
  53. Hartong J., Szapak J., Hamric T., Cutright T., v knihe: *Water Resources and the Urban Environment 98* (Wison, T.E., ed.), str. 688. American Society of Civil Engineers, Reston 1998.
  54. Salt D. E., Pickering I. J., Prince R. C., Gleba D., Smith R. D., Raskin I.: *Environ. Sci. Technol.* *31*, 1636 (1997).
  55. Macek T., Macková M., Kučerová P., Chromá L., Burkhard J., Demnerová K., v knihe: *Biotechnology for the Environment: Soil Remediation* (Agathos S., Reineke W., ed.), str. 115. Kluwer Acad. Publisher, Dordrecht 2002.
  56. Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P. R., Jardine P. M. (ed.), v knihe: *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Soil Science Society of America, Madison 2001.
  57. Cocozza C., Miano T. M.: *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*. Proceedings, str. 264. Northern University Boston 2002.
  58. Donisa C., Mocanu R., Steinne E.: *Geoderma* *111*, 75 (2003).
  59. Tan K. H.: *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies*. Marcel Dekker, New York 2003.
  60. Francis A. J., v knihe: *Bioremediation of Contaminated Soils* (Adriano D. C., Bollag J. M., Frankerberger Jr., W. T., Sims R. C., ed.), str. 239. American Society of Agronomy Inc., Crop Science Society of America, Soil Science Society of America Inc., Madison 1999.
  61. Fernández D. C., Pizzario R. A., Smolko E. E., Lora S., Carenza M.: *Radiat. Phys. Chem.* *63*, 109 (2002).
  62. Tashirev A. B., Shevel V. N.: *Mikrobiology Z* *60*, 96 (1998).
  63. Darnall D. W.: *First Hanford Separation Science Workshop*, Proceedings, str. 131. Richland 1993.
  64. Macaskie L. E., Jeong B. Ch., Tolley M. R.: *FEMS Microbiol. Rev.* *14*, 351 (1994).
  65. Phillips E. J. P., Landa E. R., Lovley D. R. J.: *Ind. Microbiol.* *14*, 203 (1995).
  66. White C. H., Sharman A. K., Gadd M. G.: *Nature Biotechnol.* *16*, 572 (1998).
  67. Kratochvíl D., Voleský B.: *Trends Biotechnol.* *7*, 307 (1998).
  68. Chen W., Bruhlmann F., Richins R. D., Mulchandani A.: *Curr. Opin. Biotech.* *10*, 137 (1999).
  69. Gadd G. M.: *Biotechnology* *11*, 271 (2000).
  70. Kováčová S., Šturdík E.: *Biológia* *57*, 651 (2002).
  71. Marks R. E., Yalcin R. A., Rohert J. G.: US patent No. 5458747 (1994).
  72. Žarnovský L., Derco J., Kuffa R., Drtil M.: *Polish J. Environ. Studies* *2* (3), 35 (1993).
  73. Žarnovský L., Derco J., Kuffa R., Drtil M.: *Wat. Sci. Tech.* *30* (11), 235 (1994).
  74. Cheng M. H., Patterson J. W., Mineat R. A.: *J. Water Pollut. Control. Fed.* *47*, 362 (1975).
  75. Brown M. J., Lester J. N.: *Water Res.* *13*, 817 (1979).
  76. McEntire F. E., Neufeld R. D.: *Water Poll. Control* *74*, 465 (1975).
  77. Rudd T., Sterritt R. M., Lester J. M.: *Water Res.* *18*, 379 (1984).
  78. Brierley C. L.: *Geomicrobiol J.* *8*, 201 (1991).
  79. Fedorak P. M., Westlake D. W. S., Anders C., Kratochvíl B., Motkoský N., Anderson W. D., Huck P. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* *52*, 262 (1986).
  80. Francis A. J., Dodge C. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* *59*, 109 (1993).
  81. Francis A. J., Dodge C. J.: U.S. patent 5 292 456 (1994).
  82. Francis A. J., Dodge C. J.: *Environ. Sci. Technol.* *32*, 3993 (1998).
  83. Ferris F. G., Fyfe W. S., Beveridge T. J.: *Chem. Geology* *63*, 225 (1987).
  84. Ferris F. G., Fyfe W. S., Beveridge T. J.: *Geology* *16*, 149 (1987).
  85. Ferris F. G., Schultze S., Witten T. C., Fyfe W. S., Beveridge T. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* *55*, 1249 (1989).
  86. Macaskie L. E.: *Crit. Rev. Biotechnol.* *11*, 41 (1991).
  87. Baldrian P., Gabriel J.: NATO Advanced Research Workshop *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination: Problems and Solutions*. Proceedings (Šašek V., Glaser J. A., ed.), str. 115. Liblice, Czech Republic 2003.
  88. Susarla S., Medina V. F., McCutcheon S. C.: *Ecol. Eng.* *18*, 647 (2002).
  89. Macek T., Francová K., Kochánková L., Lovecká P., Ryslavá E., Rezek J., Sura M., Tříška J., Demnerová K., Macková M.: *Rev. Environ. Health* *19* (1), 63 (2004).
  90. McCutcheon S. C., Schnoor J. L. (ed.), v knihe: *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants*, str. 1015. Wiley/Interscience, Hoboken 2003.
- K. Dercová<sup>a</sup>, J. Makovníková<sup>b</sup>, G. Barančíková<sup>c</sup>, and J. Žuffa<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>Department of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic, <sup>b</sup>Soil Science and Conservation Research Institute, Regional Station

*Banská Bystrica, Slovak Republic, °Soil Science and Conservation Research Institute, Regional Station Prešov, Slovak Republic):* **Bioremediation of Soil and Wastewater Contaminated with Toxic Metals**

Toxic metals are dangerous environmental pollutants due to their toxicity and strong tendency to concentrate in environment and in food chains. Microorganisms affect the solubility, bioavailability, mobility of heavy metals in

soil. Bioremediation techniques (phytoremediation, rhizoremediation, biosorption by biomass and the use of biopolymers) are the most promising technologies for removing these compounds from contaminated soil and wastewater. This contribution reviews basic microbial processes in transforming toxic metal contaminants and promising new biotechnology approaches in remediation of contaminated soils.

